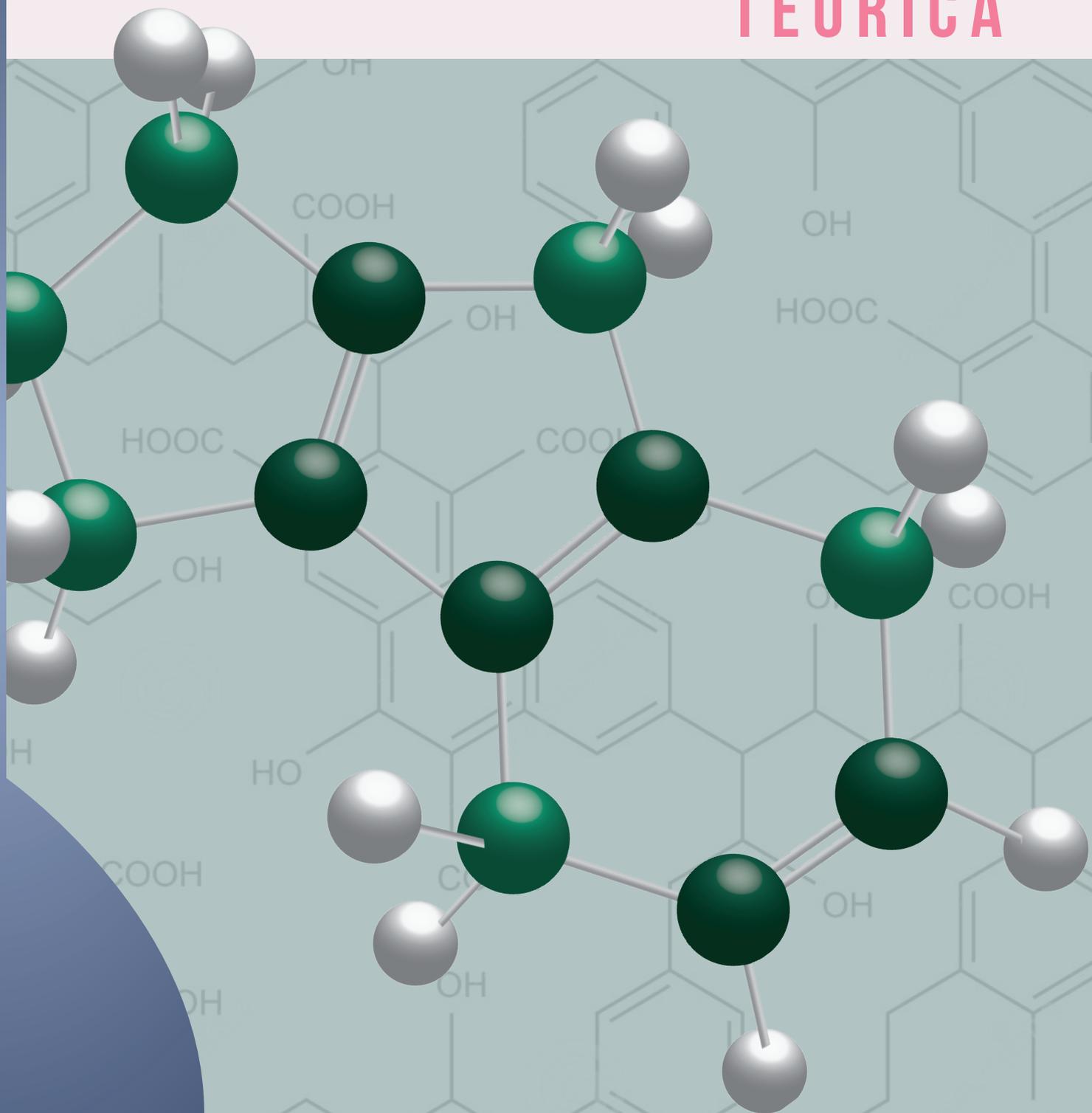


ANA JÚLIA SILVEIRA

QUÍMICA ORGÂNICA

TEÓRICA



editAedi

Assessoria de Educação a Distância • UFPA

Ana Júlia Silveira

QUÍMICA ORGÂNICA

TEÓRICA

1ª edição

Belém-Pa



2014

Copyright © 2015 Editora EditaEDI

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte deste livro poderá ser reproduzida, por qualquer processo, sem a permissão expressa dos editores

REITOR

Carlos Edilson de Almeida Maneschy

CONSELHO EDITORIAL

Presidente:

Dr. José Miguel Martins Veloso

Diretora:

Dra. Cristina Lúcia Dias Vaz

Membros do Conselho:

Dra. Ana Lygia Almeida Cunha

Dr. Dionne Cavalcante Monteiro

Dra. Maria Ataíde Malcher

REVISÃO

Adriano Fernandes

Antônio Cláudio Moreira Bastos

Edilson Luís Castro de Aquino

Heriberto Bitencourt

Luis Carlos Castro de Aquino

Márcia Cristina Freitas

Marivaldo Corrêa

Paulo Robson Monteiro

CAPA

Giordanna De Gregoriis

ISBN: 987-85-65054-21-8

Aos meus filhos Natália e Vladímir que sempre estiveram comigo nesta caminhada.

A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso, cante, chore, dance, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos.

Charles Chaplin

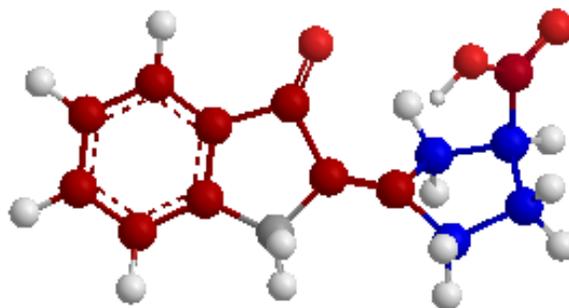
SUMÁRIO

	P
1 INTRODUÇÃO A QUÍMICA ORGÂNICA	11
1.1 Desenvolvimento da química orgânica	11
1.1.1 Postulados de Kekulé e Couper	13
1.2 Formação da matéria	14
1.2.1 Regra do Octeto	15
1.2.2 Ligação Iônica	15
1.2.3 Ligação Covalente	16
1.3 Ligação covalente: visão quântica	17
1.3.1 Teoria da Ligação de Valência	17
1.3.2 Teoria do Orbital Molecular	19
1.3.2.1 Orbital Molecular Ligante e Antiligante	21
1.4 Ligação covalente: sítio reacional	23
1.5 Estruturas de Lewis	24
1.6 Carga formal	25
1.7 Ressonância	27
1.8 Questões resolvidas	29
2 ESTRUTURA ATÔMICA E MOLECULAR	36
2.1 Orbitais atômicos	36
2.2 Hibridização dos orbitais atômicos	37
2.2.1 Hibridização sp^3 no Átomo de Carbono	37
2.2.2 Hibridização sp^3 no Átomo de Nitrogênio e Oxigênio	39
2.2.3 Hibridização sp^2	42
2.2.4 Hibridização sp^2 nos Átomos: Boro, Oxigênio e Nitrogênio	45
2.2.5 Hibridização sp nos Átomos de Carbono e Berílio	47
2.2.6 Hibridização do Enxofre e do Fósforo	49
2.3 O carbono e o colorido do meio ambiente	52
2.4 O carbono na medicina popular	53
2.5 Questões resolvidas	54
3 ÁCIDEZ E BASICIDADE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS	57
3.1 Reatividade e o comportamento ácido-base	57
3.1.1 Substrato Básico	58
3.1.2 Substrato Ácido	61
3.2 Força ácida	62
3.3 Compostos carbonilados como ácido de Lewis	64
3.4 Compostos carbonilados como base de Lewis	66
3.5 Anfoterismo	67
3.5.1 Autoionização	68
3.6 Tautomeria ceto-enólica	69
3.7 Influência dos efeitos eletrônicos na acidez	70
3.7.1 Efeito Indutivo Positivo	70
3.7.2 Efeito de Ressonância	71
3.7.3 Efeito Indutivo Negativo	72
3.8 Acidez dos compostos benzênicos	73

3.8.1 Acidez dos Fenóis	75
3.9 Acidez dos ácidos dicarboxílicos	76
3.10 Bases orgânicas	76
3.10.1 Bases Aromáticas	77
3.11 Questões resolvidas	79
4 EFEITO DA ESTRUTURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS	85
4.1 Polaridade das ligações	85
4.2 Polaridade das moléculas	86
4.3 Estruturas e propriedades físicas	89
4.3.1 Ponto de Fusão e Ponto de Ebulição	90
4.4 Forças intermoleculares	91
4.4.1 Interação Dipolo-Dipolo	91
4.4.2 Interação Íon-Íon	92
4.4.3 Forças de Van der Waals	94
4.4.4 Ligação hidrogênio	93
4.4.4.1 Influência da Ligação Hidrogênio no Ponto de Ebulição	94
4.4.4.2 Relação entre Força Intermolecular e Solubilidade	96
4.5 Questões resolvidas	97
5 ALCANOS E CICLOALCANOS	102
5.1 Alcanos no uso diário	102
5.2 Formas espaciais dos alcanos	103
5.3 Isomerismo	104
5.4 Grupos alquilas acíclicos e cíclicos	106
5.5 Sistema formal IUPAC	106
5.5.1 Nomenclatura dos Alcanos com Cadeia Ramificada	107
5.5.2 Nomenclatura dos Grupos Alquilas Ramificados	109
5.5.3 Nomenclatura de Cicloalcanos	110
5.5.4 Nomenclatura de Compostos Bicíclicos	111
5.6 Torção na ligação sigma carbono-carbono	112
5.7 Conformações de alcanos cíclicos.	115
5.7.1 Cicloexanos	117
5.7.2 Derivados do cicloexano	121
5.8 Reatividade dos alcanos	126
5.8.1 Reação de Combustão	128
5.9 Questões resolvidas	128
6 COMPOSTOS COM SUBSTITUINTES FUNCIONAIS	132
6.1 Estruturas com ligações sigmas	132
6.1.1 Compostos Oxigenados	132
6.1.2 Compostos Nitrogenados	135
6.1.3 Halogenetos de Alquila	136
6.2 Estruturas com ligação pi.	138
6.2.1 Alcenos	138
6.2.1.1 Nomenclatura E, Z para Alcenos	139
6.2.2 Alcinos	141
6.2.3 Compostos Carbonilados	141
6.3 Nomenclatura dos compostos carbonilados	143

6.3.1 Nomenclatura de Aldeídos e Cetonas	143
6.3.2 Nomenclatura de Ácidos Carboxílicos	145
6.3.3 Nomenclatura de Derivados do Ácido Carboxílico	147
6.4 Questões resolvidas	150
7 ESTEREOQUÍMICA	154
7.1 Isômeros	154
7.2 Estereoisômeros	154
7.3 Isômeros constitucionais	155
7.4 Enantiômeros	156
7.5 Diastereoisômeros	158
7.6 Projeções de moléculas orgânicas	159
7.7 Estruturas com dois centros quirais	162
7.8 Configurações R/S	164
7.9 Os prefixos eritro e treo	166
7.10 Centro proquiral	168
7.11 Outras estruturas opticamente ativas	169
7.12 Questões resolvidas	169
8 INTERMEDIÁRIOS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS	173
8.1 Cisão e formação de ligação no mecanismo polar	173
8.1.1 Cisão Homolítica	174
8.1.1.1 Estabilidade dos Radicais Livres	175
8.1.2 Cisão Heterolítica	177
8.1.2.1 Estabilidade dos carbocátions	179
8.1.2.2 Propriedades dos carbocátions	180
8.2 Reagentes nucleofílicos e eletrofílicos	182
8.3 Cisão heterolítica e a formação de carbânion	182
8.3.1 Estabilidade dos carbânions	183
8.4 Questões resolvidas	183
9 INTRODUÇÃO AO ESTUDO DE MECANISMO DE REAÇÃO	187
9.1 Substratos e reagentes	187
9.2 Principais reações orgânicas	188
9.2.1 Reação de Adição Eletrofílica	189
9.2.2 Reação de Adição Nucleofílica	191
9.2.3 Reação de Substituição Nucleofílica	193
9.2.4 Substituição Eletrofílica	195
9.2.5 Reação de Eliminação	196
9.2.6 Reação de Oxidação	198
9.2.7 Reação de Redução	199
9.3 Cinética e termodinâmica	200
9.3.1 Grandezas Físico-químicas	202
9.3.2 Cinética das Reações Orgânicas	205
9.3.2.1 Reações de primeira e Segunda Ordem	206
9.4 Questões resolvidas	209
10 REAÇÕES DOS ALCENOS	213
10.1 Reatividade dos alcenos	213
10.2 Adição de hidrácidos e oxiácidos	214

10.3 Adição de água	218
10.4 Adição Kharasch	219
10.5 Regra de Markovnikov	221
10.6 Estabilidade do intermediário	223
10.7 Adição de halogênio	224
10.8 Formação de haloidrinas	227
10.9 Substratos que permitem rearranjo	229
10.10 Questões resolvidas	234
11 DIENOS E ALCINOS	240
11.1 Dienos	240
11.1.1 Estabilidade Relativa dos Dienos	241
11.2 Adição eletrofílica em dienos isolados	242
11.3 Adição eletrofílica em dienos conjugados	245
11.4 Adição de halogênio a dieno	246
11.5 Adição em alcinos: carbocátion vinila	248
11.6 Preparação dos alcinos	249
11.7 Adição de hidrácidos	251
11.8 Adição de halogênio	252
11.9 Reação de hidratação	253
11.10 Redução a alcenos	255
11.11 Reação com acetileno metálicos	256
11.12 Questões resolvidas	257
12 MECANISMOS DE SUBSTITUIÇÃO E ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA E ELIMINAÇÃO	262
12.1 Reações de substituição	262
12.1.1 Substituição Nucleofílica Bimolecular	263
12.1.1.1 Estereoquímica da Reação SN2	265
12.1.2 Substituição Nucleofílica Unimolecular	266
12.1.2.1 Estereoquímica da Reação SN1	271
12.1.3 Substituição Eletrofílica	272
12.1.3.1 Alquilação de Friedel-Crafts	273
12.1.3.2 Halogenação do Benzeno	275
12.1.3.3 Acilação de Friedel-Crafts	276
12.1.3.4 Nitração do Benzeno	278
12.1.3.5 Sulfonação do Benzeno	279
12.2 Adição nucleofílica	281
12.3 Reação de eliminação	286
12.3.1 Eliminação Bimolecular	286
12.3.1.1 Produtos Regiosseletivos e Estereosseletivos	288
12.3.1.2 Postulado de Hammond e a Regra de Zaitsev	289
12.3.1.3 Estereoquímica para a Reação	292
12.3.2 Eliminação Unimolecular	296
12.4 Questões resolvidas	302
REFERÊNCIAS	306



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO A QUÍMICA ORGÂNICA

1.1 DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA ORGÂNICA

A química orgânica aborda o estudo dos compostos de carbono, formados na sua grande maioria de carbonos, hidrogênios, oxigênios e nitrogênios.

Esses compostos são formadores de macromoléculas importantes, como as proteínas, gorduras e açúcares que são fundamentais para a vida.

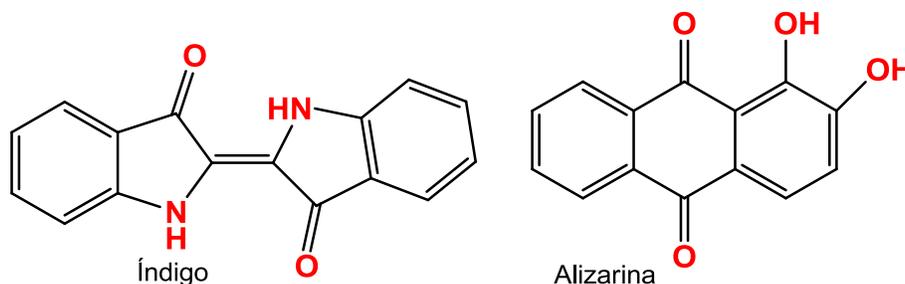
A química orgânica estuda basicamente a estrutura das moléculas e as regras que governam suas interações.

Encontra-se presente na composição de roupas, móveis, sabonetes, desodorantes, utensílios de cozinha, alimentos e tantos outros artigos.

A química orgânica acompanha o homem por milhares de anos.

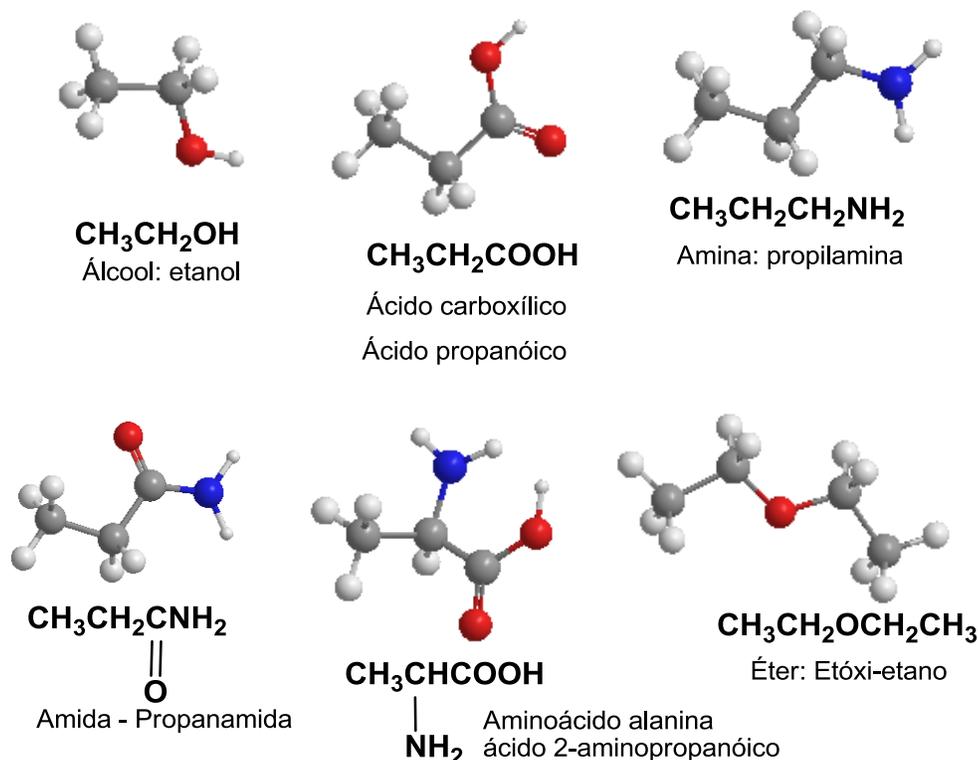
A primeira reação orgânica ocorreu com a descoberta do fogo.

Sabe-se que os egípcios tingiam roupas com os compostos orgânicos índigo e alizarina.



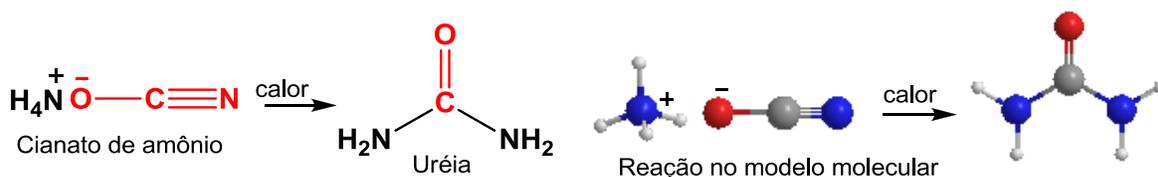
Lavoisier em 1784 descobriu através da combustão que os compostos orgânicos possuíam em sua estrutura carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. Observe alguns exemplos de estruturas orgânicas portadoras de **C**, **H**, **N** e **O**.

Introdução a Química Orgânica



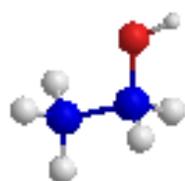
Em 1807, Berzelius de origem sueca, denominou de compostos orgânicos os compostos presentes em organismos vivos (animais e vegetais). Berzelius acreditava que os compostos extraídos de organismos vivos eram portadores da “força vital” e que seria impossível à síntese desses compostos a partir de um composto inorgânico.

Em 1828, a teoria da força vital entrou em decadência com a descoberta de Wohler, que obteve uréia através do aquecimento do cianato de amônio.

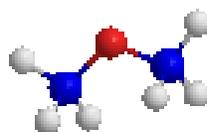


A transformação do cianato de amônio em uréia aconteceu sem a interferência da força vital. Esta descoberta marca uma nova era para a ciência, pois apresenta a síntese orgânica como sendo a arte de fabricar moléculas.

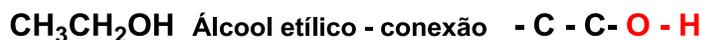
Na metade do século XIX os químicos tinham serias dificuldades de entender as estruturas das moléculas orgânicas e desta forma, não conseguiam explicar o fato do álcool etílico e o éter dimetílico serem tão diferentes apesar de possuírem a mesma fórmula molecular, C₂H₆O. Mais tarde com o desenvolvimento da química orgânica, ficou esclarecido que se tratavam de substâncias isômeras, que por definição, são substâncias de mesma fórmula molecular que se tornam diferentes por permitirem diferentes conexões entre os átomos.



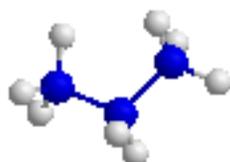
Modelo molecular do álcool etílico



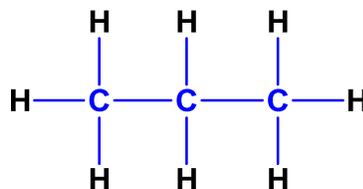
Modelo molecular do éter dimetílico



Em 1858 Kekulé e Couper, introduziram as regras básicas das ligações de valência, ao anunciar que o carbono teria a capacidade de formar quatro ligações. Desta forma foi possível escrever a fórmula estrutural dos compostos orgânicos. Na fórmula estrutural do propano, mostrada a seguir, é possível visualizar o carbono formando quatro ligações em seu encadeamento.



Modelo molecular do propano



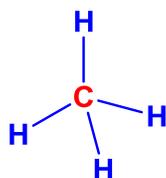
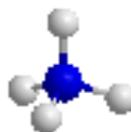
Propano

Nos dias de hoje, a química que isola e analisa compostos oriundos de organismos vivos (animais e vegetais) é chamada de química de produtos naturais.

1.1.1 Postulados de Kekulé e Couper

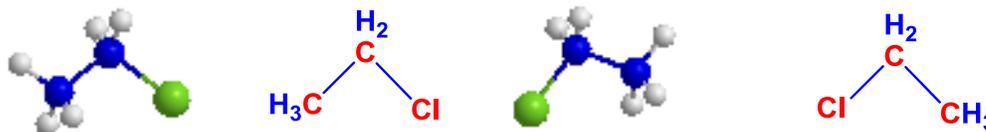
Vejamos os postulados propostos por estes grandes cientistas.

1º Postulado: O átomo de carbono é tetravalente. Sendo assim, o carbono pode formar quatro ligações, isto permite que o carbono forme uma série de compostos.

Estrutura do metano.
O carbono forma quatro ligações.

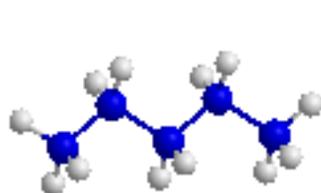
Modelo molecular do metano

2º postulado: As quatro valências do carbono são iguais. Isso explica por que existe, por exemplo, somente uma estrutura para o cloroetano.

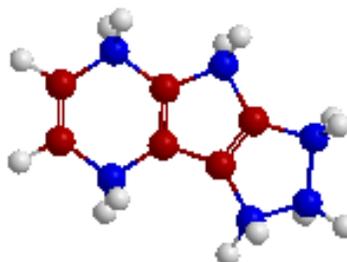


As duas estruturas para o cloroetano (cloreto de etila) são idênticas

3º postulado: O carbono forma ligações em sequência, isto é, ligam-se diretamente entre si, formando grandes encadeamentos denominados de cadeias carbônicas.



Encadeamento de cinco carbonos.
Cadeia carbônica aberta.



Encadeamento de doze carbonos.
Cadeia carbônica fechada.

1.2 FORMAÇÃO DA MATÉRIA

A formação de uma ligação química entre dois átomos ocorre com decréscimo de energia do sistema, sendo assim, a união entre átomos ocorre com liberação de energia.

Para explicar a natureza das ligações interatômicas, Kossel e Lewis postularam que as ligações entre átomos podem ocorrer pela transferência de elétrons de um átomo para outro ou pelo compartilhamento de elétrons.

Esse movimento eletrônico resultaria em um número de oito elétrons na camada mais externa. Desta forma, seria atingida uma estabilidade semelhante à de um gás nobre.

A estabilidade dos gases nobres é garantida pela presença sempre de oito elétrons na camada de valência, como mostra a tabela 01.. Aparece como exceção o Hélio, que apresenta apenas dois elétrons, distribuídos no orbital *s*.

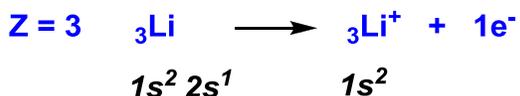
Tabela 1.01. Distribuição eletrônica dos gases nobres.

Gases nobres	Nível quântico	Distribuição dos elétrons					
He	$n = 1$	2					
Ne	$n = 2$	2	8				
Ar	$n = 3$	2	8	8			
Kr	$n = 4$	2	8	18	8		
Xe	$n = 5$	2	8	18	18	8	
Rn	$n = 6$	2	8	18	32	18	8

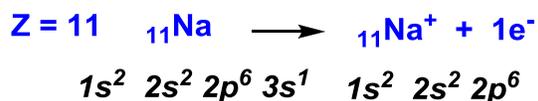
1.2.1 Regra do Octeto

A tendência do átomo em ceder ou receber elétrons para atingir oito elétrons na camada de valência recebe o nome de **regra do octeto** e depende da posição do elemento químico na tabela periódica.

Os metais alcalinos necessitam perder 1 elétron para se tornarem átomos isoeletrônicos dos gases nobres.



O cátion lítio tem distribuição eletrônica semelhante ao gás nobre hélio.



O cátion sódio tem distribuição eletrônica semelhante ao gás nobre neônio.

A energia necessária, para remover um elétron do átomo do elemento no estado gasoso (no seu estado fundamental), transformando-o em cátion monopositivo gasoso, é chamada de **energia de ionização**.

Quanto mais afastado o elétron estiver do núcleo do átomo, mais facilmente será removido da camada de valência, devido à força de atração eletrostática coulombiana entre as cargas ser menor.

Os elementos localizados no grupo 17 da tabela periódica, são os halogênios, e possuem propriedades diferentes das apresentadas pelos metais alcalinos, localizados no grupo 1 da tabela periódica.

A Configuração eletrônica da camada de valência dos halogênios é $ns^2 np^5$, de acordo com esta configuração eletrônica, estes átomos terão afinidade por elétrons, pois precisam, justo de um elétron, para completar oito elétrons na camada de valência. Já o metal alcalino, precisa ceder um elétron para ficar com oito elétrons na camada de valência.

A energia liberada, quando um elétron é adicionado a um átomo do elemento gasoso, transformando-o em ânion gasoso mononegativo, chama-se **afinidade eletrônica ou eletroafinidade**.



1.2.2 Ligação Iônica

Nas ligações iônicas o octeto dos átomos envolvidos se formam por **transferência de elétrons**.

A ligação química entre **metais alcalinos** ns^1 e **halogênios** $ns^2 np^5$ será iônica, pelo fato de se tratar de um metal alcalino que cede um elétron ao ametal (halogênio) que recebe um elétron.

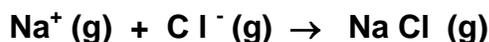
Metais alcalinos ns^1



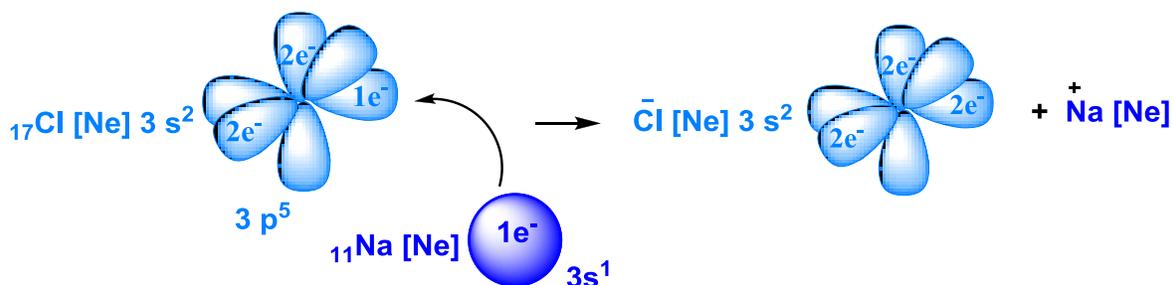
O Na^+ se tornou um átomo isoeletrônico do neônio



O Cl^{-1} se tornou um átomo isoeletrônico do argônio.



Observe no esquema a seguir, a transferência eletrônica através dos orbitais. O sódio transfere seu elétron do orbital $3s$ para um dos orbitais $3p$ do cloro, formando a ligação iônica.



1.2.3 Ligação Covalente

Na ligação covalente, cada átomo consegue a configuração do octeto pelo **compartilhamento de elétrons**.

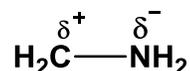
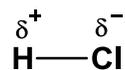
As ligações covalentes, são chamadas de **apolares**, quando o compartilhamento do par de elétrons é efetuado por átomos de mesma eletronegatividade.

O conceito de eletronegatividade, mostra a tendência que um átomo tem de atrair para si, o par de elétrons que está sendo compartilhado, na formação da ligação. Quando o compartilhamento é realizado com átomos de eletronegatividades diferentes, a nuvem do par de elétrons compartilhado, se desloca para o átomo mais eletronegativo, gerando um dipolo elétrico na molécula. Desta forma o átomo mais eletronegativo fica com carga parcial negativa enquanto que o menos eletronegativo fica com carga parcial positiva. A ligação covalente dativa, ocorre quando o par de elétrons compartilhado, é doado por um dos átomos envolvidos na formação da ligação.

Ligações covalentes apolares



Ligações covalentes polares



Modelo molecular das estruturas.



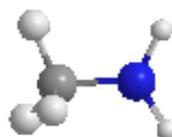
H_2



Br_2



HCl



CH_3NH_2

1.3 LIGAÇÃO COVALENTE: VISÃO QUÂNTICA

Um sistema de muitos elétrons (átomos e moléculas) é descrito pela equação de **Schrodinger** ($E\Psi = H\Psi$).

Esta equação pode ser resolvida por pelo menos dois métodos a saber: **teoria de ligação de valência (TLV)** e **teoria dos orbitais moleculares (TOM)**.

Os aspectos matemáticos da resolução da equação de Schrodinger não serão abordados, no entanto, será tratada a interpretação das soluções desta equação, assim como os aspectos relevantes para a química.

1.3.1 Teoria da Ligação de Valência

A teoria da ligação de valência, mostra a ligação covalente através da superposição de orbitais, tendo cada um, apenas um elétron desemparelhado.

Esta teoria, não considera o caráter iônico de uma ligação covalente, que está presente no compartilhamento de elétrons com eletronegatividades diferentes.

A teoria da ligação de valência, também fornece naturalmente estruturas de Lewis para as moléculas, pelo fato de utilizar o compartilhamento de elétrons na formação da ligação.

Na ligação covalente cada átomo consegue a configuração do octeto pelo compartilhamento de elétrons.

A ligação covalente pode ser efetuada entre o hidrogênio e um halogênio, entre dois ametais e também entre carbono e hidrogênio na formação dos hidrocarbonetos e muitos outros compostos orgânicos, como os representantes de funções oxigenadas e nitrogenadas.

Introdução a Química Orgânica

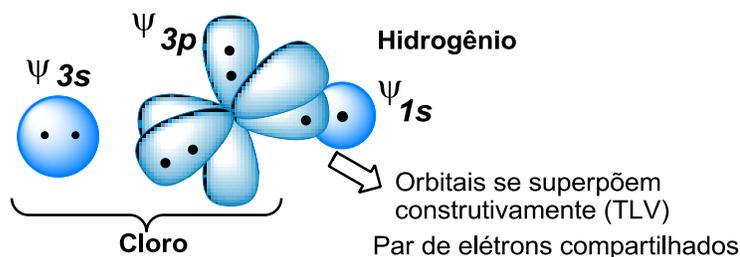
$\text{H} \cdot$ Hidrogênio tem um elétron na camada de valência

$\begin{array}{c} \text{xx} \\ \text{xx} \text{Cl} \text{x} \\ \text{xx} \end{array}$ Cloro tem sete elétrons na camada de valência, podendo utilizar apenas um elétron no compartilhamento com o hidrogênio.

$\begin{array}{c} \text{xx} \\ \text{xx} \text{Cl} \text{x} \\ \text{xx} \end{array} \text{H}$ Dois elétrons compartilhado, formando a ligação covalente. Como o cloro tem maior eletronegatividade que o hidrogênio, puxa o par de elétron para si, gerando um dipolo elétrico na ligação. Quando isto acontece forma-se uma ligação covalente polar.

Outra forma de visualizar o compartilhamento do par de elétrons, na formação da molécula de H-Cl , é através da sobreposição dos orbitais., .

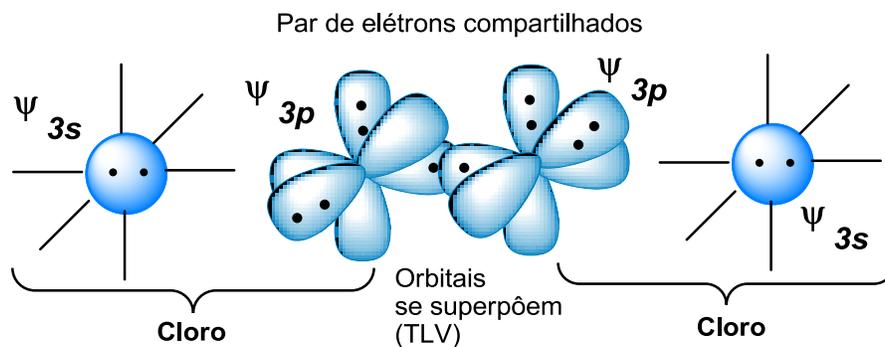
Compartilhamento do elétron da camada de valência do hidrogênio com o elétron da camada de valência do cloro



Compartilhamento do par de elétrons e a sobreposição de orbitais p na formação da molécula de Cl_2 .

$\begin{array}{c} \text{xx} \\ \text{xx} \text{Cl} \text{x} \\ \text{xx} \end{array} \text{ } \begin{array}{c} \text{xx} \\ \text{xx} \text{Cl} \text{x} \\ \text{xx} \end{array}$ Compartilhamento de dois elétrons, formando a ligação covalente. Como os átomos possuem a mesma eletronegatividade, a ligação química é denominada de covalente apolar

Compartilhamento do elétrons da camada de valência na formação da molécula de Cl_2



1.3.2 Teoria do Orbital Molecular

Em 1926, surgiu no mundo da química, uma nova teoria de estrutura atômica e molecular desenvolvida independentemente por três cientistas: Erwin Schrodinger, Werner Heisenberg e Paul Dirac.

Essa teoria que foi chamada de mecânica ondulatória por Schrodinger e de mecânica quântica por Heisenberg, se tornou a base de todo entendimento moderno para as ligações químicas.

Para Schrodinger, a movimentação dos elétrons é de natureza ondulatória. A proposta, de que o elétron tem propriedades de uma onda, bem como de uma partícula, foi colocada por Louis de Broglie em 1923.

Schrodinger desenvolveu a mecânica ondulatória levando em conta que os movimentos eletrônicos podiam ser tratados como ondas; considerou que os estados estacionários em um átomo ou molécula eram comparáveis a ondas estacionárias, e que a equação de ondas que descreve o movimento de um elétron preso dentro de um átomo ou molécula, deveria ser uma equação análoga a que se emprega para descrever um sistema de ondas estacionárias, ou seja, com condições de contorno.

Werner Heisenberg, independentemente e um pouco antes, obteve os mesmos resultados que Schrodinger por outra formulação, chamada de mecânica de matrizes.

O formalismo que se utiliza em química é o de Schrodinger.

A equação de Schrodinger independente do tempo para estados estacionários descreve o movimento do elétron em função de sua energia, e é representada pela igualdade matemática.

$$H \Psi = E \Psi$$

Psi, Ψ , é a função de onda que caracteriza o orbital, que seria uma distribuição possível do elétron no espaço.

E, é a energia associada a cada orbital

H é o operador **hamiltoniano**, o mais importante da mecânica quântica. Este operador está previsto no **segundo postulado da mecânica quântica**, que diz: a cada propriedade física do sistema, corresponde um operador hermitiano linear, que deve ser obtido das expressões clássicas.

O hamiltoniano (**H**) geral para uma molécula de M núcleos e N elétrons, na ausência de campos externos e desprezando os efeitos não coulombianos, é representado por:

H= Energia cinética dos núcleos + energia cinética dos elétrons + repulsão entre núcleos+ repulsão entre elétrons + atração entre núcleos e elétrons.

Para um sistema em que a energia potencial é zero, o hamiltoniano seria.

$$H = - \hbar/2m \nabla^2 \text{ sendo } \hbar = h/2\pi$$

$$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$$

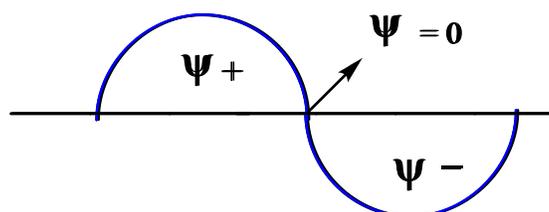
\hbar é chamado de h cortado e representa a razão entre a constante de Planck e 2π ($h/2\pi$).

∇^2 é o laplaciano expresso pelo somatório das segundas derivadas em x, y e z. A função de onda psi quando elevada a potencia dois, Ψ^2 , representa a probabilidade de se encontrar um elétron em uma determinada região do espaço.

Gráfico em três dimensões de Ψ^2 geram as formas dos orbitais.

O comportamento do elétron como onda pode ser visualizado como o de uma corda de violão. A parte superior da onda representa o sinal positivo da função de onda psi, o toque da curva no eixo horizontal é denominado de plano nodal, neste ponto a função de onda psi adquire valor nulo.

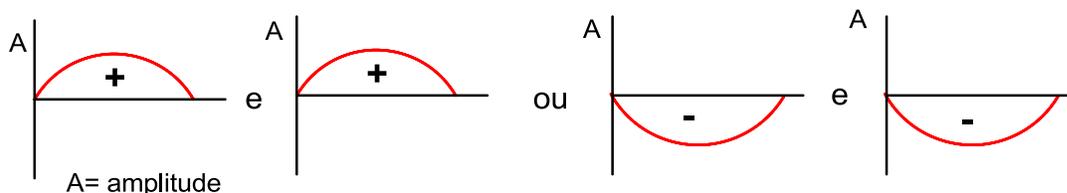
A parte inferior da onda representa o sinal negativo da função de onda psi.



Comportamento do elétron como uma onda

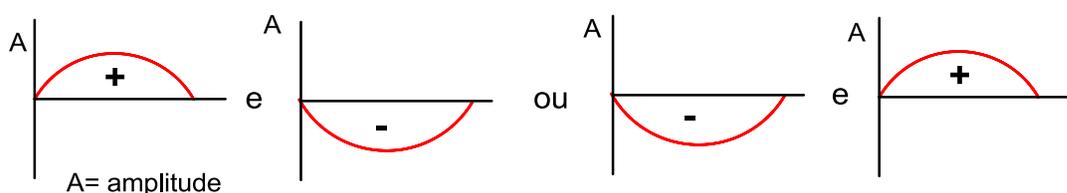
O deslocamento para cima ou para baixo corresponde à fase da onda. Combinando-se duas ondas de mesma fase, que pode ser realizado pela sobreposição de psi positivo com psi positivo, ou ainda sobreposição de psi negativo com psi negativo, as amplitudes se somam e dizemos que estamos diante de uma **interferência construtiva da função de onda** (funções de onda em fase).

Em fase



Efetuando-se a combinação de ondas de fases diferentes, que pode ser efetuado pela combinação de psi positivo com psi negativo, efetuamos a formação de uma amplitude positiva e outra negativa, nesta situação as amplitudes não se somam e forma-se o nodo. O nodo é descrito pelo momento em que a onda corta o eixo horizontal, nesta situação, forma-se o que chamamos de **interferência destrutiva da função de onda**.

Fora de fase



1.3.2.1 Orbital Molecular Ligante e antiligante

Quando as funções de onda referente a cada elétron, estão em fase, ocorre a sobreposição dos orbitais atômicos. Assim as amplitudes se somam e a interferência recebe a denominação de **interferência construtiva dos orbitais atômicos**, e forma-se o orbital molecular ligante. A função de onda que representa o orbital molecular ligante é representada matematicamente pela equação.

$$\Psi_{OML} = N (\Psi_A + \Psi_B)$$

Ψ_{OML} é a função de onda que representa o orbital molecular ligante.

Ψ_A , é a função de onda que representa o orbital atômico A.

Ψ_B , é a função de onda que representa o orbital atômico B.

N , é o fator de normalização da função Ψ , decorrente do fato da função psi obedecer a equação

$$\int_{\text{todo o espaço}} \Psi \Psi^* d\tau = 1 \quad \text{e ser portanto uma função normalizada.}$$

Toda a informação acerca das propriedades do sistema está contida na função Ψ . Se a função psi não depende explicitamente do tempo, diz-se que o sistema se encontra num estado estacionário. Para que a função psi possa dar origem a uma probabilidade, ela deve ser continua, assim como suas derivadas, e deve ser mono-valorada, isto é, deve ter um só valor. Quando as funções de onda psi, referente a cada elétron, estão fora de fase as amplitudes passam a ter sinais contrários e, portanto não se somam, para esta situação aparece a formação do nodo ou nó e a interferência recebe a denominação de **interferência destrutiva dos orbitais atômicos**, e forma-se o orbital molecular antiligante. A função de onda que representa o orbital molecular antiligante é representada matematicamente pela equação.

$$\Psi_{OMAL} = N (\Psi_A - \Psi_B)$$

Ψ_{OMAL} é a função de onda que representa o orbital molecular antiligante.

Ψ_A , é a função de onda que representa o orbital atômico A.

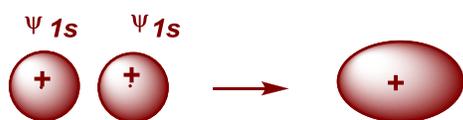
Ψ_B , é a função de onda que representa o orbital atômico B.

O número de orbitais moleculares resultantes é sempre igual ao número de orbitais atômicos que se combinaram.

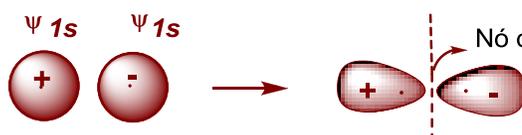
Formação da molécula do hidrogênio: ligação sigma

Na formação da molécula do hidrogênio, pode ser utilizado dois orbitais atômicos com o mesmo sinal de fase, e nesta situação, forma-se o orbital molecular ligante sigma.

Pode também ser utilizado, dois orbitais atômicos com o sinal de fase diferente, e formar o orbital molecular antiligante sigma*.

Interferência construtiva, menor energia

Orbitais atômicos com o mesmo sinal de fase

Orbital molecular ligante sigma, σ **Interferência destrutiva, maior energia**

Orbitais atômicos com sinais de fase diferentes

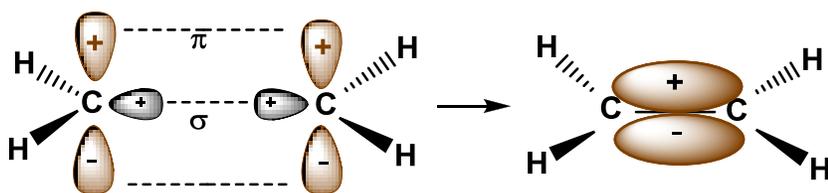
Orbital molecular antiligante sigma*, σ^*

Região de baixa densidade eletrônica

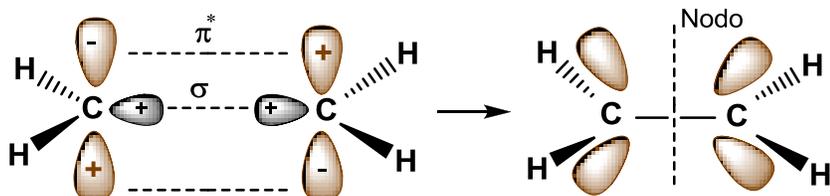
Na formação da **ligação pi (π)**, será utilizada a molécula do eteno, pois nessa estrutura, encontramos a ligação π .

Essa ligação, é formada através dos orbitais **p**. Quando os **dois orbitais atômicos p**, se encontram com o mesmo sinal de fase, a **interferência é construtiva** e forma-se o **orbital molecular ligante π** , de menor energia e portanto, mais estável.

É possível também ser utilizado, dois **orbitais atômicos p** com o **sinal de fase diferente**, nessa situação temos uma **interferência destrutiva** e forma-se o **orbital molecular antiligante π^*** de maior energia.

Interferência construtiva dos orbitais atômicos

Funções de onda em fase

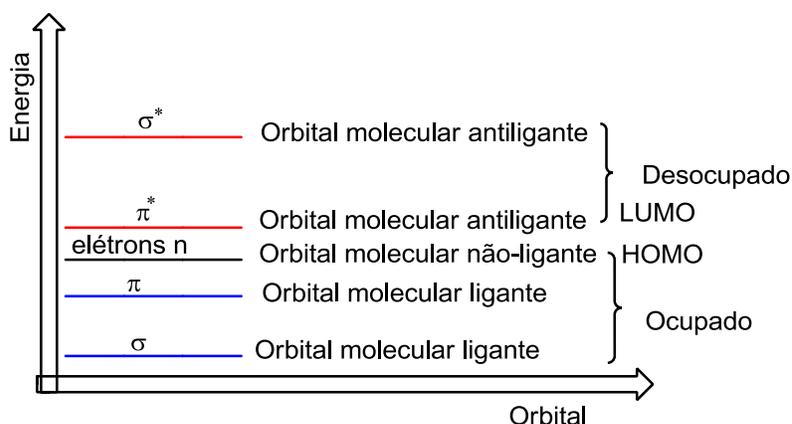
Orbital molecular ligante pi, π **Interferência destrutiva dos orbitais atômicos**

Funções de onda fora de fase

Orbital molecular antiligante, pi*, π^*

Em um diagrama de energia, foram colocadas as energias relativas dos **orbitais ligante** (orbitais moleculares ocupados de baixa energia); **Não-ligante** (orbitais moleculares ocupados de alta energia); **Antiligante** (orbitais moleculares desocupados de baixa energia), são mostradas a seguir.

O orbital molecular ligante sigma é o que mostra a menor energia quando comparado com o orbital molecular ligante pi, por esta razão, as ligações pi são consideradas mais fracas que a ligação sigma.

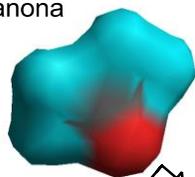


O diagrama de energia, indica o orbital ocupado de maior energia como sendo o não ligante. **O orbital molecular ocupado de maior energia é conhecido pela sigla, HOMO.** O orbital molecular **desocupado de mais baixa energia** é o π^* e é conhecido pela **sigla LUMO**. HOMO e LUMO são as abreviaturas dos nomes em inglês.

Na estrutura da propanona o orbital molecular ocupado de maior energia, é preenchido pelos elétrons não ligantes, (**HOMO**). O orbital molecular desocupado de mais baixa energia é o π^* (**LUMO**).

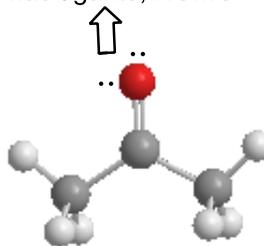


Propanona



Oxigênio maior densidade eletrônica

Elétrons livres. Orbital molecular não-ligante, HOMO

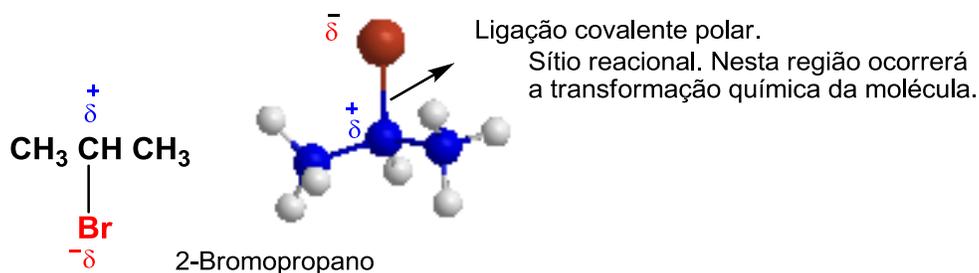


1.4 LIGAÇÃO COVALENTE: SÍTIO REACIONAL

As moléculas orgânicas, em sua grande maioria, apresentam em suas estruturas ligações covalentes polares.

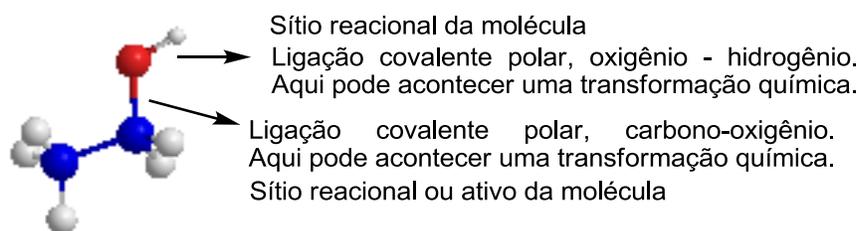
É na ligação covalente polar, que ocorre às transformações químicas, por este motivo, nesta região se localiza o sítio ativo da molécula.

Na molécula de um haloalcano, R – X, a ligação covalente polar se encontra entre o carbono e o halogênio, sendo assim, o sítio reacional ou sítio ativo da molécula será nesta ligação, e é exatamente neste local que ocorrerá a transformação química.



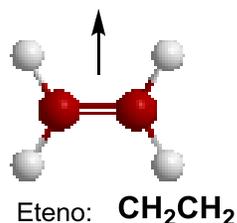
Na estrutura do álcool encontramos duas ligações covalentes. A primeira se localiza entre o carbono e o oxigênio. A segunda ocorre entre o oxigênio e o hidrogênio.

Desta forma, a estrutura do álcool apresenta duas regiões possíveis para uma transformação química (dois sítios ativos), neste caso, o agente transformador é quem vai determinar em qual região ocorrerá a transformação.



Etanol: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Na ligação pi se encontra o sítio reacional. Nessa ligação ocorre a adição do reagente.

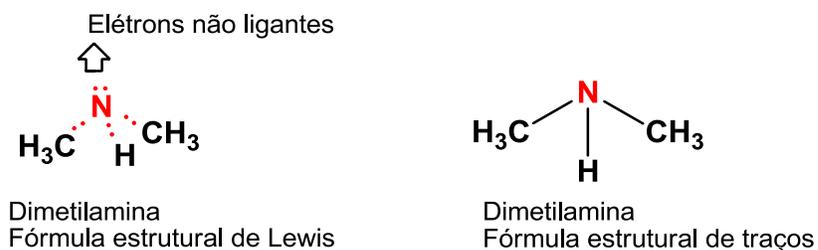


1.5 ESTRUTURAS DE LEWIS

Na estrutura de Lewis os elétrons de valência dos átomos envolvidos na ligação covalente são representados por pontos.

Sendo assim, o nitrogênio aparece na estrutura de Lewis com cinco pontos, o oxigênio com seis, o carbono com quatro e assim por diante.

Os elétrons de valência **não** utilizados na ligação são chamados de elétrons não ligantes, elétrons *n* ou ainda par de elétrons isolado.

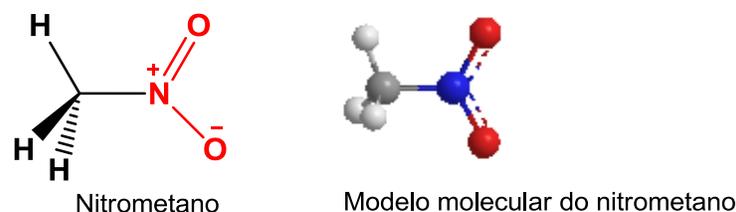


1.6 CARGA FORMAL

A carga formal é a carga atribuída a um átomo específico, envolvido na formação da molécula.

Estrutura como a do nitrometano (CH_3NO_2) apresenta o átomo de nitrogênio com carga formal +1, em decorrência da formação de quatro ligações na estrutura.

O átomo de oxigênio aparece formando uma única ligação e com carga formal -1.

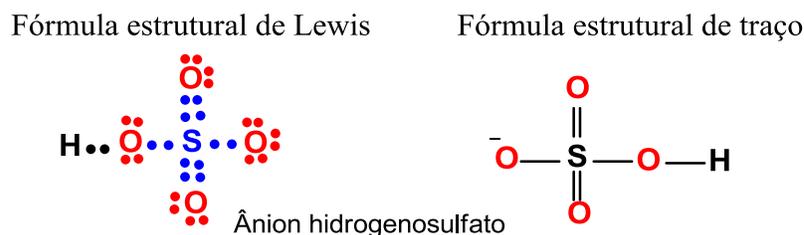


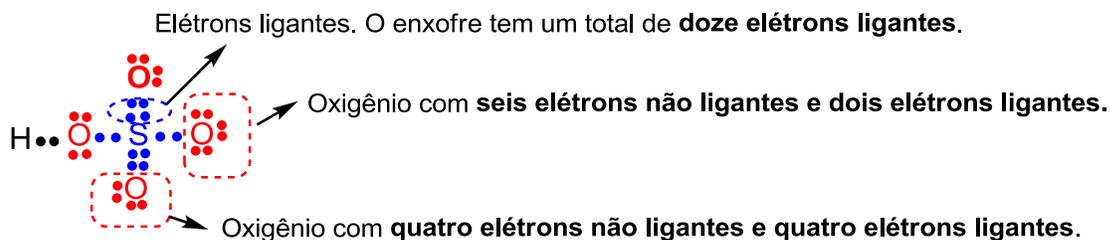
A descoberta da carga formal de um átomo em uma molécula, é realizada através da fórmula.

$$CF = NEV - 1/2 NEL - NENL, \text{ onde:}$$

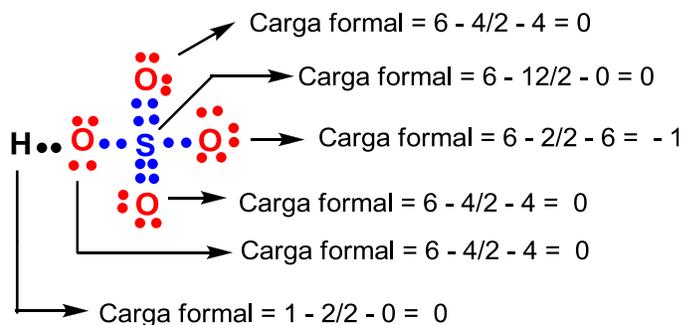
- CF Carga formal
- NEV Número de elétrons de valência do átomo
- NEL Número de elétrons de ligação
- NENL Número de elétrons não ligantes

A seguir, serão mostradas algumas estruturas e o cálculo da carga formal de cada átomo formador da estrutura. A primeira estrutura analisada é a do ânion hidrogeno sulfato, que é formado através da primeira ionização do ácido sulfúrico.



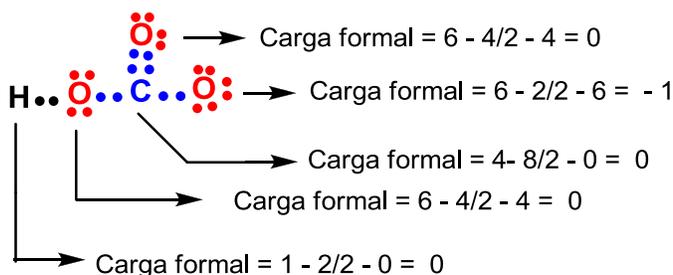


Carga formal = Elétrons de valência - metade dos elétrons ligantes - elétrons não ligantes



$$\text{Carga formal do íon} = \text{H} + 4 \text{ O} + \text{S} = 0 + 3 \times 0 + (-1) + 0 = -1$$

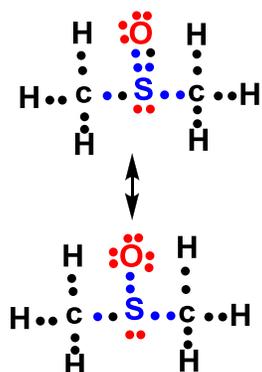
O ácido carbônico, H_2CO_3 , quando se ioniza, perde um hidrogênio ionizável e se transforma no íon HCO_3^- . Vamos calcular a carga formal do íon.



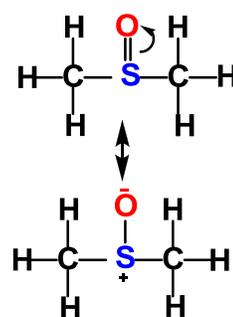
$$\text{Carga formal do íon} = \text{H} + 3 \text{ O} + \text{C} = 0 + 2 \times 0 + (-1) + 0 = -1$$

Dando prosseguimento, vamos calcular a carga formal do oxigênio e do enxofre, presentes na estrutura do dimetilsulfóxido, composto químico utilizado como solvente em reações de substituição nucleofílica bimolecular.

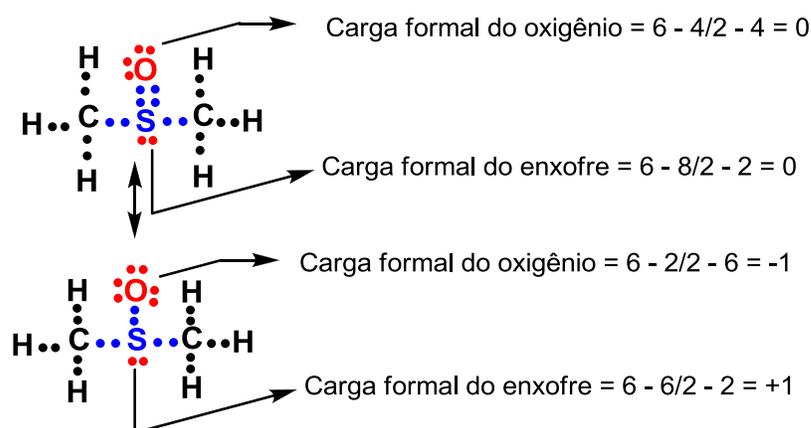
Fórmula estrutural de Lewis



Fórmula estrutural de traço

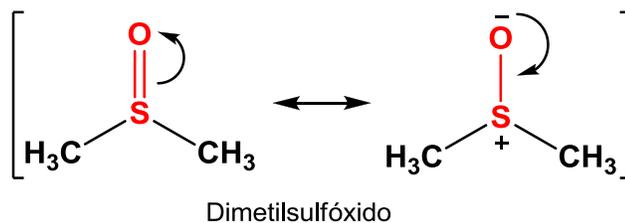


Cálculo da carga formal.



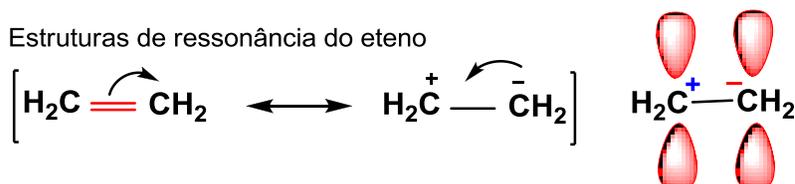
1.7 RESSONÂNCIA

As duas estruturas de Lewis mostradas para o dimetilsulfóxido são denominadas de formas de ressonância, a relação entre as formas de ressonância é indicada por uma seta de duas pontas.



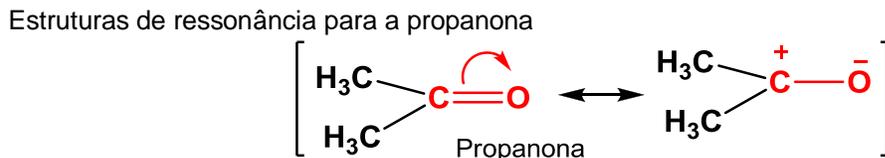
As estruturas que apresentam ligações duplas (sigma e pi) mostram este comportamento, pois nestas estruturas é possível deslocar os elétrons π de um átomo para o outro.

Esse movimento ocorre ao longo dos orbitais p
As estruturas de ressonância são colocadas entre colchetes.

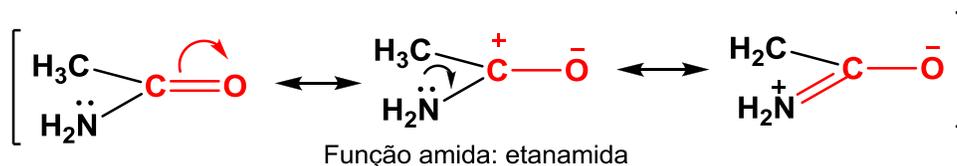


O eteno é formado por dois carbonos sp^2 , isso permite aos os elétrons que ocupam os orbitais p , se movimentarem de um orbital p para o outro.

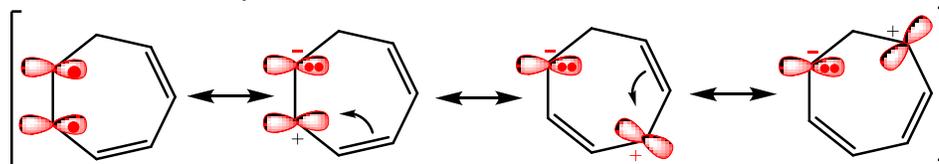
Na estrutura da propanona, tanto o carbono da carbonila, quanto o oxigênio, estão com hibridação sp^2 . Como o oxigênio é mais eletronegativo que o carbono, o deslocamento do par de elétrons é direcionado para o orbital p do oxigênio.



Na etanamida, existem três contribuintes de ressonância. O processo é semelhante, no que diz respeito a ressonância da carbonila. No entanto, o nitrogênio vicinal ao carbono da carbonila, desloca o seu par de elétrons e fornece mais uma forma contribuinte de ressonância.



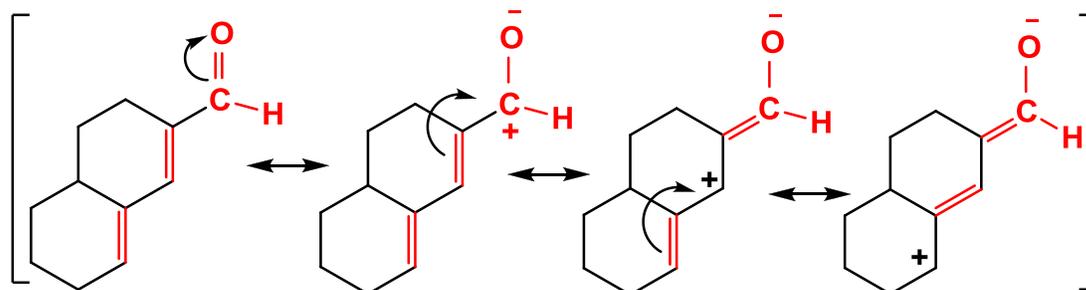
Ressonância no cicloheptatrienila.



Esse anel com sete carbonos, contém seis elétrons π responsáveis pela formação de três ligações π , que se encontram em movimento de ressonância. Esse movimento, forma uma carga positiva (orbital p vazio) e uma carga negativa (orbital p com dois elétrons) dentro do anel.

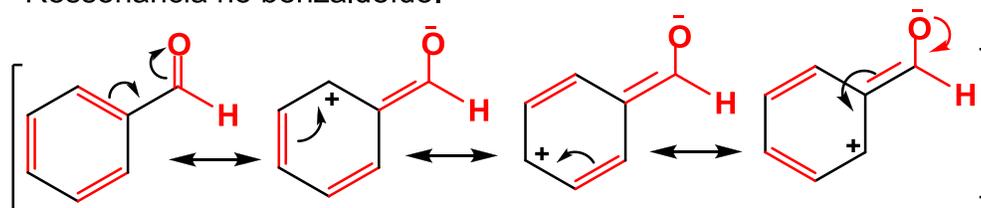
Ressonância em aldeído insaturado. Esse aldeído, mostra na sua estrutura uma sequência de seis orbitais p . A ressonância começa no grupo carbonila, que

fornece uma carga positiva no carbono da carbonila. Essa carga, atrai os elétrons π para fora do anel, e assim, forma-se uma carga positiva dentro do anel, que posteriormente é deslocada pelos carbonos sp^2 .



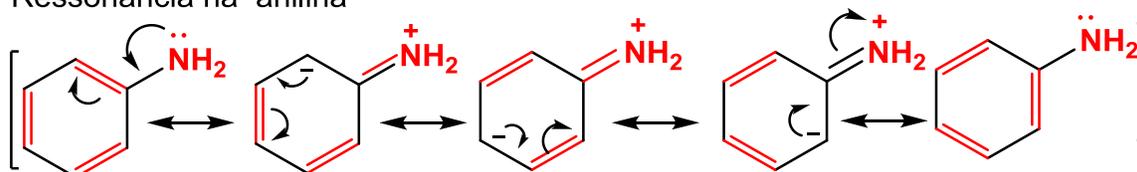
A ressonância do benzaldeído, começa com o deslocamento do par de elétrons π da ligação para o oxigênio, por ser este eletronegativo. Esse movimento eletrônico favorece a formação de uma carga positiva fora do anel, que por atração eletrostática, puxa elétrons para fora do anel.

Ressonância no benzaldeído.



Esse procedimento gera uma carga positiva dentro do anel, que é deslocada no anel através do efeito de ressonância.

Ressonância na anilina



Na anilina, o par de elétrons não ligantes do nitrogênio, é deslocado para dentro do anel, gerando uma carga negativa dentro do anel. Essa carga é deslocada através do efeito de ressonância. Esse procedimento, deixa o anel com sete elétrons, se tornando um anel ativado.

1.8 QUESTÕES RESOLVIDAS

1.8.1. Analisar os elétrons da camada de valência do enxofre e indicar as ligações químicas que estão presentes nos compostos abaixo.



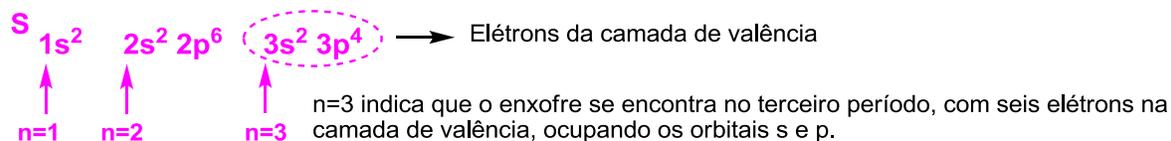
Na₂S

O composto é o sulfeto de sódio. A ligação química é realizada entre o metal alcalino sódio e o ametal enxofre. O enxofre mostra seis elétrons na camada de valência e precisa receber dois elétrons, para completar oito elétrons na camada de valência e se tornar isoeletrônico do gás nobre argônio. O sódio é um metal alcalino que apresenta um elétron na camada de valência e precisa doar um elétron para se tornar isoeletrônico do gás nobre neônio.

A conexão química entre um metal e um ametal ocorre com transferência de elétrons do metal para o ametal, neste processo o metal se transforma em um cátion e o ametal se transforma em um ânion. A atração eletrostática que mantém o cation unido ao ânion é denominada de ligação iônica.

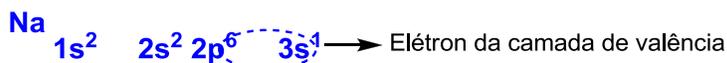
Distribuição eletrônica para o enxofre - Número atômico 16.

O enxofre se encontra na família 6A(16), no terceiro período, com seis elétrons na camada de valência.



Distribuição eletrônica para o sódio- Número atômico 11.

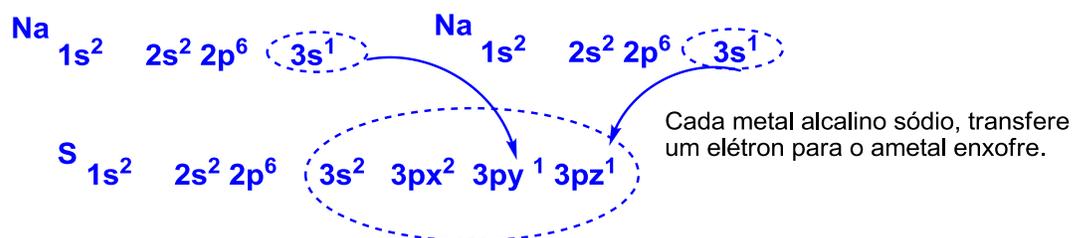
O sódio se encontra na família 1A(1), no terceiro período, com um elétron na camada de valência.

**Formação da ligação iônica.**

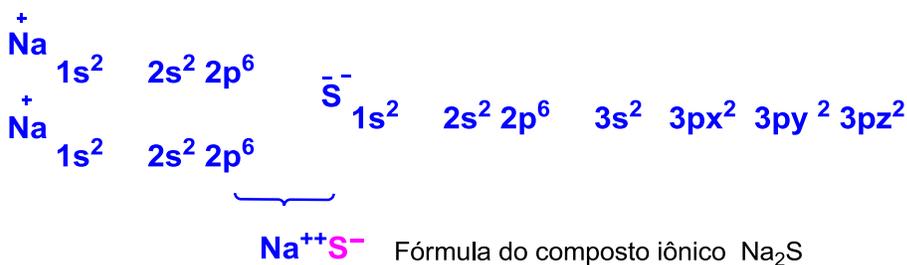
O enxofre ao receber dois elétrons direcionados ao orbital p, que pode acomodar até 6 elétrons se transforma em um ânion, mostrando 18 elétrons na sua configuração eletrônica. O átomo na forma de ânion apresenta mais elétrons que prótons. No caso do ânion enxofre bivalente (S²⁻), o número de elétrons é 18 e o número de prótons é 16. O S²⁻ tem 18 elétrons e se torna isoeletrônico do gás nobre argônio que também tem 18 elétrons.

O sódio ao doar o elétron da camada de valência se transforma em um cátion, ficando com excesso de prótons

O cátion sódio Na⁺ apresenta 11 prótons e dez elétrons, se torna isoeletrônico do gás nobre hélio que apresenta também dez elétrons. Como o ânion enxofre (S²⁻) é bivalente, será necessário dois cátions sódio, para que o composto se torne eletricamente neutro.

Esquema para a formação da ligação iônica - transferência de elétrons de metal para um ametal.

Introdução a Química Orgânica

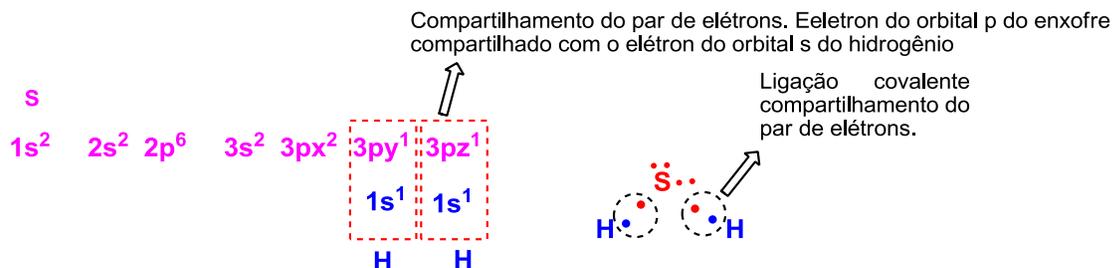
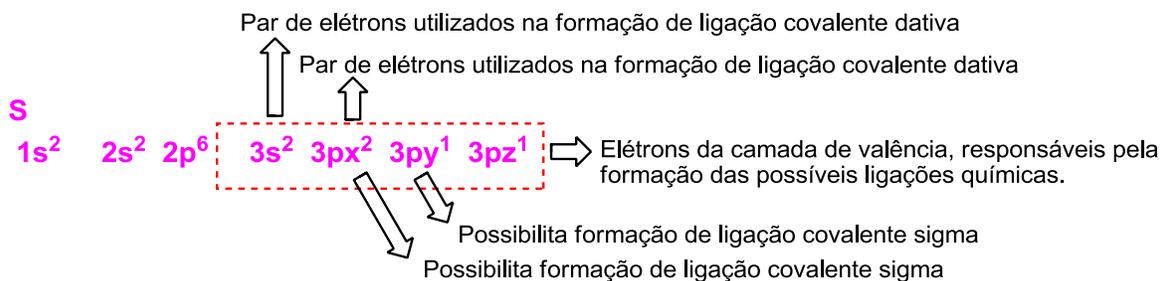
**H₂S**

Distribuição eletrônica para o enxofre $1s^2 \quad 2s^2 2p^6 \quad 3s^2 3p_x^2 3p_y^1 3p_z^1$

A ligação química realizada entre o hidrogênio e o ametal é covalente, feita pelo compartilhamento de elétrons do hidrogênio e do enxofre. Os elétrons da camada de valência do enxofre, permitem a realização da ligação covalente, através dos elétrons desempalhados, que ocupam os orbitais p_y e p_z . O enxofre também pode formar, a ligação covalente e ligação covalente dativa, que pode ser efetuada com os elétrons que ocupam o orbital 3s ($3s^2$) e com elétrons que ocupam o orbital 3p ($3p_x^2$).

Formação do H₂S

As duas ligações covalentes são realizadas entre os elétrons que ocupam os orbitais $3p_y^1$ e $3p_z^1$, com um elétron localizado no orbital $1s^1$ de cada hidrogênio.

**Formação da molécula do H₂SO₄****Distribuição eletrônica para o enxofre****Distribuição eletrônica para o oxigênio**

A fórmula do ácido sulfúrico contém quatro oxigênios, dois serão utilizados na formação de ligações covalentes com o enxofre e com o hidrogênio, os outros dois restantes receberão par de elétrons do enxofre na formação de ligação covalente dativa. Nesta estrutura serão utilizados todos os elétrons da camada de valência do enxofre.

Introdução a Química Orgânica

SF₆ A fórmula indica que o enxofre forma seis ligações covalentes sigma com o flúor.

A distribuição eletrônica do enxofre permite a formação de apenas quatro ligações, distribuídas na forma de duas covalentes dativas e duas covalentes sigma. Para que o enxofre seja capaz de formar seis ligações é necessário a ocorrência de hibridação dos orbitais s, p e d. O orbital d pertence ao nível quântico n=3, sendo que na distribuição dos seis elétrons da camada de valência do enxofre ele se encontra vazio.



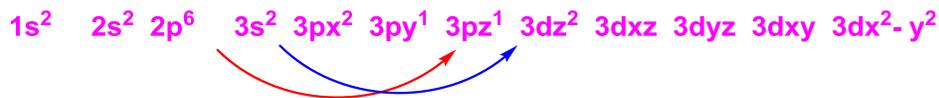
O subnível d contém cinco orbitais onde pode ser distribuídos até 10 elétrons



Nos orbitais da camada de valência ocorre a hibridação

O estado excitado será formado pela transferência de elétrons de orbitais da camada de valência que estejam cheio para orbitais que se encontrem vazios. Então será transferido elétrons do orbital 3s² para o orbital 3d^{z²} que se encontra vazio. Será também transferido elétron do orbital 3p^{x²} que se encontra preenchido para o orbital 3d^{xz} que se encontra vazio.

Formação do estado excitado ou ativado

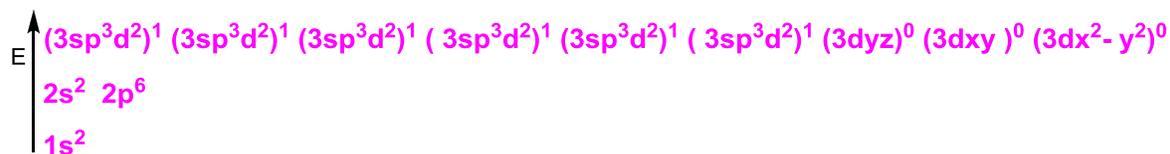


Estado excitado ou ativado

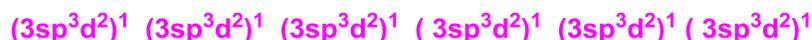


A hibridação será efetuada com um orbital s, três orbitais p e dois orbitais d. O orbital formado no processo de hibridação será sp^{3d²}. Os novos seis orbitais sp^{3d²} gerados formarão seis ligações sigmas com o flúor.

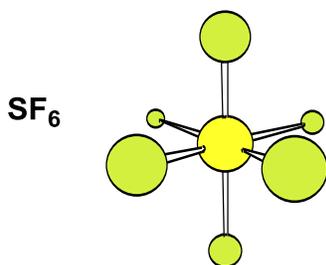
Distribuição eletrônica do enxofre com os orbitais hibridados sp^{3d²}.



Os seis elétrons contidos nos seis orbitais hibridados sp^{3d²} no enxofre serão compartilhados com o elétron do orbital p de cada flúor.



Distribuição eletrônica para cada flúor:

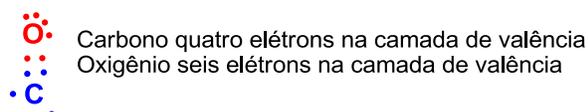


Hexafluoreto de enxofre
geometria molecular: octaédrica

1.8.2. A fórmula CH_2O_2 , contém uma ligação pi entre o oxigênio e o carbono. Desenhar as estruturas de Lewis e a fórmula estrutural de traços para o ácido metanoico.

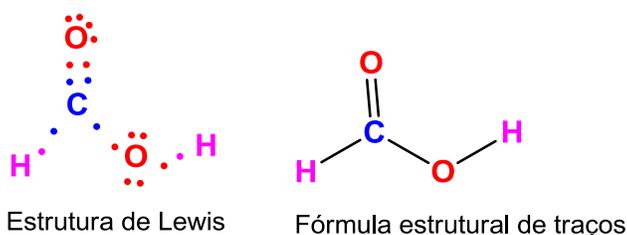
CH_2O_2

Segundo Kekulé o carbono forma quatro ligações. Já foi dito na questão que o carbono forma uma ligação pi com o oxigênio. A ligação pi pode ser formada com carbono sp^2 e com carbono sp. O carbono sp^2 forma uma ligação pi enquanto que o carbono sp forma duas ligações pi. Os dados da questão indicam a presença de carbono sp^2 .

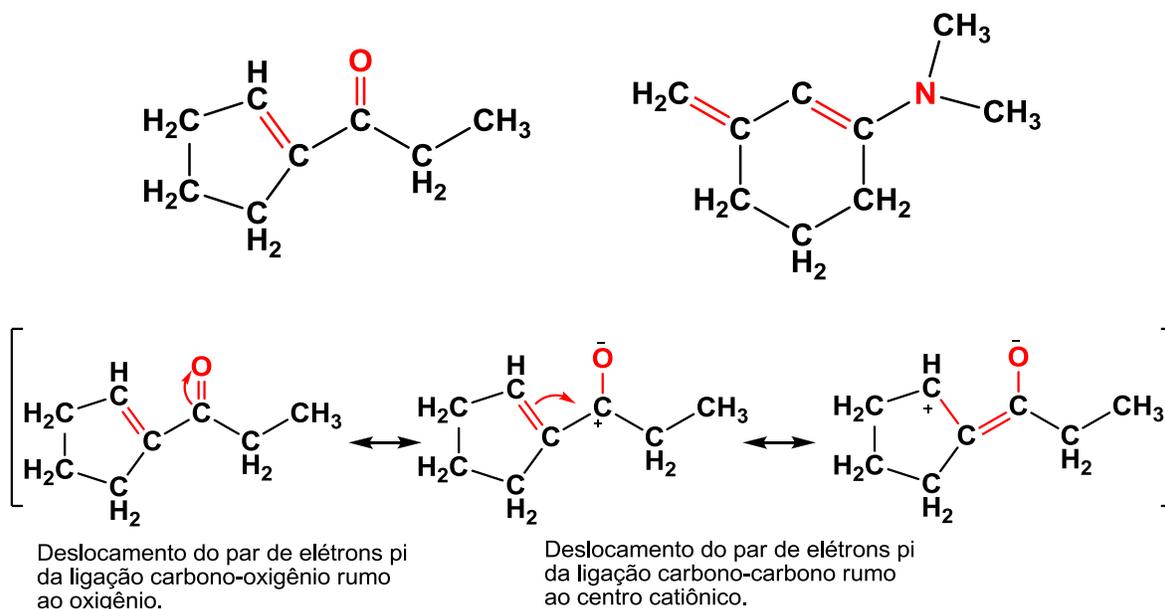


Da fórmula molecular já foram utilizados um carbono e um oxigênio, falta conectar um hidrogênio no carbono, e para fechar a tetravalência do carbono falta conectar o outro oxigênio.

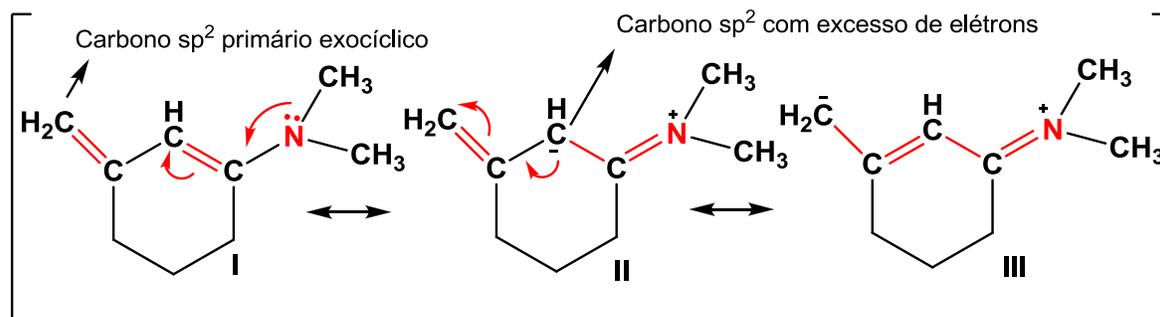
O hidrogênio que restou será conectado no oxigênio.



1.8.3. Mostrar as estruturas contribuintes de ressonância para as substâncias a seguir.



Contribuintes de ressonância para a segunda molécula.



Estruturas I e II

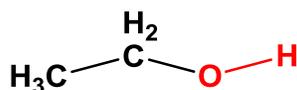
O par de elétrons não ligantes localizado no nitrogênio é deslocado rumo ao anel, no mesmo momento os elétrons pi da ligação carbono-carbono se movimentam e ocupam o orbital p do carbono sp^2 do anel.

Estruturas II e III

Os elétrons ocupantes do orbital p são deslocados e formam a ligação pi entre os carbonos sp^2 do anel, no mesmo instante os elétrons da ligação pi exocíclica ao anel se deslocam para o orbital p do carbono sp^2 primário exocíclico ao anel.

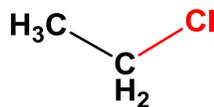
1.8.4 Identifique as ligações covalentes polares na molécula do etanol, do cloreto de etila e da propanona.

Sítio reacional é a parte da estrutura química que permite transformações químicas, geralmente se localiza no grupo funcional da molécula, onde estão presentes ligações covalentes polares.



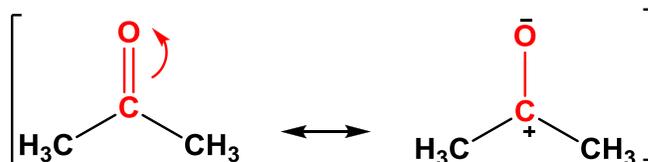
Ligação covalente polar, efetuada entre átomos de eletronegatividade diferentes.

Esta estrutura permite cisão heterolítica na ligação covalente polar realizada entre o carbono-oxigênio e na ligação covalente polar realizada entre o oxigênio-hidrogênio



Sítio reacional: ligação carbono-cloro

A ligação covalente polar carbono-cloro, é o local onde ocorre a transformação química da molécula.



Na ligação covalente polar carbono-oxigênio, se localiza o sítio reacional da molécula, neste local ocorre a transformação química da estrutura.

1.8.5 Faça a fórmula estrutural de Lewis para as estruturas da metilamina, do etanol e do metóxidoetano..



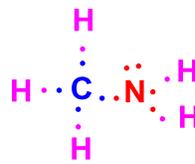
Carbono quatro elétrons na camada de valência



Hidrogênio um elétron na camada de valência



Nitrogênio cinco elétrons na camada de valência



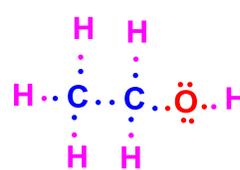
Carbono quatro elétrons na camada de valência



Hidrogênio um elétron na camada de valência



Oxigênio seis elétrons na camada de valência



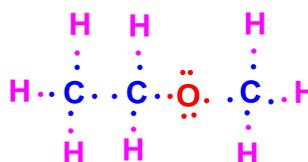
Carbono quatro elétrons na camada de valência



Hidrogênio um elétron na camada de valência



Oxigênio seis elétrons na camada de valência



Sugestão de Leitura

Carbono. Química Nova na Escola, No.5, Maio 1997

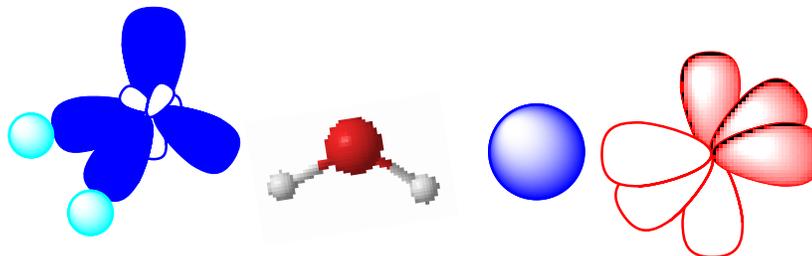
Ligação Química: Abordagem Clássica ou Quântica? Química Nova na Escola, No. 6, Novembro 1997

BRUICE, Paula. **Química Orgânica.** Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica.** Tradução da 10ª edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p

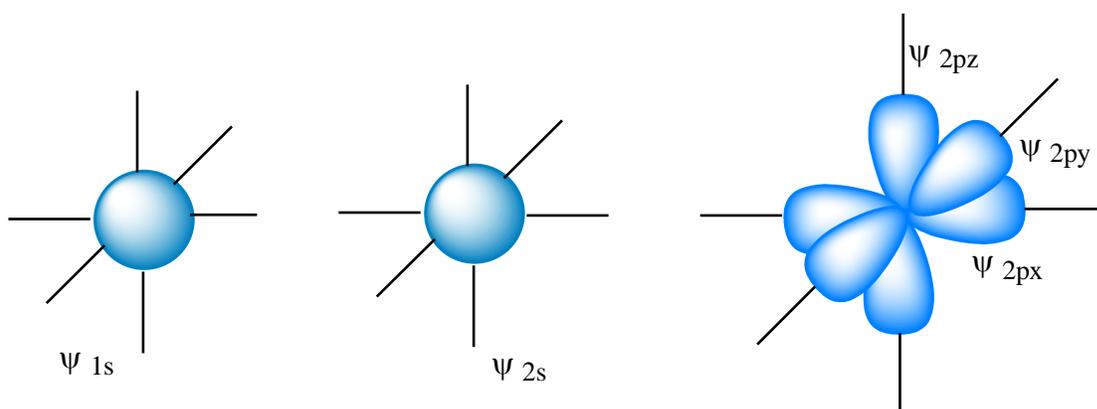
CAPÍTULO 2

ESTRUTURA ATÔMICA E MOLECULAR



2.1 ORBITAIS ATÔMICOS

Kekulé, Couper e Butlerov, trabalhando independentemente lançaram os postulados básicos da química orgânica, onde propuseram que o carbono é tetravalente, forma quatro ligações iguais e pode sofrer encadeamento. Le Bel e Van't Hoff idealizaram um modelo espacial para o átomo de carbono, considerando que o mesmo ocuparia o centro de um tetraedro regular com suas valências voltadas para o vértice do tetraedro. O carbono tem quatro elétrons na camada de valência que se encontram distribuídos nos orbitais Ψ_{2s} , Ψ_{2px} , Ψ_{2py} e Ψ_{2pz} . A formação da ligação química, explica os estados de valência dos átomos nas moléculas e as proporções em que se combinam. A direção das ligações, a estereoquímica das moléculas e a energia envolvida na ligação são fatores importantes na reatividade das moléculas.



A análise matemática da estrutura atômica, quando vista através da mecânica ondulatória, mostra que os elétrons se comportam como ondas e como partículas; para sua descrição podem ser adotados modelos baseados na densidade das nuvens eletrônicas ou na probabilidade de distribuição dos elétrons. Os elétrons externos de um átomo, que são os que formam as ligações,

podem ser tratados matematicamente como ondas, e um resultado importante da solução da equação de onda é que a densidade eletrônica ou probabilidade de distribuição eletrônica não está sempre orientada igualmente no espaço, esta pode estar dirigida ou concentrada em certas direções. Os elétrons **s** possuem uma distribuição radial esférica. Estes elétrons se localizam usualmente em órbitas eletrônicas interiores, e formam ligações fracas que não determinam a estereoquímica. No máximo dois elétrons, ocupam o orbital **s** descrito pela função de onda Ψ_{1s} . Os elétrons **p** se distribuem nos lóbulos de carga, havendo três nuvens eletrônicas perpendiculares entre si. Os orbitais **p** descritos pelas funções de onda, Ψ_{px} , Ψ_{py} e Ψ_{pz} estão dirigidos segundo eixos definidos e, portanto formam ligações segundo uma direção preferencial.

2.2 HIBRIDIZAÇÃO DOS ORBITAIS ATÔMICOS

2.2.1 Hibridização sp^3 no Átomo de C

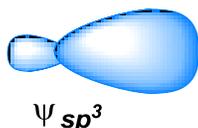
O carbono se localiza no grupo 14 ou família IVA da tabela periódica, possui quatro elétrons na camada de valência e de acordo com a mecânica quântica, a configuração eletrônica de um átomo de carbono em seu estado de energia mais baixo recebe a denominação de estado fundamental e é representado por:



A distribuição dos elétrons no nível quântico $n=2$ (camada de valência) envolve os orbitais Ψ_{2s} , Ψ_{px} , Ψ_{py} e Ψ_{pz} . Esta distribuição permite ao carbono estabelecer duas ligações covalentes, uma vez que existem apenas dois elétrons desemparelhados. Esta distribuição eletrônica impossibilita o carbono de realizar quatro compartilhamentos eletrônicos e fica em desacordo com os postulados básicos da química lançados de formas independentes por Kekulé, Couper e Butlerov; que propuseram que o carbono é tetravalente e forma quatro ligações. Por outro lado, Le Bel e Van'Hoff propuseram para o carbono a capacidade de formar quatro ligações simples, em um modelo espacial tetraédrico. Neste modelo o carbono se encontra no centro de um tetraedro com suas valências voltadas para o vértice. Para o carbono formar as quatro ligações é necessário a hibridação dos orbitais descritos pelas funções de onda Ψ_{2s} , Ψ_{2px} , Ψ_{2py} e Ψ_{2pz} . Na hibridização de orbital (que só acontece no mesmo nível quântico), ocorre a combinação linear das funções de onda que descrevem os orbitais Ψ_{2s} , Ψ_{2pz} , Ψ_{2py} e Ψ_{2px} . Sob o olhar quântico, os orbitais são representações gráficas da função de onda ψ . Para acontecer a hibridização é preciso que ocorra a combinação linear das funções de ondas responsáveis pelos orbitais **s** e **p**, essa combinação linear vai gerar uma função de onda para cada orbital hibridado. O número de orbitais novos formados é igual ao número de orbitais atômicos originários da combinação linear. Por exemplo, no caso do carbono, a combinação linear será realizada com a função de onda que descreve o orbital

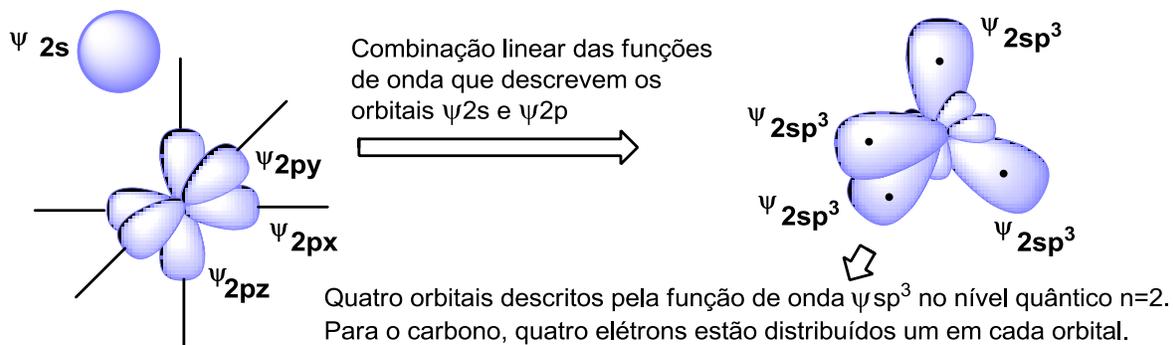
Ψ_{2s} com as funções de onda que descrevem os orbitais Ψ_{2pz} , Ψ_{2py} e Ψ_{2px} , perceba que a combinação linear está sendo efetuada com o uso de quatro orbitais atômicos, sendo assim, serão gerados na combinação linear das funções de onda, quatro novos orbitais de mesma forma geométrica descritos pela função de Ψ_{sp^3}

Forma do orbital descrito pela função de onda Ψ_{sp^3}



Esses quatro orbitais descritos pela função de onda Ψ_{sp^3} estão distribuídos na forma geométrica de um tetraedro, e formam entre si um ângulo de $109,5^\circ$. A assimetria dos orbitais sp^3 ocorre devido à existência de uma propriedade dos orbitais que diz o seguinte: quando a função de onda para o orbital $2p$ é resolvida, os lóbulos separados pelo nodo possuem sinais algébricos contrários, positivo (+) e negativo (-). Sendo assim, quando um orbital p se combina com o orbital s , o lóbulo positivo do orbital p se adiciona ao orbital s enquanto que, o lóbulo negativo se subtrai do orbital s . Nos quatro orbitais descritos pela função de onda Ψ_{sp^3} podem ser distribuídos elétrons da camada de valência do carbono, elétrons da camada de valência do oxigênio e elétrons da camada de valência do nitrogênio, isto se torna possível pelo fato do carbono, nitrogênio e oxigênio pertencerem ao segundo período na tabela periódica. Desta forma, estes átomos podem efetuar ligações químicas utilizando orbitais descritos pela função de onda Ψ_{sp^3} . Nos orbitais obtidos através do processo de hibridação, os elétrons podem ser distribuídos nos orbitais hibridados, conforme a necessidade de cada átomo, envolvido na formação das ligações, mas sempre de acordo com o Princípio da Exclusão de Pauli, de não mais de dois elétrons (com spins opostos) em cada orbital. No estado de hibridação sp^3 , o carbono utiliza quatro orbitais hibridados descritos pela função de onda Ψ_{sp^3} e utiliza esses orbitais para formar quatro ligações sigmas.

Esquema para uma hibridização sp^3



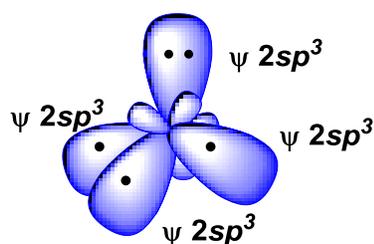
Conclusão: o carbono que faz quatro ligações sigma tem hibridação sp^3 e uma geometria tetraédrica, existe um ângulo de afastamento entre os os elétrons

que ocupam cada um dos orbitais Ψ_{sp^3} ; esse ângulo corresponde a $109^{\circ},5$. Os quatro orbitais sp^3 semipreenchidos possuem a mesma energia.

2.2.2 Hibridização sp^3 para os Átomos de N e O

Para o nitrogênio, que apresenta cinco elétrons na camada de valência, a distribuição nos quatro orbitais descritos pela função de onda Ψ_{sp^3} , será realizada com o preenchimento de elétrons nos orbitais hibridados, como mostra a figura abaixo.

Nitrogênio: hibridação sp^3

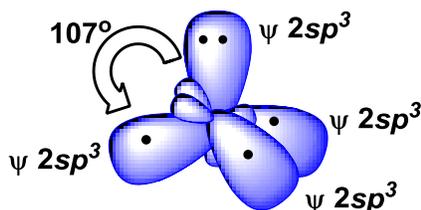


Cinco elétrons da camada de valência foram distribuídos em quatro orbitais ψ_{2sp^3}

Como o nitrogênio possui cinco elétrons para serem distribuídos, um dos orbitais Ψ_{sp^3} vai receber dois elétrons. Esse orbital preenchido com dois elétrons vai provocar repulsão eletrostática com os elétrons que se encontram nos orbitais vizinhos, para que essa repulsão seja minimizada torna-se necessário a troca da geometria de tetraédrica para piramidal.

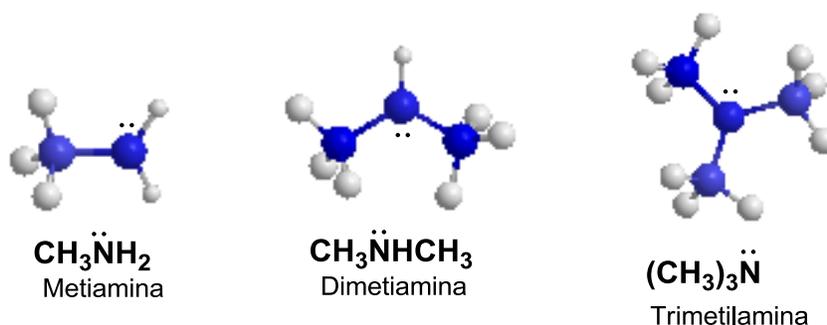
Na geometria piramidal o ângulo entre os orbitais Ψ_{sp^3} passa a ter um valor de 107° . Esse par de elétrons que ocupa um dos orbitais, recebem a denominação de elétrons não ligantes do nitrogênio ou elétrons *n*. Veja como fica a disposição dos orbitais Ψ_{sp^3} para o nitrogênio na geometria piramidal.

Nitrogênio: geometria piramidal



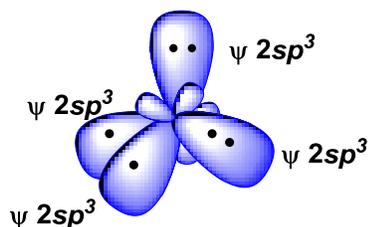
Ligações químicas entre o carbono e o nitrogênio envolvendo orbitais Ψ_{sp^3} são encontradas nas aminas primárias, secundárias e terciárias.

O modelo molecular a seguir, mostra as estruturas da metilamina (amina primária), dimetilamina (amina secundária) e trimetilamina (amina terciária).



Para o oxigênio, que apresenta seis elétrons na camada de valência, a distribuição nos quatro orbitais descritos pela função de onda Ψ_{sp^3} será realizada da seguinte forma.

Oxigênio: hibridação sp^3



Seis elétrons da camada de valência foram distribuídos em quatro orbitais ψ_{2sp^3}

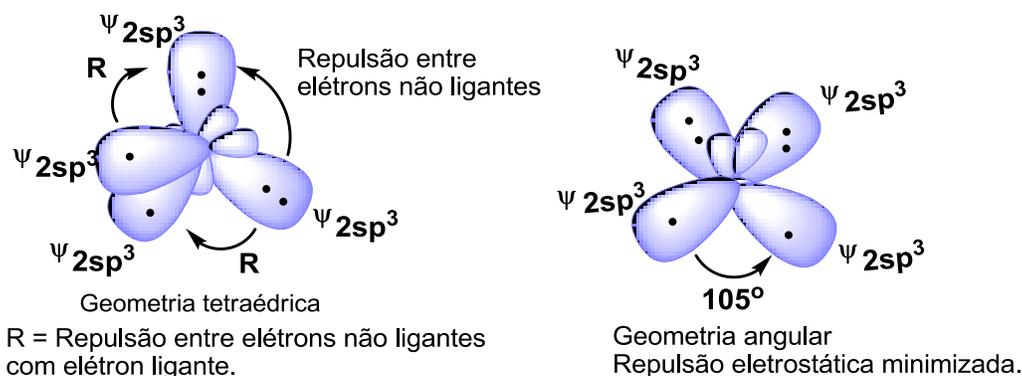
Como o oxigênio possui seis elétrons para serem distribuídos, dois orbitais Ψ_{sp^3} estarão recebendo cada um, dois elétrons.

Estes dois orbitais preenchidos, cada um com dois elétrons, irão provocar repulsão eletrostática entre si e repulsão eletrostática com os elétrons que se encontram nos orbitais vizinhos, para que essa repulsão seja minimizada, torna-se necessário a troca da geometria de tetraédrica para angular.

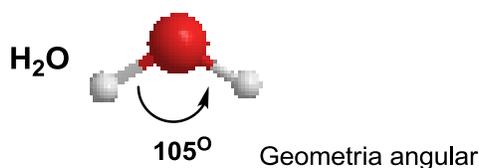
Na geometria angular o ângulo entre os orbitais Ψ_{sp^3} passa a ter um valor de 105° .

Como o oxigênio tem dois orbitais preenchidos (com dois elétrons), dizemos que o oxigênio tem dois pares de elétrons não ligantes, ou dois pares de elétrons *n*.

Veja como fica a disposição dos orbitais Ψ_{sp^3} para o oxigênio na geometria tetraédrica com repulsão eletrostática e na geometria angular com a repulsão eletrostática minimizada.

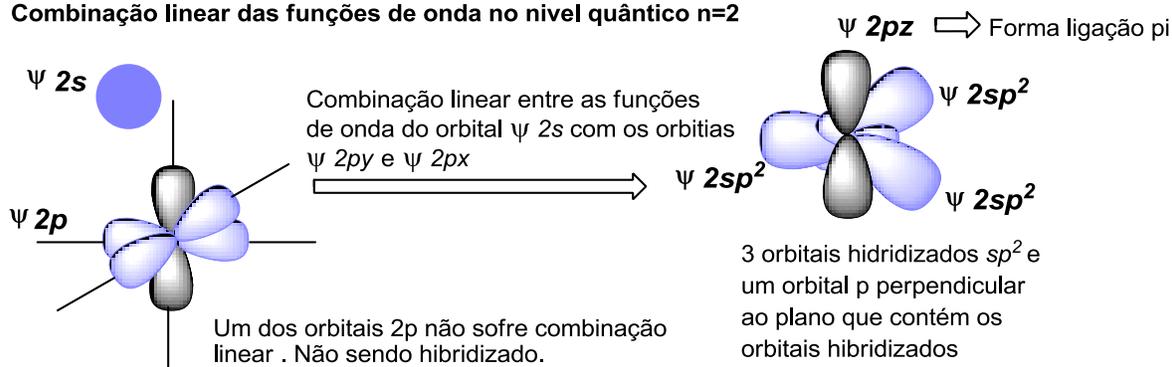


A molécula da água tem geometria angular por apresentar o oxigênio com hibridização sp^3 .



Nas estruturas dos **alcanos** o carbono utiliza a hibridização sp^3 para formar ligações sigmas. Na estrutura do metano o carbono forma quatro ligações sigmas com quatro hidrogênios. Enquanto que, na estrutura do etano, ocorre a formação de sete ligações sigmas, seis são formadas pelo compartilhamento de elétrons entre carbono e hidrogênio e uma é efetuada pelo compartilhamento de elétrons entre os dois carbonos.

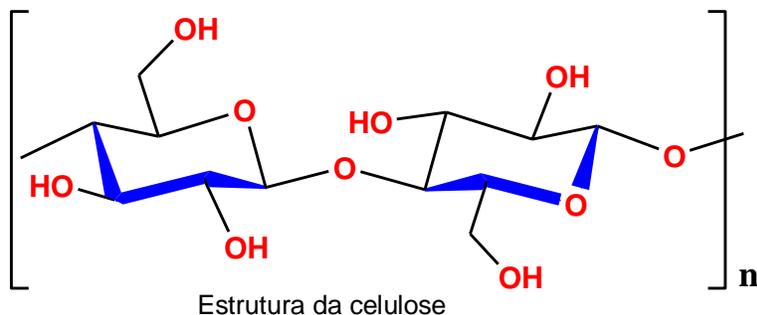
Combinação linear das funções de onda no nível quântico $n=2$



O carbono sp^3 está presente na vida do homem em vários produtos, como: alimentos, remédios, vestuário, derivados do petróleo, e tantos outros.

A celulose, é um bom exemplo, pois tem na sua estrutura carbonosp³, e está presente na composição do papel e da madeira.

Estrutura Atômica e Molecular



O carbono sp^3 , também faz parte da estrutura dos metabolitos secundários dos vegetais.

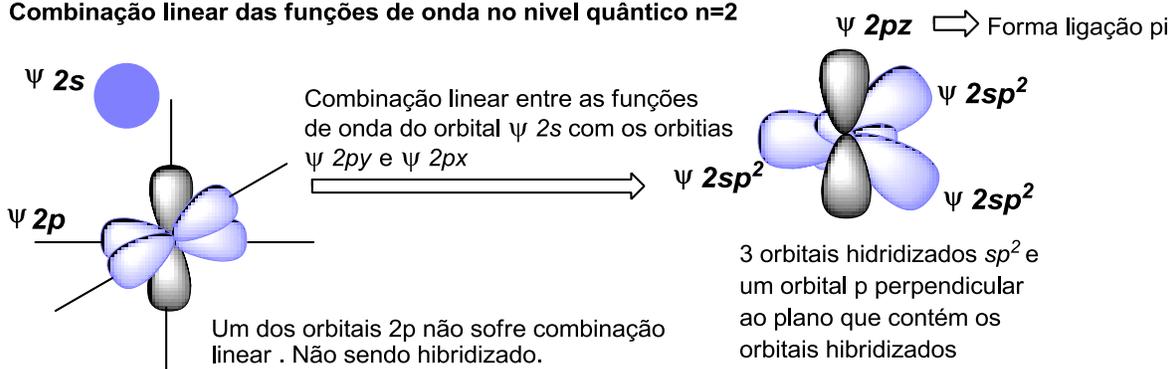
2.2.3 Hibridização sp^2

A hibridização sp^2 se forma pela combinação linear entre as funções de onda que descrevem os orbitais 2s e dois dos orbitais 2p, deixando um dos orbitais 2p sem formar combinação linear. Esse orbital 2p que não participa da combinação linear das funções de onda, isto é, não participa do processo de hibridização, é responsável pela formação de uma nova ligação denominada de pi.

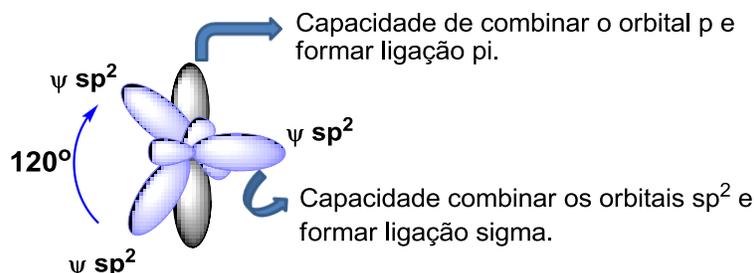
A combinação linear entre as funções de ondas do orbital Ψ_{2s} com os outros dois orbitais 2p, (vamos considerar o Ψ_{2px} e o Ψ_{2py}), dão origem a três novos orbitais denominados de Ψ_{sp^2} que são responsáveis pela formação da ligação sigma.

O carbono com hibridização sp^2 forma três ligações sigmas utilizando três orbitais Ψ_{sp^2} . A segunda ligação química que pode ser formada é a pi, que se forma através do orbital Ψ_{2pz} , que não foi utilizado na combinação linear das funções de onda, (não participou do processo de hibridização). A disposição espacial do carbono com hibridização sp^2 , mostra três orbitais híbridos Ψ_{sp^2} dispostos em um plano formando entre si um ângulo de 120° , tendo o orbital Ψ_{pz} que não participou do processo de hibridização, localizado de forma perpendicular ao plano que contém os orbitais híbridos Ψ_{sp^2} .

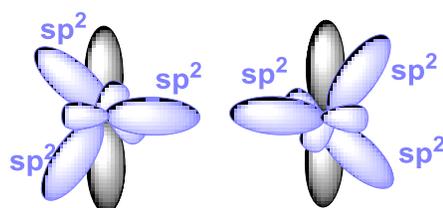
Combinação linear das funções de onda no nível quântico $n=2$



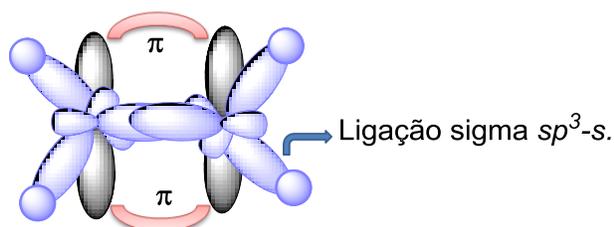
Como já foi dito, os três orbitais hibridizados são responsáveis pela formação de três ligações sigmas. O orbital Ψ_{pz} que não participou do processo de hibridização se localiza perpendicularmente ao plano que contém os orbitais hibridados, sendo responsável pela formação da ligação pi.



A conexão de dois carbonos sp^2 mais os hidrogênios necessários, leva a formação do eteno, hidrocarboneto mais simples da classe dos alcenos (olefinas). A estrutura do eteno mostra cinco ligações sigmas e uma ligação pi.



Aproximação de 2 carbonos sp^2



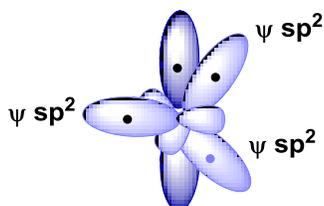
conexão entre os carbonos e colocação dos hidrogênios

Perceba que esta disposição espacial possibilita a passagem de elétron do orbital Ψ_{pz} do primeiro carbono para o outro orbital Ψ_{pz} do segundo carbono, neste movimento surge à estrutura formada por um orbital Ψ_{zp} vazio e um orbital Ψ_{zp} completo (com dois elétrons).

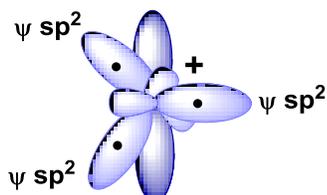
O carbono sp^2 que possui um orbital Ψ_{pz} vazio fica catiônico enquanto que o outro por possuir o orbital Ψ_{zp} com dois elétrons se torna aniônico.

Antes de esquematizar o fenômeno da ressonância, será mostrado as possíveis situações eletrônicas para um carbonos sp^2 .

Estrutura Atômica e Molecular



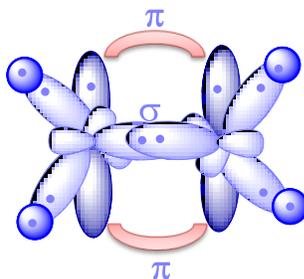
Carbono sp^2 com quatro elétrons distribuídos nos orbitais sp^2 e p .



Carbono sp^2 catiônico, com apenas três elétrons distribuídos nos orbitais sp^2 .
O orbital p se encontra vazio.

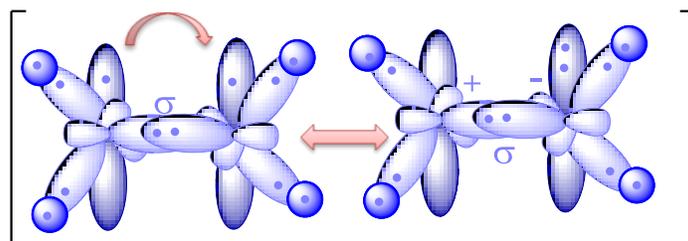
O efeito de ressonância será visualizado na estrutura do eteno. A ocorrência do efeito é mostrado com o uso desta seta \leftrightarrow . Uma estrutura orgânica, portadora de carbono sp^2 , será mais estável com seus elétrons π deslocados.

O deslocamento de elétrons, através da ressonância, ocorre para estabilizar a molécula. Por este motivo é comum dizermos que uma substância é estabilizada por ressonância.



Eteno

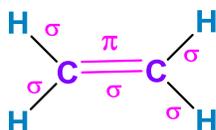
Ligação pi formada pelo compartilhamento de elétrons entre os orbitais p



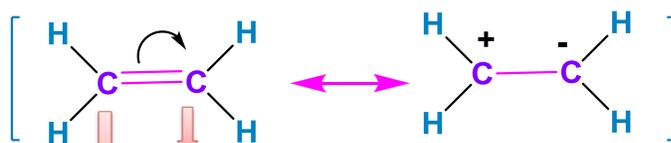
Eteno em ressonância

O par de elétrons foi deslocado, e ocupa um único orbital p .
A ressonância é mostrada entre colchetes.

A ressonância indica a movimentação de elétrons nos orbitais ψ_p da estrutura. A estrutura do eteno apresenta cinco ligações sigmas e uma ligação π . As ligações sigmas são realizadas com os orbitais hibridados ψ_{sp^2} do carbono enquanto que a ligação π é formada pela sobreposição do orbital ψ_p de cada carbono, que não sofreu o processo de hibridação. Desta forma entre os dois carbonos se formarão duas ligações, uma sigma e uma pi, essas duas ligações são conhecidas com a denominação de ligação dupla.



A estrutura do eteno contém cinco ligações sigmas e uma ligação pi



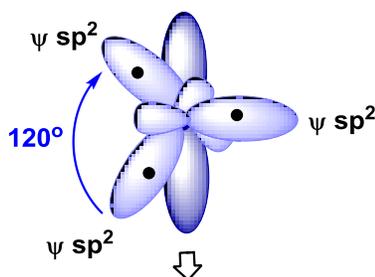
Recebe o par de elétrons no orbital p e fica aniônico (-).
Perde elétron do orbital p e fica catiônico (+).

↪ Movimento do par de elétrons pi para o orbital p

2.2.4 Hibridização sp^2 nos Átomos de B, O e N

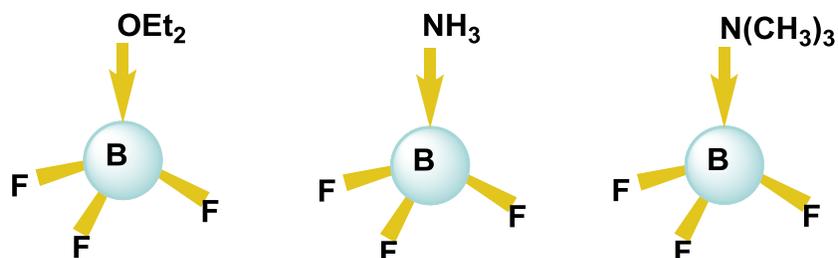
O nitrogênio, o oxigênio e o boro que pertencem ao segundo período da tabela periódica, podem se apresentar com hibridização sp^2 . A diferença entre eles, se encontra na quantidade de elétrons da camada de valência.

Hibridização sp^2 no átomo de boro



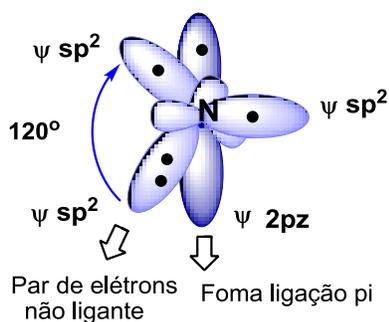
O orbital p_z vazio, proporciona ao boro, a capacidade de formar compostos que são ácidos de Lewis.
Distribuição dos 3 elétrons da camada de valência do **boro**.
nos orbitais hibridados sp^2

O boro por ser um ametal forma ligações covalentes com seus orbitais hibridados sp^2 . Todos os compostos BX_3 são deficientes em elétrons e por este motivo aparecem nas reações orgânicas como ácidos de Lewis. O diborano B_2H_6 é utilizado na reação de hidroboração de alcenos, para a obtenção de trialquilboro. É um ácido de Lewis por possuir um orbital p vazio. O orbital vazio $2p_z$ pode ser preenchido por um par de elétrons livres de moléculas doadoras como o éter Et_2O , amônia NH_3 , aminas NH_3 , ou por ions como o F^- . Esta entrada do par de elétrons no orbital p vazio, torna a estrutura tetraédrica.



Para o nitrogênio com hibridização sp^2 , basta realizar a distribuição dos cinco elétrons da camada de valência. nos três orbitais ψ_{2sp^2} e no orbital ψ_{2p_z} . Veja como fica, a distribuição dos elétrons da camada de valência do nitrogênio.

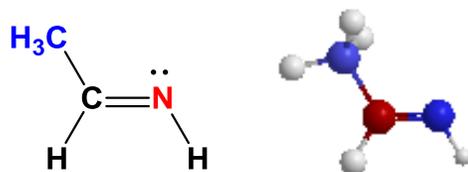
Hibridização sp^2 no átomo de nitrogênio



Distribuição dos cinco elétrons da camada de valência do **nitrogênio**.

O orbital ψ_{sp^2} com dois elétrons, é responsável pelo par de elétrons não ligante. Os outros dois orbitais ψ_{sp^2} são utilizados para formar duas ligações sigmas.

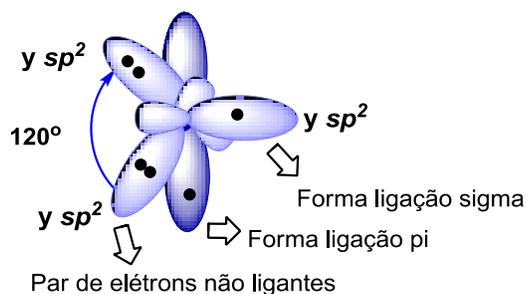
A imina é um exemplo de estrutura com nitrogênio sp^2 .



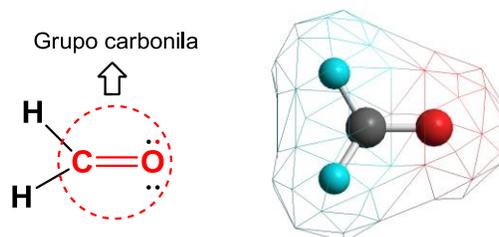
Na estrutura de uma imina o nitrogênio forma duas ligações sigma e uma pi. A representação em forma de modelo molecular se encontra ao lado

O oxigênio apresenta seis elétrons na camada de valência, quando utilizado em hibridização sp^2 , mostrar os seus dois pares de elétrons não ligantes ocupando dois orbitais Ψ_{sp^2} , ou seja um par de elétrons em cada orbital. O terceiro orbital Ψ_{sp^2} é responsável pela formação de uma ligação sigma. O orbital Ψ_{pz} é responsável pela formação da ligação pi.

Hibridização sp^2 no átomo de oxigênio



A carbonila da estrutura do metanal é um exemplo de estrutura que apresenta o oxigênio e o carbono com hibridização sp^2 .



A estrutura do metanal mostra o grupo carbonila.

A carbonila é formada pela conexão de um oxigênio sp^2 em um carbono sp^2 .

2.2.5 Hibridização sp nos Átomos de C e Be

A hibridização sp para o carbono que forma os alcinos, é conseguida através da combinação linear das funções de onda que descrevem o orbital Ψ_{2s} e o orbital Ψ_{2p} (pode ser o Ψ_{2pz} , Ψ_{2py} ou Ψ_{2px}).

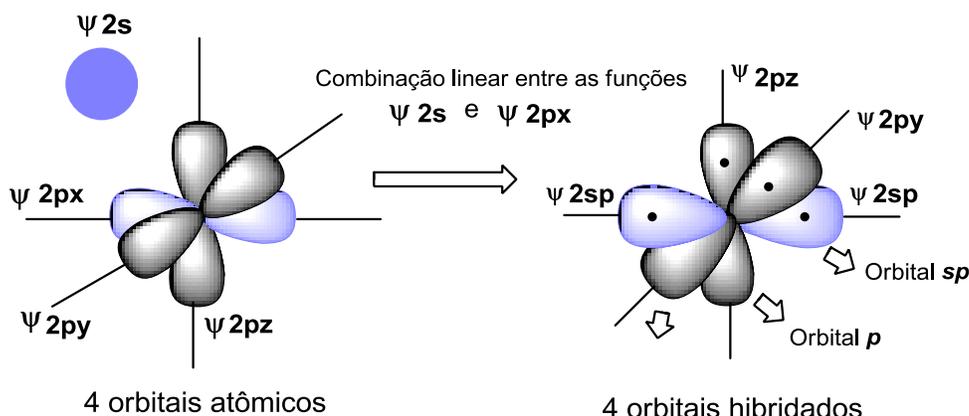
A combinação linear dessas duas funções de onda (Ψ_{2s} e Ψ_{2p_x}) dá origem a duas novas funções de onda que descrevem o orbital híbrido Ψ_{sp} . Esses dois orbitais híbridos estão dispostos em uma geometria linear e formam entre si um ângulo de 180° .

Os dois orbitais descritos pela função de onda Ψ_{sp} serão responsáveis pela formação de duas ligações sigmas. Os dois orbitais Ψ_{2pz} , Ψ_{2py} que não foram utilizados na combinação linear, são utilizados na formação de duas ligações π .

Este processo de hibridização segue a mesma linha de raciocínio aplicada anteriormente nas hibridações sp^3 e sp^2 , mudando apenas a combinação linear dos orbitais..

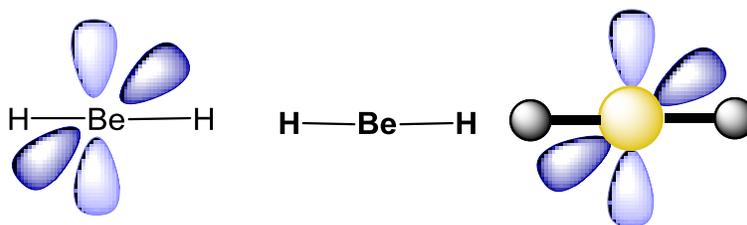
Hibridização sp para o carbono

Combinação linear das funções de onda no nível quântico $n=2$



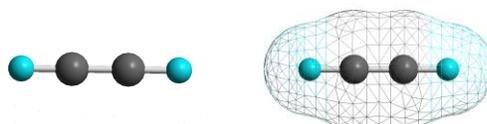
Ψ_{2pz} e Ψ_{2py} são perpendiculares entre si e perpendiculares ao plano que contém os orbitais hibridados sp . Os 2 orbitais p formam 2 ligações pi e os dois orbitais sp formam 2 ligações sigmas.

A molécula do BeH_2 mostra o berílio com hibridização sp . A configuração eletrônica do berílio é $1s^2 2s^2$, os dois elétrons de valência ocupam o orbital Ψ_{2s} , estando os orbitais Ψ_{2px} , Ψ_{2py} , Ψ_{2pz} desocupados. A combinação linear entre as funções de onda que descrevem a forma dos orbitais Ψ_{2s} e Ψ_{2px} , fornecem dois orbitais hibridados Ψ_{sp} com dois orbitais Ψ_{py} e Ψ_{pz} vazios.



Hidreto de berílio: orbitais p perpendiculares entre si e perpendiculares aos orbitais hibridados sp

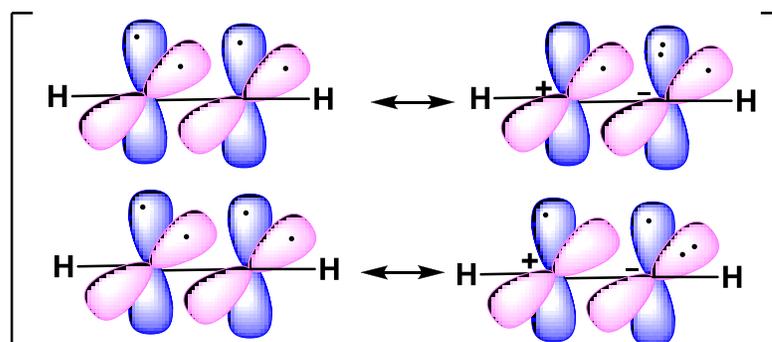
As funções orgânicas portadoras de carbono sp são denominadas de alcinos ou alquinos. Esta classe de compostos são hidrocarbonetos que possuem na sua estrutura a tripla ligação, representada por três traços contínuos, como esta indicado na estrutura do acetileno mostrada a seguir.



Etino: carbono com hibridação sp

A presença de duas ligações pi nos alcinos permite duplo movimento de ressonância nos orbitais p que se encontram perpendiculares entre si. Na ressonância (movimento de elétrons nos orbitais Ψ_{pz} e Ψ_{py}) é possível gerar dipolo elétrico na estrutura, em decorrência da presença de orbital Ψ_{pz} vazio encontrado em carbono deficiente de elétron (carbono positivo), e de Ψ_{pz} preenchido (carbono negativo). Este movimento eletrônico é permitido nos orbitais Ψ_{pz} e Ψ_{py} que se encontram perpendiculares entre si.

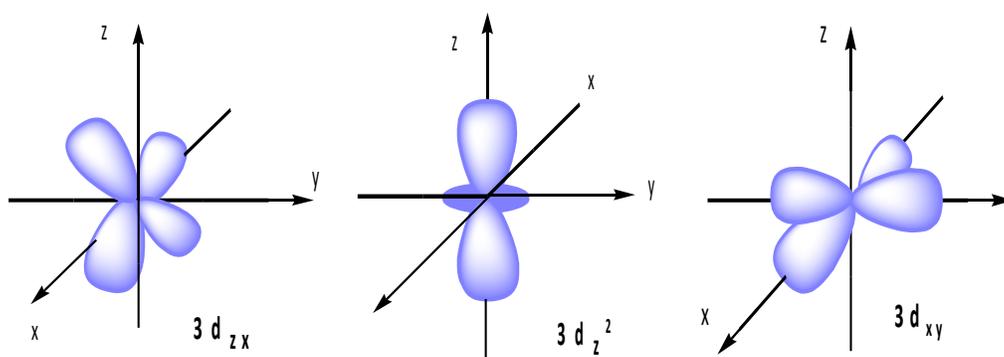
Ressonância no etino.



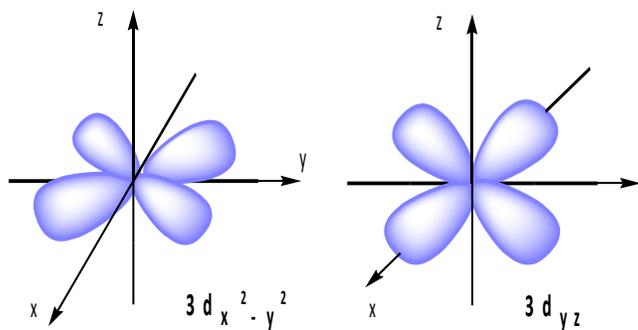
A ressonância no etino envolve os dois orbitais p

2.2.6 Hibridização do Enxofre e do Fósforo.

O enxofre, na tabela periódica se encontra no grupo 16 ou família VI A, apresenta seis elétrons na camada de valência, distribuídos entre os orbitais Ψ_s e Ψ_{pz} , Ψ_{py} e Ψ_{px} , os cinco orbitais d aparecem vazios.

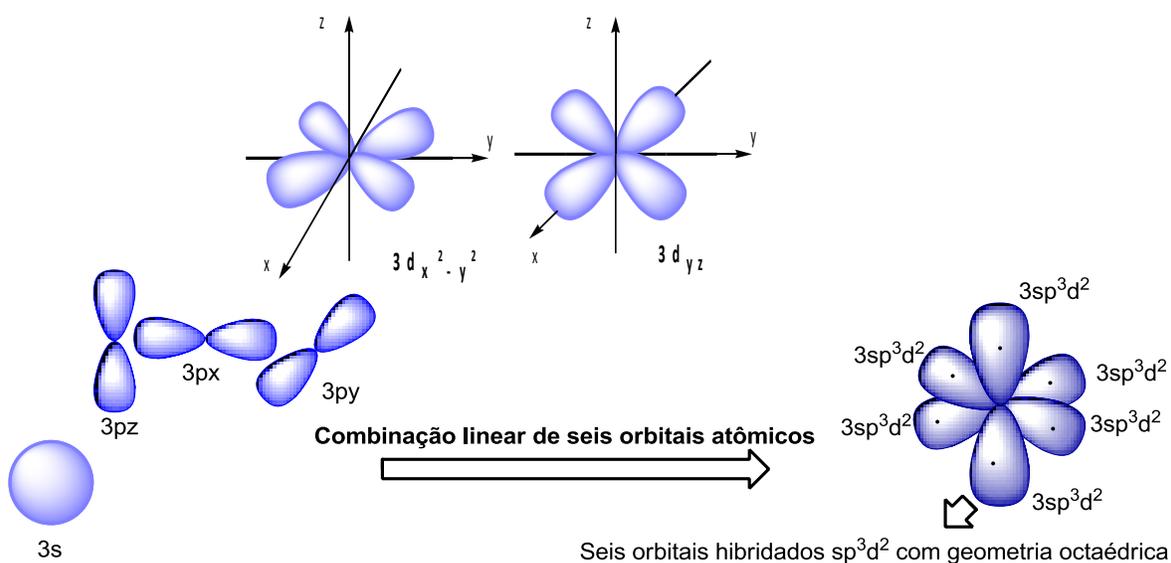


Estrutura Atômica e Molecular

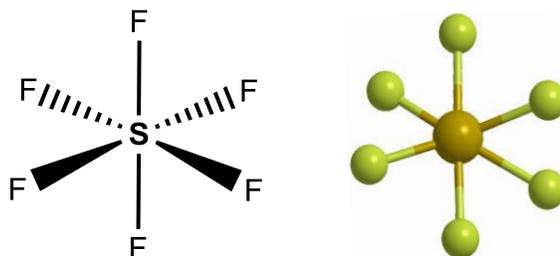


É possível realizar a combinação linear das funções de onda que descrevem as formas dos orbitais s,p e d, e gerar um novo orbital descrito por uma função de onda. O novo orbital obtido é o $\Psi_{sp^3d^2}$.

O desenho da combinação linear dos orbitais é mostrado a seguir.

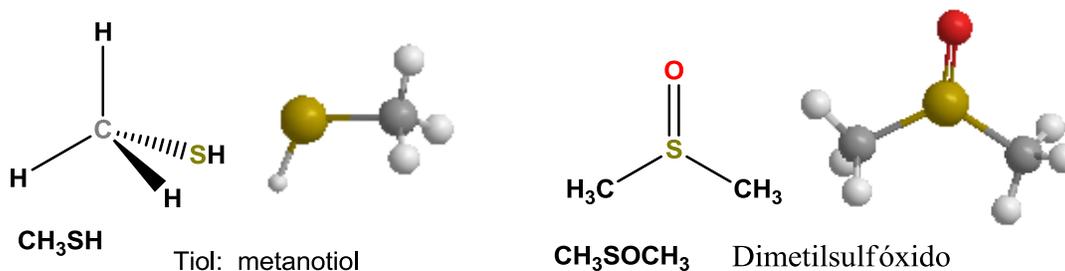


A combinação linear forma seis orbitais hibridados sp^3d^2 . Nesses seis orbitais hibridados são distribuídos os seis elétrons da camada de valência do enxofre. A estrutura do hexafluoreto de enxofre apresenta o enxofre com hibridação sp^3d^2

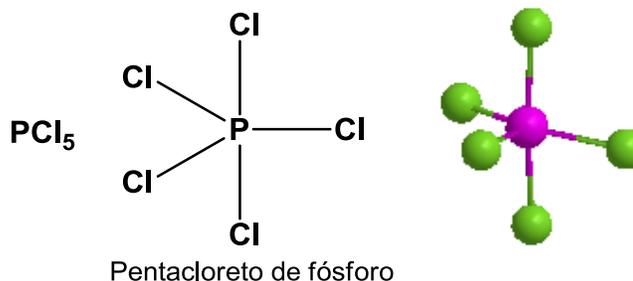
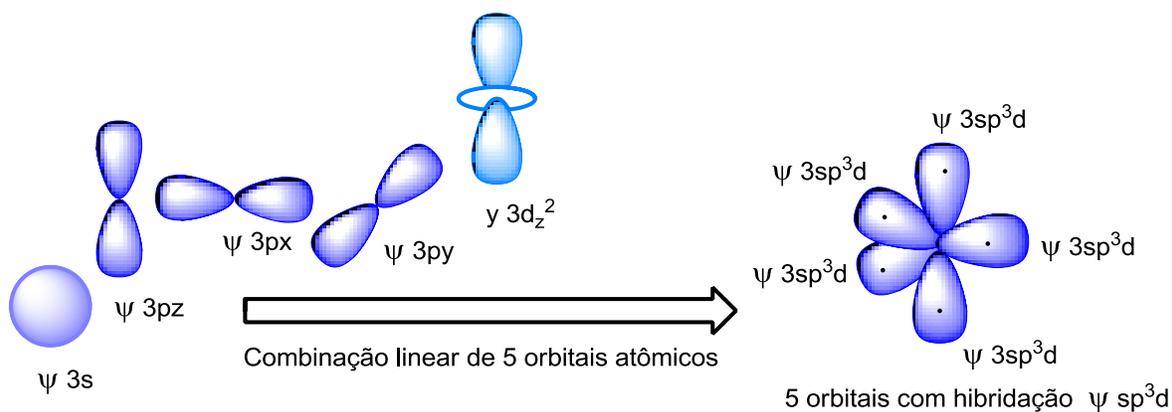


Hexafluoreto de enxofre

O enxofre faz parte da estrutura de muitos compostos orgânicos, dentre eles podemos citar os tióis e o dimetilsulfóxido. O dimetilsulfóxido é muito utilizado nas reações de substituição nucleofílica bimolecular. Os tióis são substâncias fundamentais nas sínteses orgânicas, reagem com íons de alguns metais pesados, como o mercúrio, sendo por este motivo conhecido como captor de mercúrio.



O fósforo quando presente na estrutura do pentacloreto de fósforo apresenta hibridação sp^3d . O fósforo apresenta cinco elétrons de valência $3\text{s}^2 3\text{p}^3$ e orbital 3d vazio. Através da hibridação (combinação linear dos orbitais atômicos) é possível expandir os elétrons de valência em cinco orbitais sp^3d .



2.3 O CARBONO E OCOLORIDO DO MEIO AMBIENTE

O verde das folhas das árvores e o colorido das flores, que encantam o homem, são obtidos através de estruturas orgânicas. O verde das folhas é devido a molécula de clorofila, já o colorido das flores, se obtém através de uma classe de compostos denominados de flavonoides. Tanto a clorofila quanto os flavonoides, são moléculas orgânicas que possuem na sua estrutura, o carbono com hibridização sp^3 e sp^2 . Os flavonóides são estruturas polifenólicas de baixo peso molecular encontradas naturalmente nas plantas (figura 2.1)..

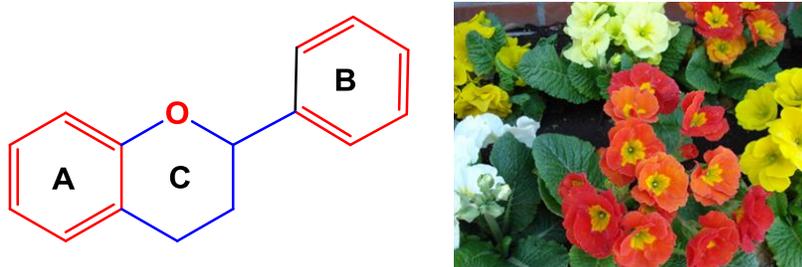
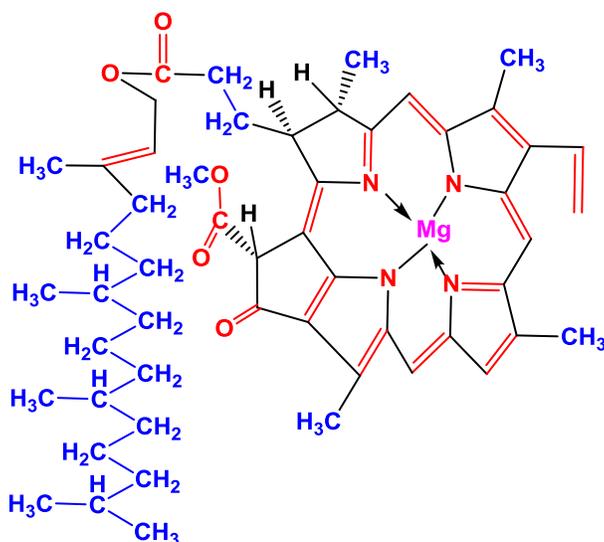


Figura 2.1. Estrutura de um flavonóide, responsável pelo colorido das flores.

Os flavonóides têm uma estrutura química constituída de dois anéis aromáticos que são ligados por uma cadeia de três átomos de carbono, que formam um heterociclo oxigenado. Observe que os anéis aromáticos são formados pela conexão de seis carbonos sp^2 .

Os flavonóides estão distribuídos no meio ambiente do homem, fazendo parte da composição de plantas, frutos, vinho tinto, chá preto, chá verde e tantos outros. Seus efeitos benéficos em relação a nutrição e saúde estão relacionados a suas propriedades antioxidantes. As substâncias denominadas de antioxidante neutralizam a ação de radicais livres, que prejudicam a saúde do homem, devido oxidarem e danificarem os tecidos. As antocianinas pertencem ao grupo dos flavonóides e são pigmentos solúveis em água, e aparecem dissolvidos no meio aquoso dentro de vacúolos celulares de vegetais sensíveis ao pH. Seu espectro de cor vai do vermelho (faixa ácida) passando pelo azul e chegando na cor amarelo quando o pH assume valor alcalino. As antocianinas estão presentes no meio ambiente do homem, proporcionando o colorido das flores que encantam os olhos e colorem a natureza. Vamos agora falar da cor verde presente nos vegetais, que se deve a estrutura química da clorofila. Em plantas verdes, a clorofila aparece em duas formas, denominadas de clorofila **a** e clorofila **b**, sendo no entanto, a clorofila **a** a principal responsável pela cor verde dos vegetais (figura 2.02).

Estrutura Atômica e Molecular

Figura 2.02. Clorofila **a**

A clorofila é produzida pela planta através do cloroplasto (uma organela presente nas células das plantas e outros organismos fotossintetizadores), sendo importante para a fabricação de glicose obtida pelo processo de fotossíntese. Na estrutura da clorofila **a** ocorre a presença de carbonos sp^2 e sp^3 encadeados formando uma estrutura complexa.

2.4. O CARBONO NA MEDICINA POPULAR

A fitoterapia é a ciência que estuda os efeitos medicinais das plantas e sua aplicação no tratamento de doenças em seres humanos.

A prevenção e cura das doenças por meio de plantas é milenar e realizada no mundo inteiro. Devido aos grandes resultados obtidos na medicina popular, as plantas serviram de matéria prima para a experimentação e levaram a descoberta de um grande número de medicamentos, que finalmente foram industrializados e vendidos em farmácias.

Podemos citar como exemplo o elixir paregórico, que traz o nome científico *Piper callosum* Ruiz et Pav, este é bastante utilizado no tratamento de problemas digestivos e intestinais.

Os principais constituintes químicos são: safrol, beta-pineno, alfa-pineno e 1,8-cineol, suas estruturas são mostradas na figura 2.03.

Estas estruturas químicas pertencem a classe dos terpenos ou terpenóides, que são substâncias orgânicas extraídas de vegetais, e por este motivo, são denominados de metabolitos secundários de origem vegetal.

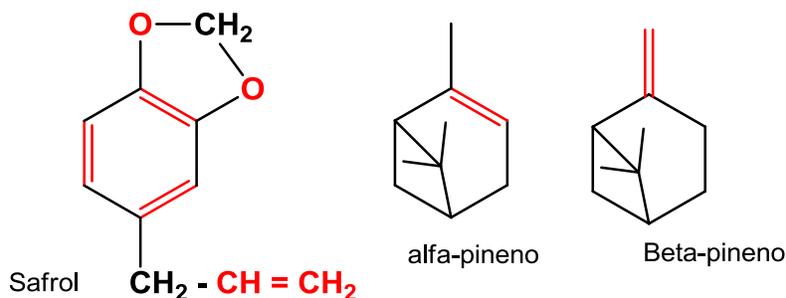


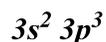
Figura 2.03. Terpenos do elixir paregórico

2.5 QUESTÕES RESOLVIDAS

2.51 Descobrir a hibridização do fósforo na estrutura do pentacloreto de fósforo.



P → Grupo 15, tem cinco elétrons na camada de valência, distribuídos nos orbitais **s** e **p**.



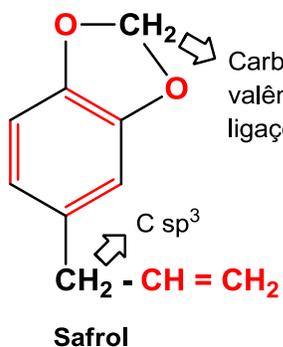
Para o fósforo formar cinco ligações é necessário efetuar a combinação linear dos orbitais **s**, três orbitais **p** e um orbital **d**.

Esse procedimento, que envolve cinco orbitais atômicos, vai gerar cinco novos orbitais descritos pela função de onda ψsp^3d .



2.5.2 Indicar as formas de hibridização do carbono no safrol.

O elixir paregórico, que traz o nome científico *Piper callosum* Ruiz et Pav, é bastante utilizado no tratamento de problemas digestivos e intestinais e tem como principal constituinte, o safrol.



Carbono sp^3 , e tem seus quatro elétrons da camada de valência, distribuídos em quatro orbitais ψsp^3 , e forma quatro ligações sigmas

Os carbonos formadores do anel benzênico, e os dois carbonos que formam a dupla ligação na cadeia lateral, são carbonos sp^2 . O carbono sp^2 , tem seus quatro elétrons da camada de valência, distribuídos em três orbitais híbridos descritos pela função de onda ψsp^2 e em um orbital descrito pela função de onda ψp_z .

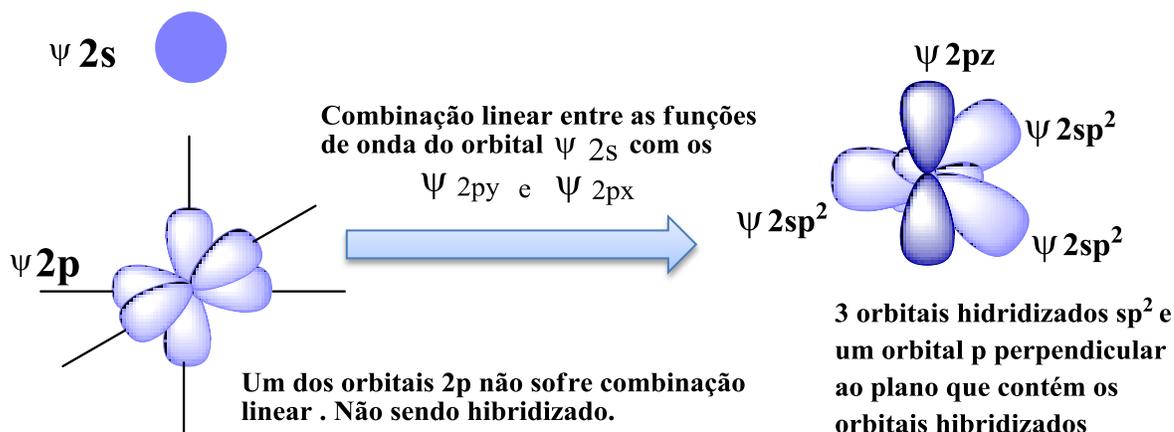
Os três orbitais híbridos formam três ligações sigmas, o orbital p forma a ligação pi.

2.5.3 Mostrar a formação da hibridização sp^2 , para o átomo de oxigênio, na estrutura da propanona.

A **hibridização sp^2** se forma pela combinação linear entre as funções de onda que descrevem os orbitais 2s e dois dos orbitais 2p, deixando um dos orbitais do subnível 2p sem formar combinação linear.

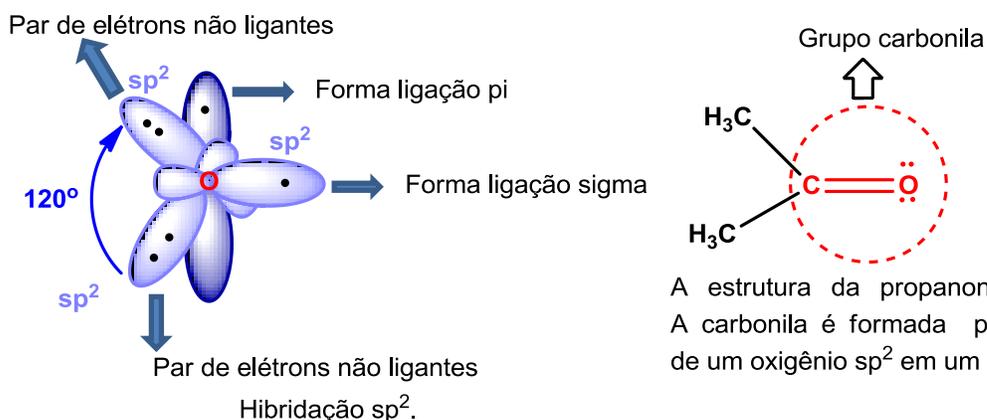
Esse orbital 2p que não participa da combinação linear das funções de onda, isto é, não participa do processo de hibridização, é responsável pela formação de uma nova ligação denominada de pi. A combinação linear entre as funções de ondas do orbital $\psi 2s$ com os outros dois orbitais 2p, (vamos considerar o $\psi 2p_x$ e o $\psi 2p_y$), dão origem a três novos orbitais denominados de ψsp^2 . A disposição espacial do oxigênio com hibridização sp^2 , mostra três orbitais híbridos ψsp^2 dispostos em um plano formando entre si um ângulo de 120° , tendo o orbital ψp_z que não participou do processo de hibridização, localizado de forma perpendicular ao plano que contém os orbitais híbridos ψsp^2 .

Combinação linear das funções de onda no nível quântico $n=2$



O oxigênio apresenta seis elétrons na camada de valência, quando utilizado em hibridização sp^2 , mostra os seus dois pares de elétrons não ligantes ocupando

dois orbitais Ψ_{sp^2} , ou seja um par de elétrons em cada orbital. O terceiro orbital Ψ_{sp^2} é responsável pela formação de uma ligação sigma. O orbital Ψ_{pz} é responsável pela formação da ligação pi.



Distribuição dos elétrons da camada de valência do oxigênio.

A carbonila da estrutura da propanona, e de qualquer outro composto carbonilado, traz o oxigênio com hibridização sp^2 .

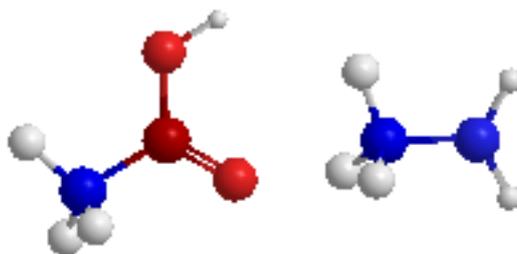
Sugestão de Leitura

O Conceito de Hibridização. Química Nova na Escola, No.28, Maio 2008

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica.** Tradução da 10ª edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

BRUCE, Paula. **Química Orgânica.** Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

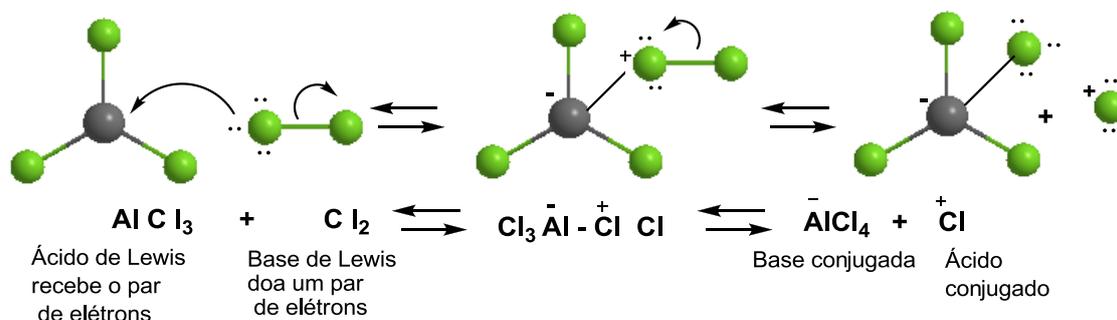
CAPÍTULO 3



ACIDEZ E BASICIDADE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

3.1 REATIVIDADE E O COMPORTAMENTO ÁCIDO-BASE

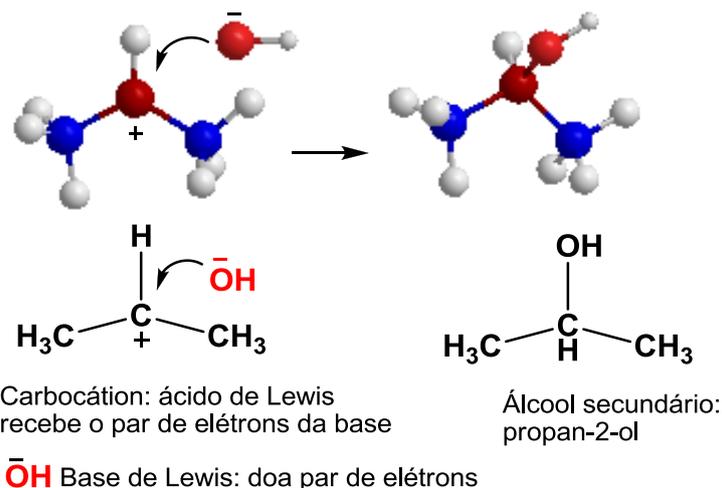
Antes de analisar a relação entre a reatividade e o comportamento ácido-base, vamos relembrar o conceito atual de Lewis, a respeito de ácido e base. Em 1923, Lewis ampliou a teoria ácido-base propondo que ácido seria toda e qualquer substância química capaz de receber um par de elétrons, enquanto que as bases seriam substâncias capazes de doar um par de elétrons. Pela teoria de Lewis o cloreto de alumínio, AlCl_3 , o trifluoreto de boro, BF_3 , são ácidos pelo fato de serem capazes de receber um par de elétrons para completar seus octetos, isto significa que estas substâncias possuem em sua camada de valência um orbital vazio, capaz de receber um par de elétrons. Segue alguns exemplos.



No próximo exemplo, iremos mostrar o carbocátion obtido como intermediário, em reações de substituição nucleofílica unimolecular, e em reações de adição eletrofílica. O carbocátion, quando obtido, reage com nucleófilo através de um processo ácido / base de Lewis.

Na reação a seguir, o carbocátion isopropila, é um ácido de Lewis por se tratar de uma espécie deficiente de elétrons, enquanto que, o ânion hidroxila é uma base de Lewis, por conter alta densidade eletrônica no oxigênio. Nessa reação o carbocátion, na função de eletrófilo e de ácido de Lewis, recebe um par de elétrons da hidroxila, que tem a função de base de Lewis e de nucleófilo.

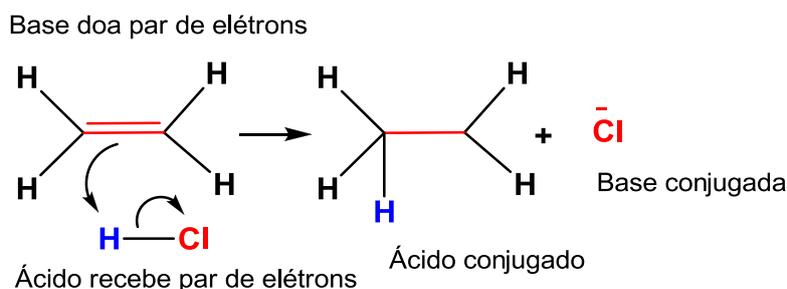
Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos



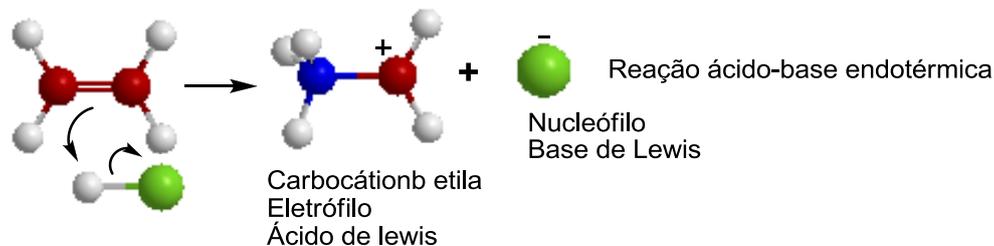
3.1.1 Substrato Básico

Como o conceito de Lewis já foi entendido, vamos aplicá-lo em alguns substratos orgânicos. As moléculas orgânicas possuem sua reatividade vinculada ao seu comportamento ácido ou básico.

No processo reacional existe o substrato, molécula orgânica submetida ao processo de transformação e o reagente que tem a função de transformar o substrato. Se você desenvolve uma reação com um substrato olefínico (alceno), que mostra em sua estrutura elétrons π , responsáveis pela formação da ligação π , (sítio reativo da molécula, região de alta densidade eletrônica), você já pode concluir que se encontra diante de um substrato básico, pois os elétrons π da estrutura, podem ser usados como veículo de captura de espécies positivas (eletrófilos, ácidos de Lewis), presentes no meio reacional.

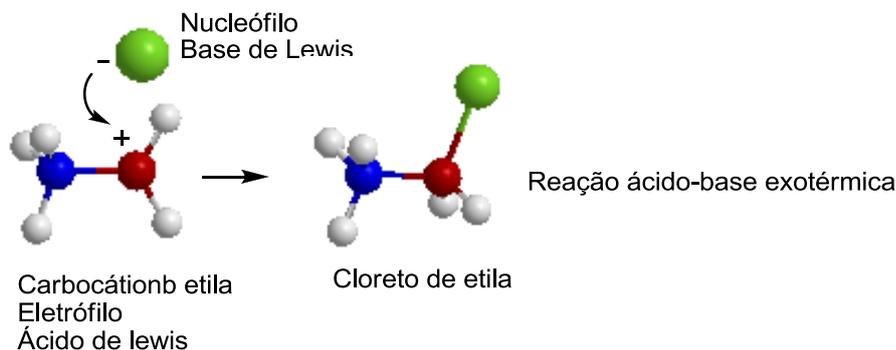


Modelo molecular para a reação entre o eteno e o ácido clorídrico.



Sendo assim, alcenos são substratos básicos, e a espécie catiônica presente no meio reacional é um ácido de Lewis e portanto um eletróforo. Não

esqueça: o centro básico do alceno, se encontra na ligação π , que é o sítio reacional do alceno.



A reação do eteno com o ácido clorídrico que formou o cloreto de etila, ocorreu através de duas reações ácido-base.

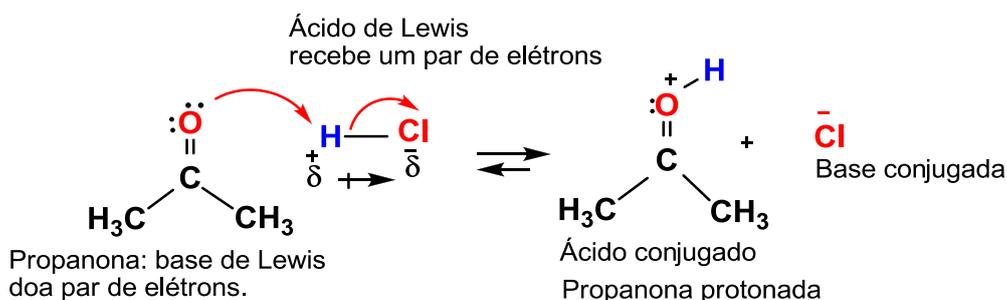
Vamos analisar um substrato carbonilado:

Nesta próxima reação o oxigênio da propanona retém a maior densidade eletrônica por ser o elemento mais eletronegativo da estrutura, sendo assim, o oxigênio da carbonila representa o centro básico da estrutura, e por esse motivo, captura o hidrogênio positivo parcial da estrutura do ácido clorídrico.

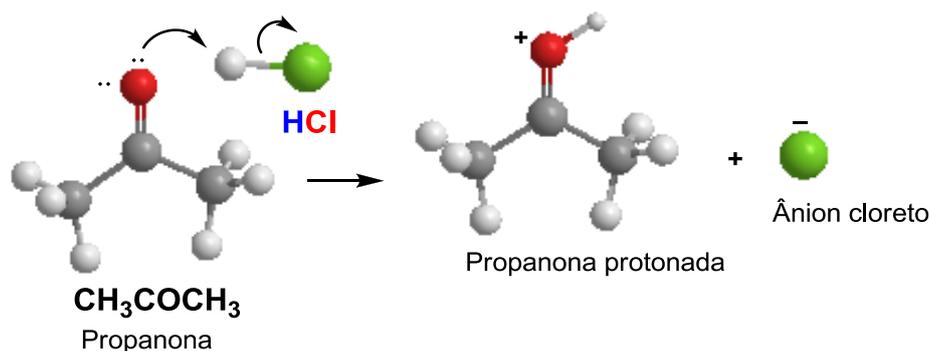
Após o uso do par de elétrons, na captura do hidrogênio ionizável do ácido clorídrico (ácido de Lewis), o cloro se despede da estrutura do ácido na forma de ânion cloreto.

Como o ácido clorídrico, está recebendo um par de elétrons, caracteriza-se como o ácido de Lewis e a propanona, como uma base de Lewis, por doa um par de elétrons.

O produto da reação é a propanona protonada (ácido conjugado), e o ânion cloreto (base conjugada).

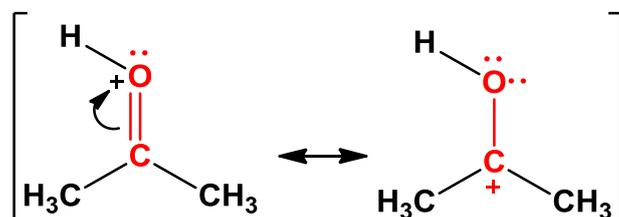


Reação observada através do modelo molecular.



Ressonância na propanona protonada.

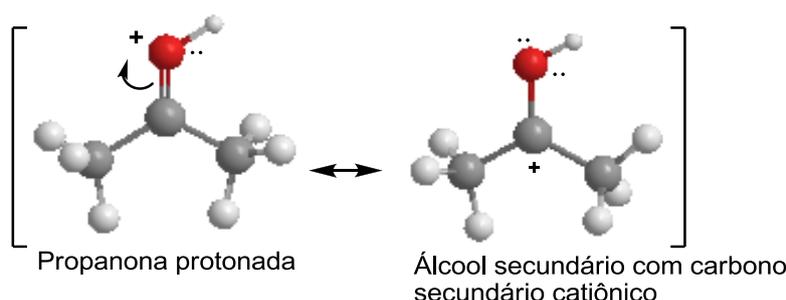
Observe o deslocamento dos elétrons π rumo ao oxigênio, esse movimento de elétrons, forma um álcool secundário com carbono secundário catiônico.



A propanona protonada formada, pode mobilizar os elétrons π da carbonila para o oxigênio que se encontra catiônico, favorecendo a formação de um composto iônico com maior estabilidade.

É importante compreender os deslocamentos eletrônicos envolvidos nas reações ácido-base, a seta de duas pontas indica o movimento do par de elétrons que promove a formação de uma nova ligação, com posterior quebra de ligação. As reações orgânicas polares são embaladas nesse movimento.

A ressonância da propanona protonada, apresentada no modelo molecular, é mostrada a seguir.

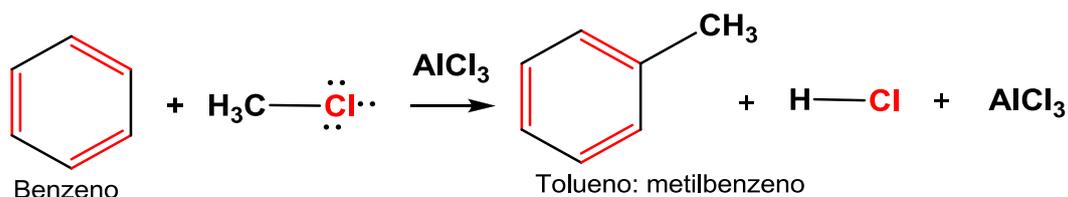


O ultimo substrato básico a ser mostrado é o benzeno. Esse substrato apresenta seis elétrons π no interior do anel, que ficam circulando através do efeito de ressonância. A reação com o benzeno (substrato básico) e um eletrófilo (ácido de Lewis) segue um mecanismo polar, onde as etapas sucessivas do mecanismo seguem um processo ácido-base.

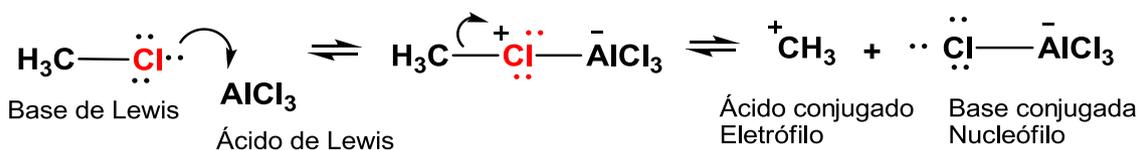
Quando o ácido de Lewis é um carbocátion, a reação recebe o nome de alquilação de Friedel Crafts e tem como objetivo formar alquil-benzeno. Essa reação ocorre na presença do catalisador cloreto de alumínio, que tem basicamente duas funções ao longo do mecanismo: preparar o eletróforo e recuperar a aromaticidade do anel. Você vai descobrir que a aromaticidade do anel é perdida na etapa de formação do intermediário, que acontece quando o par de elétrons π do anel (base de Lewis) captura o eletróforo (ácido de Lewis).

Observe o mecanismo e verifique que em todas as etapas as reações são ácido-base.

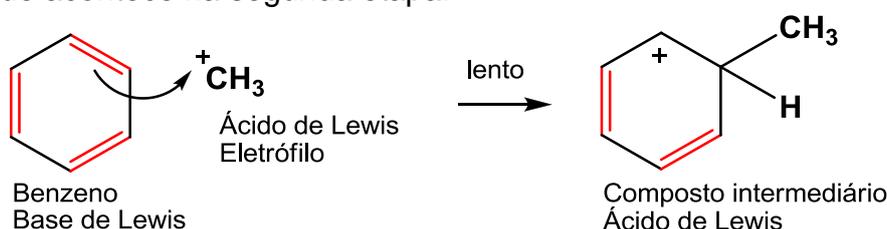
Reação química.



Mecanismo: reações ácido-base

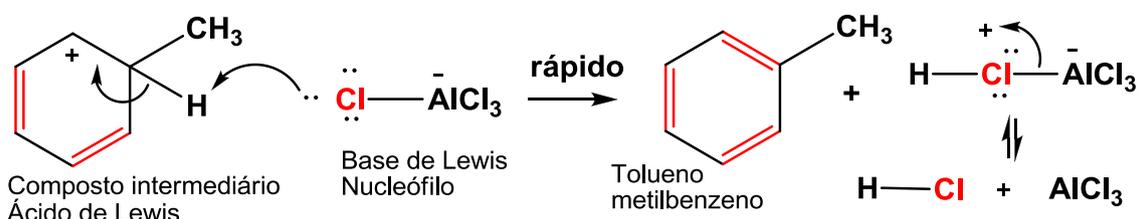


Veja o que acontece na segunda etapa.



Neste processo, o par de elétrons π forma uma ligação química com o eletrófilo, promovendo a formação de uma carga positiva no interior do anel. Desta forma, o anel deixa de ser aromático.

A terceira e última etapa deste mecanismo também é uma reação ácido-base.



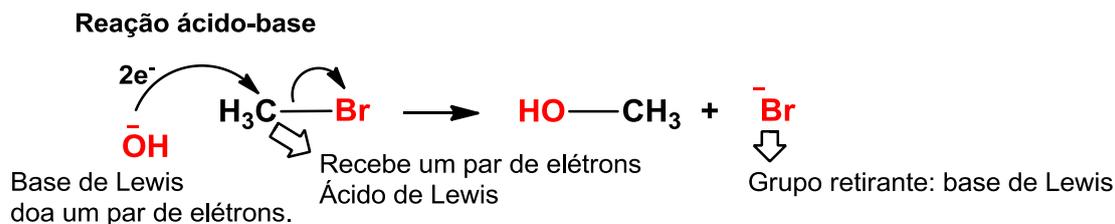
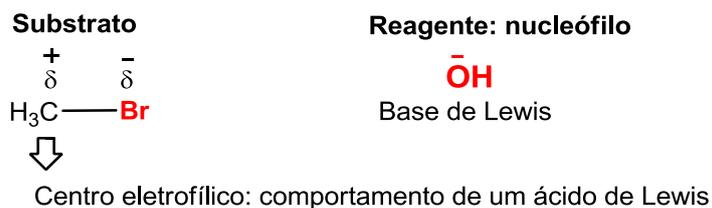
O par de elétrons do ânion cloreto captura o hidrogênio do anel, formando o ácido clorídrico. A saída do hidrogênio favorece o deslocamento do par de elétrons para o anel, desta forma a aromaticidade do anel é recuperada.

Todos os substratos estudados foram básicos, agora vamos citar uma reação ácido base, ocorrendo em substrato ácido.

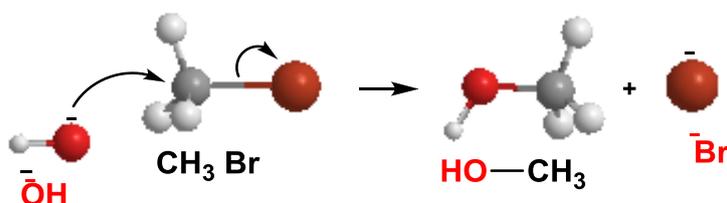
3.1.2 Substrato Ácido

Para o substrato ter características de um ácido de Lewis, é preciso que exista na estrutura da molécula um centro eletrofílico que possa ser capaz de receber um par de elétrons. Um substrato orgânico com essa característica é o haloalcano. Citando como exemplo o brometo de metila, verificamos que na molécula, o carbono ligado ao bromo é um centro eletrofílico, pelo fato do bromo ter maior eletronegatividade e puxar o par de elétrons da ligação para si.

O carbono eletrofílico é capaz de receber um par de elétrons de qualquer nucleófilo (base de Lewis).



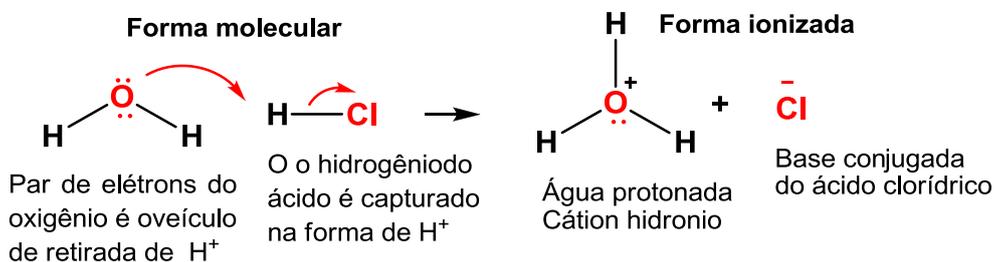
Veja a reação ácido-base através do modelo molecular.



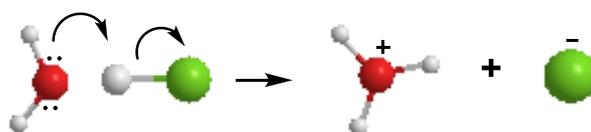
3.2 FORÇA ÁCIDA

O ácido forte por definição sofre ionização em água. Quando o ácido é forte, a reação de ionização mostra a forma ionizada em maior proporção que a forma molecular. Como o **grau de ionização alfa (α)** é a razão entre a forma ionizada e a forma molecular, o ácido forte terá um alto grau de ionização α . A **constante de ionização** de um ácido reflete a intensidade da força ácida.

Veja como ocorre o processo com o ácido clorídrico..



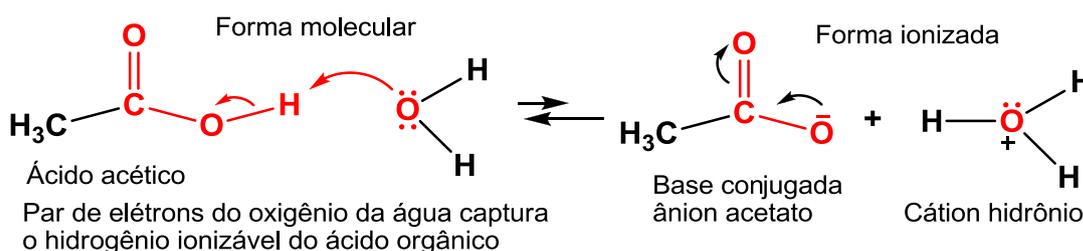
Modelo molecular para a reação



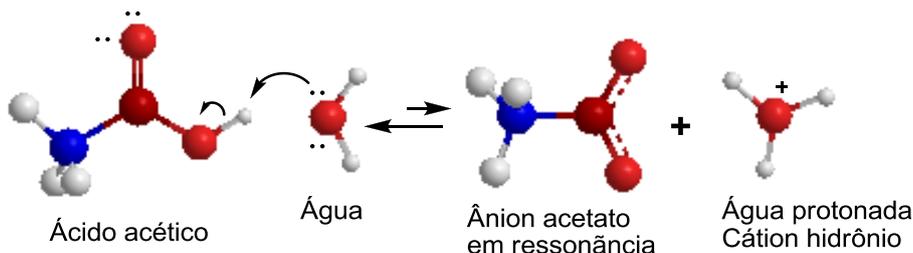
$$K_a = \frac{[H_3O^+].[Cl^-]}{[HCl]}$$

Por definição $pK_a = -\log K_a$, e assim valores numéricos baixos para o pK_a identificarão os ácidos fortes. O ácido clorídrico por ser um ácido forte apresenta um valor de $pK_a = -7$ enquanto que o ácido carbônico, H_2CO_3 , por ser mais fraco apresenta um valor de pK_a de 6,35.

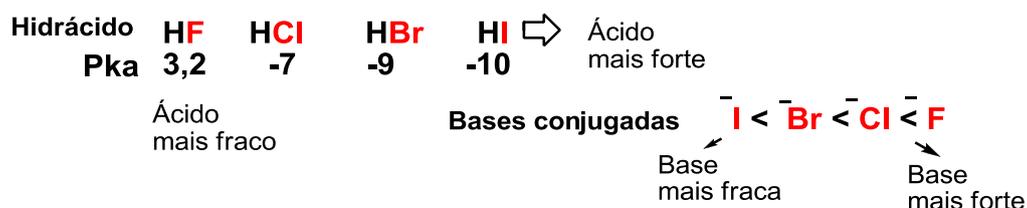
Os ácidos fracos sofrem ionização parcial em água. A reação é reversível e o equilíbrio está deslocado para o lado da forma molecular, este comportamento se mostra presente nos ácidos carboxílicos.



Reação visualizada no modelo molecular



Comparando a força da ligação entre o hidrogênio e os halogênios formadores do grupo 17. Esta força de ligação com o próton diminui à medida que descemos na coluna, devido a efetividade da superposição de orbital. Esta aproximação orbital ocorre entre o orbital $1s$ do hidrogênio e o orbital p dos halogênio. Quanto menor a intensidade de superposição orbital, mais fraca é a ligação e mais forte é o ácido. Como o **HI** tem menor força de ligação será o mais forte entre os hidrácidos, seguido pelo **HBr**, **HCl** e **HF** que será o mais fraco da família. Entre as bases conjugadas o I^- é a mais fraca por se originar do ácido mais forte, seguindo a seqüência temos o Br^- , Cl^- e o F^- que seria a base conjugada mais forte.



A tabela 3.01 mostra o valor do pK_a de alguns ácidos. Observe que o ácido com menor valor de pK_a apresenta maior força ácida (ácido forte) e, como consequência, mostrará uma base conjugada fraca. O ácido com valor

de pKa alto, é um ácido fraco e vai apresentar uma base conjugada forte. O etino, pKa = 25 e um ácido fraco, desta forma, sua base conjugada, $\text{HC}\equiv\text{C}^-$, será forte.

Tabela 3.01. Valor de pKa de ácidos e suas respectivas bases conjugadas.

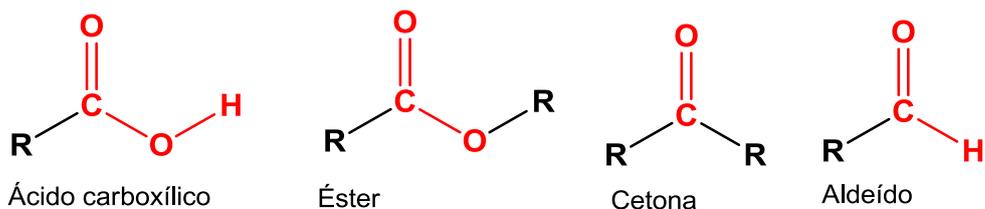
Ácido	Pka	Base conjugada
HSbF_6 Ac. forte	< -12	SbF_6^- Base fraca
HI	-10	I^-
H_2SO_4	-9	HSO_4^-
HBr	-9	Br^-
HCl	-7	Cl^-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	-6,5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$
$(\text{CH}_3)_2^+\text{OH}$	-3,8	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}^+$	-2,9	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$
$\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}_2$	-2,5	CH_3OH
H_3O^+	-1,74	H_2O
HNO_3	-1,4	NO_3^-
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0,18	CF_3CO_2^-
HF	3,2	F^-
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4,75	CH_3CO_2^-
H_2CO_3	6,35	H_2CO_2^-
NH_4^+	9,2	NH_3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9,9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$
CH_3NH_3^+	10,6	CH_3NH_2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$
CH_3COCH_3	19,2	$^-\text{CH}_2\text{COCH}_3$

3.3 COMPOSTOS CARBONILADOS COMO ÁCIDO DE LEWIS

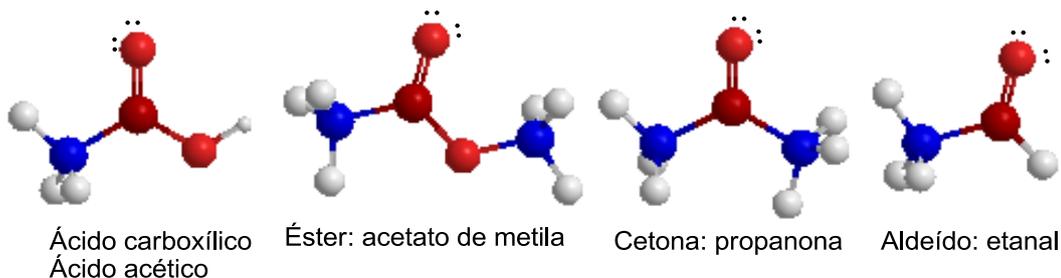
Nestas funções, o carbono do grupo carbonila favorece um centro eletrofílico (centro positivo, centro ácido). Isto acontece por conta do efeito de ressonância, que é realizado através do deslocamento de elétrons π para o oxigênio, esse movimento eletrônico deixa o carbono da carbonila positivo, pronto para receber o nucleófilo (base de Lewis) e formar a ligação química.

Segue algumas das funções carboniladas.

Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos

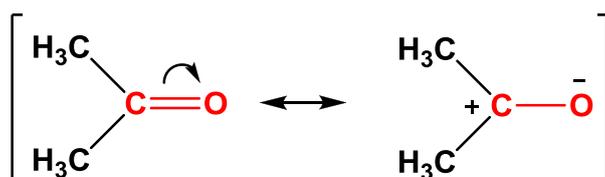


Modelo molecular de algumas funções carboniladas.

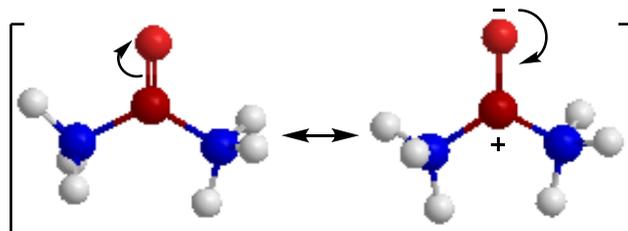


A ressonância no grupo carbonila, acontece com o deslocamento dos elétrons que formam a ligação π (elétrons π) para o oxigênio.

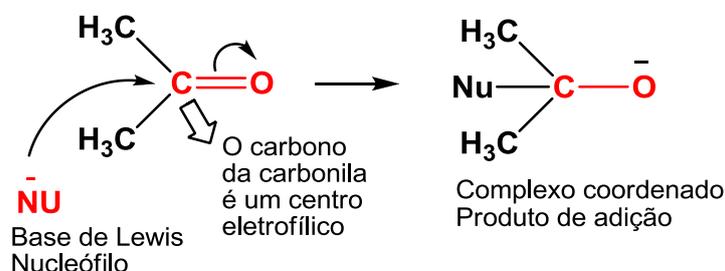
Ressonância do grupo carbonila



Modelo molecular para a ressonância do grupo carbonila da propanona.



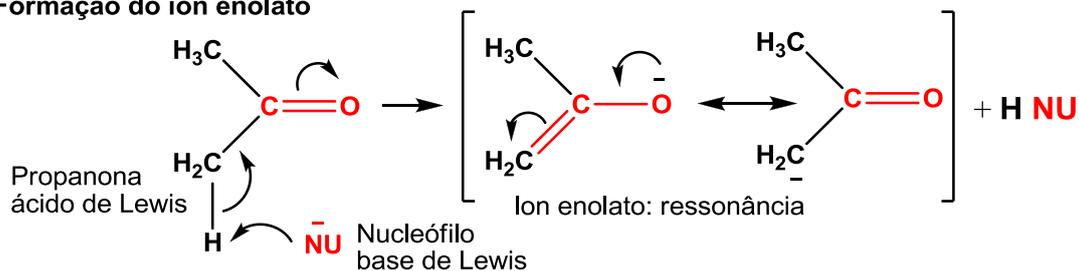
Reação ácido-base. Nucleófilo faz conexão no centro eletrofílico da propanona.



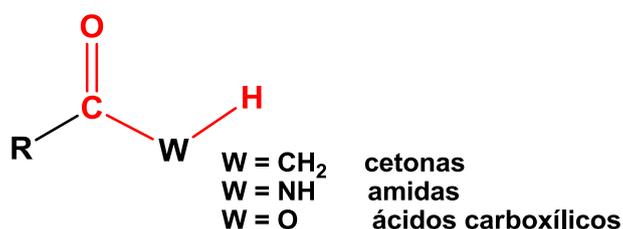
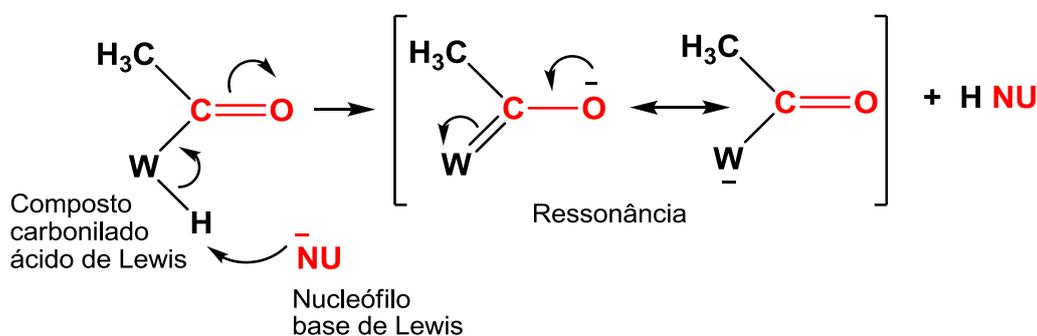
Pode acontecer também, do carbono positivo formado, “puxar” os elétrons sigmas das ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio para si, deixando os hidrogênios do carbono alfa, com carga parcial positiva e pronto para ser

capturado por uma base forte. Este procedimento leva a formação do íon enolato, como é colocado a seguir.

Formação do íon enolato

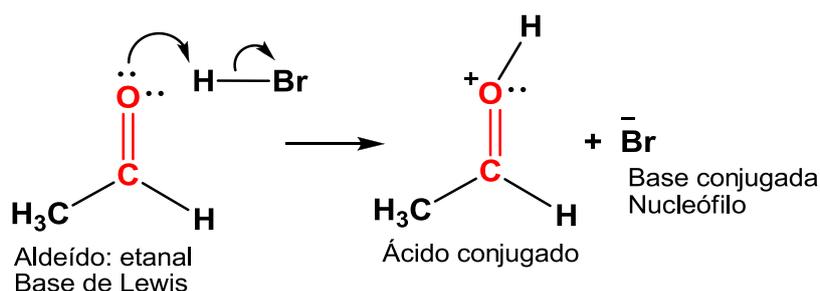


O esquema a seguir mostra o comportamento destes compostos carbonilados como ácido de Lewis.



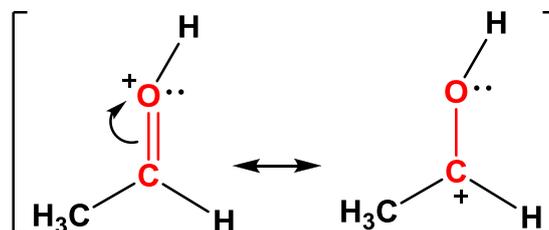
3.4 COMPOSTOS CARBONILADOS COMO BASE DE LEWIS

No oxigênio da carbonila, se encontra o local de maior densidade eletrônica da molécula representando, por este motivo, o centro básico do composto carbonilado. Na presença de um ácido de Lewis, o par de elétrons do oxigênio da carbonila, é deslocado com o objetivo de capturar o hidrogênio ionizável do ácido de Lewis, esse movimento eletrônico, leva a formação de uma cetona protonada mais a base conjugada do ácido.



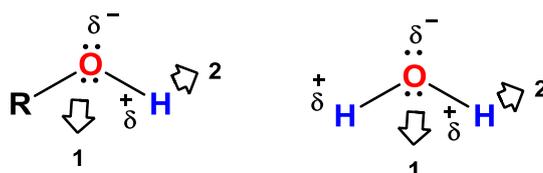
O ácido conjugado é uma aldeído protonado que, através do efeito de ressonância, desloca a carga positiva para o carbono.

Ressonância no aldeído protonado



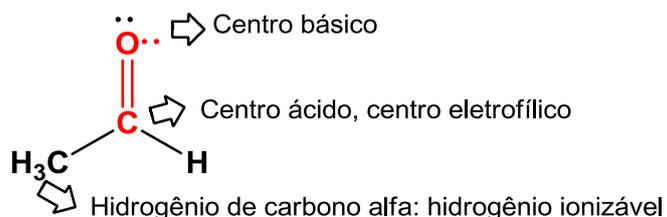
3.5 ANFOTERISMO

O anfoterismo, acontece em moléculas, que possuem em sua estrutura centros básicos e centros ácidos e, sendo assim, podem agir nas reações iônicas como ácido e como base, dependendo do tipo de substrato colocado no sistema. As estruturas a seguir são anfotéricas.

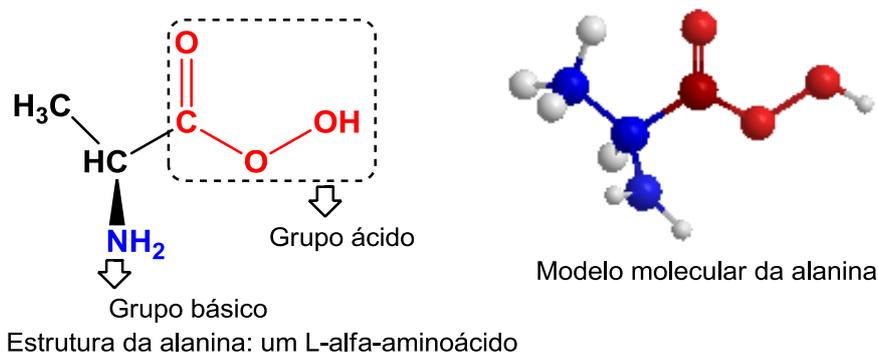


1 Centro básico, onde se encontra a maior densidade eletrônica

2 Hidrogênio ionizável, onde se encontra a baixa densidade eletrônica, centro ácido.

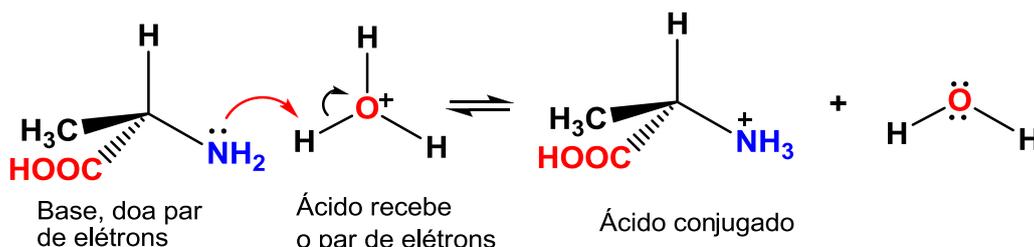


Existem moléculas, como os aminoácidos, que trazem na sua estrutura um grupo ácido e um grupo básico, como mostra a estrutura a seguir.

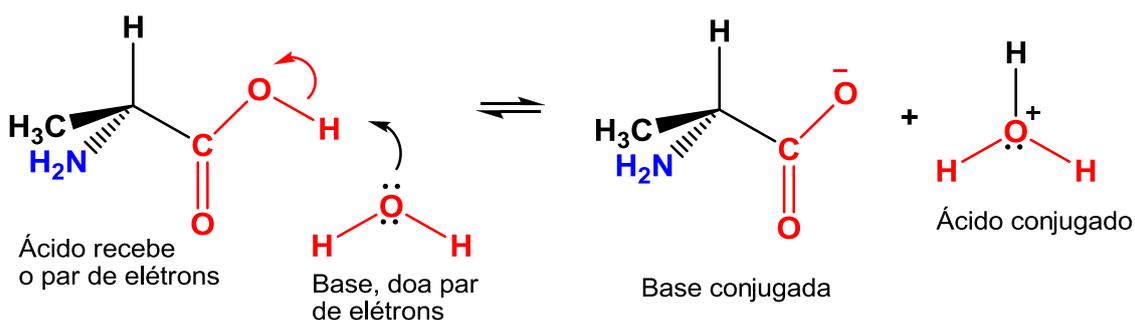


O aminoácido quando, colocados na presença de ácido ocorre a protonação do grupo amina ($-\text{NH}_2$), já quando, são colocados na presença de base perdem o hidrogênio ionizável do grupo carboxila ($-\text{COOH}$). Segue a reação, mostrando o aminoácido como base.

O aminoácido alanina, quando colocado na presença de um ácido, promove a protonação do grupo amina. O processo ocorre através do par de elétrons não ligantes do nitrogênio, que é deslocado para capturar o hidrogênio ionizável do ácido, presente no sistema.

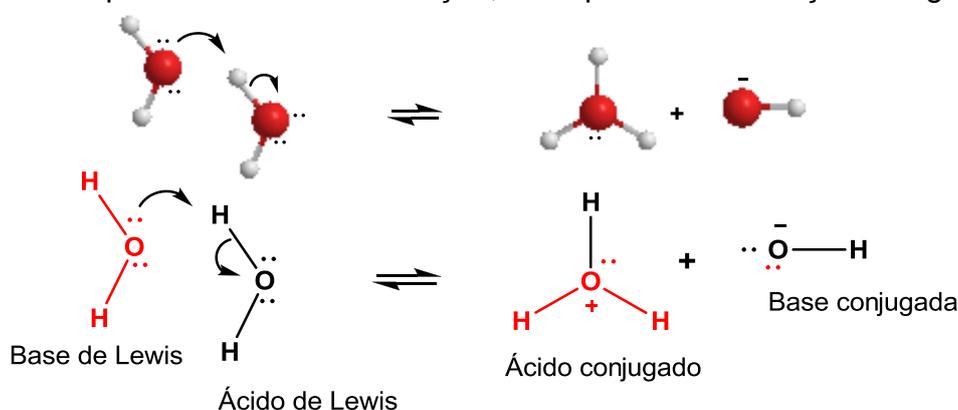


O aminoácido alanina, quando colocado na presença de uma base, promove a captura do hidrogênio ionizável do grupo carboxila. O processo ocorre através do par de elétrons não ligantes do oxigênio da água, que é deslocado para capturar o hidrogênio ionizável da carboxila do ácido.



3.5.1 Autoionização

As estruturas anfotéricas, quando colocadas em um mesmo sistema, promovem o processo de autoionização, exemplificado na reação a seguir.

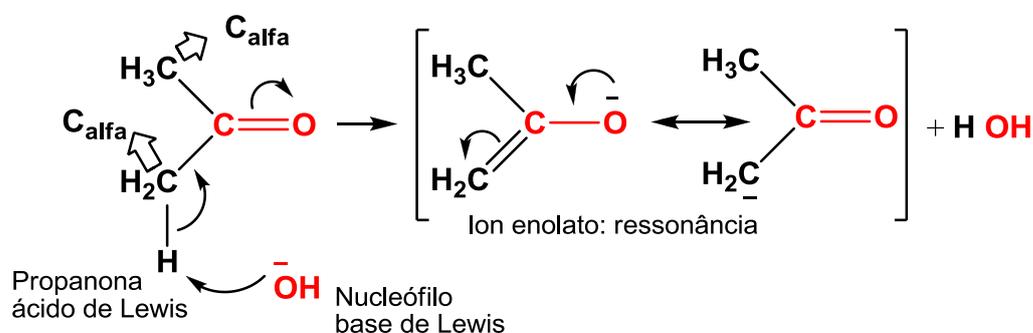


A parte ácida recebe par de elétrons da parte básica da outra estrutura. Observe que uma das moléculas de água utiliza o par de elétrons livres do oxigênio, para capturar o hidrogênio ionizável da outra molécula. Nesse processo forma-se o ânion hidroxila e o cátion hidrônio.

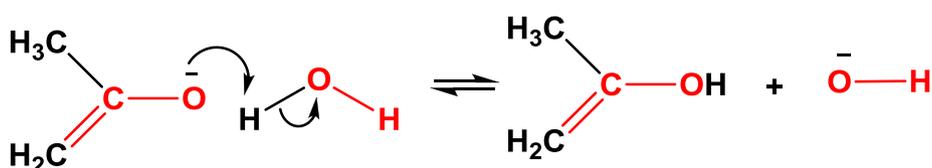
3.6 TAUTOMERIA CETO-ENÓLICA

A tautomeria ceto-enólica é uma reação ácido base que mostra a transformação do composto orgânico da forma **ceto** para a forma **enol**. A interconversão ceto-enólica pode ser realizada através de **catálise ácida** e de **catálise básica**. Na **catálise básica**, uma base forte captura hidrogênio ionizável do carbono alfa da estrutura, formando o íon enolato que, em presença de ácido, captura um próton e forma o enol. A seguir temos a tautomerização de propanona em meio básico.

Formação do íon enolato por catálise básica

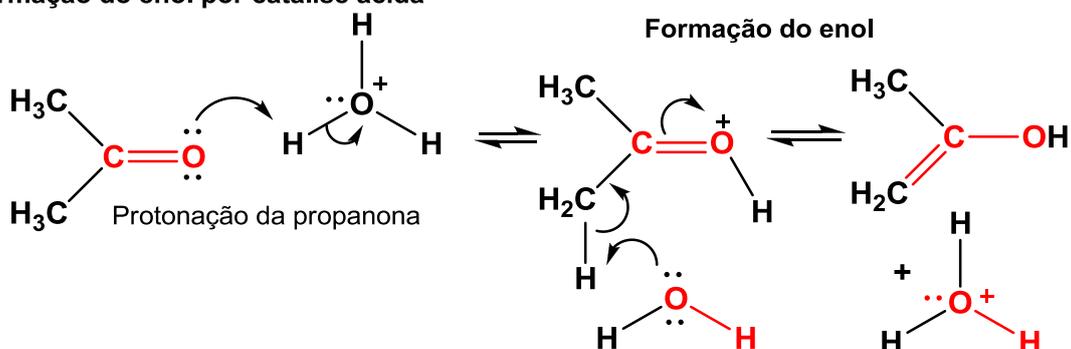


Formação do enol



O processo através de **catálise ácida**, ocorre quando o ácido presente no meio reacional, protona a carbonila da propanona e libera base conjugada

formação do enol por catálise ácida



A base conjugada liberada, captura hidrogênio do carbono alfa da propanona protonada. Esse procedimento promove um deslocamento de elétrons formando o enol:

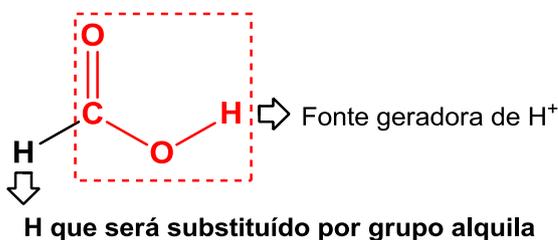
3.7 INFLUÊNCIA DOS EFEITOS ELETRÔNICOS NA ACIDEZ

Os efeitos eletrônicos que influenciam na acidez dos ácidos carboxílicos são: o efeito indutivo positivo, o efeito indutivo negativo e o efeito de ressonância.

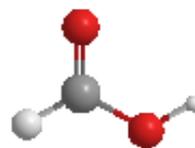
3.7.1 Efeito Indutivo Positivo

O efeito indutivo positivo passa a ser atuante na diminuição da força ácida dos ácidos carboxílicos. Para entender a influência deste efeito, vamos considerar como ponto de partida o ácido metanóico, em seguida, executar a substituição do hidrogênio ligado diretamente ao carbono por grupos alquila. Esse procedimento, forma os ácidos etanóico, quando o hidrogênio é substituído pela metila; propanóico quando a substituição é pelo grupo etila. Assim, forma-se o ácido desejado de acordo com o grupo alquila escolhido. O valor do pKa desses ácidos aumenta conforme o aumento do grupo alquila substituinte, isto se deve ao fato, do efeito indutivo positivo aumentar conforme o aumento da cadeia do grupo alquila, que antecede a fonte geradora de H^+ .

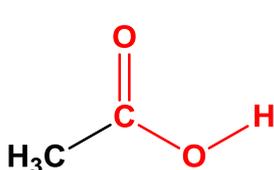
Ácido metanóico pKa = 3,77



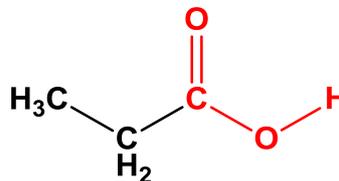
Modelo molecular do ácido metanóico



O aumento do efeito indutivo positivo diminuí a força ácida



H = $-CH_3$ Ácido etanóico pKa = 4,76



H = $-CH_2CH_3$ Ácido propanóico pKa = 4,88

A reação de ionização do ácido metanóico (ácido fórmico) em água mostra um valor de $\Delta G^{\circ} = 21$ kJ (ΔG° = variação da energia livre padrão), enquanto que o ácido etanóico (ácido acético) apresenta um valor de $\Delta G^{\circ} = 27,2$ kJ. Estes valores indicam que o ácido fórmico, por ser mais forte, sofre ionização com mais facilidade que o acético. A constante de ionização do ácido metanóico tem valor de $1,8 \times 10^{-4}$, bem maior que a do ácido etanóico que tem

valor de $1,7 \times 10^{-5}$. Os valores de ΔG° estão relacionados com a constante de ionização do ácido através da equação:

$$\Delta G^\circ = - 2,303 RT \log K_a$$

O valor de ΔG depende da entalpia e da entropia através da equação:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

A figura 3.01 mostra a relação que existe entre os valores de ΔG , e a constante de ionização dos ácidos metanóico e etanóico em água.

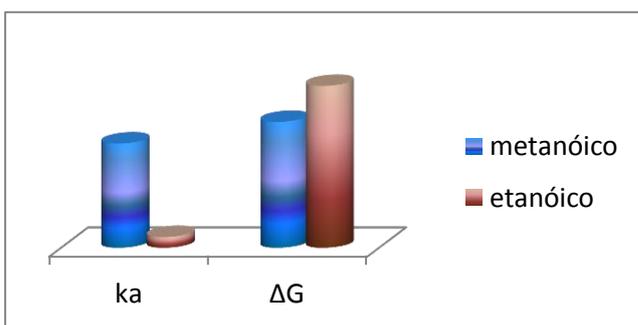
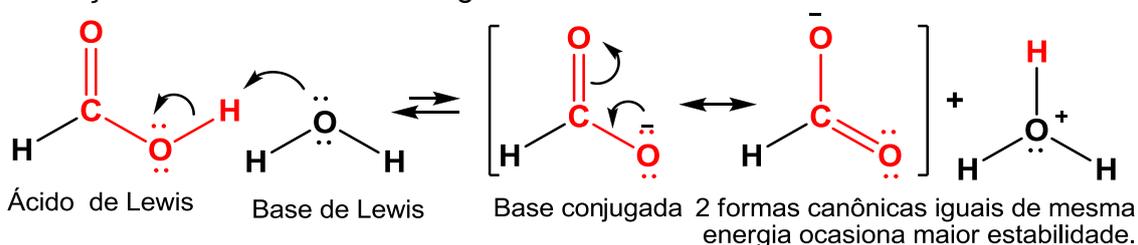
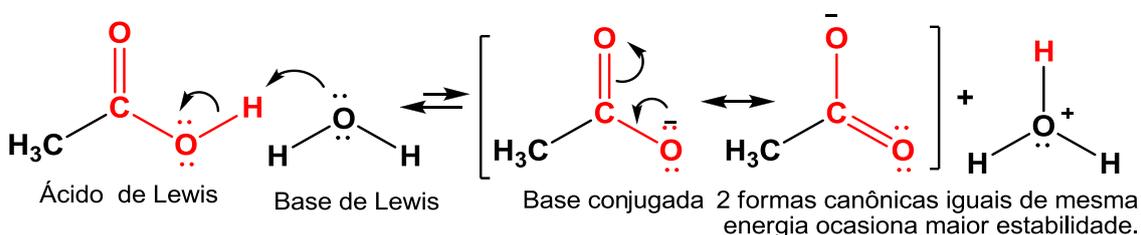


Figura 3.01. Relação entre energia livre e constante de ionização.

A energia livre padrão favorece mais a reação para o ácido metanóico, o que esta compatível com o maior valor para a constante de ionização ($1,8 \times 10^{-4}$), que indica o ácido metanóico, como sendo o mais forte. As reações de ionização serão mostradas a seguir.



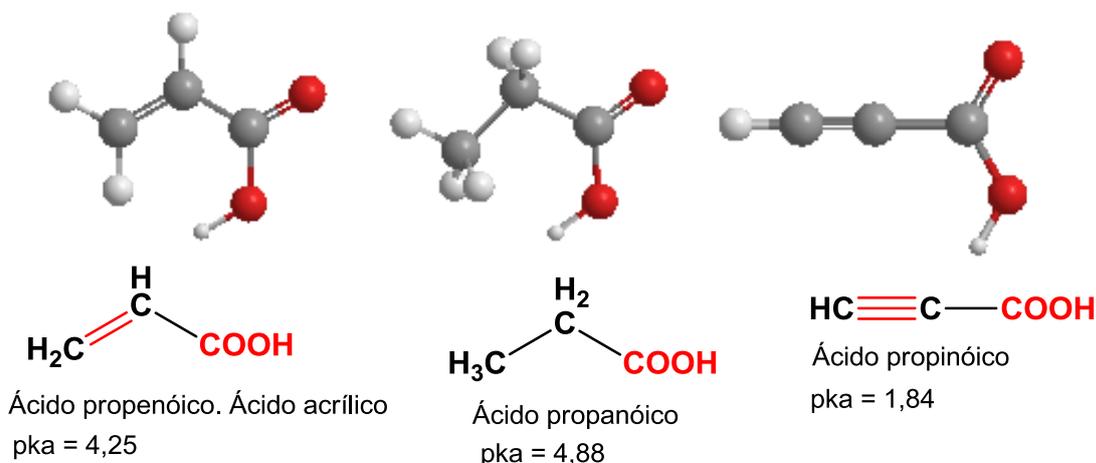
Para o ácido etanóico ocorre a seguinte ionização.



3.7.2 Efeito de Ressonância

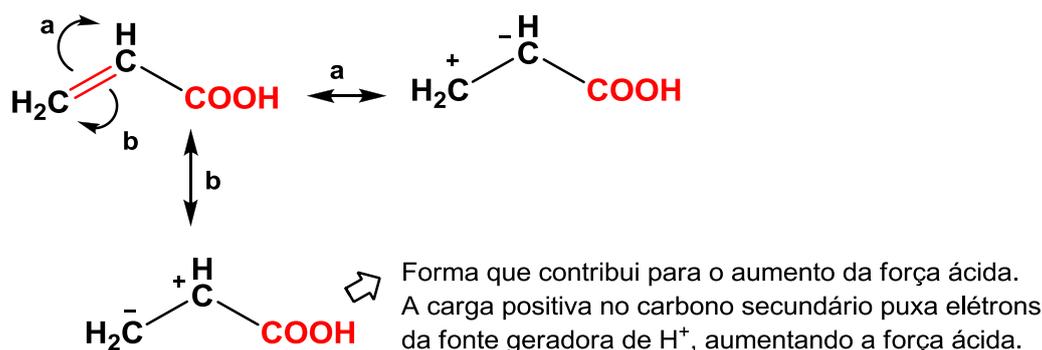
O efeito de ressonância está presente em ácidos carboxílicos insaturados que possuem na sua estrutura carbono sp^2 , por esse motivo, possuem a ligação pi em sua estrutura.

Essa ligação é formada por orbitais p dispostos lateralmente ao eixo nuclear, o que possibilita o efeito de ressonância.



Observe que a cada ligação π introduzida na estrutura ocorre uma diminuição no valor de pK_a , pelo fato de aumentar a força ácida.

A ligação π age como um grupo puxador de elétrons devido a deslocalização de elétrons nos orbitais p (efeito de ressonância).



3.7.3 Efeito Indutivo Negativo

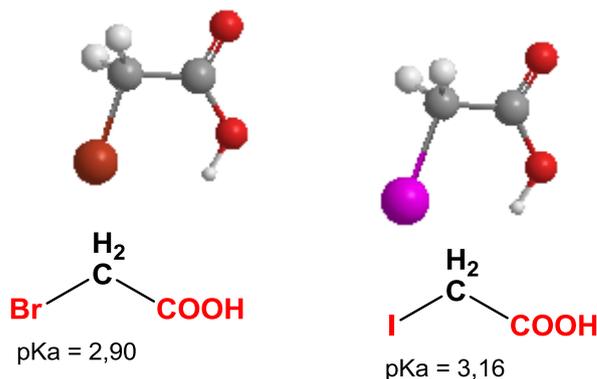
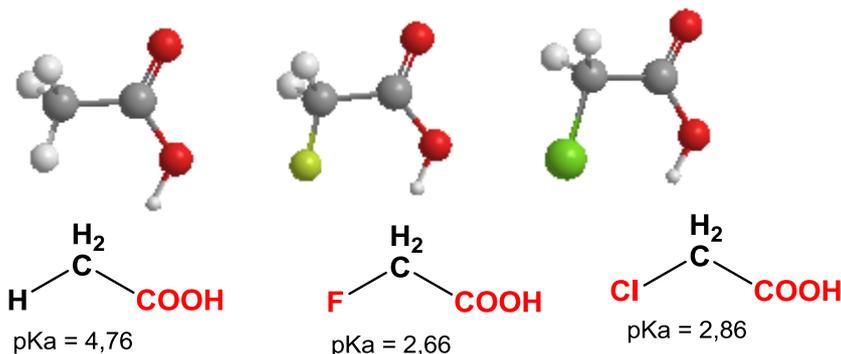
Esse efeito eletrônico aparece, quando introduzimos na cadeia carbônica do ácido um halogênio.

O efeito de eletronegatividade, presente nos halogênios, faz com que, os halogênios “puxem” elétrons da fonte geradora de H^+ .

A ação de puxar elétrons sigmas das ligações por indução, caracteriza o efeito indutivo negativo, que aumenta com aumento do valor da eletronegatividade do halogênio

A eletronegatividade dos halogênios vai influenciar no valor do pK_a . Observe que o flúor, por ser o mais eletronegativo, que os demais halogênios, é o que apresenta o menor valor de pK_a , sendo portanto, o ácido mais forte da série.

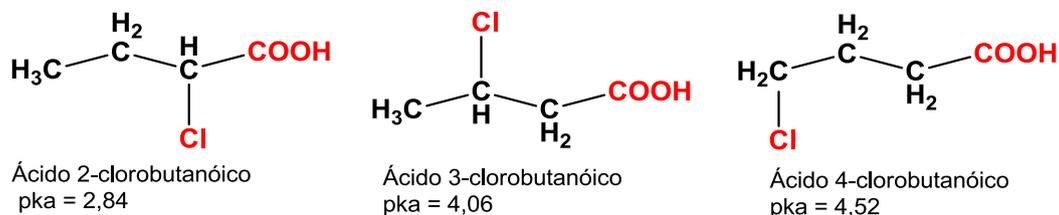
Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos



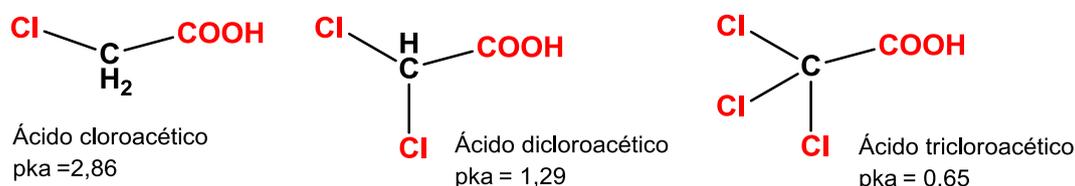
O fluor apresenta maior eletronegatividade, maior ação do efeito indutivo negativo e portanto, maior força ácida.

Se o halogênio se localizar no carbono alfa, maior será o efeito indutivo negativo sobre a carboxila e maior será a ionização.

Se a introdução do halogênio for afastada do grupo carboxila, em carbono gama, por exemplo, o efeito indutivo sobre a carboxila será menor e a ionização do ácido será diminuída. Veja os exemplos a seguir:



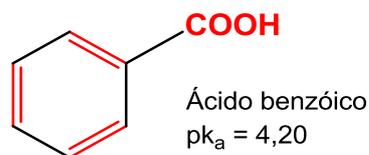
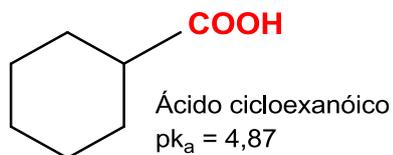
Aumentando o número de halogênios aumenta a força ácida pelo fato de aumentar a intensidade do efeito indutivo negativo sobre a carboxila.



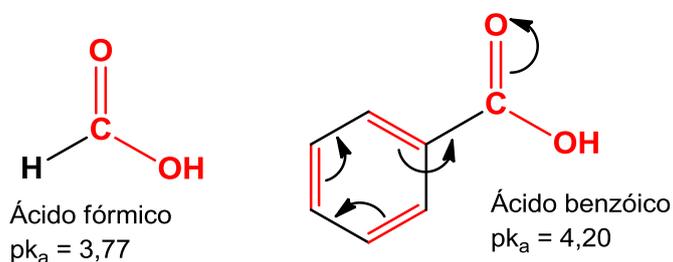
3.8 ACIDEZ DOS COMPOSTOS BENZÊNICOS

A acidez do ácido benzóico ($\text{pK}_a=4,20$) é maior quando comparada ao ácido ciclohexanóico ($\text{pK}_a= 4,87$), isto se deve ao fato do ácido benzóico possuir

em sua estrutura carbonos sp^2 , enquanto que o cicloexanóico é formado com carbonos sp^3 .

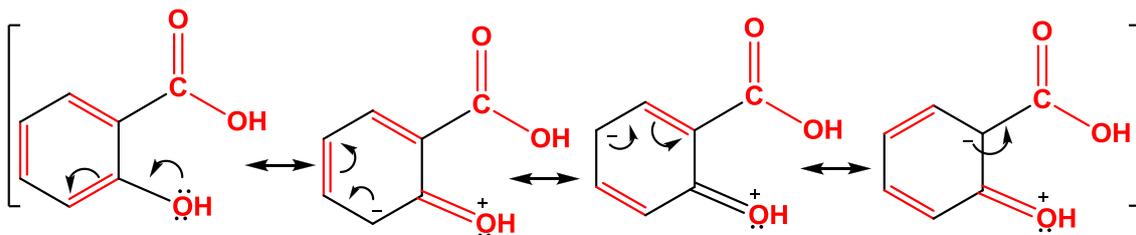


Comparando a diferença de acidez entre o ácido benzóico e o ácido fórmico, percebemos que o ácido benzóico é mais fraco pelo fato da fenila agir como um grupo que joga elétrons para fonte geradora de H^+ por conta do efeito de ressonância. Quando a ressonância permitir o fluxo de elétrons rumo a fonte geradora de H^+ (carboxila), a ionização será dificultada e o ácido será mais fraco.

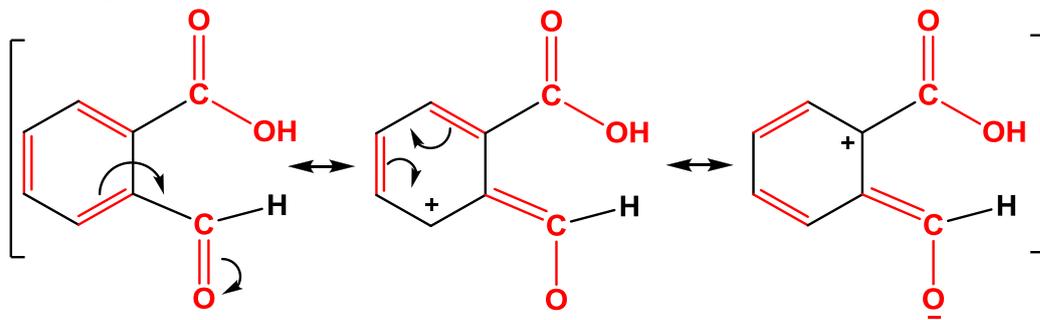


A colocação de um grupo orgânico no anel aromático do ácido benzóico, vai afetar a acidez. Se o grupo for um ativador de anel, acidez do ácido benzóico vai diminuir, porém, se for um desativador de anel a acidez do ácido benzóico irá aumentar.

Hidroxila grupo ativador, joga elétrons para o anel, aumenta a densidade eletrônica e diminui a acidez



Formila grupo desativador, retira elétrons do anel, diminui a densidade eletrônica e aumenta a acidez



Um grupo ativador tem a capacidade de jogar elétrons por ressonância para o anel aromático, aumentando por este motivo, a densidade eletrônica do mesmo, neste momento, dizemos que o anel se encontra ativado.

Um grupo desativador trabalha de forma contrária, pois retira elétrons do anel através do efeito de ressonância, diminuindo a densidade eletrônica do anel, deixando o anel desativado.

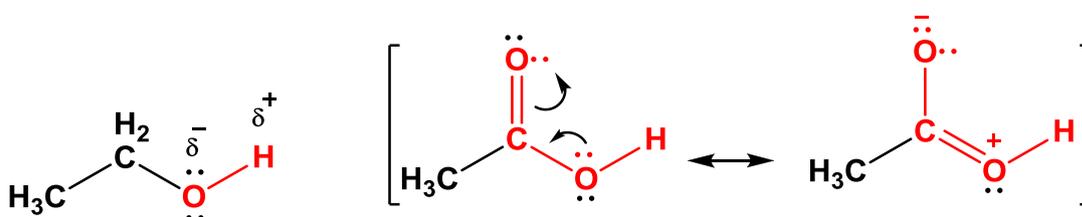
Assim, de acordo com a ressonância, podemos concluir que o orto-hidroxibenzóico é um ácido aromático mais fraco que o benzóico, enquanto que o orto-formilbenzóico é mais forte que o benzóico.

A ressonância permite o deslocamento de elétrons ao longo da estrutura, ocasionando carga sobre vários átomos.

Este efeito é muitas vezes aumentado pela presença de outros átomos eletronegativos.

Prosseguindo, vamos analisar o efeito eletrônico que justifica a diferença de acidez entre o etanol e o ácido acético.

É o efeito eletrônico de ressonância que explica a maior acidez do ácido acético quando comparado com o etanol.



Eletronegatividade do oxigênio favorece a ionização do hidrogênio

O efeito de ressonância deixa o oxigênio da hidroxila positivo, aumentando a facilidade de saída do hidrogênio ionizável.

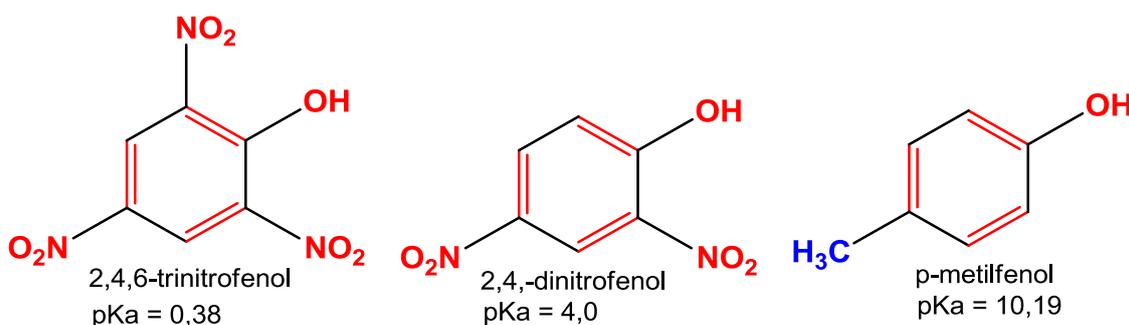
3.8.1 Acidez dos Fenóis

Os fenóis são mais ácidos que os alcoóis, isto se deve ao fato do efeito de ressonância estabilizar o íon fenóxido formado no equilíbrio.

A acidez do fenol é alterada pela adição de substituintes no anel, sendo assim, pode ficar maior se o substituinte de anel for desativador e se tornar menor se o substituinte de anel for ativador.

Quando um grupo nitro desativador é colocado no anel, a acidez aumenta e o pKa diminuí.

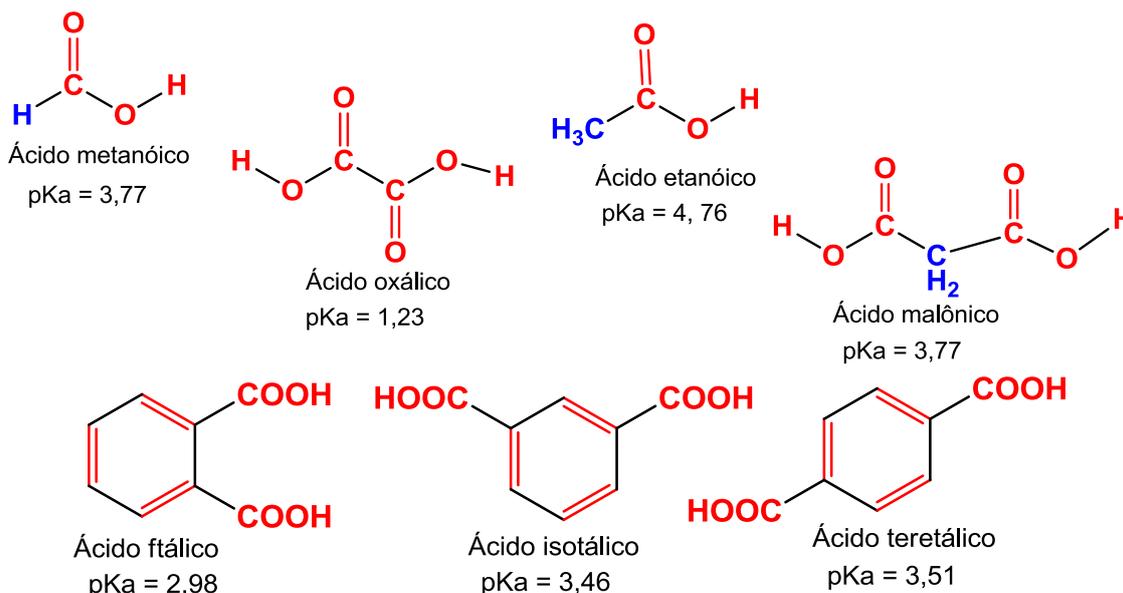
Um grupo ativador vai diminuir a acidez e aumentar o valor do pKa.



3.9 ACIDEZ DOS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

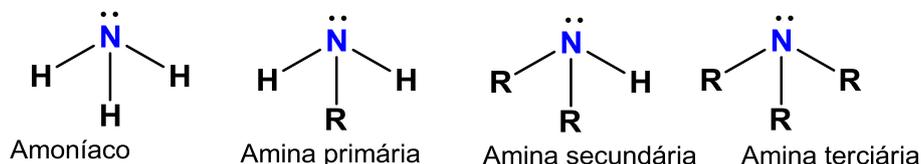
O grupo carboxila puxa elétrons por efeito indutivo devido a presença de dois oxigênios na estrutura, desta forma, a presença de um segundo grupo carboxila na estrutura irá aumentar a força ácida, como é mostrado nas estruturas a seguir.

As moléculas de ácidos dicarboxílicos diminuem sua acidez, pela introdução de grupos CH_2 na estrutura que, através de efeito indutivo positivo, diminuem a força ácida. Os ácidos aromáticos dicarboxílicos mostram uma acidez maior que os ácidos monocarboxílicos.



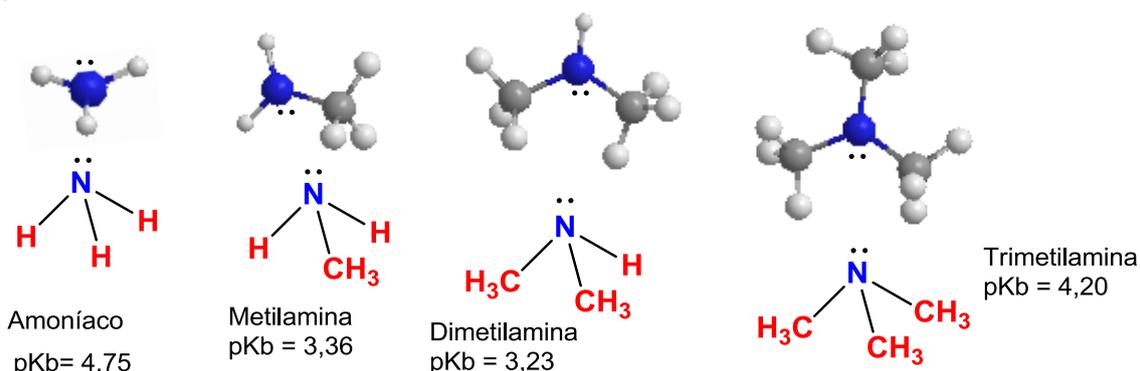
3.10 BASES ORGÂNICAS

O amoníaco e as aminas são bases de Lewis e são capazes de partilhar seus elétrons com ácidos de Lewis para formar compostos de amônio. As aminas são derivados orgânicos do amoníaco, e são formadas pela troca de um, dois ou até três átomos de hidrogênio por grupos alquila.

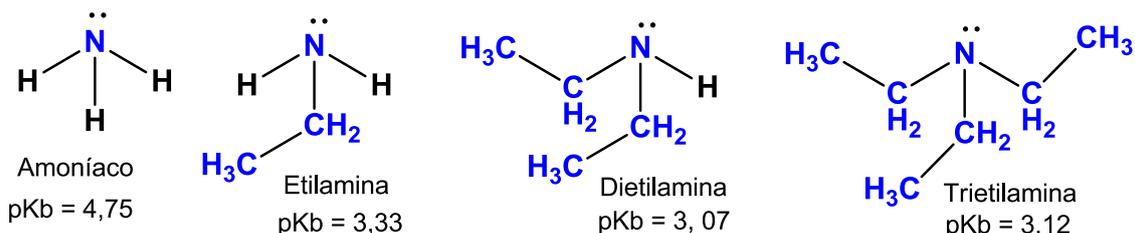


Substituindo o radical R pelo grupo metila, as aminas recebem as seguintes denominações: metilamina, dimetilamina e trimetilamina. Nestas estruturas, a metila tem a função de exercer efeito indutivo positivo sobre o nitrogênio, contribuindo assim, para o aumento da força básica, que se torna tanto maior quanto maior for a densidade eletrônica do nitrogênio. No entanto, o valor de pK_a da trimetilamina aparece com um valor elevado quando comparado com a dimetilamina. Pelo exposto, era de esperar um valor menor, porém, neste caso, as três metilas irão provocar um bloqueio espacial sobre o nitrogênio,

dificultando o deslocamento do par de elétrons do nitrogênio na captura de um próton.

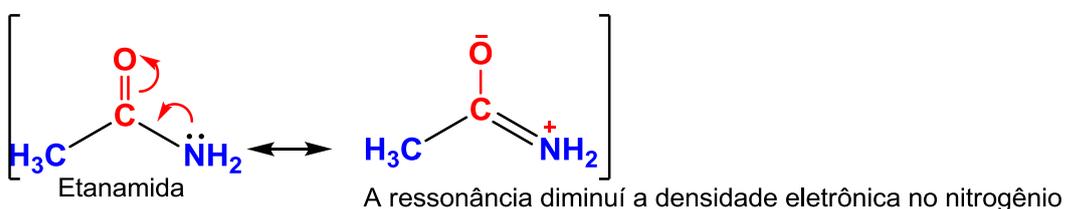


Ao realizar a substituição do grupo metila por um grupo etila, ocorre um decréscimo no valor de pK_b , mostrando que a amina se torna mais básica, isto acontece devido o efeito indutivo do grupo etila ser maior do que o de um grupo metila. No caso trietilamina, o valor do pK_b se torna menor quando comparado com o da trimetilamina. Apesar do grupo etila ser maior, a disposição espacial dos carbonos na estrutura favorece a torção na ligação carbono-carbono, que contribui para uma diminuição do bloqueio espacial no par de elétrons do nitrogênio.



A força básica pode ser diminuída pela introdução de grupos que retiram elétrons (- NO₂, Cl, Br) perto de um centro básico, sendo assim, a metilamina é mais básica que a clorometilamina. CH₃NH₂ > Cl CH₂NH₂.

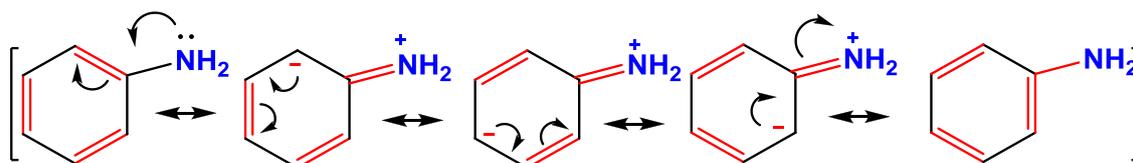
O efeito de ressonância explica o valor elevado de pK_b para as amidas. A etanamida apresenta um valor de pK_b igual a 14,5.



3.10.1 Bases Aromáticas

A anilina é um derivado orgânico do amoníaco, formada pela substituição de um hidrogênio por um radical fenila. O alto valor de pK_b para a anilina é devido ao efeito de ressonância, que ao ser desenvolvido, atribui

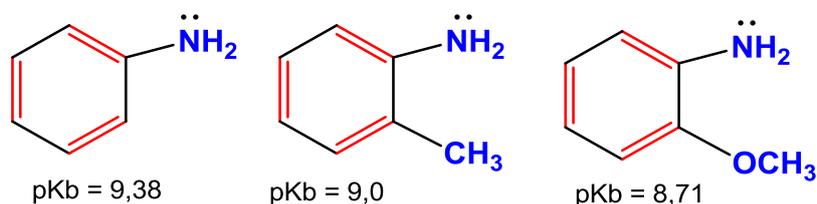
carga positiva no nitrogênio diminuindo assim, a sua densidade eletrônica e o seu caráter básico.



A carga positiva no nitrogênio nas três formas de ressonância contribui para adiminuição do caráter básico.

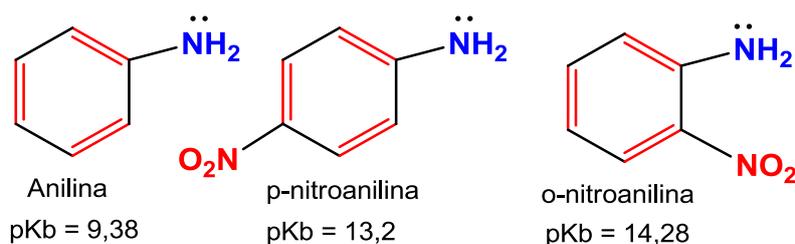
Se for introduzido no anel da anilina (fenilamina), um substituinte ativador de anel, ocorre um aumento da força básica e o valor de pK_b diminui.

Nas estruturas a seguir, o *p*-metóxi anilina apresenta maior força básica, por ser o grupo metóxi um ativante de anel mais forte que o grupo metila.



A introdução de grupos desativadores de anel na estrutura da anilina favorece uma diminuição da força básica, pois estes grupos, através do efeito de ressonância, “puxam” elétrons do anel aromático, diminuindo a densidade eletrônica do anel.

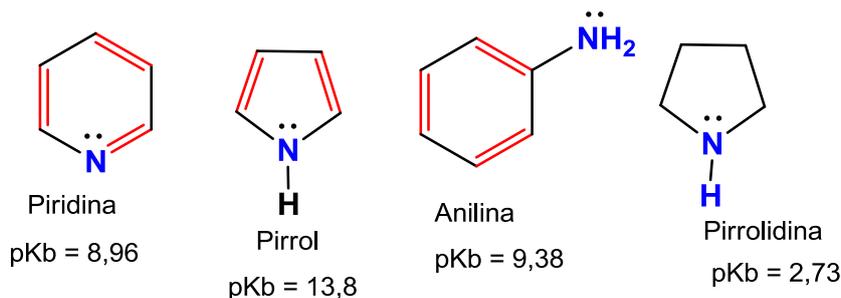
O efeito indutivo do grupo nitro é muito forte quando localizado na posição orto, perto do grupo amino da anilina, e isto faz com que a estrutura da *o*-nitroanilina apresente um valor maior de pK_b .



As estruturas da piridina, pirrol, anilina e pirrolidina apresentam valores de pK_b bem diferenciados, indicando que apresentam caráter básico diferentes.

A piridina tem maior força básica que a anilina, pois a piridina mantém o par de elétrons livres do nitrogênio disponível, pelo fato do nitrogênio fazer parte do encadeamento do anel, enquanto a anilina mantém o par de elétrons do nitrogênio envolvido no processo de ressonância.

Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos



O pirrol é o que apresenta menor força básica, isto acontece porque, o par de elétrons do nitrogênio no pirrol, faz parte do sexteto aromático, não se encontrando disponível para protonação. Com relação à pirrolidina, o par de elétrons do nitrogênio se encontra disponível para protonação, em uma estrutura formada apenas por carbonos sp^3 , estes fatores contribuem para o aumento da força básica da pirrolidina.

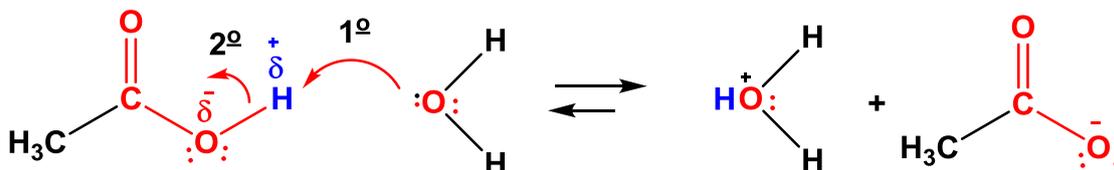
3.11 QUESTÕES RESOLVIDAS

3.11.1 Escrever o produto para as reações ácido-base. Utilize as setas curvas para mostrar o deslocamento de par de elétrons.

- Ácido acético + água \rightarrow
- Propanona + ácido clorídrico \rightarrow
- Metanol + hidreto de sódio \rightarrow

Resolução

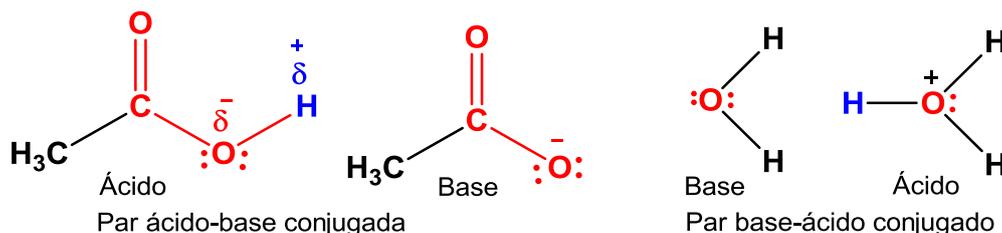
- Ácido acético + água \rightarrow



São dois movimentos eletrônicos simultâneos, que promovem a interação entre o ácido e a água.

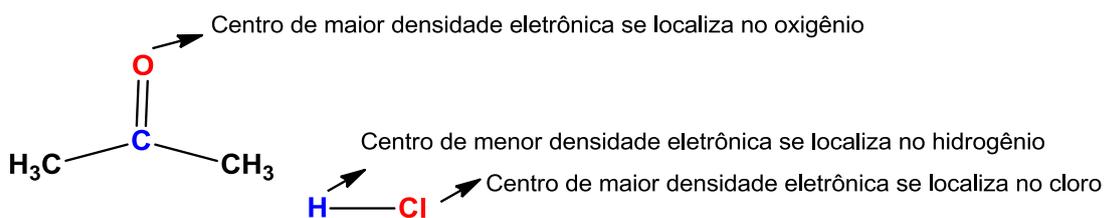
No 1º movimento eletrônico, o par de elétrons não ligante do oxigênio da água, captura o hidrogênio ionizável do ácido e forma uma ligação química. No segundo movimento eletrônico, o par de elétrons sigma que formava a ligação oxigênio-hidrogênio se desloca para o oxigênio.

Os produtos formados são o cátion hidrônio (água protonada) e do ânion acetato.



Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos

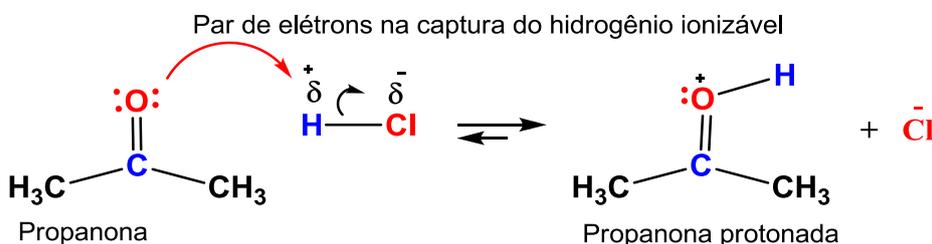
b) Propanona + ácido clorídrico



No centro polar de cada estrutura, a representação da cor azul mostra o átomo que concentra a **menor** densidade eletrônica, enquanto que a cor vermelha se refere ao átomo que concentra a **maior** densidade eletrônica.

O processo ácido-base favorece a interação ente o centro de maior densidade eletrônica com o centro de menor densidade eletrônica. Esta interação leva a formação de uma ligação química.

Perceba que o centro de maior densidade eletrônica de uma estrutura será sempre o centro básico, e é deste centro que parte o par de elétrons na captura do hidrogênio ionizável, que representa o local onde se concentra a menor densidade eletrônica do ácido clorídrico.



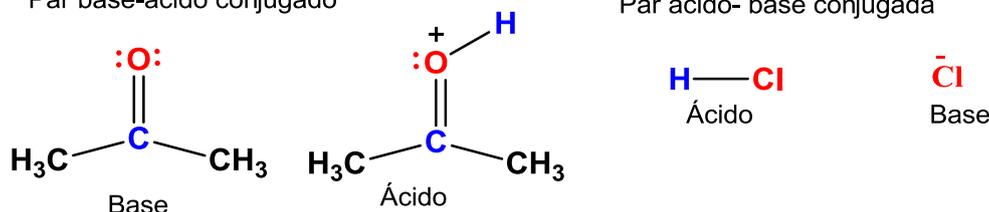
Centro de maior densidade eletrônica interagindo com o centro de menor densidade eletrônica.

Propanona é uma base de Lewis: doa par de elétrons.

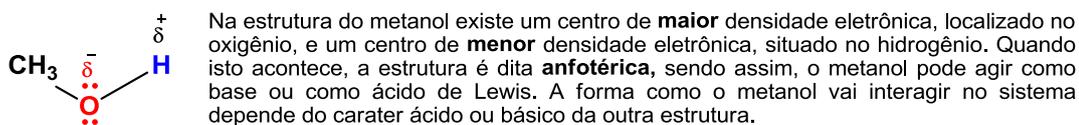
Ácido clorídrico é um ácido de Lewis: recebe um par de elétrons.

Par base-ácido conjugado

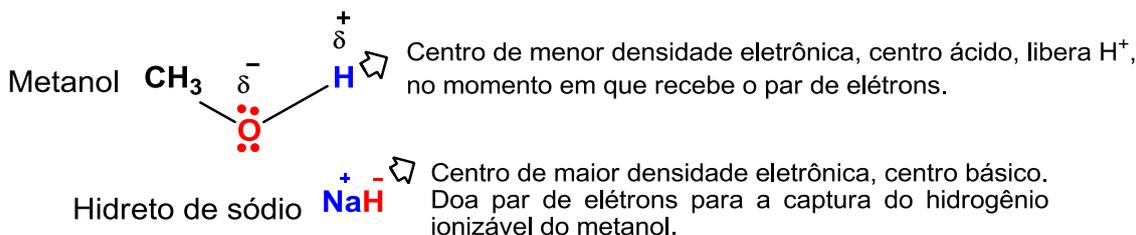
Par ácido- base conjugada



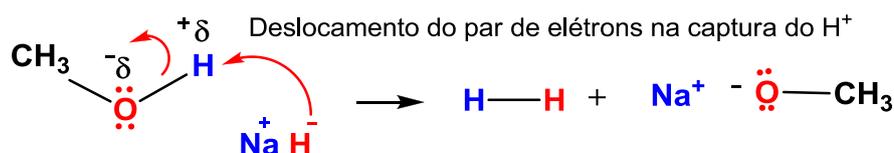
c) Metanol e hidreto de sódio



$\text{Na}^+ \text{H}^-$ \Rightarrow Um composto iônico que na reação, é a fonte geradora de ânion hidreto (base forte). O metanol na reação, é o ácido de Lewis, estrutura que recebe o par de elétrons.



Metanol e hidreto de sódio



Centro de maior densidade eletrônica, ânion hidreto, interagindo com o centro de menor densidade eletrônica, hidrogênio ionizável do metanol.

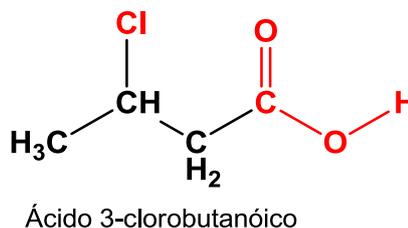
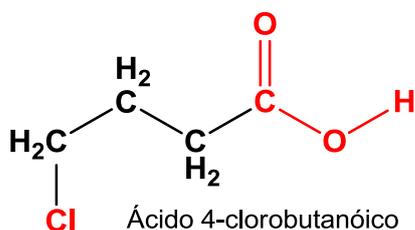
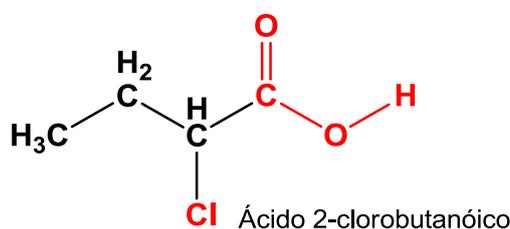
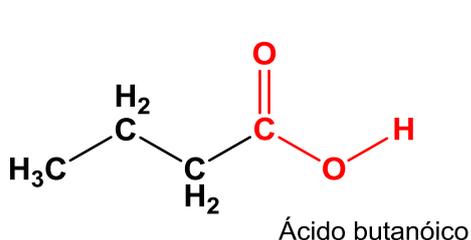
3.11.2 Coloque os ácidos carboxílicos e seus derivados em ordem crescente de acidez.

a) Ácido butanóico

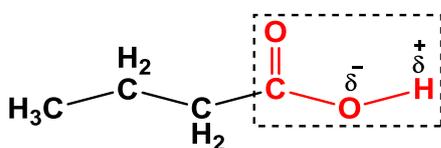
c) Ácido 2-clorobutanóico

b) Ácido 4-clorobutanóico

d) Ácido 3-clorobutanóico



Por primeiro será analisada a estrutura do ácido butanóico, para a localização da fonte geradora de H⁺. Como segundo passo, será analisado os efeitos eletrônicos na cadeia de carbonos, que antecedem a fonte geradora de H⁺.



Ácido butanóico

Análise do efeito eletrônico.

Na carboxila, grupo funcional dos ácidos carboxílicos, que se encontra a fonte geradora de H⁺.

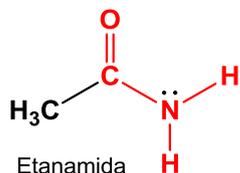
Ao ser colocado um átomo eletronegativo, no encadeamento de carbono que antecede a fonte geradora de H⁺, ocorre uma indução dos elétrons sigma rumo ao cloro. Isto acontece pelo fato do cloro puxar os pares de elétrons da ligação sigma para si. Este comportamento do cloro se deve ao conceito de eletronegatividade. Este efeito que o cloro exerce no encadeamento de carbono é denominado de efeito indutivo negativo. Ao puxar elétrons do encadeamento o cloro gera uma indução de elétrons em sua direção, facilitando a saída do H⁺, deixando o ácido carboxílico mais facilmente ionizável, e portanto mais forte. Quanto mais próximo estiver o átomo eletronegativo da fonte geradora de H⁺, mais forte será o ácido.

Ordem crescente de acidez

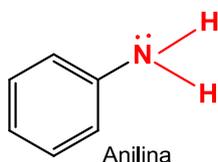
Ácido butanóico > ácido 4-clorobutanóico > ácido 3-clorobutanóico > ácido 2-clorobutanóico

3.11.3. Colocar as estruturas básicas em ordem crescente de basicidade.

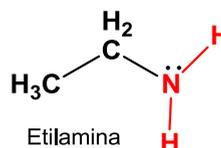
a) Etanamida



b) Anilina

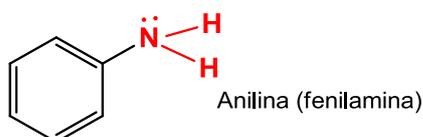
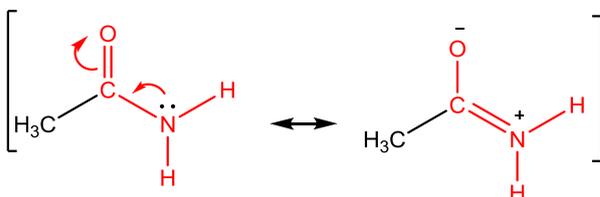


c) Etilamina



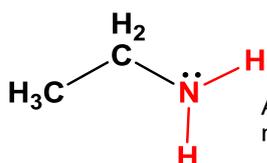
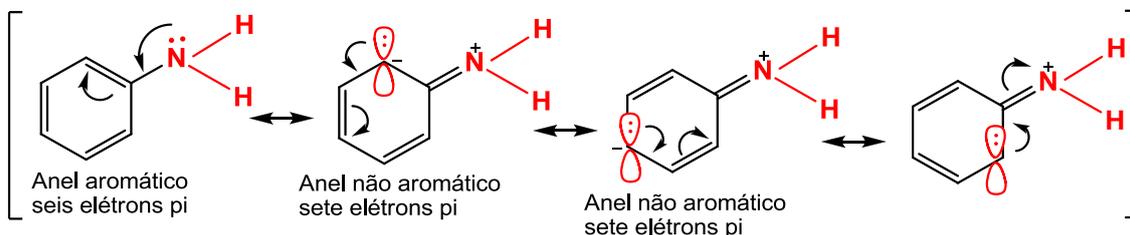
Os movimentos eletrônicos ocasionados em cada estrutura indicarão a intensidade da densidade eletrônica no nitrogênio da estrutura. Desta forma, a estrutura que mostrar maior densidade eletrônica no nitrogênio, será a mais básica.

O movimento eletrônico presente na etanamida é o efeito de ressonância, que favorece o deslocamento do par de elétrons do nitrogênio permitindo a formação de uma carga positiva no nitrogênio, diminuindo consideravelmente a força básica da etanamida.



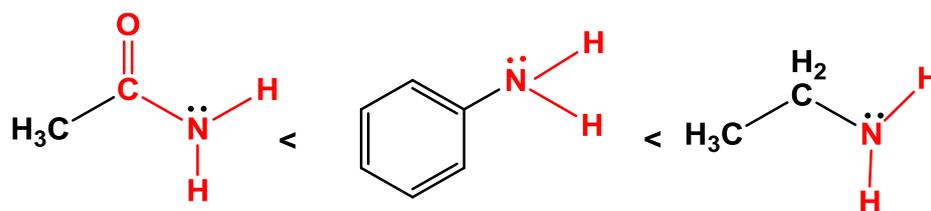
Movimento eletrônico presente na anilina é o efeito de ressonância, que permite o deslocamento do par de elétrons do nitrogênio rumo ao anel, ocasionando um aumento da densidade eletrônica do anel, que, ao receber o par de elétrons, permite o deslocamento de sete elétrons dentro do anel, o que favorece a quebra da aromaticidade do anel, e a diminuição da densidade eletrônica do nitrogênio, nas formas de ressonância contribuintes.

Então, para a maior estabilidade molecular, é necessário que o par de elétrons do nitrogênio permaneça na sua camada de valência, na função de elétron não ligante. Esta pode ser uma justificativa, que explica o fato da anilina ser mais básica que a etanamida.



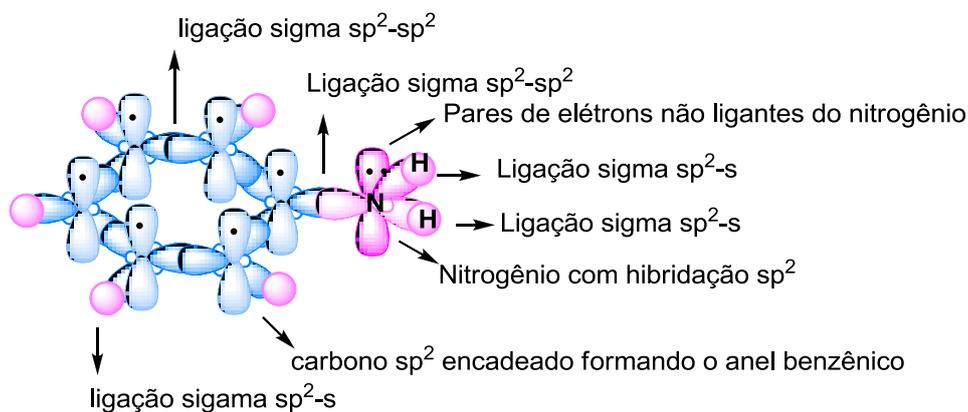
A etilamina não mostra efeito de ressonância, e por este motivo apresenta o nitrogênio com maior densidade eletrônica, sendo portanto a mais básica.

Ordem crescente de basicidade.

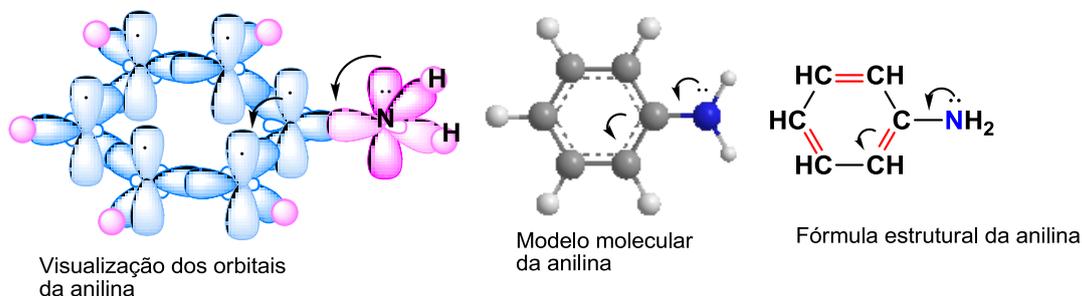


3.11.4 Mostrar como se encontra os orbitais p , dos carbonos sp^2 do anel benzênico, nos contribuintes de ressonância para a estrutura da anilina.

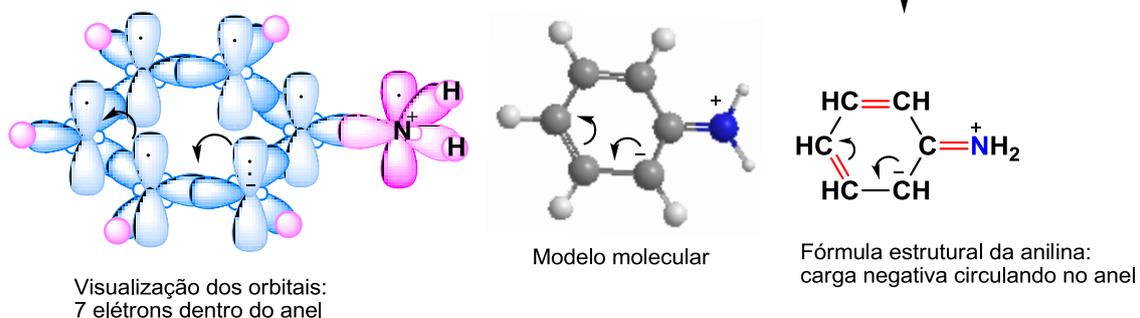
Estrutura orbitalar da anilina



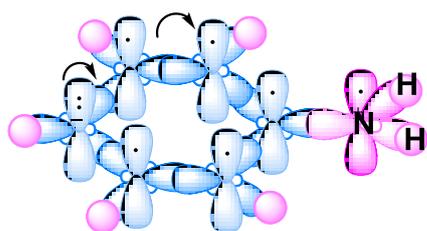
Par de elétrons do nitrogênio sendo deslocado para o anel



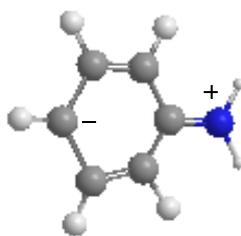
Par de elétrons sendo deslocado dentro do anel



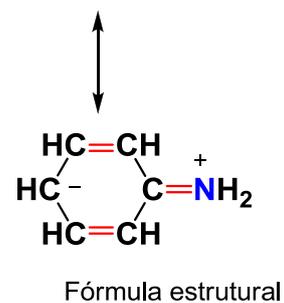
Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos



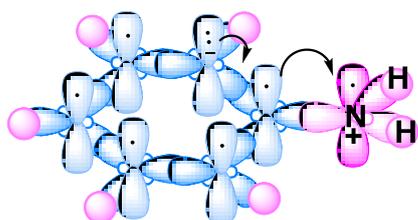
Visualização dos orbitais



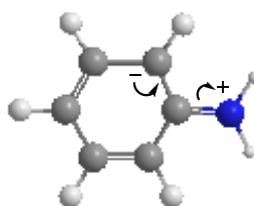
Modelo molecular



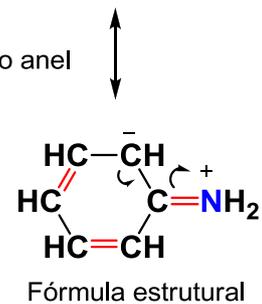
O deslocamento dos elétrons na recuperação da aromaticidade do anel



Visualização dos orbitais



Modelo molecular

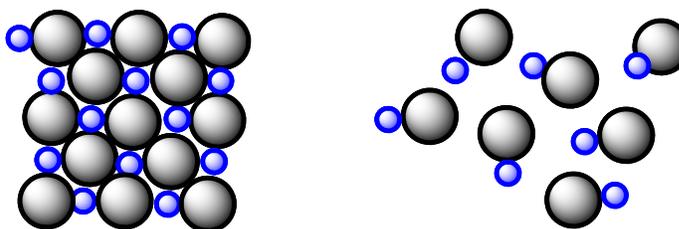


Sugestão de Leitura

BRUICE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10ª edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

CAPÍTULO 4



EFEITO DA ESTRUTURA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS

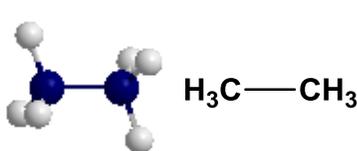
4.1-POLARIDADE DAS LIGAÇÕES

As ligações químicas são consideradas forças internas por serem utilizadas na conexão dos átomos para a formação das moléculas. As forças internas covalentes acontecem quando dois átomos iguais ou diferentes compartilham um par de elétrons.

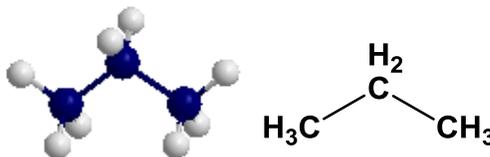
Na conexão de átomos iguais, o par de elétrons compartilhado se localiza em uma região orbitalar que **não** permite a separação de cargas entre os átomos, e a ligação covalente é denominada de apolar.

A ligação covalente apolar esta presente nas estruturas do **Cl – Cl** e do **Br – Br** e nas estruturas dos alcanos, Na ligação covalente apolar, o par de elétrons é igualmente compartilhado pelos núcleos dos átomos envolvidos na formação da molécula.

Alcanos: ligações covalentes apolares



Estrutura do etano.



Estrutura do propano.

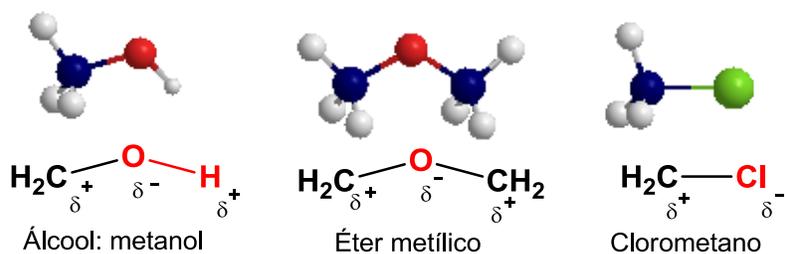
Na maioria das moléculas, os dois núcleos não compartilham igualmente os elétrons, sendo assim, a nuvem eletrônica se torna mais densa em volta de um átomo do que do outro.

Esta situação permite que uma das extremidades da ligação se apresente eletricamente negativa e a outra eletricamente positiva. Quando a conexão é realizada entre dois átomos de eletronegatividades diferentes, o par de elétrons

compartilhado se localiza em uma região próxima ao átomo de eletronegatividade maior, desta forma ocorre a separação de cargas.

A separação de cargas na ligação covalente polar depende da diferença de eletronegatividade entre os átomos envolvidos. A polaridade da ligação é indicada pelo uso dos símbolos δ^+ e δ^- , os quais representam cargas parciais positiva e negativa..

Estruturas com ligações covalentes polares.

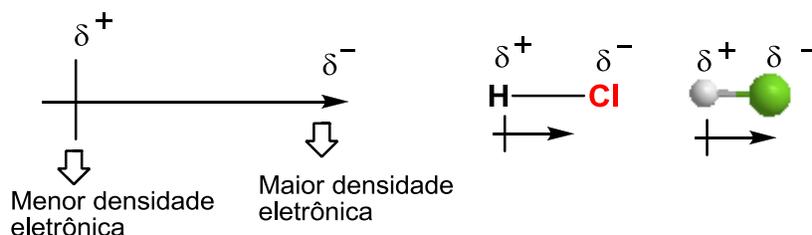


O álcool, o éter e o haloalcanos são moléculas polares pelo fato do oxigênio e o cloro possuírem eletronegatividades diferentes quando comparados com os outros átomos.

4.2 POLARIDADE DAS MOLÉCULAS

A molécula orgânica será denominada de polar, se o centro de carga negativa **não coincidir** com o centro de carga positiva, esta situação define um dipolo e pode ser descrita como duas cargas iguais e opostas separadas uma da outra no espaço.

Esta separação de cargas, favorece a formação de um dipolo elétrico, representado nas estruturas pela seta.



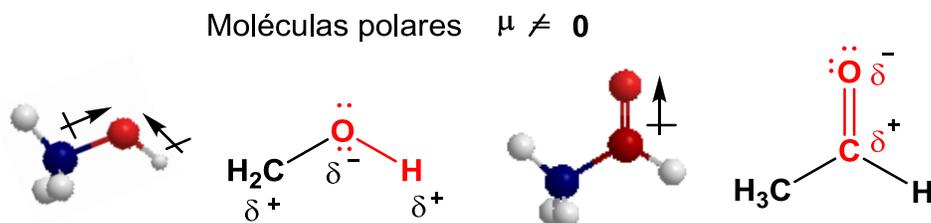
Esta seta se direciona do polo positivo para o polo negativo. Cada ligação química covalente polar, presente na molécula irá contribuir para a polaridade da molécula.

O momento de dipolo da molécula é calculado pela seguinte equação matemática.

$$\mu = Q \times d$$

Efeito da Estrutura nas Propriedades Físicas

Nessa esta equação, μ representa o momento de dipolo em unidades de Debye, Q a carga em unidades eletrostática de carga e d a distancia em Å (10^{-8} cm). Quando a molécula apresentar valor de $\mu = 0$, será considerada apolar e para valor de $\mu \neq 0$ será designada de polar.

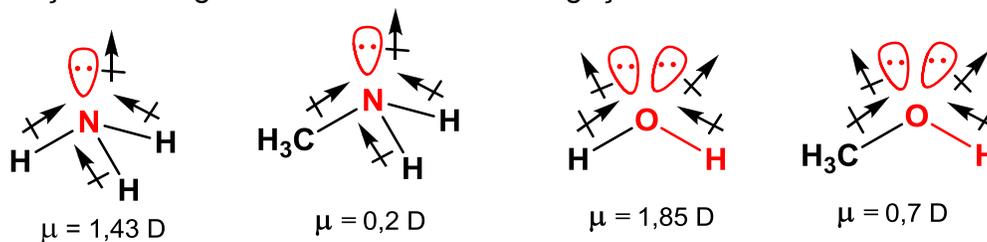


A unidade utilizada para expressar o momento de dipolo no Sistema Internacional é o Coulomb-metro, Cm. Uma unidade ainda muito usada é o Debye, $D = 3,33 \times 10^{-30}$ Cm. A polaridade de uma molécula depende da eletronegatividade dos átomos envolvidos na estrutura, desta forma, é importante conhecer a eletronegatividade dos elementos químicos. Observe a eletronegatividade de alguns elementos na tabela 4.01.

Tabela 4.01. Eletronegatividade de alguns elementos químicos.

F	O	Cl	\cong	N	Br	C	\cong	S	\cong	I	P	\cong	H	Pb	Mg	Li
4,0	3,5	3,0		3,0	2,8	2,5		2,5		2,5	2,1		2,1	1,8	1,2	1,0

Com os valores dessa tabela, podemos prever a polaridade de uma ligação química, que será tanto maior quanto maior a diferença de eletronegatividade entre os seus átomos. Quanto maior essa diferença maior será a separação de cargas e o caráter iônico da ligação.



A tabela 4.02 mostra os valores dos momento dipolar de algumas estruturas químicas.

Tabela 4.02. Momento dipolar de algumas estruturas químicas.

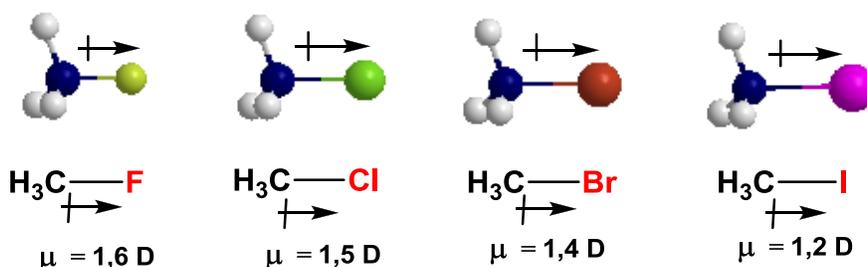
Fórmula	μ (Debye)	Fórmula	μ (Debye)
HF	1,91	HI	0,42
HCl	1,08	BF ₃	0
HBr	0,80	CH ₃ Cl	1,87
NH ₃	1,47	CH ₂ Cl ₂	1,55
CH ₄	0	CHCl ₃	1,02
H ₂ O	1,85	CCl ₄	0

Efeito da Estrutura nas Propriedades Físicas

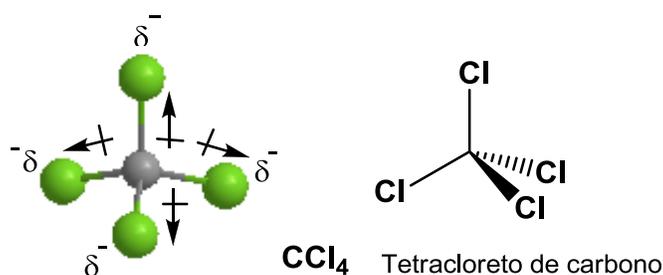
As moléculas de haloalcanos possuem momento de dipolo diferente de zero e, portanto são polares.

O carbono portador de halogênio é sp^3 e se encontra no centro de um tetraedro regular.

A ligação covalente formada entre o carbono e o halogênio é polar permitindo a formação de um dipolo orientado do carbono para o halogênio. Observe o valor do momento de dipolo para os halometanos.



O tetracloreto de carbono CCl_4 apesar de ser formado por quatro ligações covalentes polares, apresenta momento de dipolo nulo, pois o carbono se encontra no centro de um tetraedro regular com os ligantes (cloro) localizados no vértice, desta forma o centro de cargas positiva coincide com o centro de cargas negativas, e o momento de dipolo se torna iguala zero.



Para os isômeros *cis* e *trans* do 1,2-dicloroeteno e do 1,2-dibromoeteno ocorrem valores diferentes de momento dipolar assim como uma diferença apreciável nas propriedades físicas, como mostra a tabela 4.03.

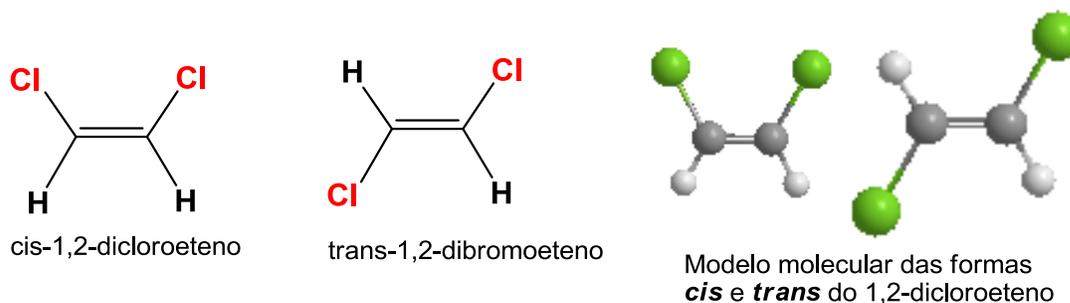


Tabela 4.03. Propriedades físicas de derivados do eteno

Composto	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Momento de dipolo (D)
(Z)-1,2-Dicloroeteno	60	-80	1,9
(E)-1,2-Dicloroeteno	48	-50	0
(Z)-1,2-Dibromoeteno	112,5	-53	1,35
(E)-1,2-Dibromoeteno	108	-6	0

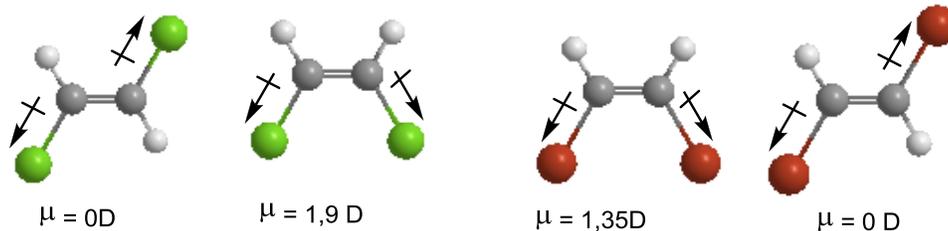
A tabela 4.03 mostra um valor de momento dipolar diferente para os estereoisômeros **Z** dos etenos dihalogenados.

O 1,2-dicloroeteno apresenta um valor maior que 1,2-dibromo eteno, isso se deve ao fato do cloro ser mais eletronegativo que o bromo.

De acordo com a escala de eletronegatividade de Pauling, o cloro tem valor 3,0 e o bromo tem valor 2,8.

Modelo molecular dos estereoisômeros 1,2-dicloroeteno

Modelo molecular dos estereoisômeros 1,2-dibromoeteno



4.3 ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS

O momento dipolar é uma das propriedades físicas dos compostos orgânicos. Existem outras propriedades importantes como: ponto de ebulição, ponto de fusão, solubilidade e outras.

As propriedades físicas de uma substância recém isolada ou sintetizada, fornecem indicações preciosas acerca da estrutura.

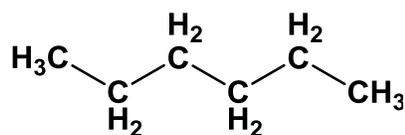
A separação e purificação de uma substância sintetizada ou isolada, muitas vezes, requer o emprego da destilação que para ser desenvolvida, necessita do ponto de ebulição do produto obtido e dos componentes que o acompanham.

O uso da recristalização, por sua vez, depende do estudo da solubilidade relativa em diversos solventes.

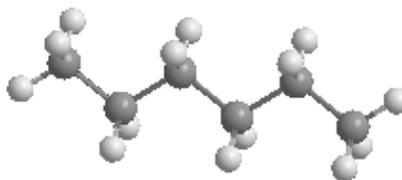
O sucesso destes processos laboratoriais depende, muitas vezes da investigação realizada a respeito das propriedades físicas. Estas propriedades dependem do tipo de ligação química e dos átomos que estão envolvidos na formação da estrutura da molécula.

A seguir, serão apresentadas algumas moléculas, de estruturas diferentes, que vão apresentar pontos de ebulição e propriedades químicas diferentes.

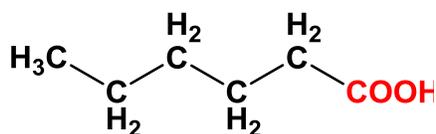
Efeito da Estrutura nas Propriedades Físicas



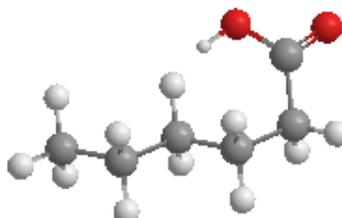
Hexano, pe = 69 °C



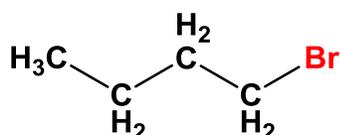
Modelo molecular do hexano



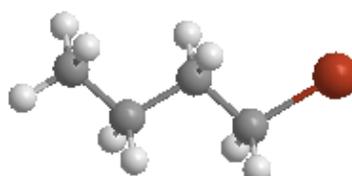
Ácido hexanóico, pe = 205 °C



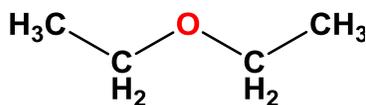
Modelo molecular do ácido hexanóico



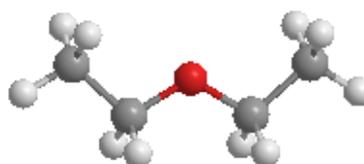
Brometo de butila, pe = 101,6 °C



Modelo molecular do brometo de butila



Éter etílico, pe = 34,6 °C



Modelo molecular do éter etílico

4.3.1 Ponto de Fusão e Ponto de Ebulição

A fusão de uma substância química representa a passagem de um estado altamente ordenado dos átomos na estrutura, segundo uma rede cristalina, para um estado menos ordenado, que caracteriza o estado líquido. A fusão acontece quando se atinge a temperatura à qual a energia térmica das partículas vence as forças intracristalinas que mantêm o retículo cristalino ordenado.

Os alcanos de cadeia não ramificada não mostram um aumento regular nos pontos de fusão com o aumento da massa molecular.

O ponto de ebulição, está relacionado com forças externas que existem para conectar as moléculas orgânicas, não são tão fortes como as ligações iônicas e covalentes, porém são importantes por direcionar as propriedades físicas das substâncias. Essas forças externas são denominadas de forças intermoleculares. As moléculas são conectadas através de forças intermoleculares e formam as

substâncias que existem em três estados físicos: sólido líquido e gasoso. No estado gasoso as forças intermoleculares são praticamente inexistentes. O ponto de ebulição está relacionado com o tipo de força molecular usada na união das moléculas.

4.4 FORÇAS INTER MOLECULARES

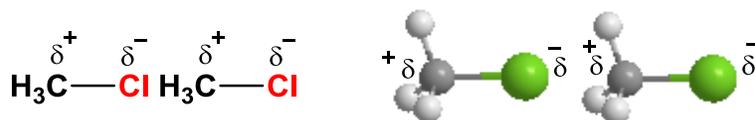
As forças intermoleculares podem ocorrer através das formas denominadas de íon-íon, interações entre dipolos e forças de Van der Waals. As moléculas formadas por ligações covalentes polares, dependendo de sua geometria, favorecem a formação de moléculas polares, tais moléculas terão momento de dipolo diferente de zero. Se duas moléculas polares se aproximam, os contatos iniciais ocorrem através de forças eletrostáticas.

4.4.1 Interação Dipolo-Dipolo

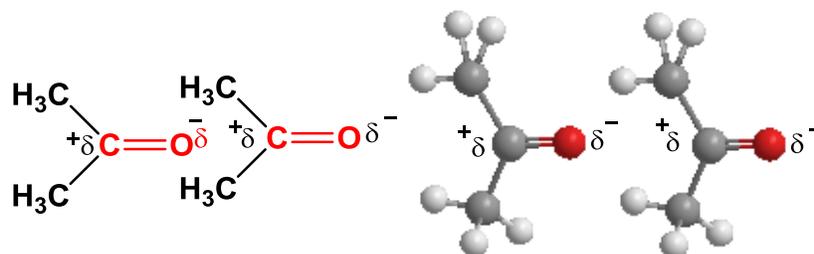
A **interação dipolo-dipolo** ocorre em estruturas orgânicas polares e se manifesta pela atração mútua entre a extremidade positiva de uma molécula e a extremidade negativa de outra molécula. Moléculas polares fazem contato umas com as outras por forças externas denominadas de forças de Keeson ou ainda, interação dipolo-dipolo.

As forças intermoleculares podem ser atrativas, se os dipolos favorecerem as atrações eletrostáticas ou repulsivas, se os dipolos permitirem as repulsões eletrostáticas. Veja a formação da força intermolecular de Keeson atrativa entre moléculas portadoras de dipolo elétrico. Observe que a conexão atrativa acontece no momento em que, a parte eletropositiva de uma estrutura se aproxima da parte eletronegativa da outra estrutura, enquanto que partes com cargas similares vão se repelir.

Interação dipolo-dipolo na estrutura do cloreto de metila



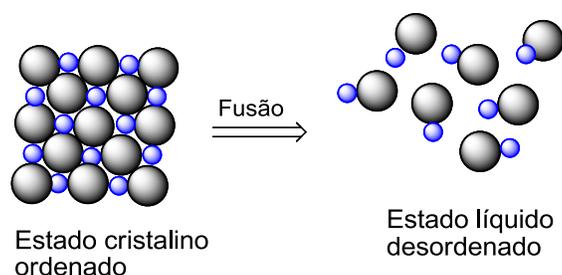
Interação dipolo-dipolo na estrutura da propanona



4.4.2 Interação Íon-Íon

Pode-se dizer que o ponto de fusão de uma determinada substância é a temperatura onde percebemos a mudança do estado cristalino ordenado para o estado líquido aleatório. Como exemplo usamos o acetato de sódio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$) que mostra as forças que mantêm os íons presos no estado cristalino, estas são as forças eletrostáticas de rede forte, agindo sobre íons positivos e negativos na estrutura cristalina ordenada.

Assim, também percebemos cada íon sódio rodeado por íons acetato carregados negativamente, e estes, por sua vez, rodeados por íons sódio carregados positivamente. Por esse motivo, é necessário o uso de uma grande quantidade de energia térmica para quebrar a estrutura ordenada do cristal, em estrutura aberta desordenada de um líquido. Como resultado, temos uma temperatura muito alta para a fusão: $324\text{ }^\circ\text{C}$. O ponto de ebulição de compostos iônicos geralmente é alto, tanto que, muitos compostos orgânicos decompõem-se antes que entrem em ebulição.



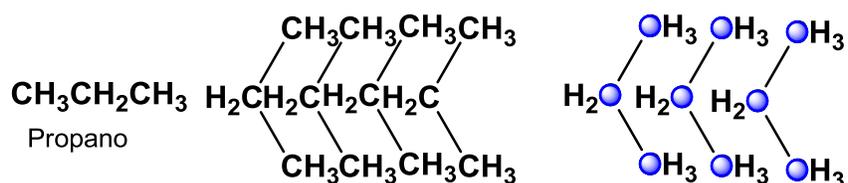
4.4.3 Forças de Van der Waals

As várias interações moleculares atrativas e repulsivas são conhecidas como forças de Van der Waals e se manifestam nos três estados de agregação da matéria. O nome deve-se ao fato de ter sido Van der Waals, em 1813, ter proposto a existência de uma força atrativa geral entre todas as moléculas, para explicar o desvio dos gases reais face a lei do gás ideal. Esta força atrativa corresponde ao termo a/v^2 na equação de estado.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{v^2}$$

As moléculas formadas através de ligações covalentes apolares são denominadas de moléculas apolares, apresentam momento de dipolo nulo e são conectadas entre si por forças externas denominadas de forças intermoleculares de Van der Waals do tipo London, também chamadas de dispersões de London ou ainda interação dipolo induzido-dipolo induzido. Essas forças relativamente fracas mantêm as moléculas de alcano unidas, através de um dipolo induzido que se

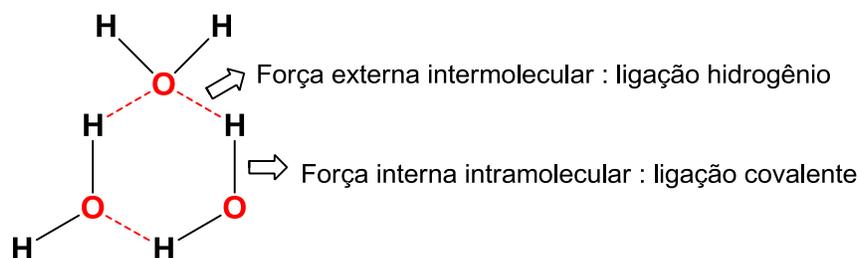
forma em decorrência do movimento de elétrons, que provocam em um determinado instante, uma diferença de densidade eletrônica na molécula, favorecendo a formação de um dipolo temporário. Um dipolo temporário em uma molécula pode induzir um dipolo temporário em uma próxima molécula. Desta forma, o lado negativo de uma molécula é atraído eletrostaticamente para o lado positivo de outra molécula.



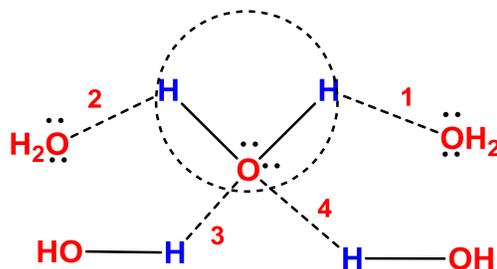
Dispersão de London nas moléculas de propano

4.4.4 Ligação Hidrogênio

A ligação hidrogênio ocorre em estruturas que possuem uma ligação covalente polar formada entre o hidrogênio e átomos eletronegativos como flúor, oxigênio e nitrogênio. A ligação hidrogênio (figura 3.11) é a força intermolecular presente na conexão de moléculas de água, álcool, aminas e ácidos carboxílicos e qualquer outra molécula que possuir em sua estrutura o hidrogênio ligado ao N, O e F. Observe a ligação hidrogênio entre moléculas de água.



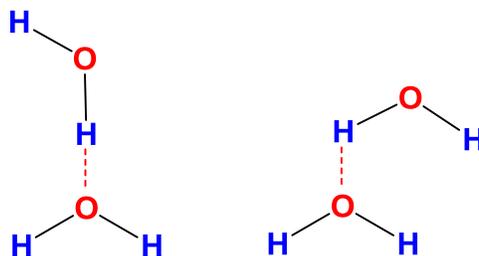
A molécula de água é potencialmente capaz de formar quatro ligações hidrogênio.



A molécula de água que se encontra no interior do círculo formou quatro ligações hidrogênio com outras quatro moléculas.

A forma das biomoléculas é determinada principalmente por ligação hidrogênio. O DNA, material genético de plantas e células animal tem sua forma em dupla espiral por causa da ligação hidrogênio entre pares de moléculas.

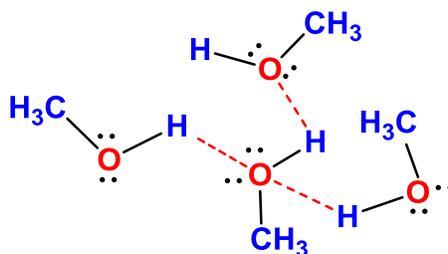
Outra importante propriedade das ligações hidrogênio é que elas são mais fortes, quando os dois grupos que interagem estão orientados para produzir a atração eletrostática máxima, que acontece quando a ligação hidrogênio efetuada entre o oxigênio e o hidrogênio é linear com o átomo acceptor de elétrons e, neste caso, a estabilidade é máxima. Quando o oxigênio acceptor não está no vetor elétrico da ligação hidrogênio O -- H, forma-se uma ligação hidrogênio mais fraca



Ligação hidrogênio linear ao átomo acceptor. Ligação mais forte.

Ligação hidrogênio não linear ao átomo acceptor. Ligação mais fraca.

Ligação hidrogênio entre moléculas de álcool.

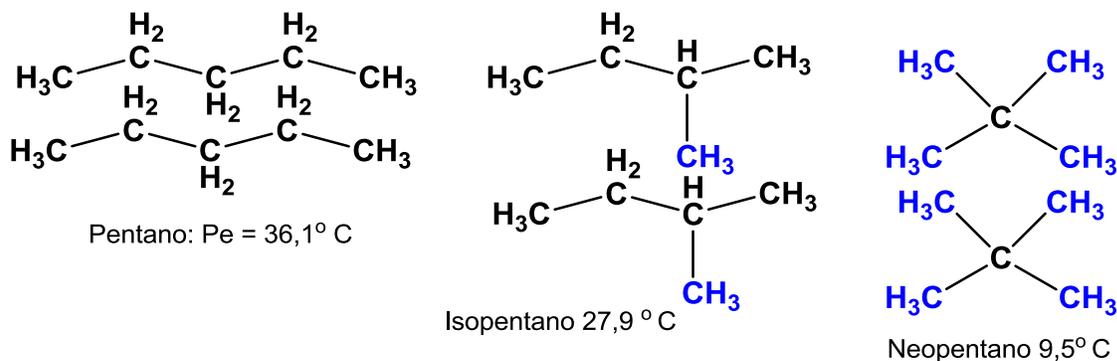


Observe que o oxigênio da estrutura do álcool é responsável pela formação de duas ligações hidrogênio, pelo fato de cada par de elétrons do oxigênio efetuar ligação hidrogênio com o hidrogênio de outra molécula de álcool. O hidrogênio da hidroxila do álcool forma a terceira ligação hidrogênio com o oxigênio de outra molécula de álcool.

4.4.4.1 Influência da Ligação Hidrogênio no Ponto de Ebulição

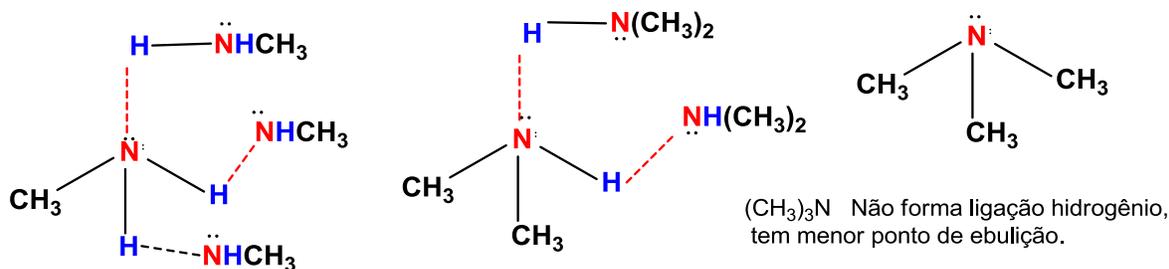
A ebulição consiste na libertação de moléculas individuais, ou pares de íons de cargas opostas, para fora do seio do líquido. O processo de mudança de estado físico é percebido quando se atinge a temperatura na qual a energia térmica das partículas vence a ação das forças de coesão presentes no líquido. As forças intermoleculares são muito mais fáceis de serem vencidas do que as forças interiônicas, por este motivo, na maioria das vezes, o ponto de ebulição de compostos iônicos é bem maior que dos compostos orgânicos. Os líquidos que

apresentam interação molecular por meio de ligação hidrogênio são denominados de líquidos associados. Para romper estas ligações de hidrogênio são necessárias grandes quantidades de energia; por esta razão, apresentam ponto de ebulição alto. As forças intermoleculares estão relacionadas com as estruturas. Os alcanos são estruturas apolares e mantém suas moléculas unidas através da dispersão de London. Os alcanos isômeros de cadeia linear apresentam ponto de ebulição maior que os correspondentes de cadeia ramificada. Os alcanos isômeros do C_5H_{12} de cadeia ramificada, apresentam ponto de ebulição menor que o correspondente de cadeia não ramificada.



As ramificações diminuem a força de interação dipolo induzido-dipolo induzido (dispersão de London).

As moléculas que interagem por ligação hidrogênio apresentam maior ponto de ebulição, quando comparadas a compostos orgânicos de peso molecular semelhante e são solúveis em água. Observe a ligação hidrogênio nas moléculas de aminas alifáticas.



A estrutura da metilamina tem maior ponto de ebulição que a estrutura da dimetilamina

A amina primária leva a formação de três ligações hidrogênios, por este motivo terá maior ponto de ebulição.

Segue na tabela 4.04 o ponto de ebulição e a força intermolecular presente entre as moléculas de algumas substâncias.

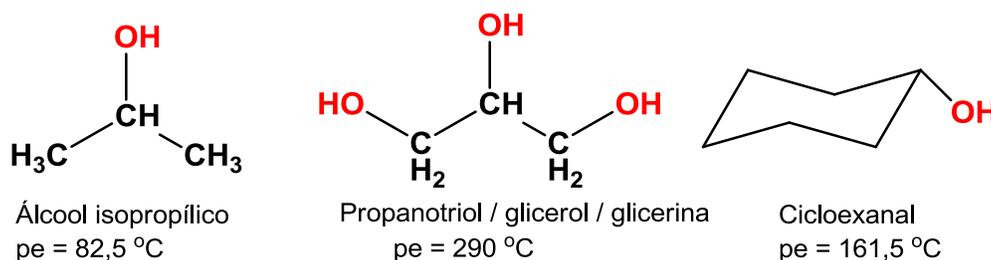
Observe que as substâncias formadas pela interação intermolecular ligação hidrogênio apresentam maior ponto de ebulição.

Tabela 4.04. Relação entre o ponto de ebulição e força intermolecular.

Moléculas	Ponto de ebulição (°C)	Força intermolecular
Água	100	ligação hidrogênio
Metanol	64,7	ligação hidrogênio
Pentano	36,1	dispersão de London
Isopentano	27,9	dispersão de London
Etanol	78,3	ligação hidrogênio
Éter	24	dipolo-dipolo.

O ponto de ebulição dos álcoois é elevado quando comparado com hidrocarbonetos de massa molecular aproximada.

A densidade de monoálcool é menor que a da água enquanto que o poliálcool possui densidade maior que a da água. A solubilidade em água é favorecida pela formação da ligação hidrogênio entre as moléculas de álcool e água.

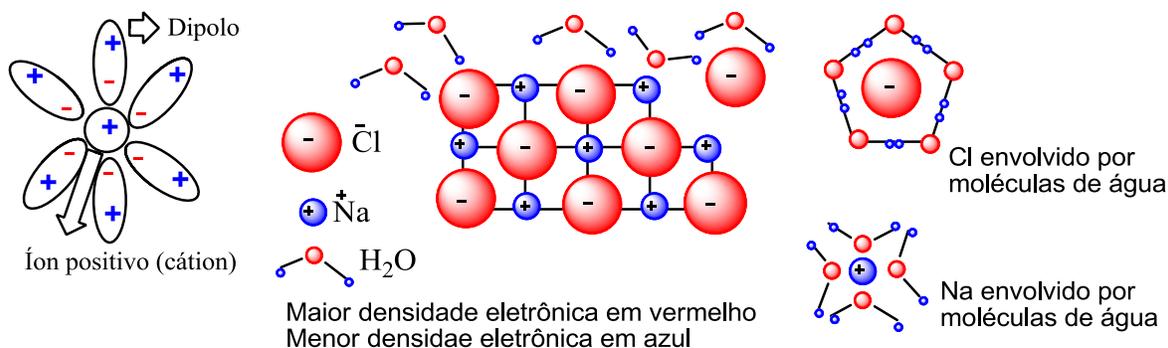


4.4.4.2 Relação entre Força Intermolecular e Solubilidade

Ao se dissolver um sólido em um líquido ou um líquido em outro líquido ocorre a solvatação das cargas positivas e negativas.

Para romper as poderosas forças eletrostáticas que unem os átomos na rede iônica são necessárias grandes quantidades de energia.

A água e outros solventes polares são capazes de dissolver compostos iônicos através da interação íon-dipolo.

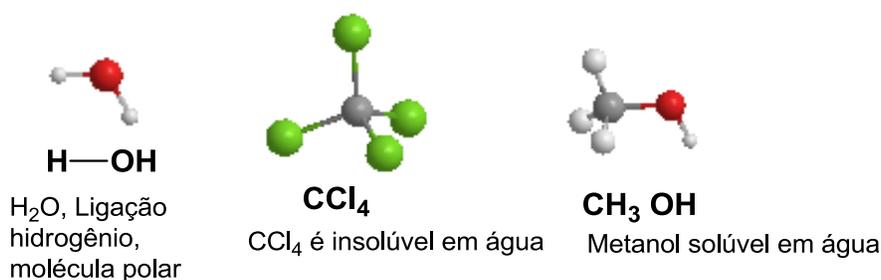


Os compostos apolares são solúveis em solventes apolares enquanto que os compostos polares são solúveis em solventes polares.

No exemplo a seguir, o tetracloreto de carbono é insolúvel em água, enquanto que a água é solúvel em metanol.

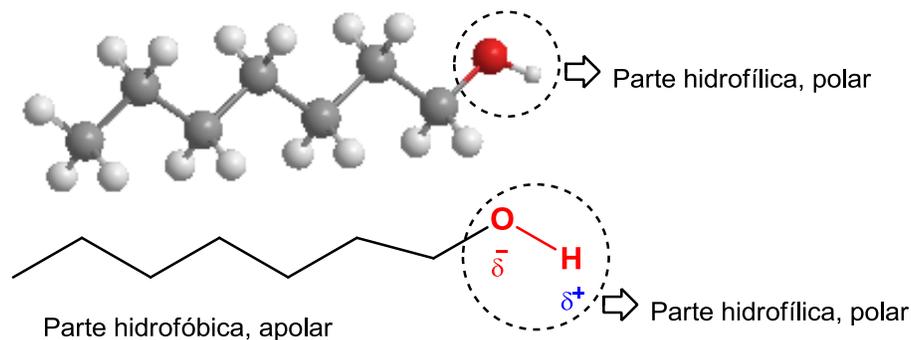
As moléculas onde atuam as forças de Van der Waals do tipo London, que são consideradas forças intermoleculares fracas, são apolares, insolúveis em água e apresentam baixo ponto de ebulição.

Já o metanol, mostra força intermolecular, ligação hidrogênio e por este motivo é solúvel em água.



Álcool de cadeia pequena prevalece às propriedades de compostos polares enquanto que para os de cadeia longa prevalece às propriedades de compostos apolares.

Modelo molecular do heptanol



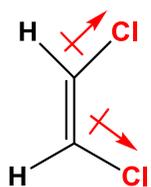
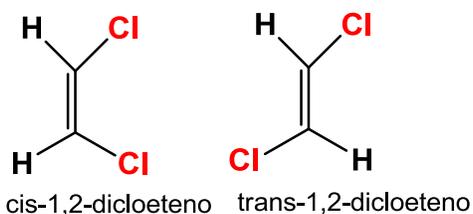
São denominados de compostos anfipáticos todo composto que apresentar na sua estrutura regiões polares (carregadas) e regiões apolares.

Os compostos anfipáticos quando misturados em água aproximam sua região hidrofílica da água para uma perfeita interação enquanto que a parte hidrofóbica evita o contato com a água.

4.5 QUESTÕES RESOLVIDAS

4.5.1 Faça uma estimativa para o momento dipolar das estruturas abaixo.

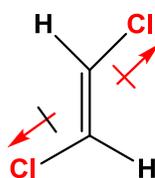
Efeito da Estrutura nas Propriedades Físicas



$\mu \neq 0$ Polar

Estereoisômero cis estrutura polar

Nestas estruturas existe a ligação covalente polar entre o carbono e o cloro. Pelo fato do cloro ser mais eletronegativo que o carbono, ocorre na ligação um deslocamento da nuvem de elétrons rumo ao cloro, gerando na ligação covalente um dipolo elétrico, que permite avaliar o momento dipolar da molécula.

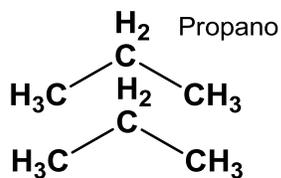


$\mu = 0$ Apolar

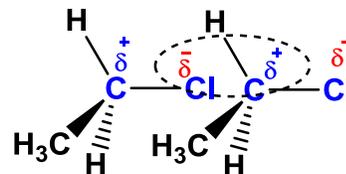
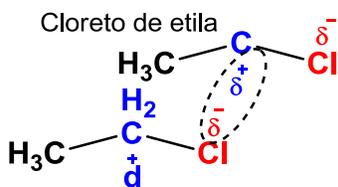
Estereoisômero trans estrutura apolar

4.5.2 Mostre utilizando no mínimo duas moléculas, as forças intermoleculares presentes nas estruturas abaixo.

- Propano
- Cloreto de etila
- Metanol

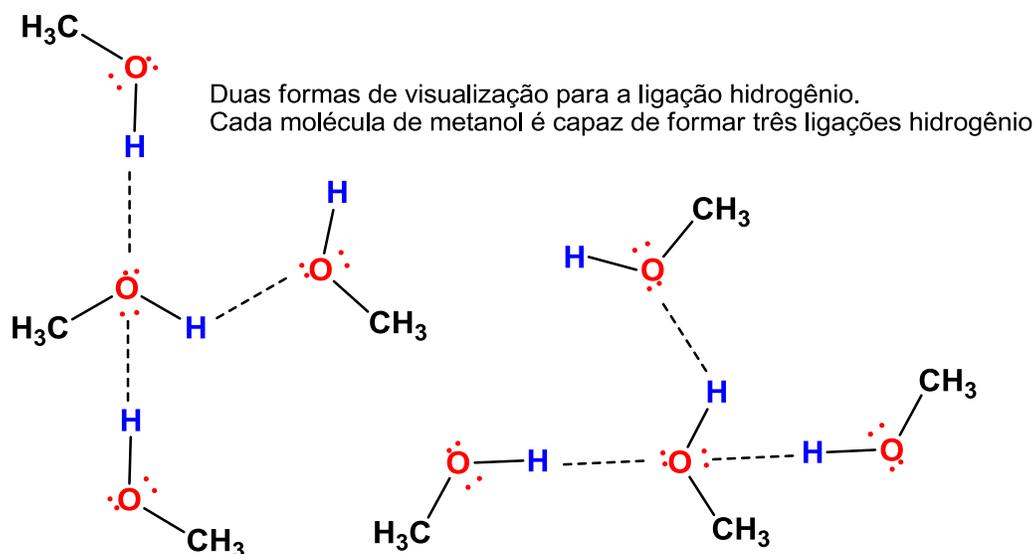


Dispersão de London



Duas formas de visualização da força intermolecular dipolo-dipolo

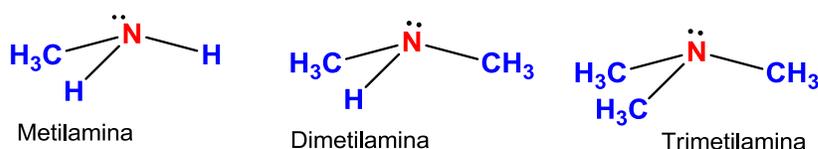
Efeito da Estrutura nas Propriedades Físicas



4.5.3 Faça uma estimativa para o ponto de ebulição das estruturas abaixo.

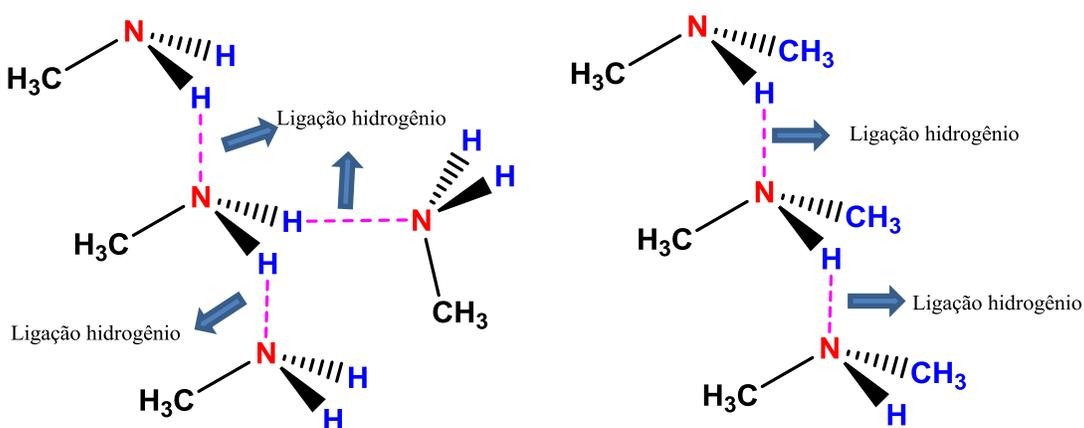
a) Metilamina, dimetilamina e trimetilamina

b) Etanol e éter metílico



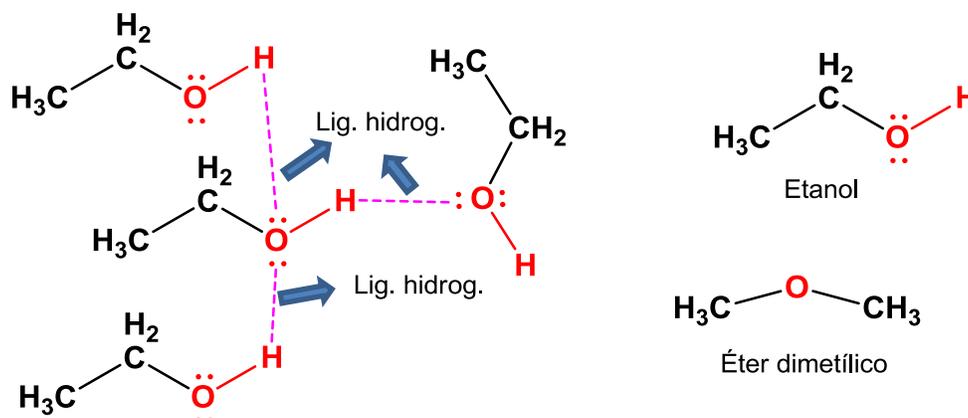
Para ocorrer a formação da ligação hidrogênio, é necessário que o hidrogênio apareça na estrutura, ligado diretamente ao nitrogênio, oxigênio e flúor, que são os três átomos mais eletronegativos da tabela periódica.

As ligações hidrogênicas serão formadas a partir dos hidrogênios, e do par de elétrons não ligante do nitrogênio, sendo assim, a metil amina forma três ligações hidrogênio, a dimetil amina forma duas ligações hidrogênio, e a trimetil amina não forma ligação hidrogênio. O ponto de ebulição esta relacionado, com o número de ligações hidrogênio. A metilamina permite formar um maior número de ligações hidrogênio, e portanto, apresenta maior ponto de ebulição, em seguida se encontra a dimetilamina e por último, com menor ponto de ebulição esta a trimetilamina.



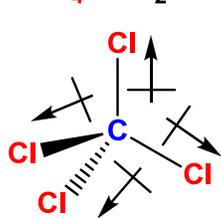
Efeito da Estrutura nas Propriedades Físicas

A estrutura do etanol permite a formação de três ligações hidrogênio, enquanto que a estrutura do éter não permite formação de ligação hidrogênio. A estrutura do éter proporciona a força intermolecular dipolo-dipolo. A estimativa de maior ponto de ebulição é para a molécula de etanol que apresenta força intermolecular ligação hidrogênio.



4.5.4 Faça uma avaliação da solubilidade das substâncias abaixo em água.

- Tetracloreto de carbono
- Metanol

CCl₄ e H₂O

$$\mu = 0$$



$\mu \neq 0$ Molécula polar
Força intermolecular ligação hidrogênio

Molécula apolar. Força intermolecular dispersão de London

As forças intermoleculares são diferentes, sendo assim, o tetracloreto de carbono não solubiliza na água.

CH₃OH e H₂O

Metanol



$\mu \neq 0$ Molécula polar
Força intermolecular ligação hidrogênio

Água



$\mu \neq 0$ Molécula polar
Força intermolecular ligação hidrogênio

Como as duas moléculas permitem a mesma força intermolecular, o metanol será solúvel em água.

Sugestão de Leitura

Interações intermoleculares. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. No. 4, Maio 2001

http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb/artigos/forcas_intermoleculares.html

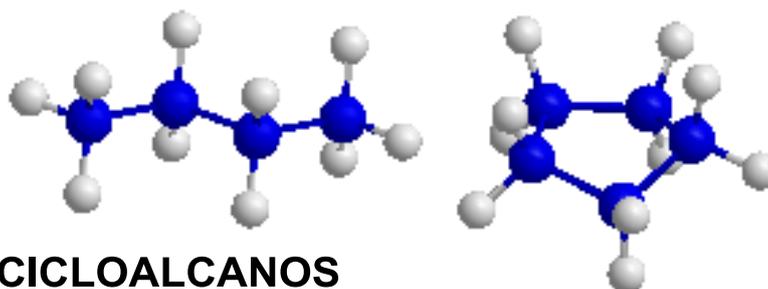
BRUICE, Paula. **Química Orgânica.** Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica.** Tradução da 10^a edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

VOLLHARDT, Peter; SCHORE, Neile. **Química Orgânica: Estrutura e Função.** Tradução da 4^a edição americana. Porto Alegre: Bookmam, 2004.1112p.

CAPÍTULO 5

ALCANOS E CICLOALCANOS



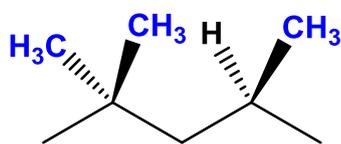
5.1 ALCANOS NO USO DIÁRIO

A principal fonte dos alcanos é o petróleo, sua composição química apresenta uma mistura complexa de alcanos, hidrocarbonetos aromáticos e compostos com oxigênio, enxofre e nitrogênio, que aparecem em menor quantidade. O petróleo é um líquido viscoso e geralmente de coloração escura. Os combustíveis utilizados diariamente pela sociedade são misturas de hidrocarbonetos derivados do petróleo, como a gasolina, gás de cozinha, querosene, óleo diesel, etc.

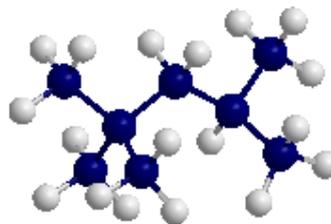
Os derivados do petróleo são obtidos em uma refinaria de petróleo através da destilação fracionada, neste processo é utilizado uma torre de fracionamento, também chamada de coluna de destilação, que tem o objetivo de separar os componentes químicos do petróleo pelo ponto de ebulição. Os componentes químicos que possuem o mesmo ponto de ebulição, ou ponto de ebulição próximos, aparecem como uma mistura, portanto, é possível a obtenção de misturas de alcanos de pontos de ebulição semelhantes. O destilado pode apresentar mais de 500 compostos diferentes com pontos de ebulição abaixo de 200°C e muitos têm praticamente os mesmos pontos de ebulição.

A quantidade de carro que trafega em nosso planeta, aumenta a cada década. Para atender ao grande consumo de gasolina, as refinarias processam muito petróleo. As misturas de alcanos, denominadas de gasóleo (alcanos que possuem a quantidade de carbono maior ou igual a 12) são submetidas ao craqueamento catalítico, que consiste no aquecimento desta mistura, em temperatura elevada, cerca de 500°C na presença de catalisador. Este processo favorece a quebra e rearranjo das moléculas de alcanos, desta forma, se obtém alcanos menores e ramificados. O produto mais importante obtido da destilação do petróleo é a gasolina, que apresenta estruturas C₇ e C₈, como hidrocarbonetos predominantes em sua composição. O craqueamento pode ser também realizado na ausência do catalisador e recebe a denominação de craqueamento térmico. A ausência do catalisador favorece a obtenção de alcanos de cadeia normal, este tipo de alcano não é favorável para a composição de uma boa gasolina. A melhor gasolina é aquela que possui em sua composição alcano ramificado como: 2,2,4-trimetilpentano. Esse composto chamado de “isooctano” na indústria do petróleo, é altamente

ramificado, queima muito suavemente (sem bater pino) nos motores de combustão interna e é usado como um dos padrões pelos quais a octanagem de gasolina é estabelecida, por favorecer melhor desempenho ao motor dos carros. De acordo com a escala, 2,2,4-trimetilpentano tem octanagem 100.

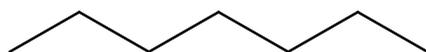


2,2,4-trimetilpentano

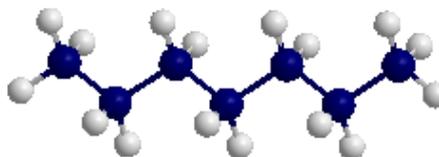


Modelo molecular 2,2,4-trimetilpentano

O heptano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, um composto que produz muita batida quando é queimado em um motor de combustão interna, e, portanto fornece o pior desempenho ao motor do automóvel tem octanagem de zero.



Heptano

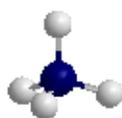
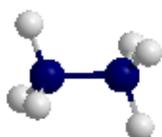
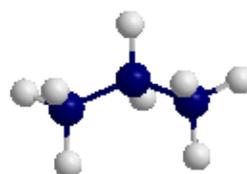


Modelo molecular do heptano

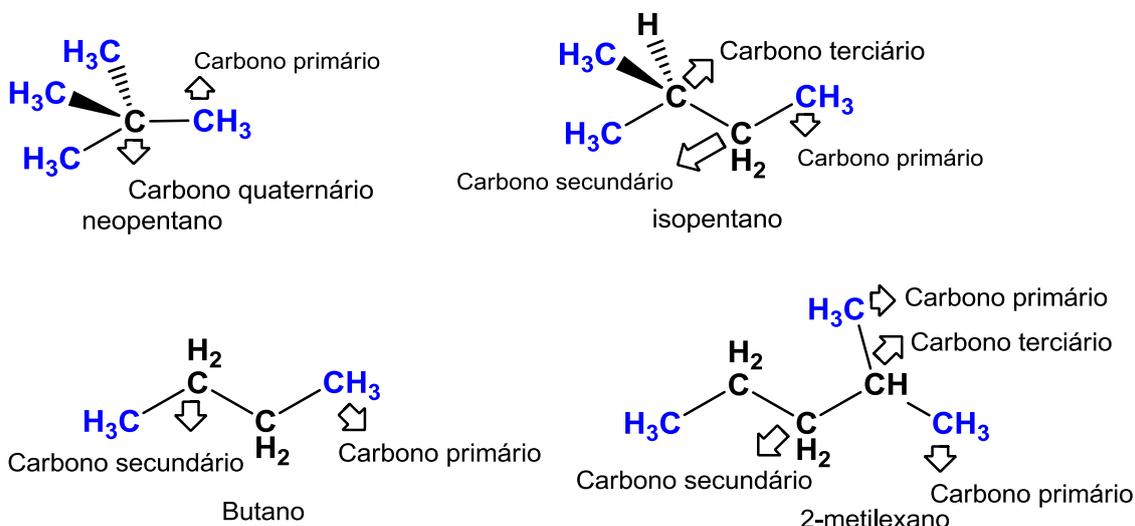
A mistura 2,2,4-trimetilpentano e heptano são usadas como padrões de octanagem de 0 a 100. A gasolina que tem as mesmas características em um motor com a mistura de: 87% de 2,2,4-trimetilpentano e 13% de heptano seria cotada como gasolina de 87 octanas. Gasolina com índice de octanas igual a 70% apresenta a composição da mistura com 70% de octanas e 30% de heptano.

5.2FORMA ESPACIAL DOS ALCANOS

A orientação tetraédrica para o carbono com hibridação sp^3 permite uma disposição espacial para cada carbono e para cada hidrogênio na estrutura.. A conexão entre carbonos é realizada através da ligação sigma. Estes compostos são de baixa reatividade e promovem reações com mecanismo via radical livre.

 CH_4  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
Etano $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3$
Propano

O encadeamento de carbonos favorece a formação de alcanos com cadeia ramificada. Nestas cadeias carbônicas se formam carbonos quaternários, terciários, secundários e primários.



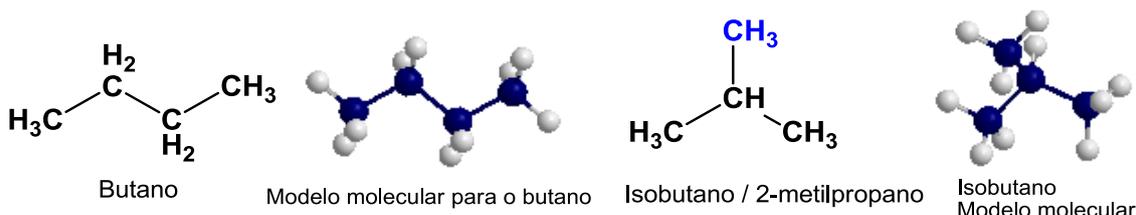
5.3 ISOMERISMO

São compostos diferentes originados da mesma fórmula molecular. O butano e o isobutano, formam um bom exemplo, possuem a mesma fórmula molecular: C₄H₁₀ e são substâncias diferentes pela forma como são conectados os átomos.

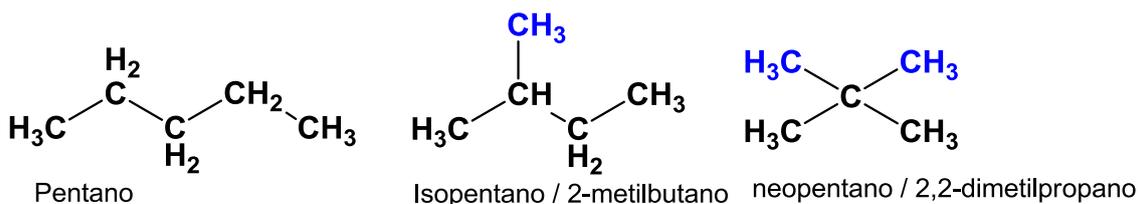
Quando os compostos se diferenciam pela forma diferente de realizar a conexão dos átomos, recebem a denominação de isômeros constitucionais.

Os isômeros constitucionais possuem propriedades físicas e químicas diferentes.

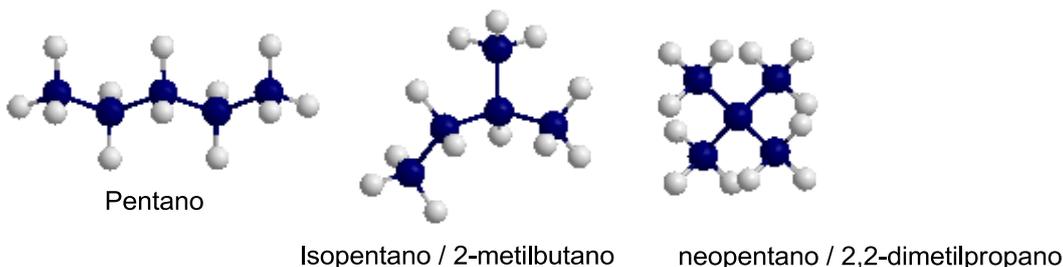
Isômeros constitucionais de fórmula C₄H₁₀



O isopentano, o pentano e o neopentano também são isômeros constitucionais de fórmula molecular C₅H₁₂.



Modelo molecular dos isômeros constitucionais do C_5H_{12}

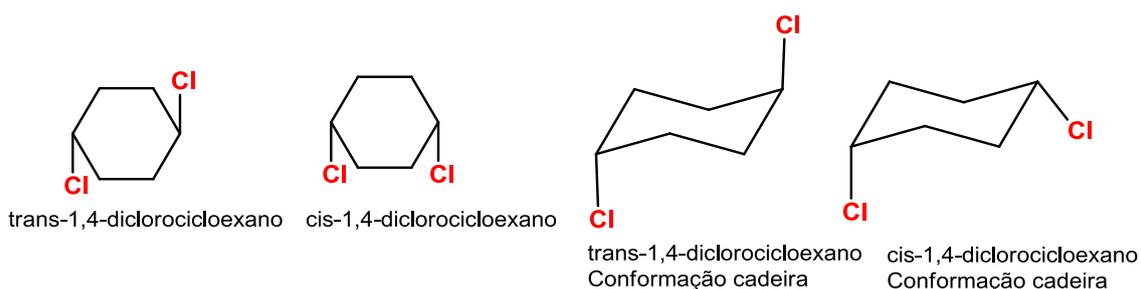


A tabela 5.01 mostra que o número de isômeros constitucionais possíveis cresce à medida que o número de átomos de carbono no alcano aumenta.

Tabela 5.01. Número de isômeros constitucionais para alguns alcanos.

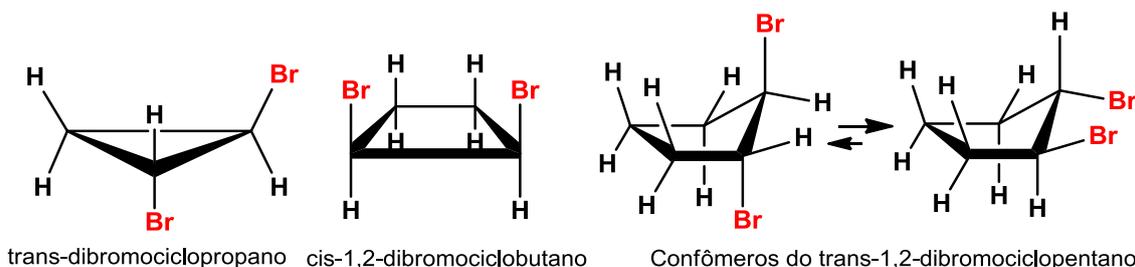
Fórmula molecular	Isômeros constitucionais
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75

Para os cicloalcanos, é possível formar estereoisômeros **cis** e **trans**, que apresentam a mesma conexão entre os átomos, com ligantes de carbono secundários colocados para o mesmo lado (estereoisômero **cis**) e para lados contrários (estereoisômero **trans**).



Os compostos cíclicos com três e quatro carbonos sp^3 mostram uma distorção acentuada no ângulo de ligação tetraédrico, que normalmente é de $109,5^\circ$.

Esta distorção angular diminui em anéis de cinco e deixa de existir em anéis de seis. O ciclopentano pode formar confômeros, quando os ligantes do carbono secundário se encontram na parte não planar do anel.



5.4 GRUPOS ALQUILAS ACÍCLICOS E CÍCLICOS

São formados de alcanos e cicloalcanos pela retirada de hidrogênio primário, secundário ou terciário.

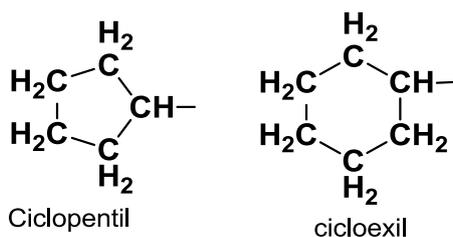
A tabela 5.02 mostra o grupo alquila correspondente a cada alcano. Perceba que o propano pode gerar o radical propil pela retirada de hidrogênio primário e o radical isopropil pela retirada de hidrogênio secundário.

Tabela 5.02. Alguns grupos alquila de cadeia linear

Alcano	Grupo alquila	Abreviatura	Nome
Metano CH_4	$-\text{CH}_3$	-Me	Metil ou metila
Etano $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-Et	Etil ou etila
Propano $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-Pr	Propil ou propila
Butano $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-Bu	Butil ou butila

Para o butano, existem dois radicais, um formado pela retirada de hidrogênio primário, e outro formado pela retirada de hidrogênio secundário.

Grupos alquila cíclicos: ciclopentil e cicloexil



5.5 SISTEMAS FORMAL IUPAC

O sistema formal de nomenclatura usado atualmente é aquele proposto pela IUPAC-(International Union of Pure and Applied Chemistry). Norteadando o sistema IUPAC de nomenclatura para os compostos orgânicos, repousa um princípio importante: cada composto diferente deve ter um nome específico.

O sistema IUPAC é suficientemente simples para permitir a qualquer químico familiarizado com as regras escrever o nome de qualquer composto que possa ser encontrado. Da mesma forma, é possível deduzir a estrutura de um dado composto a partir de seu nome na IUPAC. O sistema IUPAC para

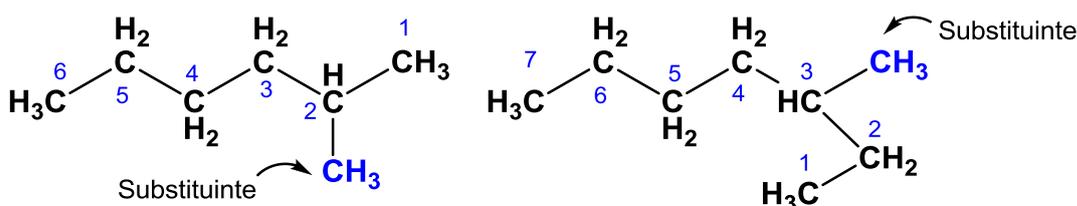
denominar os alcanos não é difícil de aprender e os princípios envolvidos também são usados para nomenclaturas de outras famílias. Assim, começaremos com as regras IUPAC para os alcanos, haletos de alquilas e álcoois. O final para todos os nomes dos alcanos é **-ano**. As raízes dos nomes da maioria dos alcanos (acima de C₄) são de origem grega ou latina. Portanto, saber as raízes é como aprender a contar em química orgânica. Então, um, dois, três, quatro e cinco, se transformam em **met, et, prop, but e pent**.

5.5.1 Nomenclatura dos Alcanos com Cadeia Ramificada

As regras utilizadas para a nomenclatura de alcanos com cadeia ramificada são relatadas a seguir.

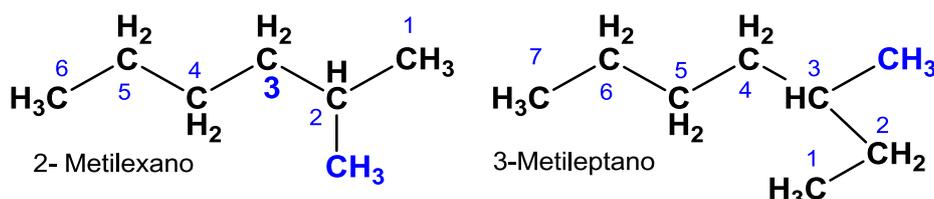
1-Localize a cadeia de carbono mais comprida com o maior número de ramificações. Essa cadeia determina o nome principal para o alcano. Designamos o seguinte composto, por exemplo, como sendo um **hexano**, pois a cadeia mais comprida possui seis átomos de carbono:

2- A numeração da cadeia mais longa começa na extremidade que estiver mais próxima do substituinte.



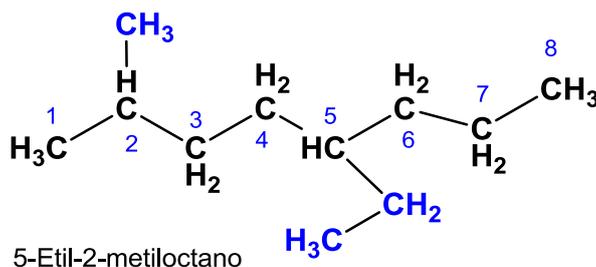
3-Use os números obtidos pela aplicação da regra dois, para designar a localização do grupo substituinte.

Primeiro coloca-se o número localizador do substituinte seguido do hífen, posteriormente o nome do substituinte seguido do nome principal atribuído ao encadeamento.



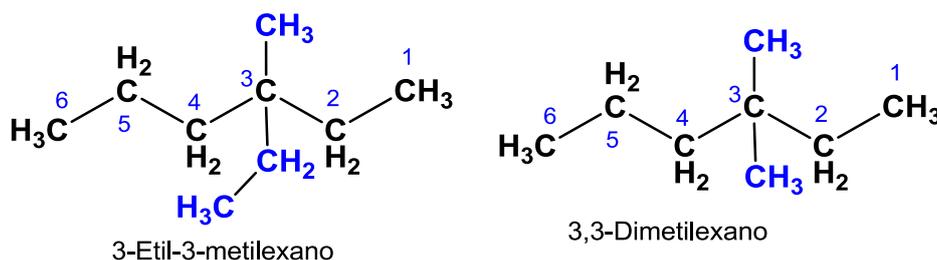
4) Quando dois ou mais substituintes estão presentes, atribua a cada substituinte um número que corresponde à sua localização na cadeia mais comprida e liste os substituintes por ordem alfabética. Por exemplo, designamos o seguinte composto como 5-Etil-2-metiloctano.

Alcanos e Cicloalcanos

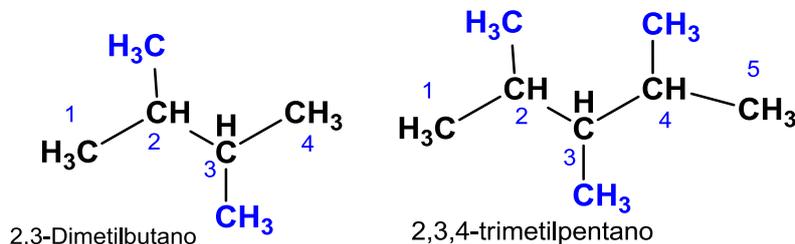


Os grupos substituintes devem ser listados em ordem alfabética, desconsidere os prefixos de multiplicação, tais como “Bi” e “Tri”.

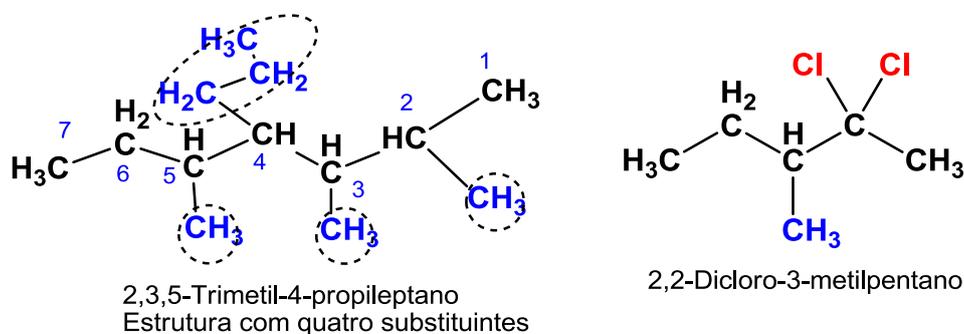
5-Quando dois substituintes estão presentes no mesmo átomo do carbono, use aquele número duas vezes.



6-Quando dois ou mais substituintes são idênticos, isso é indicado pelo uso dos prefixos bi-, tri-, tetra-, e assim por diante, separe os localizadores por vírgula.

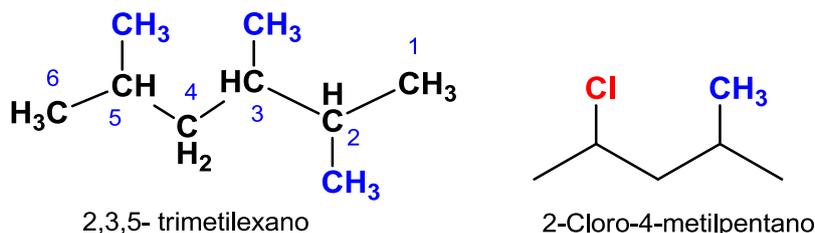


7-Quando duas cadeias de comprimento igual competem pela seleção como a cadeia principal, escolha a que tiver o maior número de substituintes.



8-Quando iguais ligantes (ramificações) estão a mesma distancia da extremidade, escolhe-se o segundo ligante mais próximo da extremidade para iniciar a numeração da cadeia principal. Neste exemplo temos duas metilas

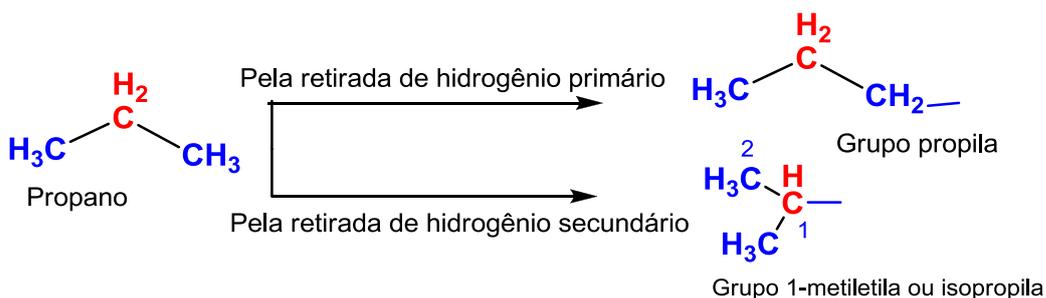
eqüidistantes da extremidade, então quem irá direcionar a numeração é o próximo substituinte que estiver mais perto da extremidade da cadeia.



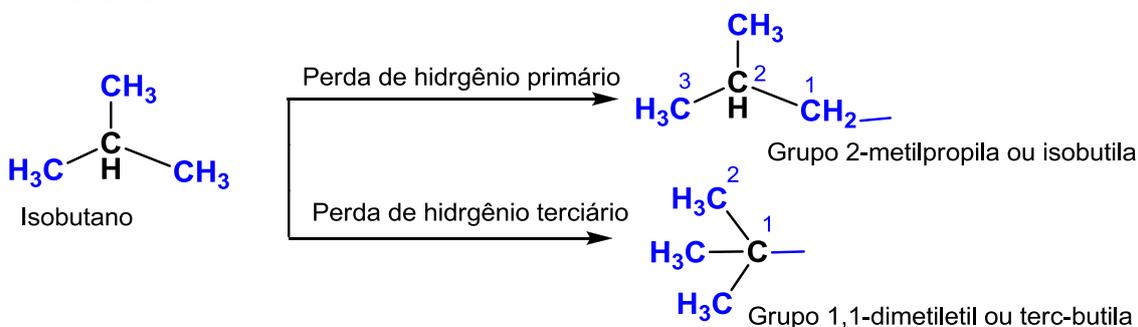
5.5.2 Nomenclatura dos Grupos Alquilas Ramificados

Para os alcanos com mais de dois átomos de carbono, mais que um grupo derivado é possível.

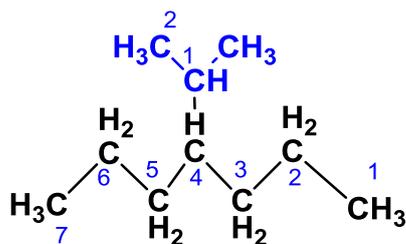
Dois grupos podem ser derivados do propano, por exemplo, o **grupo propila** é derivado pela remoção de um hidrogênio terminal, e o **1-metiletila** ou **grupo isopropila**, é derivado pela retirada de um hidrogênio do carbono central:



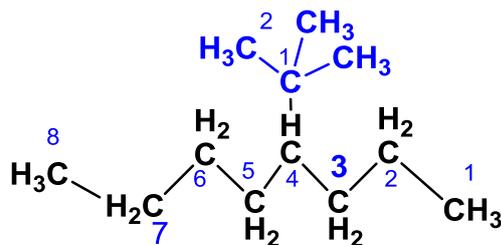
Metiletila é o nome sistemático para este grupo; isopropila é o nome comum. A nomenclatura sistemática para os grupos alquilas é similar à do alcano com cadeias ramificadas, com a condição que a numeração comece sempre no ponto onde o grupo é ligado à cadeia principal. O C_4H_{10} apresenta quatro radicais alquila, dois são derivados do butano e dois são derivados do isobutano.



Os exemplos a seguir mostram como os nomes desses grupos são empregados.



4-(1-Metiletil)heptano ou 4-isopropileptano

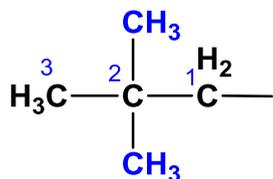
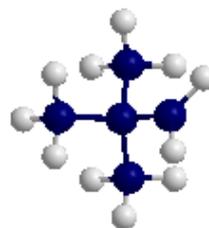


4-(1,1-dimetiletil)octano ou 4-terc-butiloctano

Os nomes comuns *isopropila*, *isobutila*, *sec-butila* e *terc-butila* são aprovados pela IUPAC e continuam sendo usados muito frequentemente.

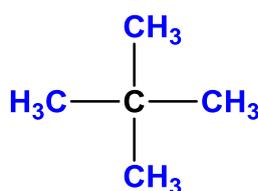
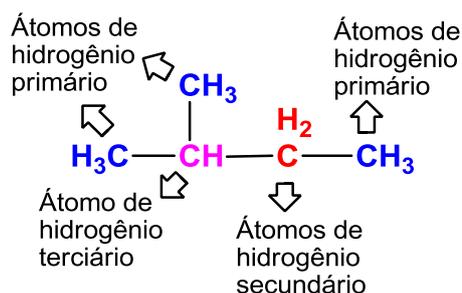
Assim, terc-butila precede a etila, enquanto que a etila, esta adiante do grupo isobutila.

Existe um grupo de cinco carbonos, denominado de grupo 2,2-dimetilpropila, normalmente chamado de **grupo neopentila**, que está aprovado pela IUPAC

Grupo 2,2-dimetilpropila
ou neopentilaModelo molecular
do substituinte neopentila

Podemos classificar os átomos de hidrogênio dependendo dos carbonos aos quais são ligados.

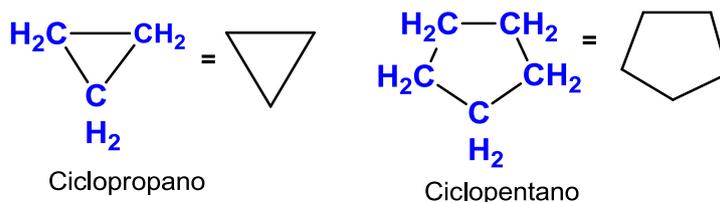
Como por exemplo, um átomo de hidrogênio ligado a um carbono primário é um átomo de hidrogênio primário, e assim sucessivamente. O 2,2-dimetilpropano, é um composto que só possui átomo de hidrogênio primário.

2,2-dimetilpropano
ou neopentano

5.5.3 Nomenclatura dos Cicloalcanos

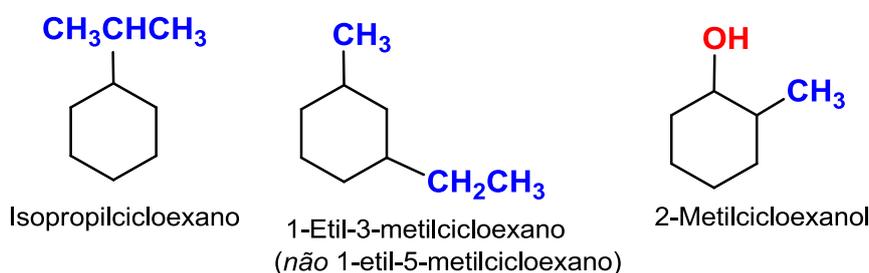
A nomenclatura dos cicloalcanos é feita da seguinte forma: os cicloalcanos com um anel apenas são denominados pelo prefixo ciclo-ligado ao nome dos alcanos que possuem o mesmo número de átomo de carbono.

Alcanos e Cicloalcanos

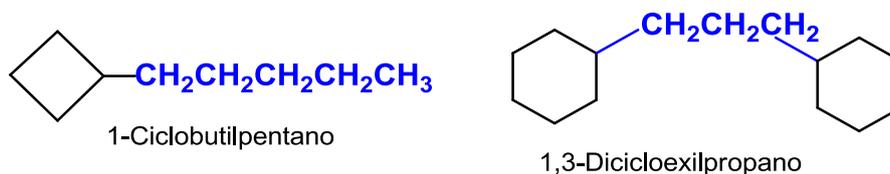


Os nomes dados aos cicloalcanos substituídos são simples.

Pode ser alquilcicloalcanos, halocicloalcanos ou alquilcicloalcanóis e assim por diante. Quando houver dois substituintes enumere o anel começando pelo substituinte seguindo a ordem alfabética e o número na direção que favorecer ao substituinte o menor número possível. Quando houver três ou mais substituintes começando a nomenclatura no substituinte que leva ao conjunto mais baixo de localizadores.

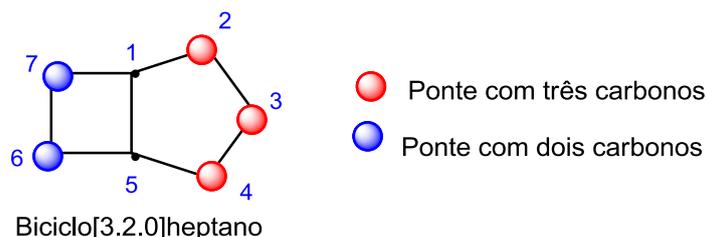


Podemos denominar os compostos de cicloalquilalcanos quando um sistema de anel simples é ligado a uma cadeia carbônica com um maior número de átomos de carbono. Pode acontecer também, a presença de mais de um sistema de anel, ligado a uma cadeia carbônica. Veja os exemplos a seguir:



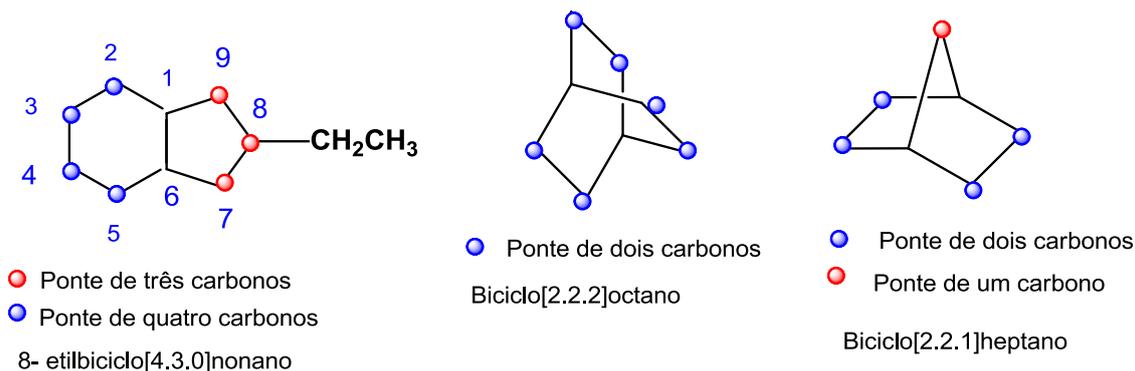
5.5.4 Nomenclatura de Compostos Bicíclicos

A nomenclatura desses compostos é feita da seguinte forma. Nomeiam-se os compostos que contêm dois anéis fundidos ou formando pontes como bicicloalcanos e usamos o nome do alcano correspondente ao número total de átomos de carbono nos anéis como nome principal.



Os átomos de carbono comuns a ambos os anéis são chamados de cabeça de ponte, e cada ligação, ou cada cadeia de átomos ligando os átomos de cabeça de ponte, é chamada de ponte. Então:

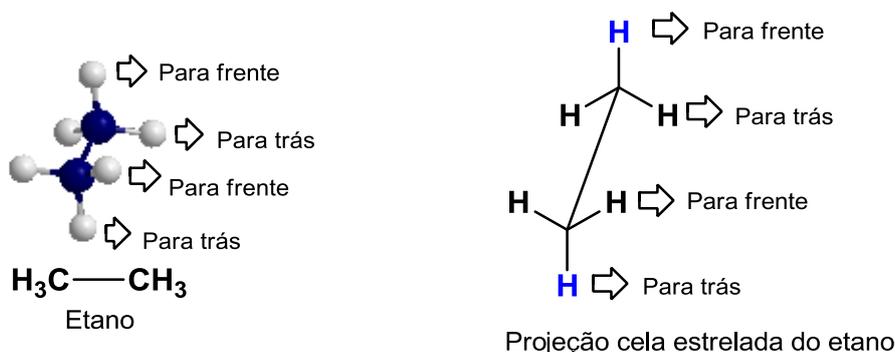
Os carbonos 1 e 5 são chamados cabeça de ponte. Observe a formação das pontes de carbono, começando no carbono 1 e terminando no carbono 5. As pontes são colocadas entre colchetes em ordem decrescente. Desta forma, [3,2,0] são só números de pontes existentes no composto seguindo a ordem decrescente de comprimento. No 8-etilbiciclo[4.3.0]nonano, os carbonos cabeça de ponte são C-1 e C-6.



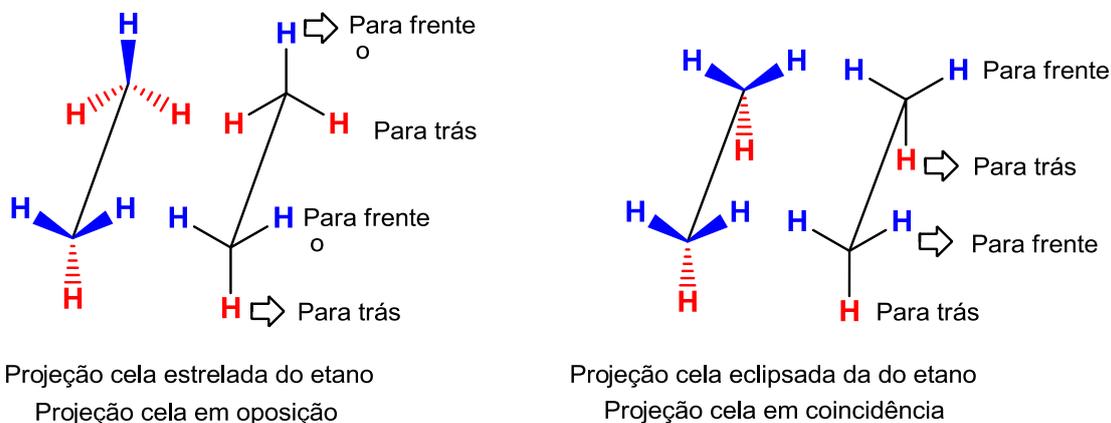
Se houver substituintes, iremos numerar o sistema de anéis fundido começando em uma cabeça de ponte, mais próxima do substituinte. Em seguida, é realizada, a numeração da ponte que tiver maior números de carbonos. Finalmente, é colocada a numeração da menor ponte. As pontes de carbonos são numeradas sempre da maior para a menor.

5.6 TORÇÃO NA LIGAÇÃO SIGMA CARBONO-CARBONO

As ligações sigmas formadas entre os carbonos sp^3 favorecem o fenômeno da torção em torno da ligação carbono-carbono, gerando nos ligantes dos carbonos sp^3 disposições espaciais diferentes, que originam as chamadas conformações.. Para melhor visualização espacial dos ligantes, de cada carbono sp^3 , será utilizada a projeção em cela. A projeção em cela denominada de estrelada, coloca os ligantes de cada carbono em oposição. No exemplo a seguir é mostrado a projeção cela estrelada para o etano.



Note que, a projeção em cela denominada de oposição permite aos ligantes um maior afastamento espacial, pelo fato destes hidrogênios se encontrarem em posições contrárias. Esta conformação é por este motivo a mais estável. Já a projeção em cela em coincidência, coloca os hidrogênios muito próximos no espaço, ocasionando na estrutura o chamado impedimento espacial ou tensão estérica.



Estimativas baseadas nos cálculos termoquímicos indicam que a força de uma ligação pi é de 264 KJ mol^{-1} , esta então é a barreira à rotação da ligação dupla. Ela é visivelmente mais elevada do que a barreira rotacional dos grupos unidos pelas ligações simples C – C ($13 - 26 \text{ KJ mol}^{-1}$). Enquanto os grupos unidos pelas ligações simples giram de modo relativamente livre à temperatura ambiente, isso não acontece àquelas unidas pelas ligações duplas.

Por exemplo: Girar um carbono de ligação dupla a 90° , inevitavelmente resultaria na quebra da ligação pi. Vamos voltar a atenção para o etano e descobrir as possíveis possibilidades de torção na ligação carbono-carbono e relacionar cada conformação obtida com a energia. A figura 5.05 mostra as conformações e a energia de torção envolvida na molécula do etano..

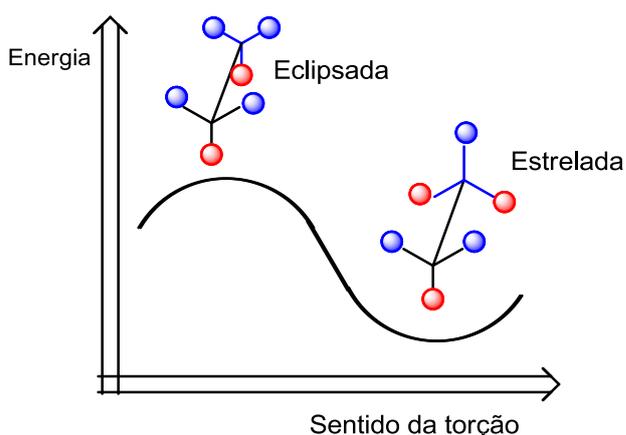
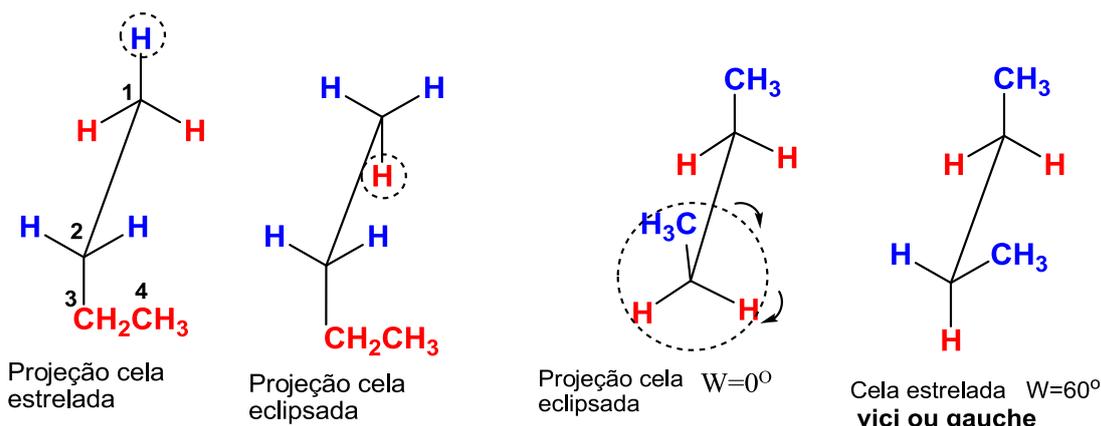
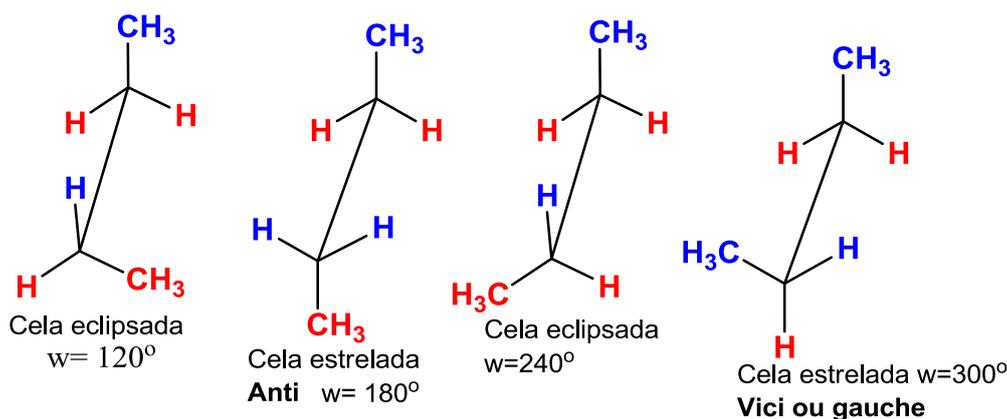


Figura 5.03. Diagrama de energia para as conformações do etano

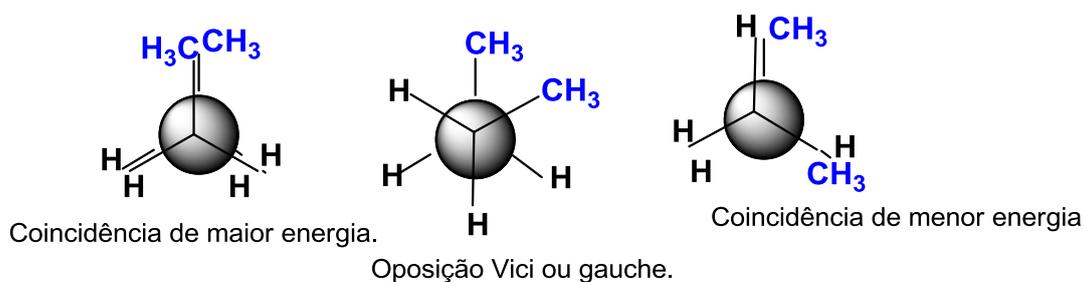
Para a estrutura do butano ocorre a possibilidade de dois tipos de torção. A primeira pode ser efetuada entre os carbonos C_1 e C_2 enquanto que a segunda pode ocorrer entre os carbonos C_2 e C_3 .

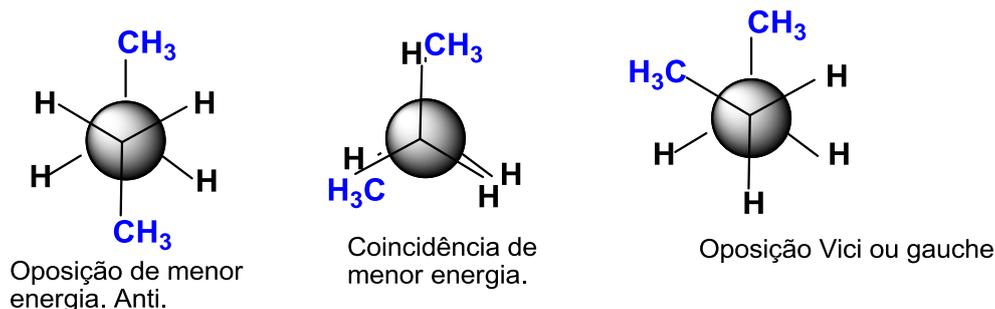
Torção em C_1 e C_2 na molécula do butanoTorção em C_2 e C_3 na molécula do butano

Partindo da projeção eclipsada do butano e, realizando a torção entre os carbonos C_2 e C_3 , se obtém a projeção **vici ou gauche**, onde as metilas formam um ângulo diedro de 60° gerando a projeção denominada de **vici ou gauche**. Vários confômeros do butano são obtidos, quando a torção é realizada entre os carbonos C_2 e C_3 . O ângulo diedro segue uma variação de zero graus até 360° , sendo os confômeros com ângulo diedro de zero e trezentos e sessenta graus idênticos.



As formas moleculares temporárias apresentadas pelo butano, que resultam das rotações dos grupos em torno de ligações simples, são chamadas de conformações da molécula do butano. Conformações do butano observadas em projeções de Newman





As conformações em projeção coincidência (eclipsada) possuem maior energia quando comparadas com as estreladas

As projeções de Newman quando colocadas em um diagrama de energia mostram as conformações ANTI e VICI como sendo as de menor energia, pelo fato de mostrarem os ligantes do carbono em oposição.

As projeções de Newman em coincidência se mostram no diagrama nos pontos mais altos de energia, (figura 5.03).

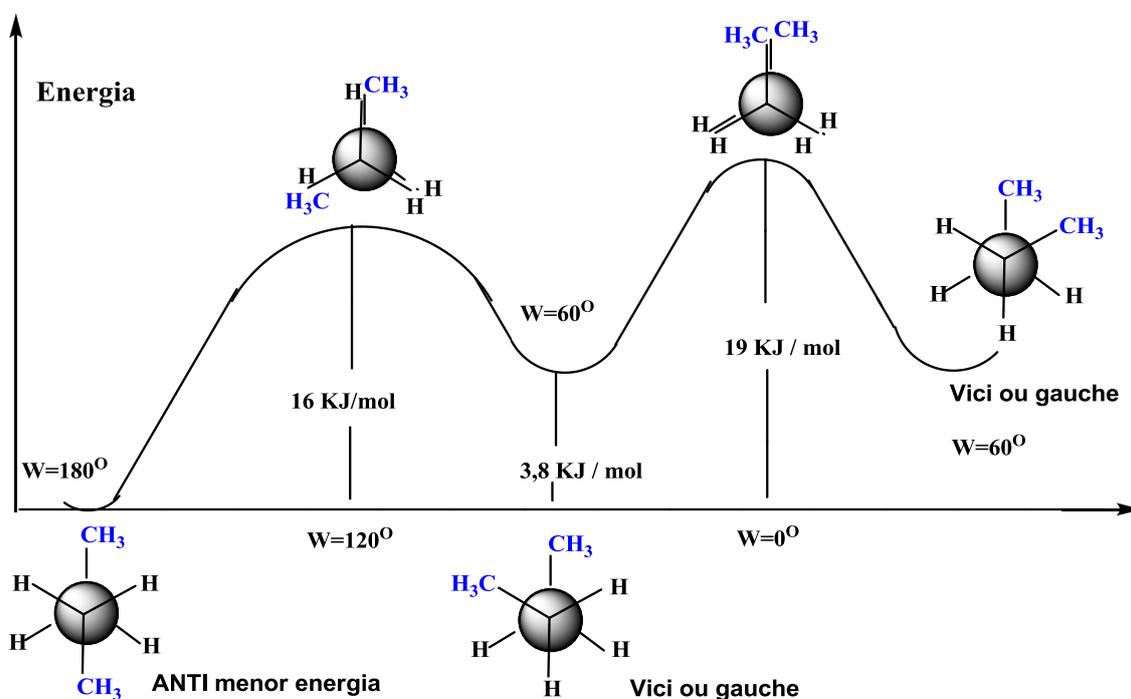


Figura 5.03. Relação entre energia e o ângulo diedro entre as metilas.

5.7 CONFORMAÇÕES DE ALCANOS CÍCLICOS

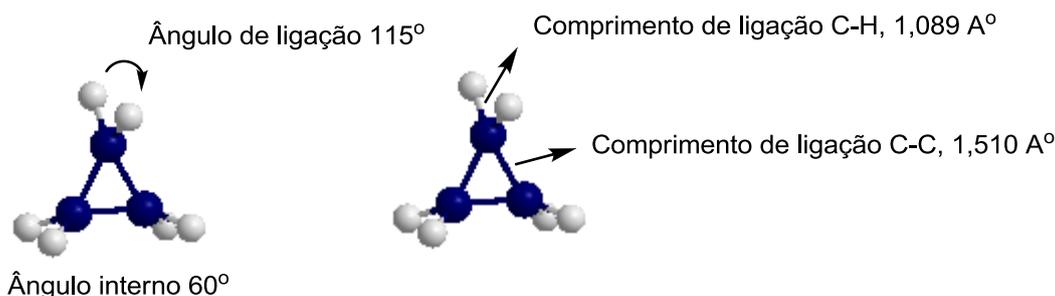
Para estudarmos mais profundamente a química dos compostos cíclicos, temos de recorrer à análise conformacional, que por mostrar a disposição espacial dos carbonos e dos seus respectivos ligantes, torna evidente o desvio dos ângulos entre os orbitais hibridados.

O ângulo entre os orbitais sp^3 , do carbono, é de $109,5^\circ$, este ângulo é desviado para 60° na formação do ciclopropano, este desvio angular é denominado de **tensão angular**.

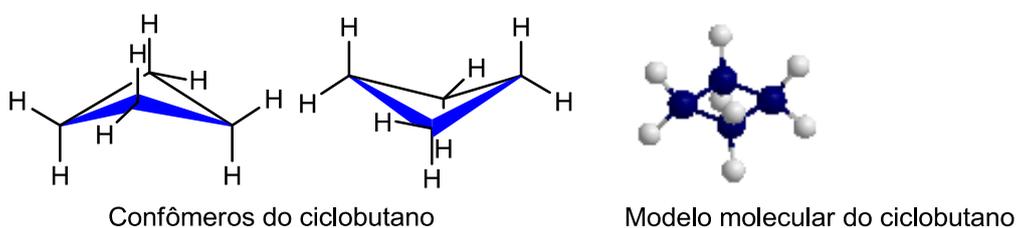
A disposição espacial dos ligantes de carbonos tetraédricos vicinais é representada em forma estrelada para garantir uma maior estabilidade, sendo assim, qualquer desvio do arranjo estrelado vem acompanhado de **tensão torcional ou tensão de torção (tensão de van der waals)**. A aproximação de grupos ligantes volumosos em uma estrutura, origina um tipo de tensão denominada de **tensão estérica ou impedimento espacial**.

O ângulo normal da ligação tetraédrica nos átomos hibridizados em sp^3 é $109,5^\circ$. No ciclopropano (molécula que tem a forma de um triângulo equilátero), os ângulos internos devem medir 60° e por isto devem afastar-se do valor ideal por uma diferença muito grande – por $49,5^\circ$. Esta compressão dos ângulos internos das ligações provoca o que os químicos denominam **tensão angular**.

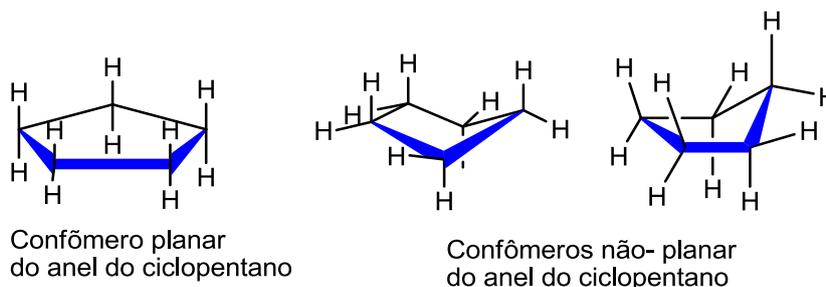
A tensão angular existe no anel do ciclopropano em virtude de os orbitais sp^3 dos átomos de carbono não terem a possibilidade de superporem-se com a mesma eficiência da superposição nos alcanos.. As ligações carbono-carbono no ciclopropano são mais fracas e, por isto, a molécula possui maior energia potencial.



Em virtude de o anel ser plano, os átomos de hidrogênio do anel estão todos eclipsados. O ciclobutano apresenta grande tensão angular. Os ângulos internos são de 88° e ocasionam uma diferença maior do que 21° em relação ao ângulo de ligação tetraédrica normal. O anel do ciclobutano não é plano, sua forma é dobrada. Dobrando-se ligeiramente o anel, consegue-se uma diminuição da tensão de torção, mesmo com o pequeno aumento em sua tensão angular.

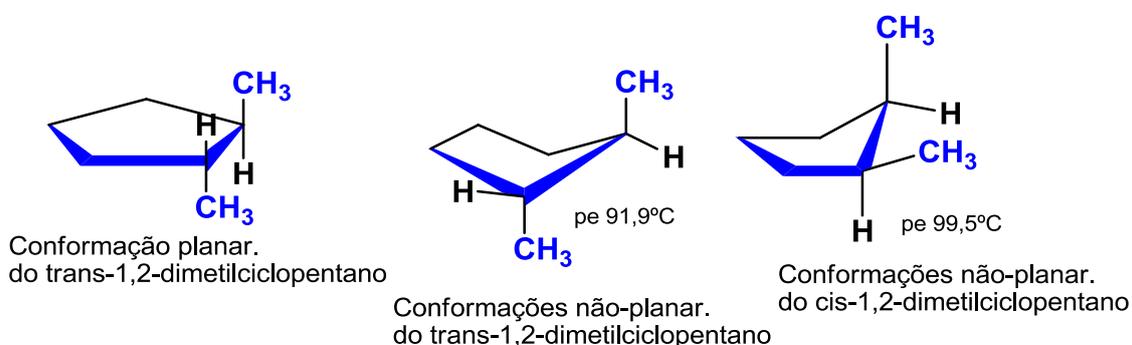


O ciclo pentano planar tem baixa tensão angular e grande tensão de torção, porém quando é torcido, para adquirir uma conformação não-planar, mostra um aumento da tensão angular e um decréscimo na tensão de torção.



A existência de dois substituintes no anel de uma molécula de qualquer cicloalcano faz com que haja possibilidade de estereoisômeros cis-trans. Podemos observar isto nos derivados do ciclopentano, uma vez que o anel do ciclopentano é praticamente plano.

Em determinado instante é evidente que o anel do ciclopentano pode estar torcido, mas as conformações torcidas rapidamente se transformam em conformação plana.



Quando o estereoisômero apresenta em sua estrutura, os dois grupos metilas voltados para o mesmo lado do anel, a disposição espacial é denominada de **cis.**, em situação contrária é denominada de **trans.**

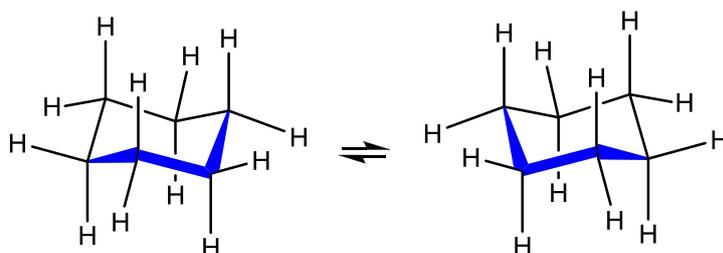
Na segunda estrutura os grupos metila estão em lados opostas do anel; estão em posição **trans.** O **cis** e o **trans** 1,2-dimetilciclopentano são estereoisômeros e se diferenciam apenas pela disposição espacial dos átomos. As duas formas não podem ser convertidas uma na outra, sem o rompimento de ligações carbono-carbono.

Por esse motivo, as formas **cis** e **trans** podem ser separadas, colocadas em frascos distintos e guardadas indefinidamente.

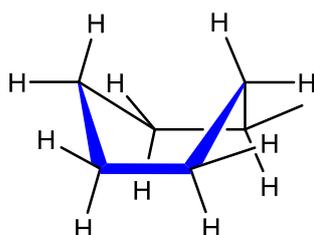
5.7.1 Cicloexanos

Entre os cicloalcanos, o cicloexano é o composto que apresenta um maior número de conformações, denominadas de meia-cadeira (mais instável), torcida, barco e cadeira (mais estável).

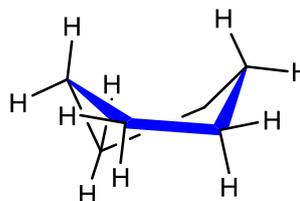
Alcanos e Cicloalcanos



Anel do cicloexano na conformação cadeira
interconversão de uma forma para outra.



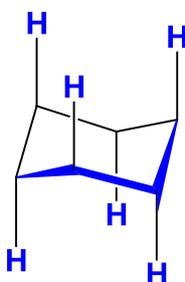
Anel do cicloexano na
conformação bote



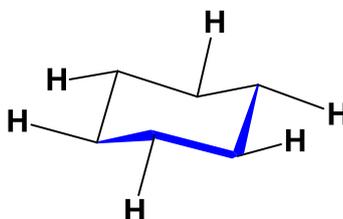
Anel do cicloexano na
conformação torcida

Vamos desviar a atenção para a conformação cadeira por ser a mais estável. Perceba que os dois hidrogênios conectados em carbonos secundários do anel, assumem posições espaciais diferentes, denominadas de **axiais** e **equatoriais**. As posições axiais acompanham a direção do eixo da molécula, e fornecem três hidrogênios para cima e três hidrogênios para baixo.

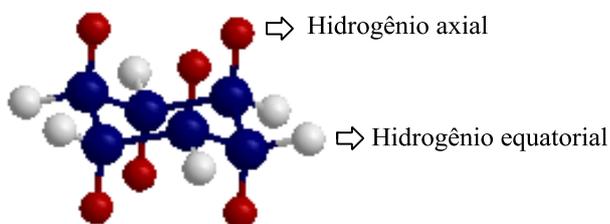
As posições equatoriais colocam três hidrogênios para cima da linha do equador e três hidrogênios para baixo da linha do equador.



Anel do cicloexano na conformação
cadeira hidrogênios na posição axial

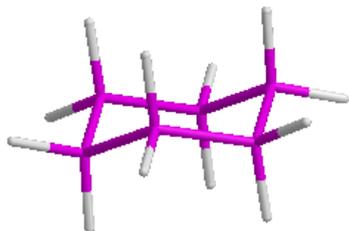


Anel do cicloexano na conformação
cadeira hidrogênios na posição equatorial



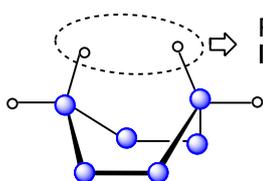
Os ângulos C-C-C do ciclo-hexano podem assumir uma configuração do tetraedro livre de tensão, se o anel adotar a **conformação em cadeira**. Assim chamada devido a sua semelhança com uma espreguiçadeira – um encosto, um assento e um descanso para as pernas. A maneira mais fácil de visualizar o ciclo-hexano em cadeira é pela construção de um modelo molecular. A

conformação cadeira está isenta não só de tensão angular, como também de tensão torcional. Corresponde a um mínimo de energia e *constitui a conformação mais estável do ciclo-hexano e, na realidade, de quase todos os derivados do ciclohexano.*



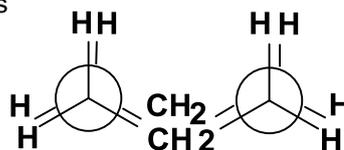
Anel do ciclohexano na conformação cadeira, hidrogênios nas posições equatorial e axial

Pelas rotações parciais em torno das ligações carbono-carbono simples do anel, a conformação em cadeira pode assumir outra forma, chamada de conformação em “bote”. A conformação em bote (barco) do ciclohexano se forma quando uma extremidade da forma em cadeira sobe (ou desce). Este movimento envolve somente rotações em torno de ligações simples carbono-carbono.



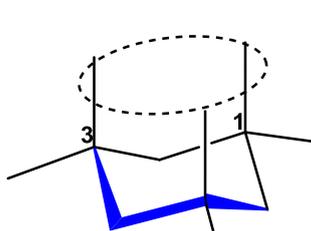
Conformação bote

Repulsão de Van der Waals
Interação do mastro

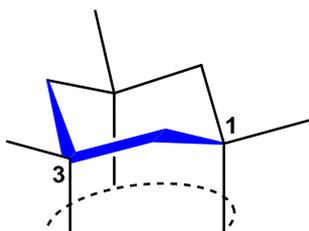


Projeção de Newman da conformação bote

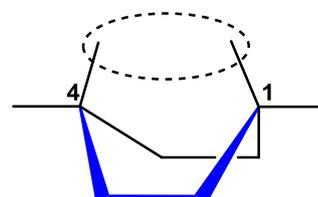
A conformação em bote não está isenta da tensão de torção. Quando se observa o modelo da conformação em bote ao longo dos eixos das ligações carbono-carbono na lateral, verifica-se que os hidrogênios destes átomos de carbono estão eclipsados. Além disso, dois dos átomos do hidrogênio, em C1 e em C4, estão suficientemente próximos para provocar repulsões de Van der Waals (figura 5.04). Este efeito foi chamado de interação “do mastro” da conformação em bote. A tensão de torção e as interações de mastro fazem com que a conformação em bote tenha energia maior que a conformação em cadeira.



Cadeira
Interação 1,3-diaxial



Interação 1,3-diaxial



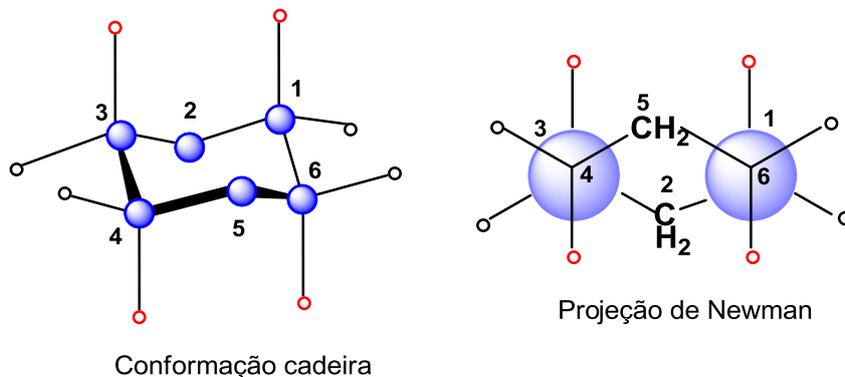
Bote
Interação de mastro

Os dados de combustão demonstram que o ciclo-hexano não tem tensão angular, nem de torção. De que modo isso se dá?

A resposta foi sugerida inicialmente por Hermann Sachs, em 1980, e mais tarde desenvolvida por Ernest Mohr. Ao contrário da concepção de

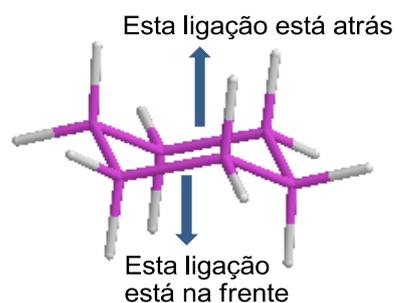
Baeyer, o ciclo-hexano não é plano, e ocorre em conformações tridimensionais que não tem tensão.

Olhando qualquer ligação carbono-carbono na projeção de Newman, é fácil verificar que o ciclo-hexano na conformação em cadeira não possui tensão de torção: todas as ligações C-H adjacentes estão em oposição.



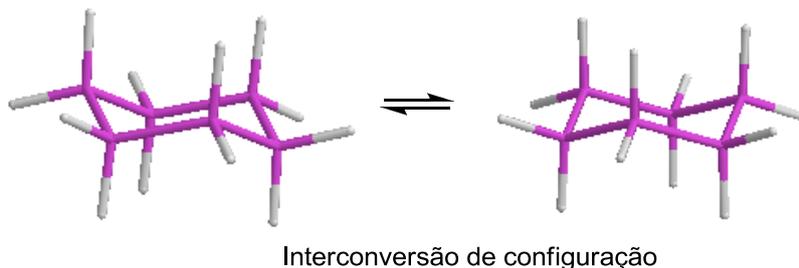
É importante lembrar que, quando se desenha o ciclo-hexano em cadeira, as ligações inferiores estão na frente e as superiores atrás.

Caso não se defina esta convenção, uma ilusão de ótica pode fazer o inverso parecer verdadeiro.



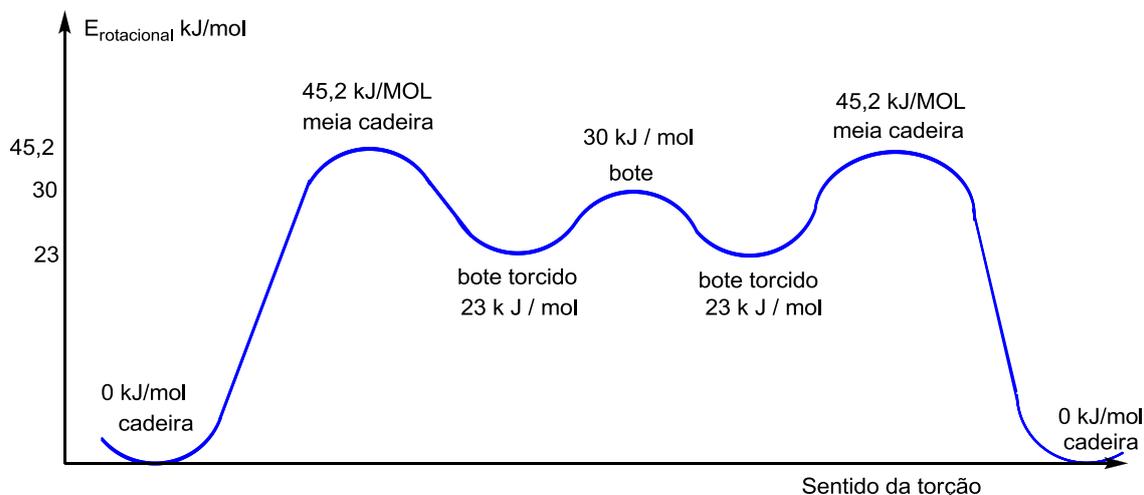
As duas conformações em cadeira se interconvertem facilmente, resultando na troca de posições axiais e equatoriais.

Essa interconversão de conformação em cadeira, que costuma ser designada como a **inversão do anel**.



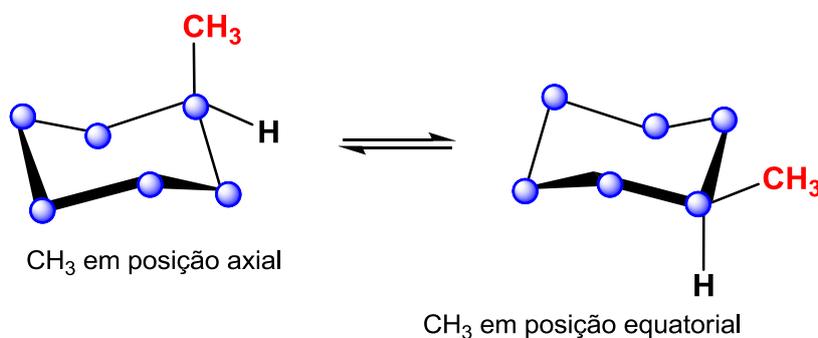
Um ciclo-hexano na conformação em cadeira pode ser convertido na outra conformação em cadeira conservando-se os quatro átomos de carbono do meio em seus respectivos lugares e dobrando-se os dois carbonos das extremidades em sentidos opostos. O resultado é a interconversão das

posições axiais e equatoriais. A figura abaixo mostra a energia das várias conformações do cicloexano.



5.7.2 Derivados do cicloexano

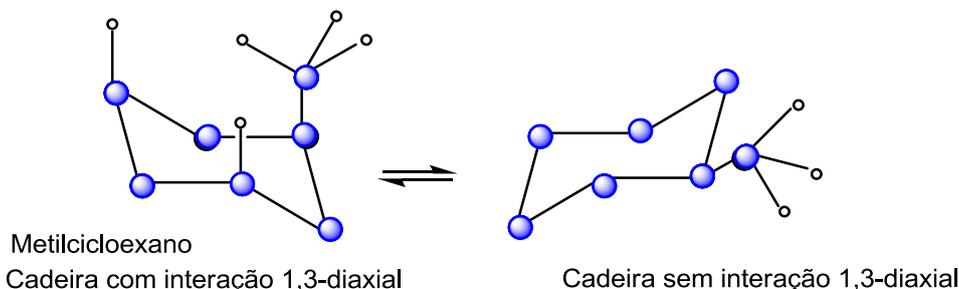
Um substituinte axial em uma conformação em cadeira transforma-se em um substituinte equatorial na outra conformação em cadeira, e vice-versa. O metil-ciclo-hexano com o grupo metila axial torna-se, por exemplo, metil-ciclo-hexano com o grupo metila equatorial. Como a barreira de energia para a interconversão cadeira-cadeira é de cerca de 45 KJ/mol (10,8 kcal/mol) apenas, o processo é muito rápido à temperatura normal.



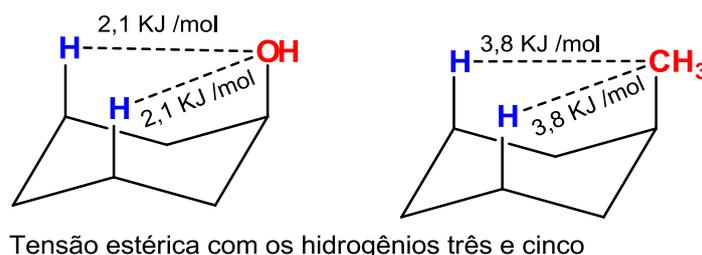
Os ciclo-hexanos substituídos são os ciclos alcanos mais comuns na natureza. Um grande número de compostos, incluindo muitos agentes farmacêuticos importantes, contém anéis de cicloexano. Embora os anéis de cicloexano se interconvertam rapidamente à temperatura normal, os dois isômeros conformacionais de um cicloexano monossustituído não são igualmente estáveis.

No metil-cicloexano, por exemplo, o isômero conformacional com o grupo metila equatorial é mais estável do que o axial por 8,0 KJ/mol (1,8 kcal/mol). O mesmo ocorre para outros ciclo-hexanos monossustituídos: o isômero com o substituinte equatorial é quase sempre mais estável do que o isômero com o substituinte na posição axial.

A diferença de energia entre os isômeros conformacionais axial e equatorial é decorrente da tensão estérica está muito próximo dos hidrogênios axiais dos carbonos em C_3 e C_5 resultando em 7,6 KJ/mol (1.8 kcal/mol) de tensão estérica. A aglutinação mais pronunciada verifica-se entre átomos unidos por ligações axiais do mesmo lado do anel; a interação que daí resulta chama-se **interação diaxial-1,3**, e ocorre com os hidrogênios axiais dos carbonos 3 e 5 e a metila.



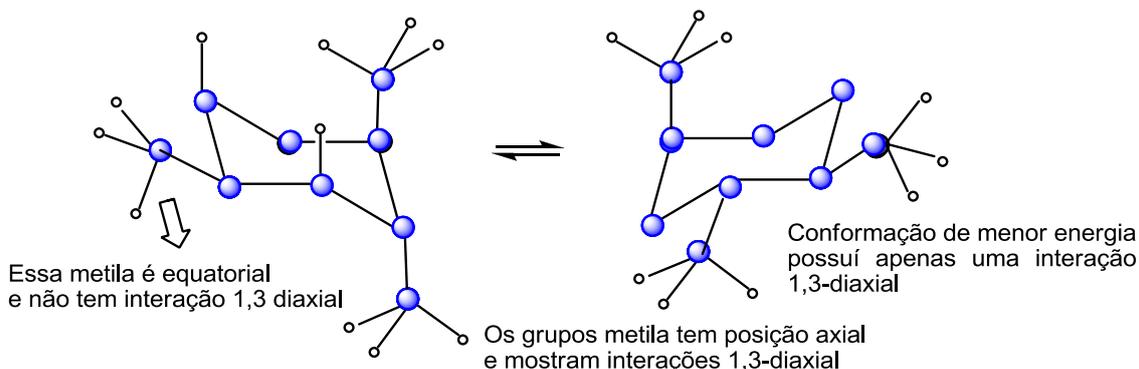
O metilciclo-hexano em posição axial possui duas interações 1,3-diaxiais efetuadas entre a metila e os hidrogênios três e cinco, sendo assim, a estrutura apresenta $2 \times 3,8 = 7,6$ kJ/mol de tensão estérica. O cicloexanol terá uma energia de 4,2 kJ/mol, pois o valor de cada interação 1,3-diaxial é de 2,1 kJ/mol.



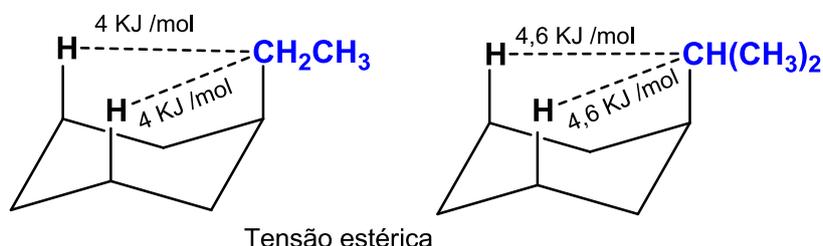
As interações 1,3-diaxial (interferências estéricas) estão ausentes no metilciclo-hexano equatorial e, por isso encontramos uma diferença de energia de 7,6 KJ/mol entre as duas formas.

O que é verdadeiro para o metil-ciclo-hexano também é para outros ciclo-hexanos monossustituídos: o conformero com o substituinte axial terá maior energia.

A figura a seguir, mostra a interferência estérica (interação 1,3-diaxial) em um cicloexano trissustituído.



A maior ou menor tensão estérica 1,3-diaxial de um composto específico, depende, é claro, da natureza e do tamanho do grupamento axial. A tabela 5.03 relaciona os valores de tensão estimados para alguns substituintes comuns. Como se deveria esperar, a tensão estérica aumenta na série; $CH_3- < CH_3CH_2- < (CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C-$ em acordo com tamanho dos grupamentos alquila (tabela 4.03).



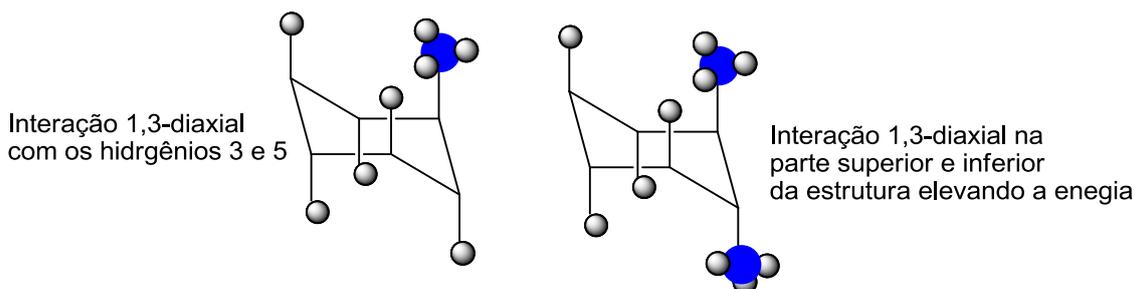
Observe que os valores da tabela se referem a interações **1,3-diaxiais** do grupamento ali indicado com um *único* átomo de hidrogênio. Estes valores devem ser duplicados para se chegar à tensão observada em um ciclo-hexano monossustituído.

Tabela 5.03. Tensão estérica em ciclohexano monossustituído.

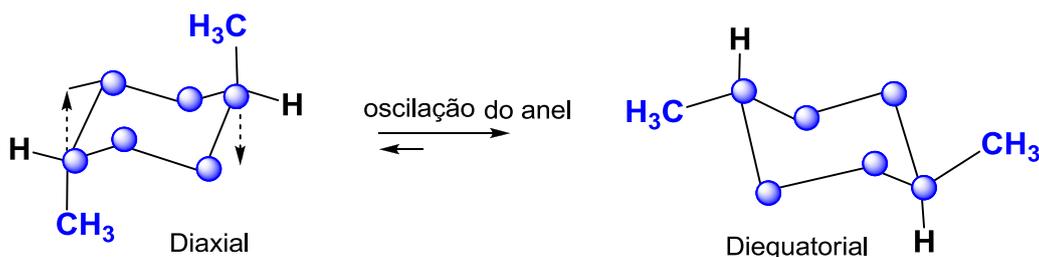
<i>Tensão de uma interação 1,3-diaxial H-Y</i>		
Y	(KJ/mol)	(kcal/mol)
-F	0,5	0,12
-Cl	1,0	0,25
-Br	1,0	0,25
-OH	2,1	0,5
-CH ₃	3,8	0,9
-CH ₂ CH ₃	4,0	0,95
-CH(CH ₃) ₂	4,6	1,1
-C(CH ₃) ₂	11,4	2,7
-C ₆ H ₅	6,3	1,5

Abaixo, algumas conformações cadeira com moléculas substituintes na posição axial. Perceba que conforme aumenta o volume do substituinte aumenta a tensão estérica (impedimento espacial) e conseqüentemente a energia da molécula.

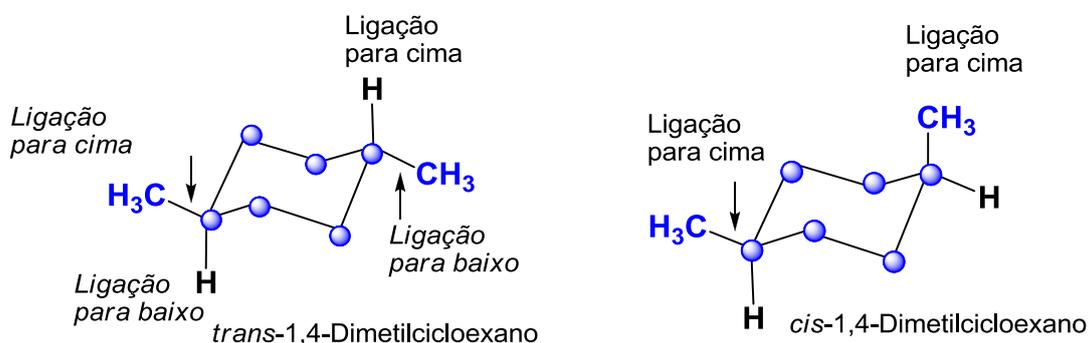
Alcanos e Cicloalcanos



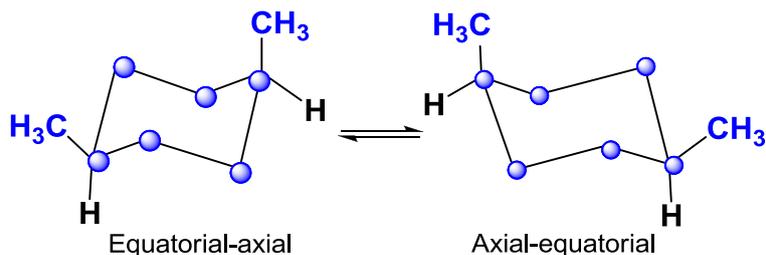
Os ciclohexanos dissustituídos apresentam mais de uma conformação possível, pois cada substituinte colocado no anel pode assumir a posição axial ou equatorial. Por exemplo, para o *trans*-1,4-dimetilciclohexano existem duas conformações. A primeira é denominada de *trans*-diaxial pelo fato dos ligantes ocuparem em cada carbono a posição axial. A segunda é *trans*-diequatorial e os ligantes de cada carbono se encontram em posição equatorial. Fica bem mais fácil e mais simples visualizar o ciclohexano na conformação cadeira. Perceba que a molécula do *trans*-1,4-dimetilciclohexano com ligantes axiais apresenta tensão estérica; na outra posição com os ligantes equatoriais a tensão estérica desaparece. A conformação diequatorial é a mais estável e constitui a estrutura de 99% das moléculas em equilíbrio.



Uma forma de reconhecer um ciclohexano dissustituído em *trans* é notar que um grupo está preso pela ligação de cima (entre as duas do seu carbono) e o outro pela ligação de baixo. No ciclohexano dissustituído em *cis*, os dois grupos estão presos por ligações de cima, ou por ligações de baixo.

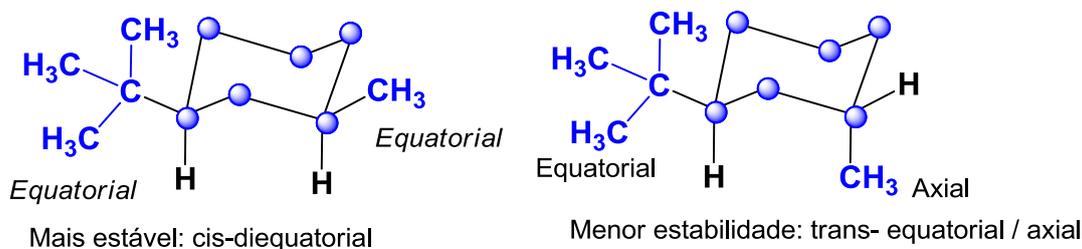


O *cis*-1,4-dimetilciclohexano existe em duas conformações em cadeira *equivalentes*. A relação *cis* dos grupos metila, exclui a possibilidade de estrutura com os dois grupos numa posição equatorial. Em qualquer conformação pelo menos um grupo é localizado na posição axial. Conformações equivalentes do *cis*-1,4-dimetilciclohexano.

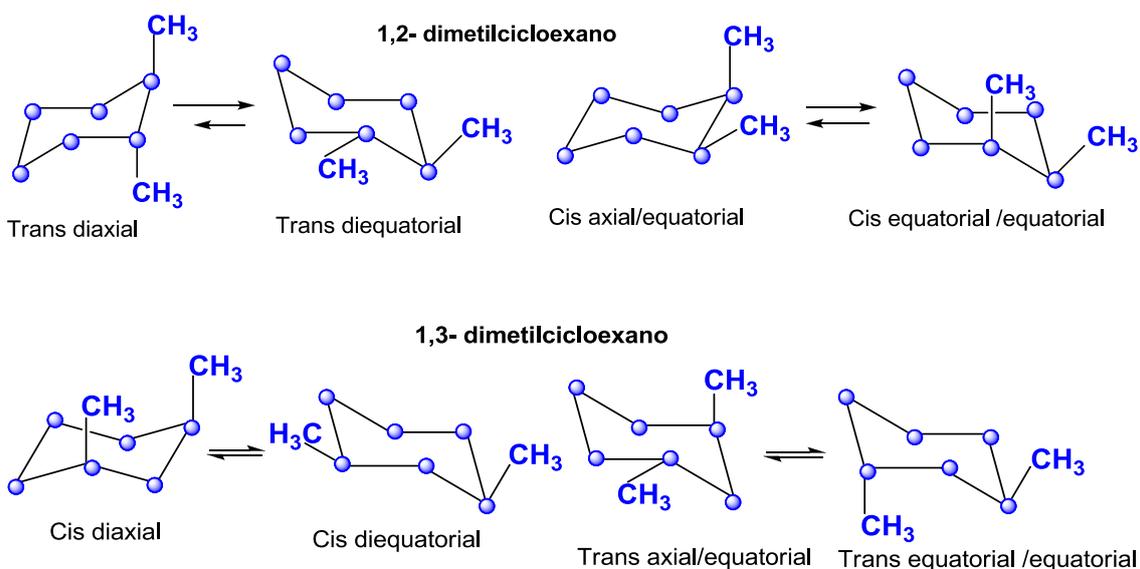


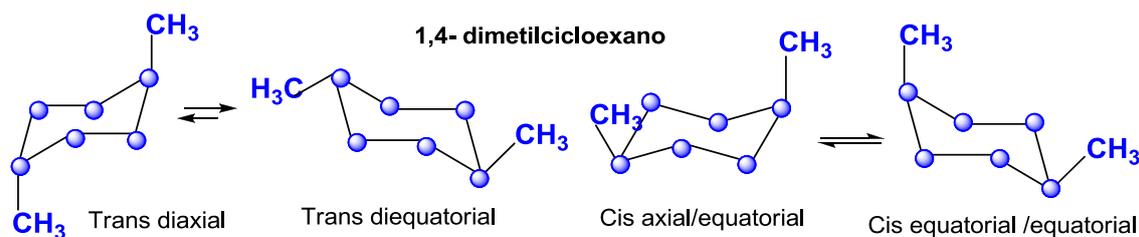
Contudo, considerando outros cicloexanos dissustituídos em *trans*-1,3, com um grupo alquila maior do que o outro, a conformação de energia mais baixa, é a que tem o grupo maior na posição equatorial.

Como exemplo temos a conformação mais estável do *trans*-1-*ter*-butil-3metilcicloexano, que aparece a seguir, tem o grande grupo *ter*-butila e o grupo metila, ocupando as posições equatoriais. a outra possibilidade de conformação, requer maior energia, pois o ligante *ter*-butila a parece em posição equatorial, por ser maior e a metila aparece em posição axial.



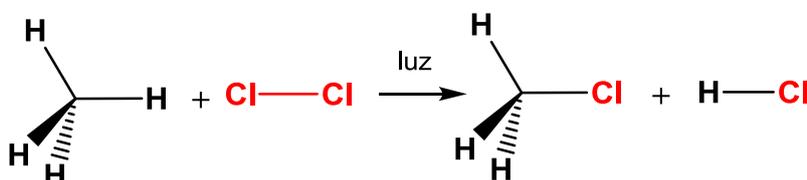
A seguir, são colocadas as conformações de vários cicloexanos dissustituídos.





5.8 REATIVIDADE DOS ALCANOS

Possuem baixa reatividade, precisando de condições especiais para reagir, como calor ou luz que favorecem a formação de radicais livres. O mecanismo se processa através de cisões homolíticas e ocorre em três fases: fase de iniciação, fase de propagação e a fase de término. A reação mais comum é a de halogenação que será mostrada a seguir.

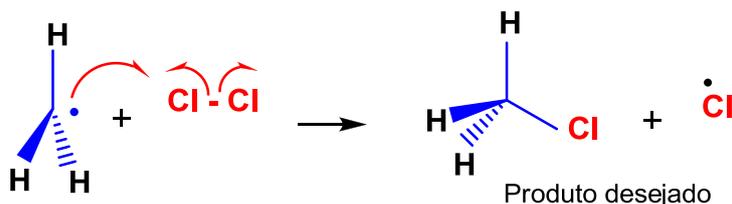
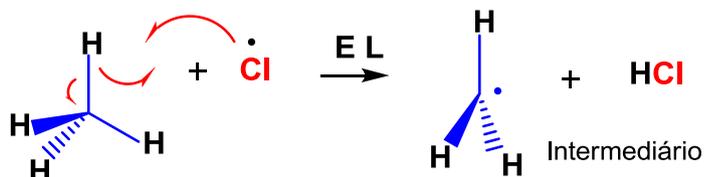


Mecanismo radicalar

Fase de iniciação



Fase de propagação



Fase de término



União de qualquer radical livre presente no meio reacional.

R, representa qualquer radical livre presenteno sistema de reação

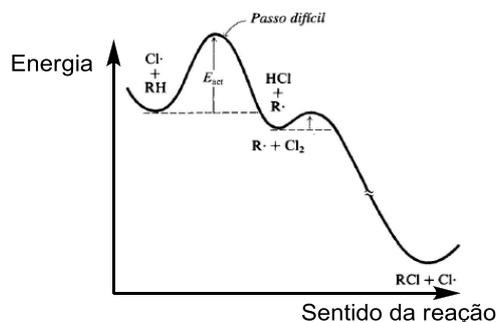
Na fase de iniciação é formado o reagente radical livre que interage com o substrato metano levando a formação do radial livre metila , intermediário da

reação, que em seguida reage com a molécula de cloro levando ao produto desejado clorometano, estas duas reações acontecem na fase de propagação.

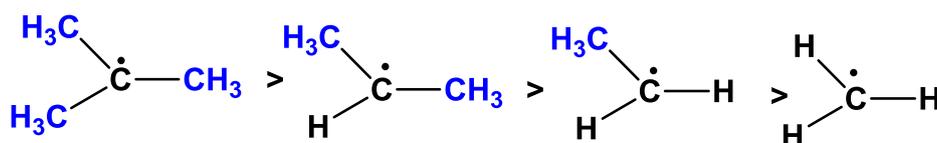
A última fase, denominada de término, ocorre às várias possibilidades de conexão entre os radicais livres presentes no meio reacional.

Esta reação pode se prolongar levando a formação de diclorometano (CH_2Cl_2), clorofórmio (CHCl_3) e tetracloreto de carbono (CCl_4).

O diagrama de energia para a cloração de um alcano é mostrado a seguir



Observe a estabilidade dos intermediários radicalares. O radical livre terciário é o mais estável, portanto haletos terciários reagem com maior velocidade.

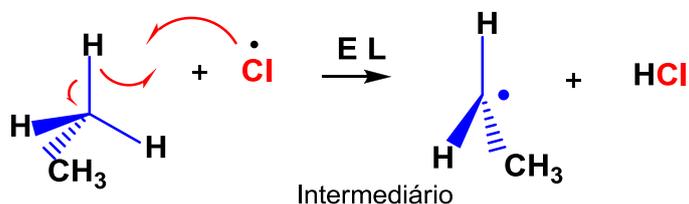


Cloração do etano

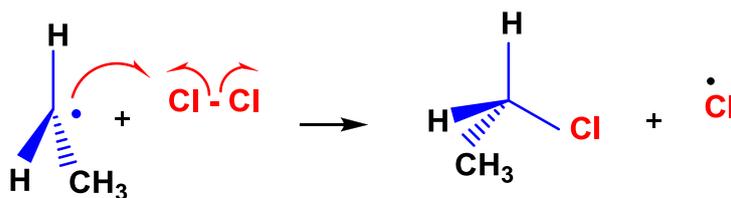
Fase de iniciação



Fase de propagação



Na fase de iniciação, a incidência de luz promove a cisão homolítica na molécula de Cl_2 . O radical livre cloro, interage com o substrato e forma o intermediário da reação, que é representado pelo radical livre metila. Ainda na fase de propagação, ocorre a conexão entre o radical livre metila e o radical livre cloro, formado o produto desejado.



União de qualquer radical livre presente no meio reacional.

R, representa qualquer radical livre presente no sistema de reação

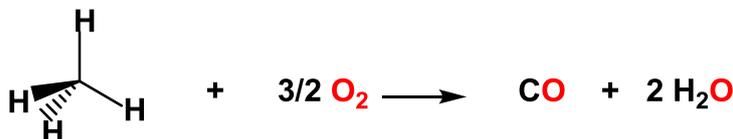
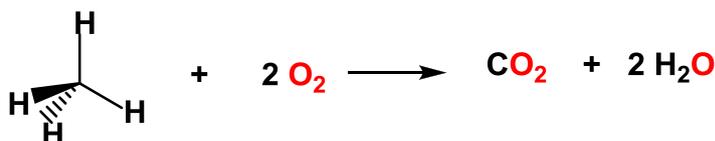
5.8.1 Reação de combustão

É uma reação de óxido-redução, onde o alcano é o redutor e recebe a denominação de combustível enquanto que o oxigênio é o oxidante e chamado de comburente.

O produto mais importante da combustão total é o calor (energia), por este motivo, o alcano (gasolina C_7 e C_8) é empregado como combustível.

Na combustão incompleta forma-se o gás poluente tóxico monóxido de carbono e fuligem.

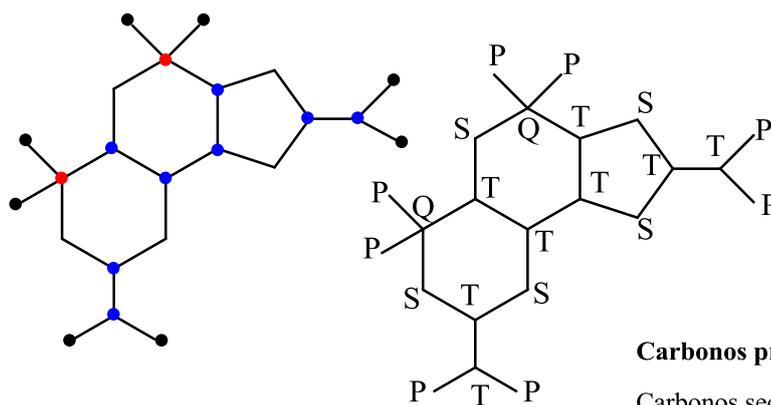
As fabricas provocam combustão parcial em busca do carbono chamado negro de fumo, utilizado na fabricação de tintas e na composição da borracha utilizada na fabricação de pneus.



5.9 QUESTÕES RESOLVIDAS

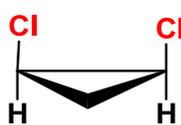
5.8.1 Identificar e quantificar os carbonos primário, secundário, terciário e quaternário na estruturas abaixo.

Alcanos e Cicloalcanos

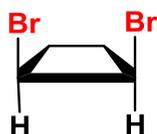


Carbonos primários	8
Carbonos secundários	5
Carbonos terciários	8
Carbonos quaternários	2

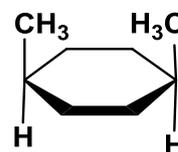
5.8.2 Nomenclatura dos cicloalcanos.



cis-1,2-diclorociclopropano

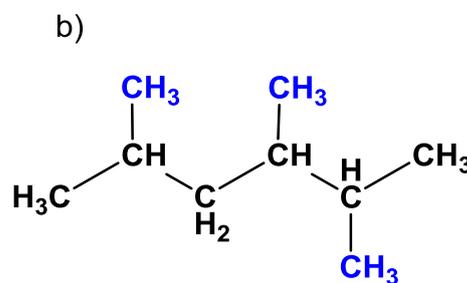
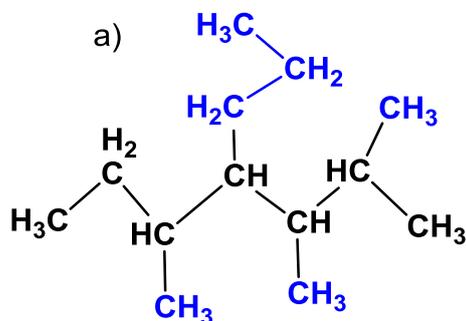


cis-1,2-dibromociclobutano

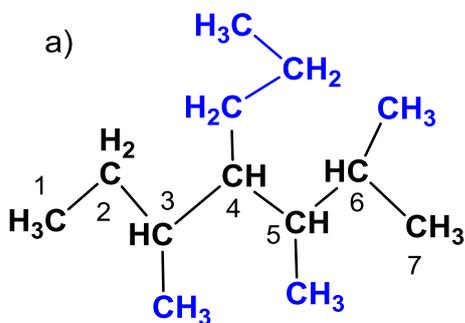


cis-1,4-dimetilcicloexano

5.8.3 Escrever a nomenclatura IUPAC para os alcanos.

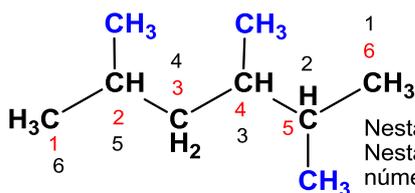


Resolução.



Existem duas cadeias longas competindo na escolha da cadeia principal. Neste caso será escolhida a cadeia que contiver o maior número de ramificações.

4-etil-3,5,6-trimetilheptano



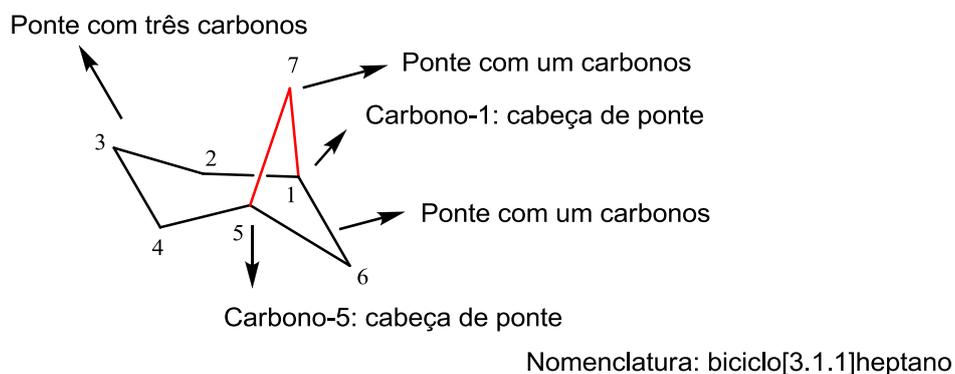
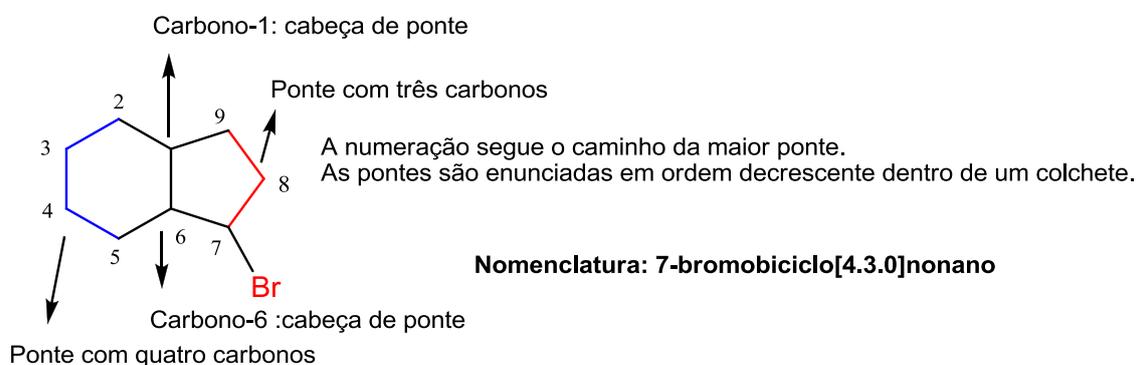
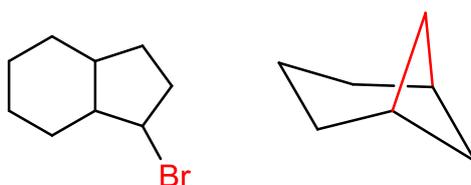
Nesta cadeia carbônica as ramificações estão equidistantes. Nesta situação a cadeia principal escolhida, deve conter, o somatório dos números indicadores das ramificações com o menor valor.

Números indicadores em vermelho: $2 + 4 + 5 = 11$

Números indicadores em preto: $2 + 3 + 5 = 10$. Menor soma e será o indicador da cadeia principal.

2,3,5-trimetilhexano

5.8.4 Escrever a nomenclatura IUPAC para os bicíclo a seguir.



5.8.5 Mostrar as possíveis conformações cadeira para o cicloexanol.

Existem seis posições axiais, três são voltadas para cima e três voltadas para baixo

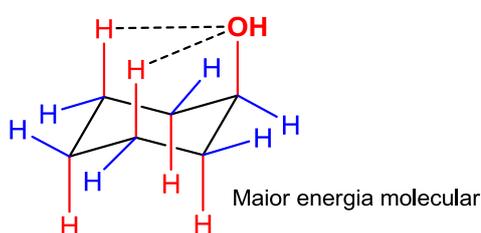
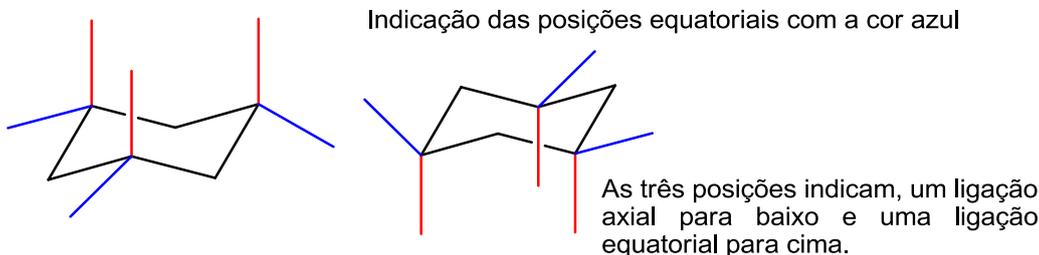


Indicação das posições axiais para cima

Indicação das posições axiais para baixo

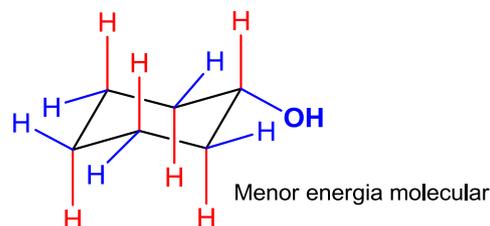
Cada posição axial é acompanhada de uma posição equatorial. No ciclo exano, os hidrogênios secundários de cada carbono ocupam uma posição axial e outra equatorial. Sempre que a axial estiver direcionada para cima a equatorial será direcionada para baixo, de tal forma que os hidrogênios secundários estarão sempre direcionados para cima e para baixo.

As três posições indicam, um ligação axial para cima e uma ligação equatorial para baixo.



Ligante hidroxila em posição axial

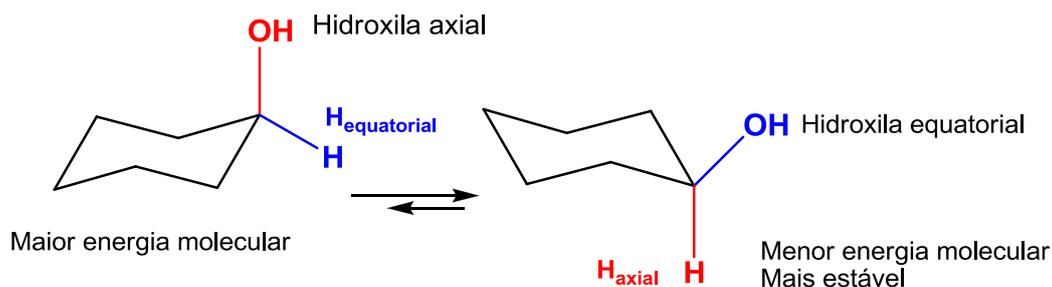
A posição axial favorece um impedimento espacial ou tensão estérica da hidroxila com os hidrogênios axiais três e cinco. Esta tensão espacial é denominada de interação 1,3-diaxial. Esta tensão espacial promove um aumento na energia da molécula.



Ligante hidroxila em posição equatorial.

A hidroxila em posição equatorial não mostra a tensão estérica 1,3-diaxial. A posição equatorial para qualquer substituinte colocado no anel, é uma posição benéfica, pelo fato de mostrar ausência de interação 1,3-diaxial, favorecendo uma molécula com menor energia.

A conformação cadeira pode sofrer interconversão, quando o fenômeno acontece a posição axial de uma forma passa a ser equatorial na outra forma.

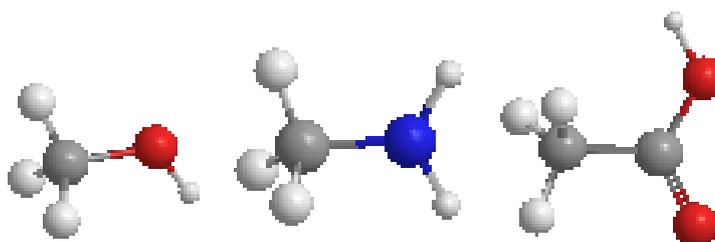


Sugestão de Leitura

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10^a edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

BRUCE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

CAPÍTULO 6



COMPOSTOS COM SUBSTITUINTES FUNCIONAIS

6.1 ESTRUTUTAS COM LIGAÇÕES SIGMAS

A conexão de carbonos com hibridação sp^3 , leva a formação de alcanos e cicloalcanos, quando no encadeamento temos apenas carbono e hidrogênio. No entanto, se ocorrer à presença de outros átomos no encadeamento, como o oxigênio, nitrogênio e halogênio ocorrerá a formação respectivamente de funções oxigenadas, nitrogenadas e halogenadas.

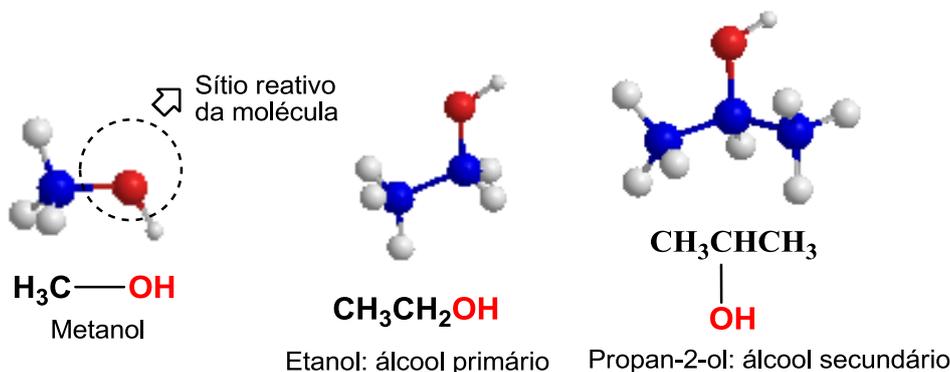
Os alcanos e cicloalcanos já foram estudados, agora passaremos ao estudo das funções oxigenadas, nitrogenadas e halogenadas (haloalcanos).

6.1.1 Compostos Oxigenados

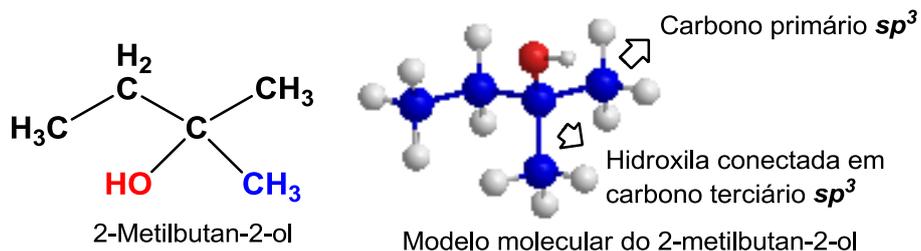
A função orgânica é denominada de álcool, quando o encadeamento de carbono apresentar a hidroxila ligada diretamente a carbono sp^3 .

No grupo hidroxila se encontra o centro reativo da molécula, onde pode ocorrer a cisão heterolítica nas ligações carbono-oxigênio e oxigênio-hidrogênio. O etanol, é utilizado nas bebidas alcoólicas, produtos de limpeza e como combustíveis.

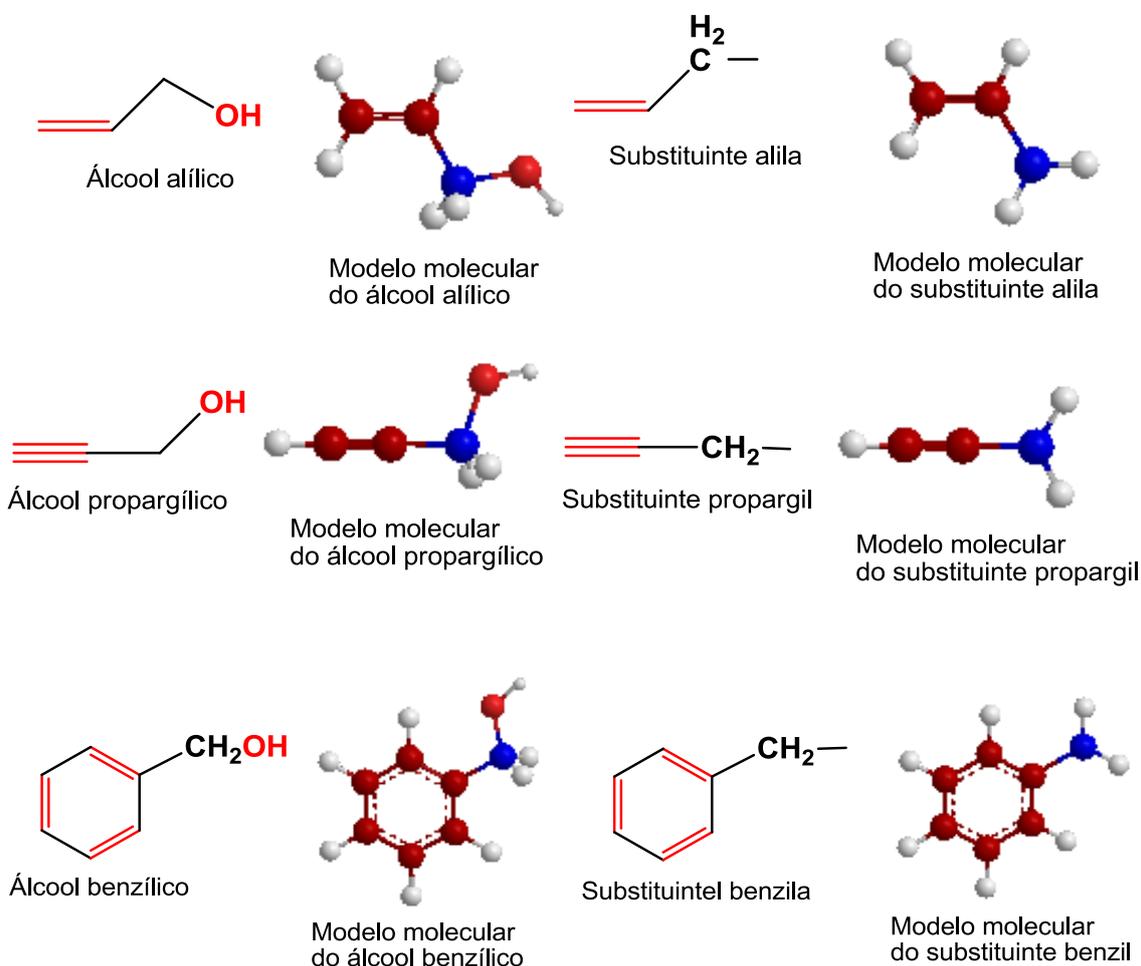
De acordo com o posicionamento da hidroxila na cadeia carbônica, o álcool pode ser classificado em primário, secundário e terciário, desde que a hidroxila se encontre ligada à carbono primário, secundário e terciário.



Análise da estrutura de um álcool terciário.



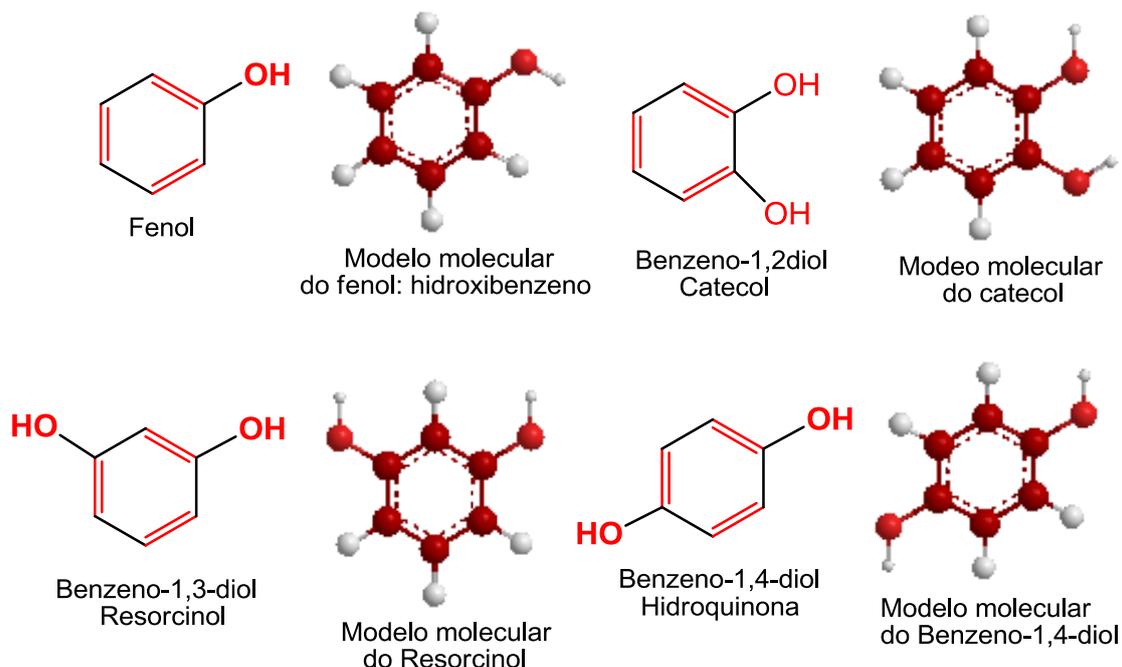
O grupo funcional hidroxila, pode aparecer ligado a carbono sp^3 em estruturas que contêm carbonos sp^2 (álcool alílico); em estruturas com carbonos sp (álcool propargílico) ou ainda em carbono sp^3 ligado a anel benzênico (álcool benzílico).



Os compostos que possuem o grupo hidroxila ligado diretamente ao anel aromático são chamados de fenóis.

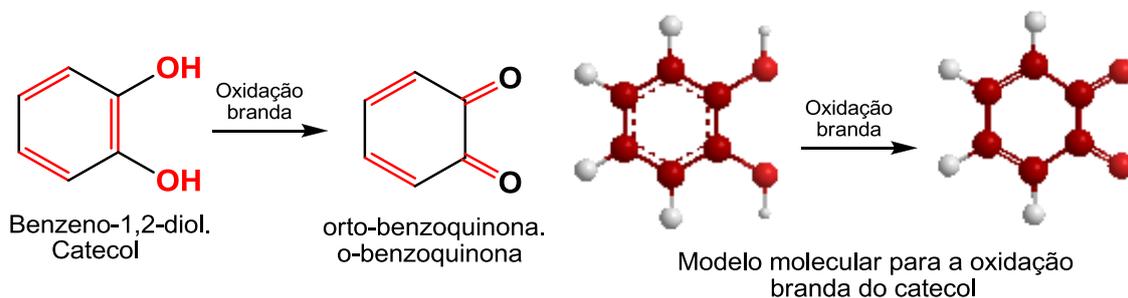
Quando são colocados no anel benzênico duas hidroxilas, ocorre a formação do catecol (posições 1 e 2), do resorcinol (posições 1 e 3) e da hidroquinona (posições 1 e 4).

Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais

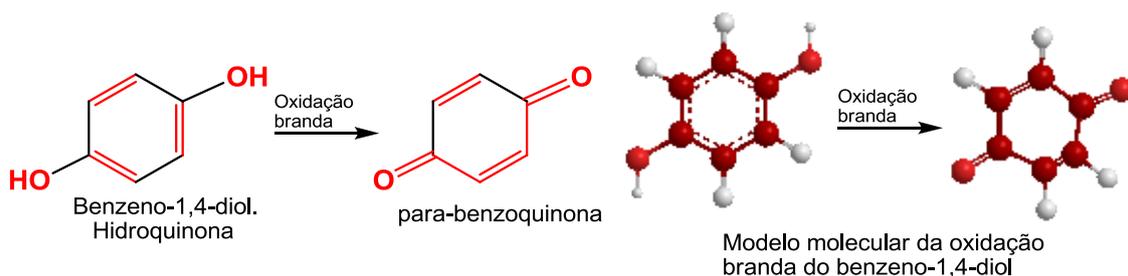


A oxidação branda do catecol e da hidroquinona fornece as chamadas quinonas. O catecol (1,2-benzenodiol) fornece a orto-benzoquinona. A para-benzoquinona é obtida da oxidação branda da hidroquinona e é usada como defesa por muitos insetos.

Oxidação branda do catecol

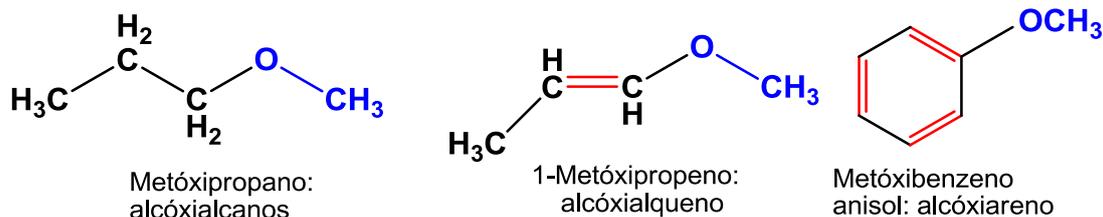


Oxidação branda da hidroquinona.

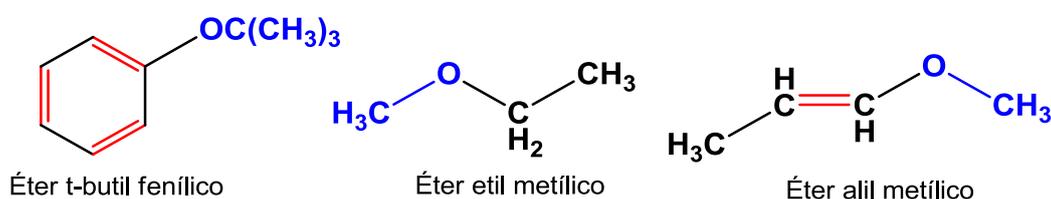


O éter é a função orgânica de fórmula geral ROR, onde os radicais orgânicos podem ser alquila, alquenila, alquinila ou arila. Para a IUPAC os éteres são denominados de alcóxicanos, alcóxiclenos e alcóxiarenos. Os éteres formados por grupos alquila, apresentam na sua estrutura carbonos

sp^3 Os éteres formados por radical alquenila apresentam o oxigênio ligado diretamente a um carbono sp^2 .

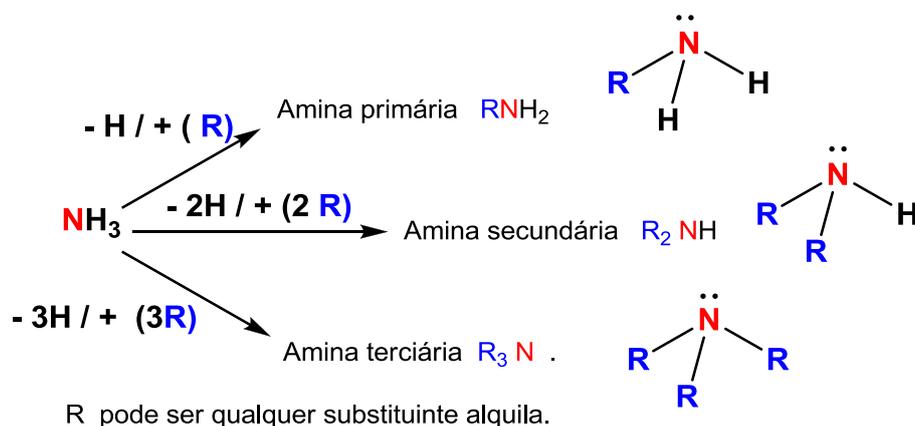


Existe uma outra forma de denominar o éter. Nesta nomenclatura os dois grupos orgânicos ligados ao oxigênio são listados por ordem alfabética com o sufixo **íco** adicionado ao último radical, precedido pelo nome da função éter.



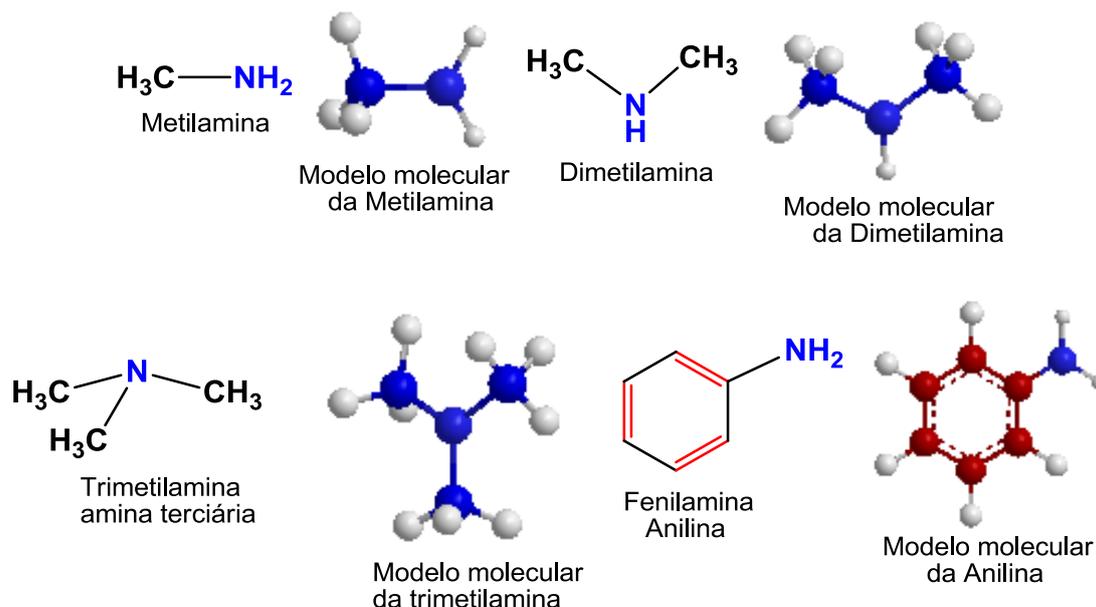
6.1.2 Compostos Nitrogenados

As aminas podem ser obtidas da estrutura da amônia, NH_3 , pela substituição de hidrogênio por grupamento alquila. O número de substituições realizadas pode gerar aminas primárias, secundárias e terciárias.

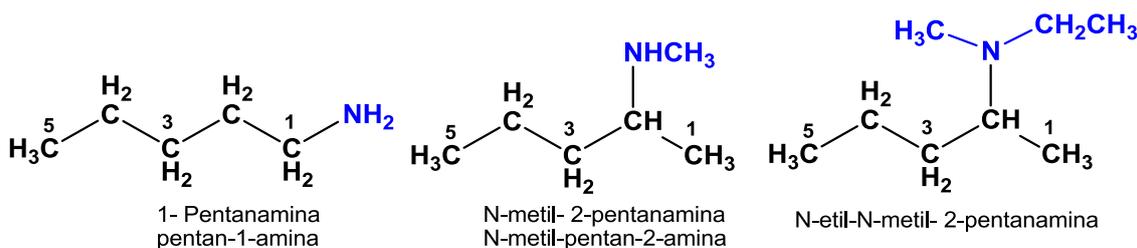


A denominação comum de uma amina consiste no nome do radical alquila ligado ao nitrogênio, colocado em ordem alfabética, seguido da palavra amina. O nome inteiro é escrito como uma única palavra.

Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais



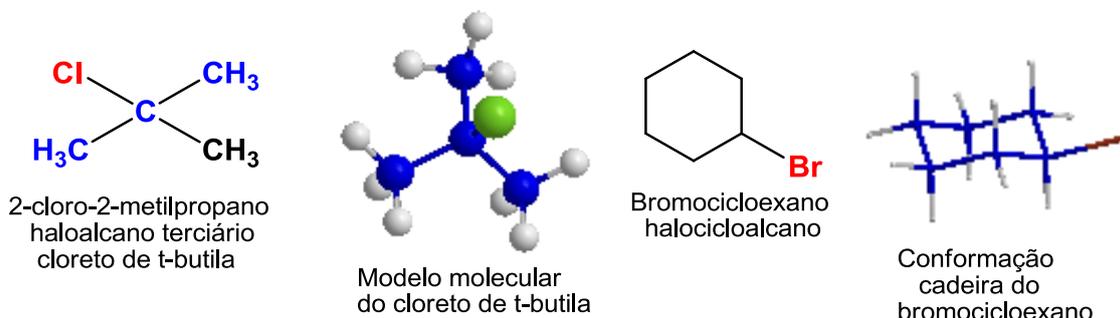
No sistema IUPAC a amina é denominada pelo nome da cadeia principal do alcano, seguido da substituição da terminação "o" pela palavra amina.



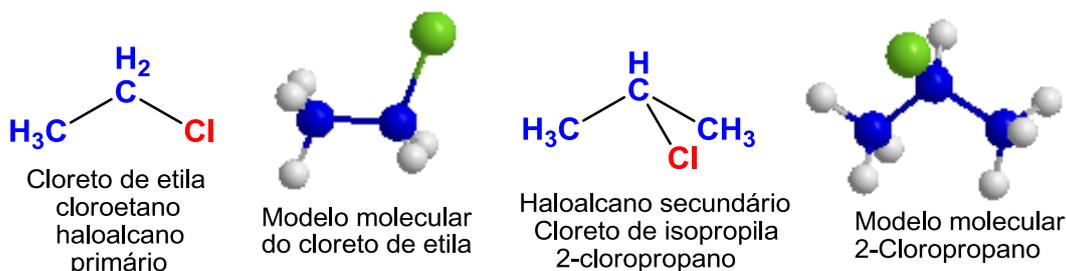
6.1.3 Halogenetos de Alquila

Os haloalcanos ou halogenetos de alquila são obtidos dos alcanos pela substituição de um hidrogênio por um halogênio.

Dependendo do hidrogênio substituído pode-se formar haloalcanos primário, secundário e terciário.

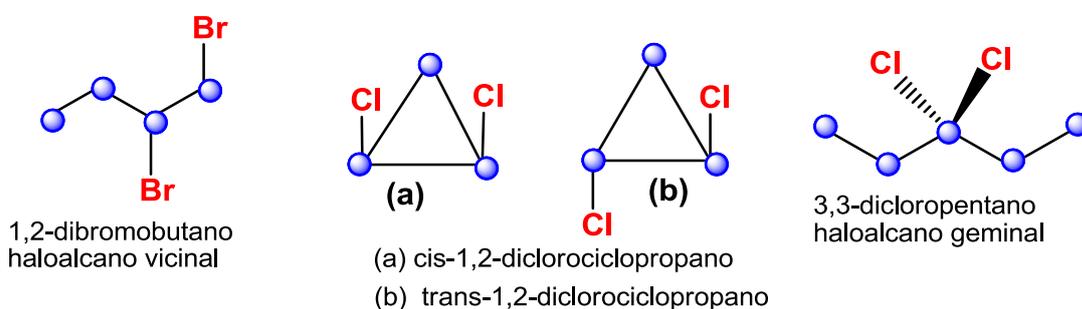


Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais

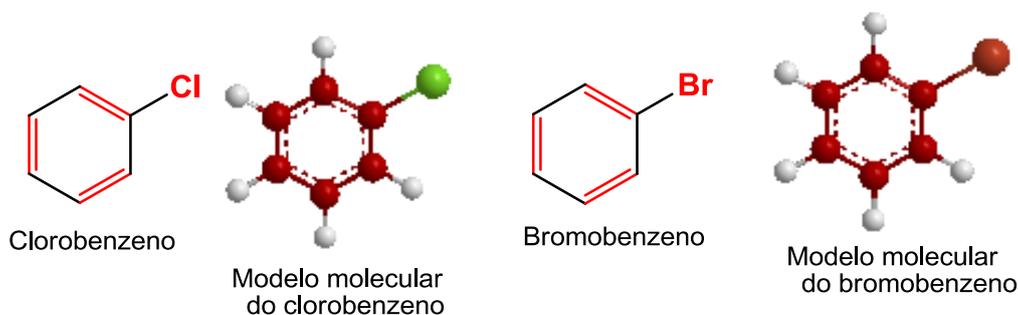


Os halogênios podem aparecer nos encadeamentos de carbono sp^3 , formando dialetos vicinais. Esses compostos podem ser obtidos a partir da halogenação de alcenos, na presença de tetracloreto de carbono.

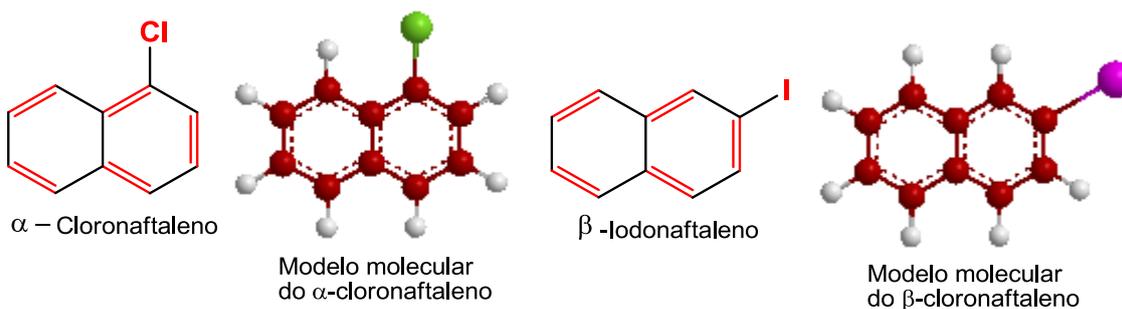
Quando dois halogênios se encontram ligados no mesmo carbono, forma-se o dialeto geminal.



Compostos benzênicos halogenados, podem ser produzidos através da reação de substituição eletrofílica aromática na presença do catalisador cloreto de alumínio, a seguir são mostrados alguns exemplos de halobenzenos..



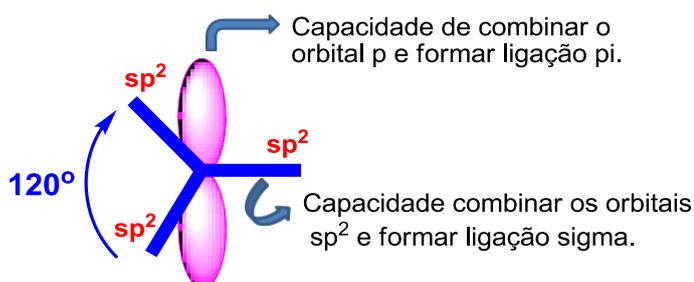
O naftaleno quando halogenado nas posições alfa e beta forma os compostos alfa-halonaftaleno e beta-halonaftaleno.



6.2 ESTRUTURAS COM LIGAÇÃO PI

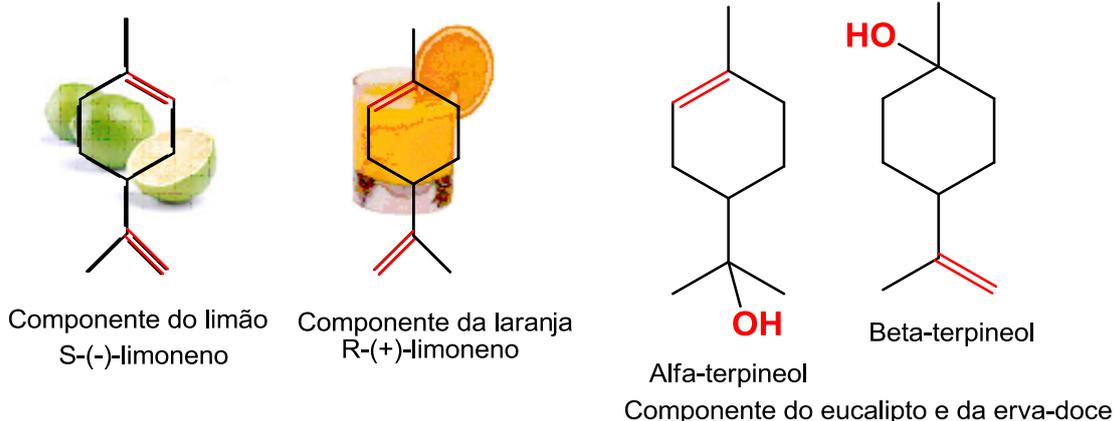
6.2.1 Alcenos

Os carbonos sp^2 quando encadeados podem formar uma classe de compostos denominados de alcenos ou olefinas, e pode também aparecer em compostos carbonilados, formando aldeídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, anidridos e lactonas. A seguir é mostrado o formato trigonal plano de um carbono sp^2 .



O carbono sp^2 forma ligações duplas, em decorrência de mostrar dupla capacidade de combinação, pois pode combinar os orbitais hibridados e formar ligação sigma e pode também combinar o orbital p e formar a ligação pi.

Na natureza podem aparecer na estrutura de muitos alimentos consumidos pelo homem. Um exemplo é a laranja e o limão, que apresentam na sua composição química o limoneno, com quatro carbonos sp^2 . O carbono sp^2 , também se encontra presente no alfa-terpineol, encontrado na natureza em plantas como eucalipto (*Eucalyptus globulus*), e também na erva-doce (*Foeniculum vulgare*).

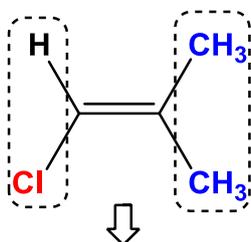


O alfa-terpineol é muito utilizado na indústria de produtos de perfumaria, fazendo parte da composição de sabonetes e cosméticos.

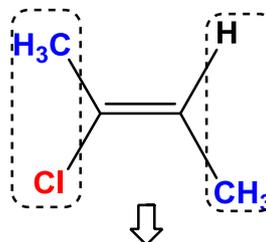
Na indústria de produtos de limpeza, se faz presente na composição de repelente de insetos e desinfetantes, já na indústria farmacêutica é utilizado como antifúngico e anti-séptico.

Estruturas com carbonos sp^2 podem formar estereoisômeros **cis** e **trans**. O reconhecimento destes estereoisômeros depende da localização espacial dos ligantes dos carbonos sp^2 .

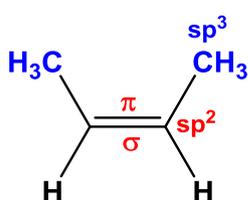
Ligantes voltados para o mesmo lado formam o estereoisômeros **cis** e ligantes voltados para lados opostos formam o estereoisômeros **trans**.



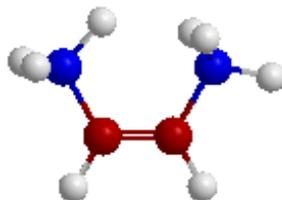
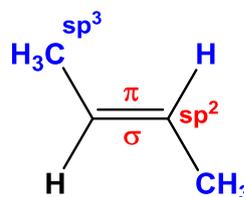
Não forma estereoisômeros **cis** / **trans**
Ligantes iguais no mesmo carbono sp^2



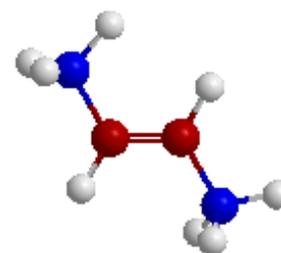
Forma estereoisômeros **cis** / **trans**
Ligantes diferentes no mesmo carbono sp^2



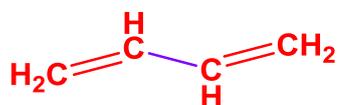
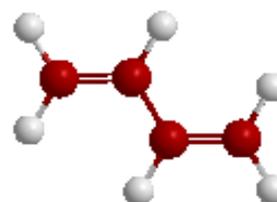
Cis-but-2-eno

Modelo molecular
Cis-but-2-eno

Trans-but-2-eno

Modelo molecular
Trans-but-2-eno

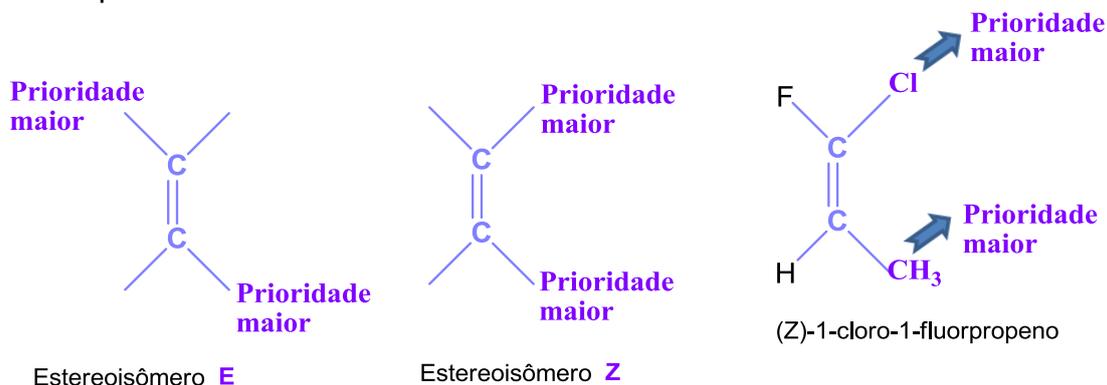
O *trans* but-2-eno é 5,4 kJ/mol mais estável que o *cis*-buteno devido à repulsão estérica dos grupos metilo existente na forma *cis*. A barreira de interconversão entre as duas formas é de aproximadamente 250 kJ/mol. Portanto os estereoisômeros não se interconvertem a temperatura normal. Após halogenação com cloro e dupla eliminação do HCl se obtém butadieno que é utilizado na síntese de borracha artificial.

Butadieno utilizado na
síntese de borracha artificial.Modelo molecular
do butadieno

6.2.1.1 Nomenclatura E,Z para Alceno

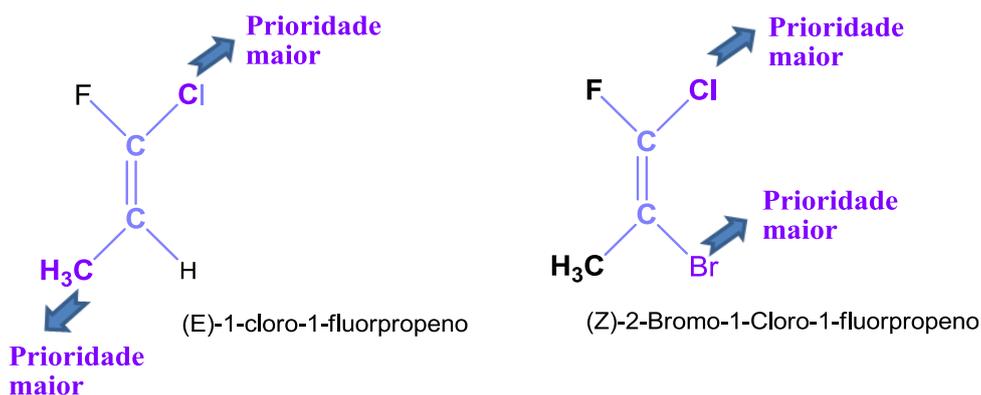
Para carbonos sp^2 trissubstituído e tetrassubstituído se utiliza uma nomenclatura mais abrangente, baseada no critério de prioridades de Cahn, Ingol e Prelog.

Nesta nomenclatura, os ligantes de maior prioridade voltados para o mesmo lado recebe a denominação de Z, enquanto que ligantes voltados para lados opostos da molécula recebem a nomenclatura E.



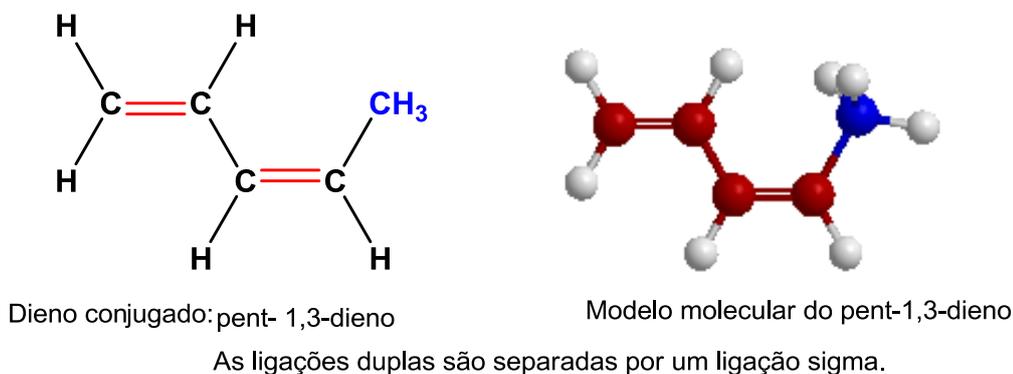
A maior prioridade do ligante se obtém pela verificação do peso atômico do átomo ligado diretamente ao carbono sp^2 .

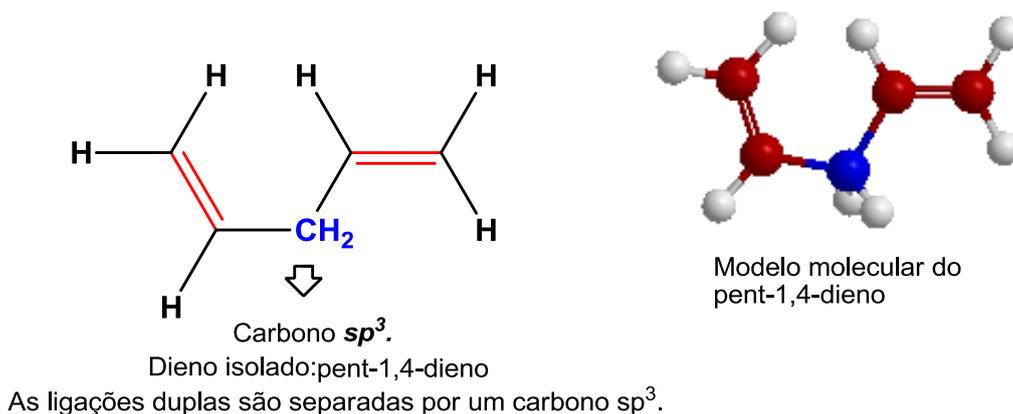
O átomo de maior peso terá maior prioridade. Os símbolos Z e E foram obtidos das palavras alemãs Zusammen (Z) e Entgegen (E), que significam respectivamente juntos e opostos.



Dependendo da localização da ligação π , os alcenos podem ser denominadas de dieno conjugado e dieno isolado.

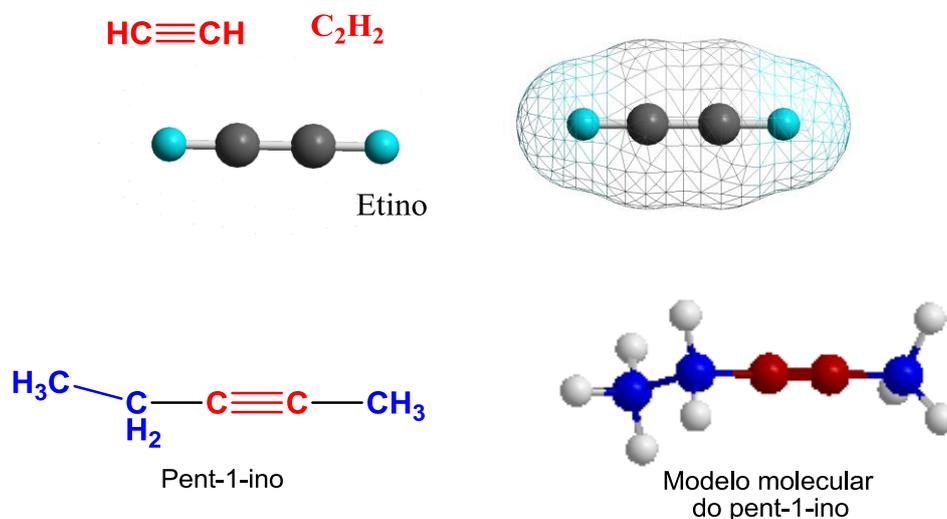
O dieno conjugado apresenta uma ligação σ entre duas ligações π . O dieno acumulado apresenta no mínimo duas ligações σ entre as ligações π .





6.2.2 Alcinos

As funções orgânicas que possuem na sua estrutura carbono sp são denominadas de alcinos ou alquinos. Esta classe de compostos são hidrocarbonetos que possuem na sua estrutura a tripla ligação, representada por três traços contínuos, como esta indicado na estrutura do acetileno mostrada abaixo, assim fica representado uma ligação sigma e duas ligações pi. Esta classe de composto sofre transformações químicas através da reação de adição eletrofílica.



6.2.3 Compostos Carbonilados

As funções carboniladas tem como característica, o grupo carbonila representado por $-C=O$, em suas estruturas.

Quando a carbonila se encontra, entre dois grupos alquila, temos a função cetona (**RCOR**).

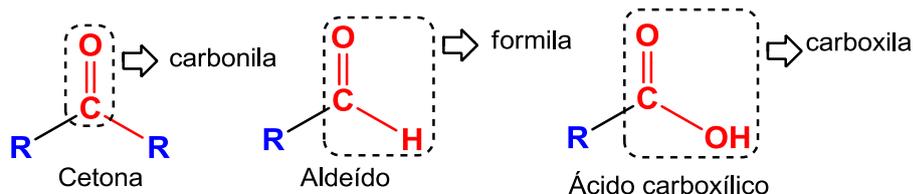
Se um dos grupos alquilas for substituído por um hidrogênio, forma-se a função orgânica denominada de aldeído (**RCOH**).

O grupo carbonila, pode também aparecer, ligado diretamente a uma hidroxila, formando uma carboxila, grupo funcional característico de um ácido carboxílico (**RCOOH**).

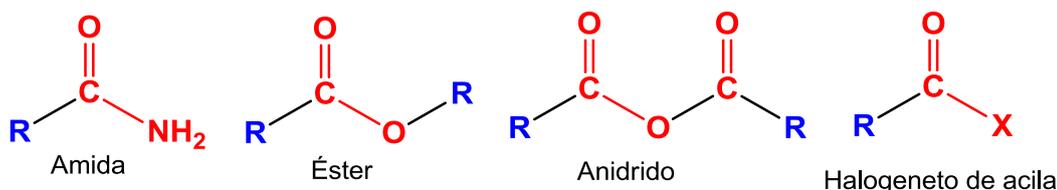
Os ácidos carboxílicos, através de transformações químicas, formam seus derivados, que são representados pelas amidas (**RCNH₂**), ésteres (**RCOOR**), anidridos (**RCOOCOR**) e cloreto de ácidos (**RCOCl**)

Os ácidos carboxílicos, também podem formar os perácidos orgânicos (**RCOOOH**), utilizados nas reações de oxidação de alcenos.

Funções carboniladas



Derivados do ácido carboxílico

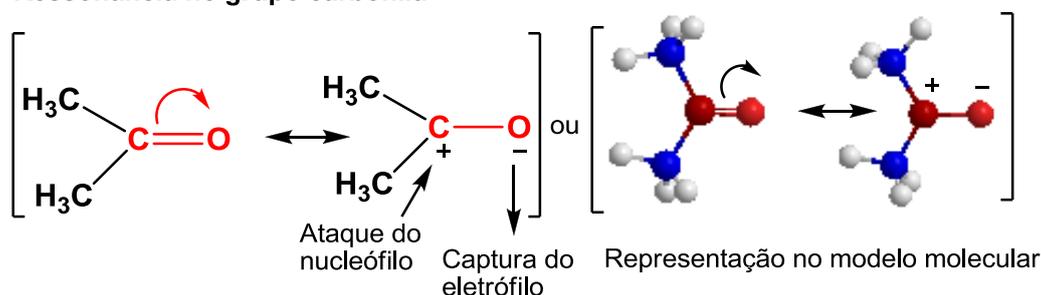


A reatividade dos compostos carbonilados se encontra principalmente no grupo carbonila, devido ao efeito de ressonância que acontece na ligação pi.

A deslocalização do par de elétrons, rumo ao oxigênio, fornece a separação de cargas gerando um dipolo elétrico na estrutura.

Nesta região de separação de cargas se encontra o sítio reacional que permite a adição de um nucleófilo e de um eletróforo na estrutura, por esse motivo, esses compostos são substratos para reações de adição nucleofílica.

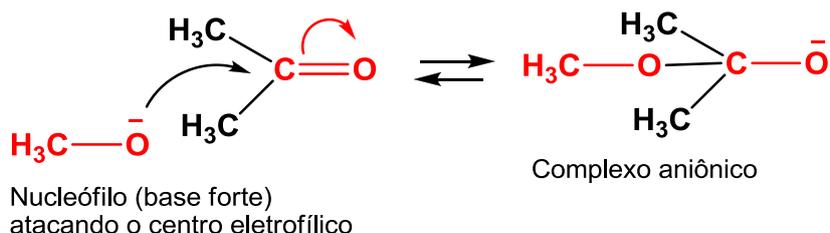
Ressonância no grupo carbonila



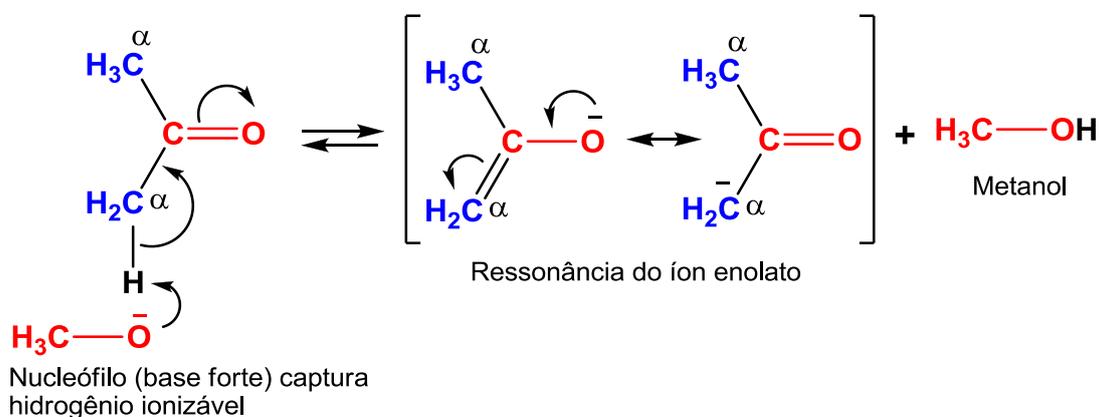
Quando esses compostos se encontram em um sistema reacional básico, a base forte do meio ataca o centro eletrofílico, localizado no carbono da carbonila, formando um complexo coordenado aniônico.

No exemplo a seguir, o ânion metóxi, base forte, nucleófilo presente no meio reacional, ataca o centro eletrofílico do substrato carbonilado e gera o complexo coordenado aniônico.

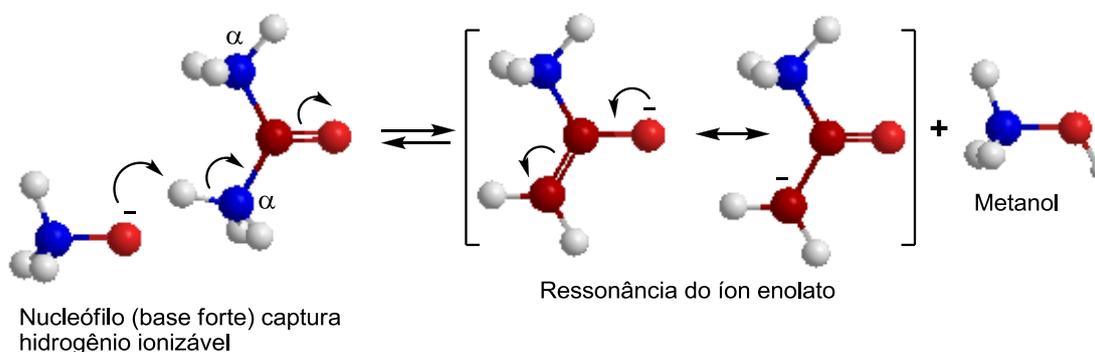
Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais



Em determinadas reações químicas, a base forte, ataca o carbono alfa a carbonila, com a finalidade de capturar um hidrogênio ionizável do carbono alfa, esse processo gera um carbânion (carbono negativo) no carbono alfa. A carga negativa, localizada nesse carbono alfa (carbânion) é deslocalizada por ressonância. Nesse processo, forma-se o íon enolato. Esse procedimento é comum nas reações de condensação aldólicas, que serão estudadas mais adiante.



Reação ácido-base de captura de H_{alfa} em representação 3D

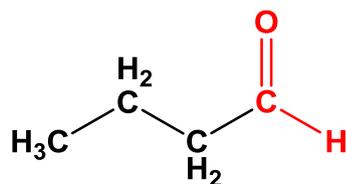


6.3 NOMENCLATURA DOS COMPOSTOS CARBONILADOS

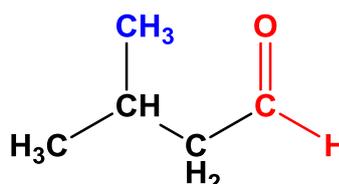
6.3.1 Nomenclatura de Aldeídos e Cetonas

Para realizar a nomenclatura de um aldeído, primeiro se deve reconhecer o hidreto parente (estrutura designada, antes da adição de substituintes), e em seguida colocar o sufixo **al**.

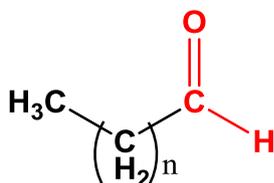
Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais



Butanal / aldeído butírico



3-Metilbutanal

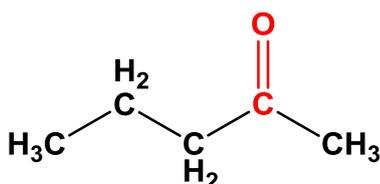
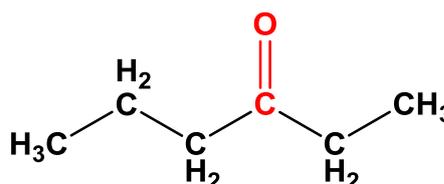


Aldeído de cadeia longa

Para $n=3$, pentanal ou aldeído valérico
 $n=4$ hexanal, aldeído capróico
 $n=5$ heptanal, aldeídoenantílico;
 $n=6$ octanal, aldeído caprílico;
 $n=7$ nonanal, aldeído pelargônico;
 $n=8$ decanal, aldeído cáprico.

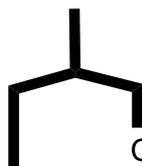
No caso das cetonas o procedimento é semelhante, mas requer a localização do grupo carbonila, que dependendo do tamanho da cadeia carbônica, pode ocupar diferentes posições.

O sufixo usado para as cetonas é **ona**. Pode também se usada a palavra cetona, seguido dos substituintes alquila com terminação **ílica**.

Pentan-2-ona
Cetona metílica e propílicaHexan- 3- ona
Cetona etílica e propílica

O reagente de Tollens (hidróxido de diamim-prata) é utilizado para diferenciar um aldeído de uma cetona. O reagente de tollens interage com o aldeído formando um espelho de prata, na parede do tubo de ensaio onde se processou a reação, enquanto que, as cetonas não promovem reação com o reagente de Tollens. Outro reagente bastante utilizado é o reagente de Felling (óxido cúprico com tartarato duplo de sódio e potássio) que na presença de aldeído promove a reação através da evidência de um precipitado vermelho tijolo fornecido pelo óxido cuproso (Cu_2O). As cetonas não reagem com o reagente de Felling.

Reagente de Tollens

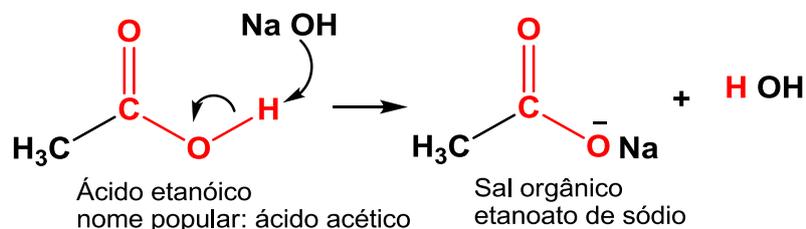


Cetonas não reagem

Aldeídos reagem
formando espelho de prata

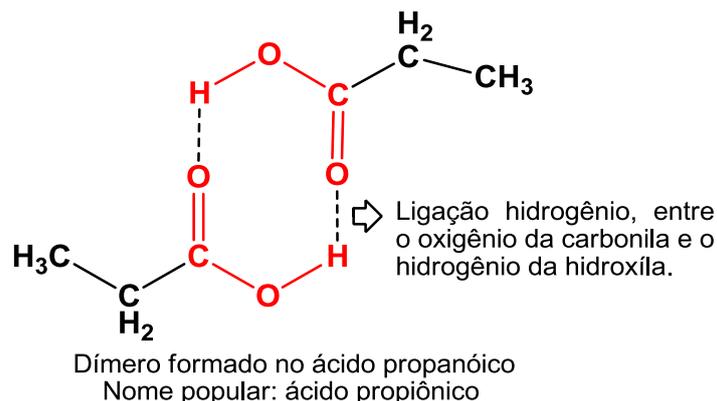
6.3.2 Nomenclatura de Ácidos Carboxílicos

Para realizar a nomenclatura de um ácido carboxílico, primeiro se deve reconhecer o hidreto parente (estrutura designada, antes da adição de substituintes), e em seguida colocar o sufixo **óico**. Os ácidos carboxílicos apresentam o grupo funcional carboxila, $-\text{COOH}$. Em presença de base produzem sal orgânico solúvel em água.

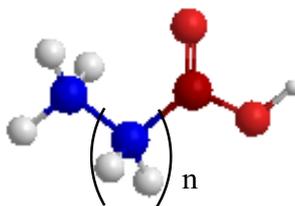
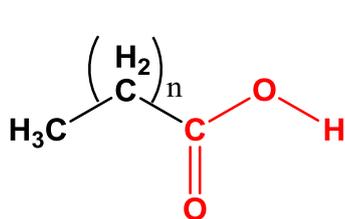


Os ácidos carboxílicos através da ligação hidrogênio formam dímeros.

A ligação hidrogênio formada pelos ácidos carboxílicos, é efetuada no oxigênio da carbonila, onde se encontra a maior densidade eletrônica da estrutura. Esta ligação hidrogênio é mais forte que a formada pelo álcool, isto se deve ao fato do ácido carboxílico efetuar uma ligação hidrogênio mais polarizada.



A nomenclatura de alguns ácidos carboxílicos é mostrada a seguir



Representação no modelo molecular

$n = 1$ Ácido propanóico: ácido propiônico

$n = 2$ Ácido butanóico: ácido butírico

$n = 3$ Ácido pentanóico: ácido valérico

$n = 4$ Ácido hexanóico: ácido capríco

$n = 6$ Ácido octanóico: ácido caprílico

$n = 8$ Ácido decanóico: ácido cáprico

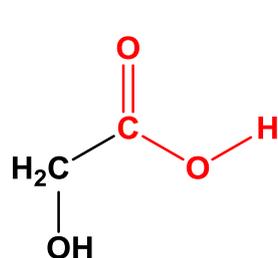
$n = 10$ Ácido dodecanóico: ácido láurico

$n = 12$ Ácido tetradecanóico: ácido mirístico

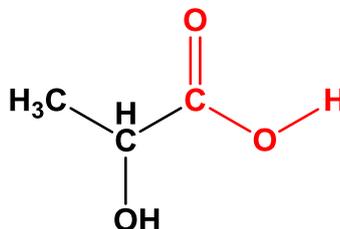
$n = 14$ Ácido hexadecanóico: ácido palmítico

$n = 16$ Ácido octadecanóico: ácido esteárico

Os ácidos carboxílicos, podem trazer em suas estruturas substituintes, nessa situação, o substituinte é colocado como prefixo ao nome do ácido. Por exemplo, se o substituinte hidroxila, for colocado na posição dois da cadeia do ácido propanoico, teremos o ácido 2-hidróxiopropanóico, também conhecido como ácido láctico. Observe os exemplos a seguir.



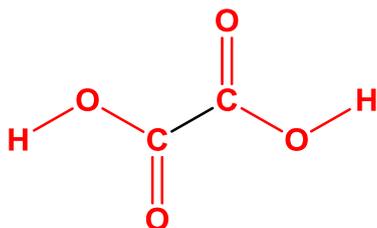
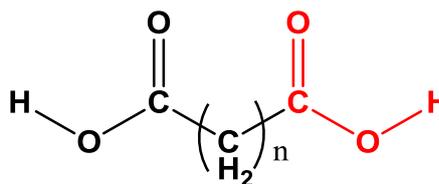
ácido hidróxi-etanóico ou glicólico



ácido 2- hidróxiopropanóico ou láctico

Os ácidos dicarboxílicos, apresentam em sua estrutura, dois grupos carboxilas, localizados na parte terminal da cadeia.

O mais simples da série é o ácido etanodióico, também conhecido como ácido oxálico. Como exemplo, serão mostrados alguns ácidos dicarboxílicos.

ácido etanodióico
ácido oxálico

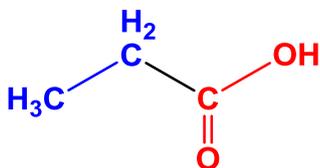
Ácidos dicarboxílicos de cadeia longa

n=2 ácido butanodióico (ácido succínico); n=3 ácido pentano dióico (ácido glutárico); n=4 ácido hexanodióico (ácido adípico); n=5 ácido heptanodióico (ácido pimélico); n=6 ácido octanodióico (ácido subérico); n=7 ácido nonanodióico (ácido azeláico); n=8 ácido decanóico (ácido sebáico).

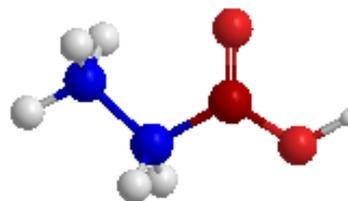
O carbono sp^2 faz parte da função orgânica ácido carboxílico, reconhecida através do grupo funcional carboxila, $-COOH$. As moléculas a seguir, são exemplos de ácidos carboxílicos.



Ácido carboxílico
Ácido propanóico
Ácido propiônico



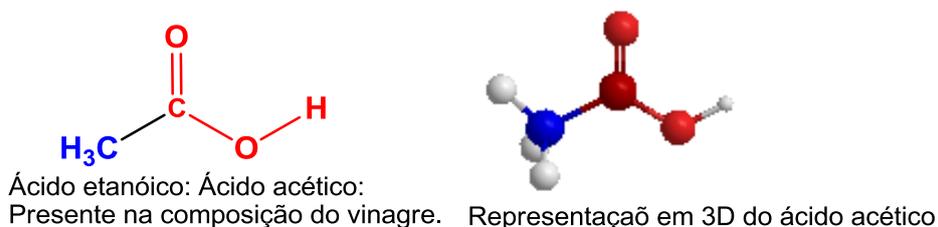
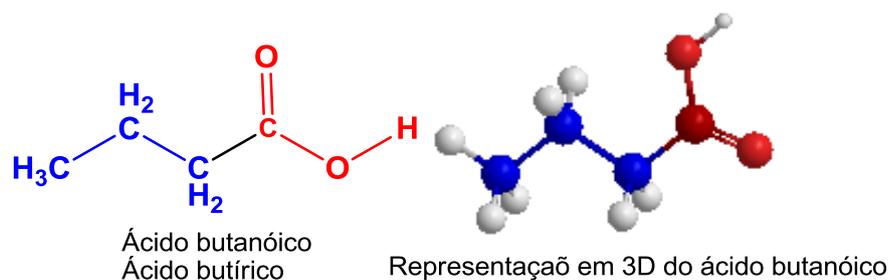
Ligação dupla. Um traço representa a ligação sigma e o outro a ligação pi



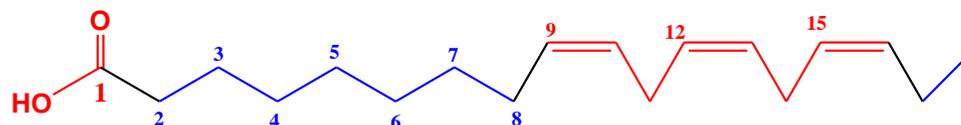
A estrutura do ácido carboxílico apresenta o radical carboxíla ($COOH$)

Em estado puro, o ácido propiônico, é um líquido incolor, corrosivo, capaz de inibir o crescimento de mofo e de algumas bactérias.

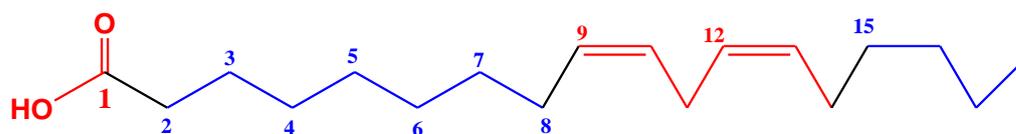
Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais



Um ácido carboxílico importante para a dieta alimentar, é o ácido alfa-linolênico, também conhecido como *ômega-3*, presente em alguns pescados, como salmão e sardinha, podendo também aparecer em grande quantidade na linhaça. O ácido alfa-linolênico (ALA), tem fórmula molecular $C_{18}H_{30}O_2$ e apresenta três insaturações nas posições 9, 12 e 15 com configuração Z, no sistema biológico é conhecido por 18:3(n-3) pelo fato da primeira dupla ligação se localizar no carbono três da ponta da cadeia oposta ao grupo funcional.



omega-3/Ácido alfa-linolênico (ALA) / Ácido(Z,Z,Z)-9,12,15-octadecatrienóico

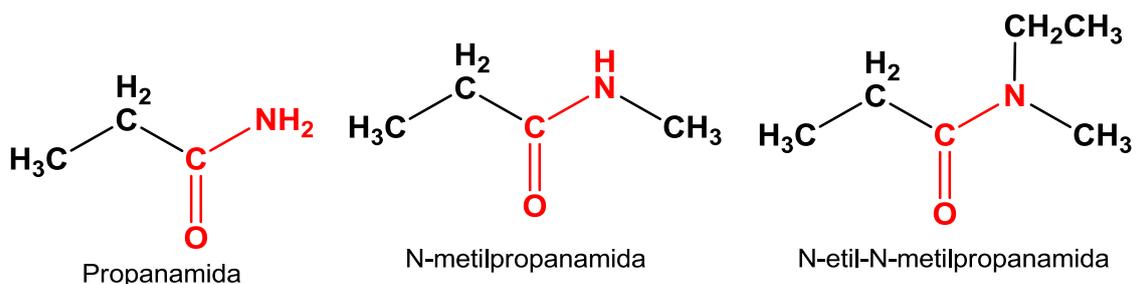


omega-6/Ácido alfa-linoleico / Ácido(Z,Z)-9,12-octadecadienóico

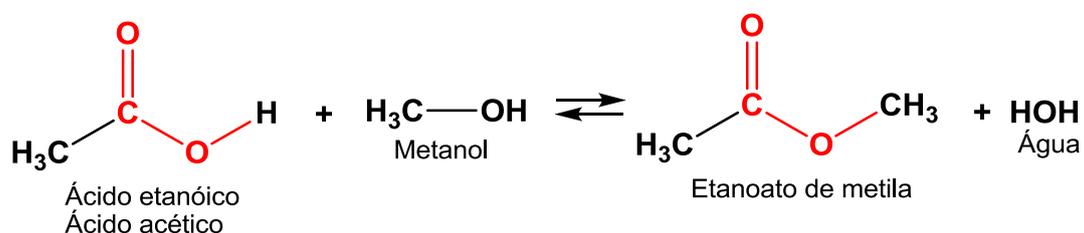
6.3.3 Nomenclatura de Derivados do Ácido Carboxílico

As amidas se apresentam sob a fórmula geral $RCONH_2$, $RCONHR_1$ ou $RCONR_1R_2$. a nomenclatura é realizada colocando o nome do hidreto parente, mais o sufixo amida. Para amidas com substituintes alquilas no nitrogênio, indica-se como prefixo os ligantes do nitrogênio. Na N-metilpropanamida, um dos hidrogênios, ligados ao nitrogênio foi substituído por um grupo metila, veja a estrutura a seguir.

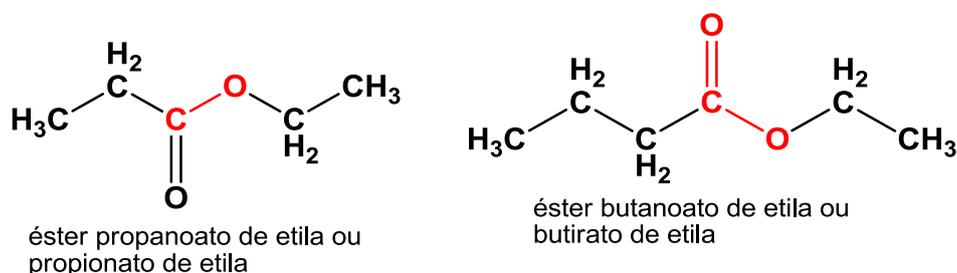
Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais



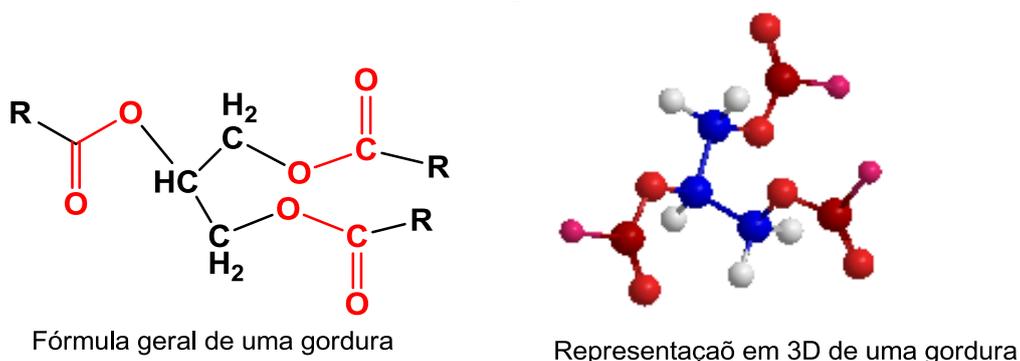
Os ésteres possuem fórmula geral RCO_2R_1 , e são obtidos através da reação entre um ácido carboxílico e um álcool. O processo ocorre através de uma catalise ácida e recebe o nome de reação de esterificação. A nomenclatura é feita através do hidreto parente formador da parte ácida, mais o sufixo **ato** seguido do nome do substituinte alquila ligado ao carboxilato. O éster obtido da reação entre, o ácido etanoico e o metanol, recebe a nomenclatura de etanoato de metila. Veja a formação do etanoato de metila.



A seguir, é mostrada as estruturas do propanoato de etila e do butanoato de etila, ambos foram obtidos da reação de esterificação entre o ácido e o álcool.

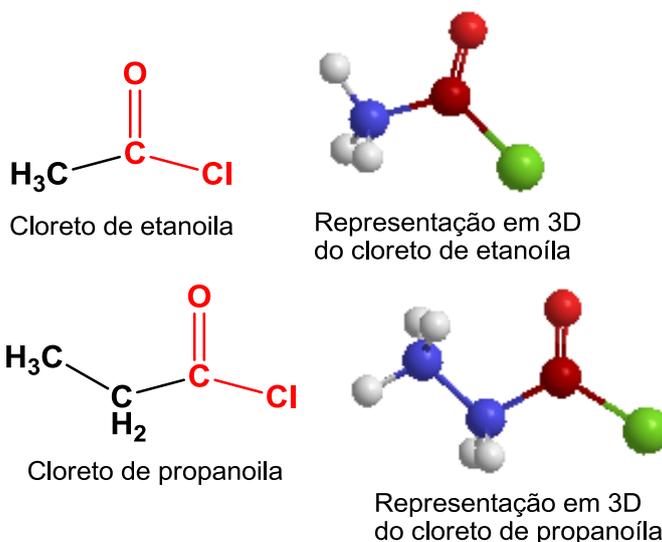


Os óleos e gorduras, são ésteres formados de ácidos graxos superiores que apresentam encadeamento de doze a vinte e dois carbonos, que ao reagir com o propanotriol (glicerol ou glicerina) formam os triacilgliceróis que representam a estrutura de um óleo ou gordura.



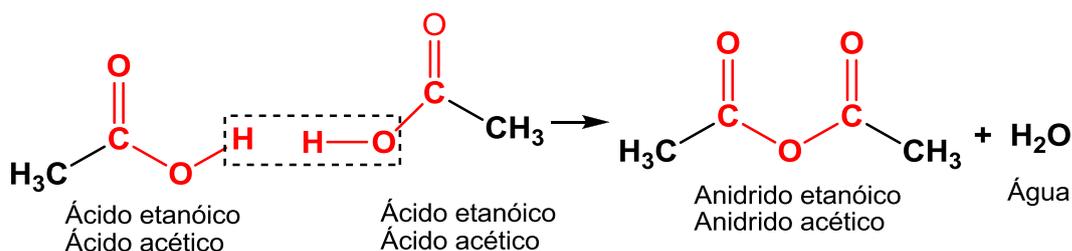
O óleo é líquido na temperatura ambiente, enquanto que a gordura se apresenta em estado sólida. Os ácidos graxos saturados obtidos através da hidrólise da gordura são: láurico (12 carbonos); palmítico (16 carbonos) e esteárico (18 carbonos). Os insaturados obtidos mais importantes são em C_{18} : oléico (insaturação $C_9 - C_{10}$); linoleico (insaturação $C_9 - C_{10}$ e $C_{12} - C_{13}$) e linolênico (insaturação $C_9 - C_{10}$, $C_{12} - C_{13}$ e $C_{15} - C_{16}$).

Uma outra função, derivada do ácido carboxílico, é o cloreto de ácido, tem fórmula geral $RCOCl$. A nomenclatura do cloreto de ácido, é feita através do seguinte procedimento: cloreto de + hidreto parente + sufixo ila. Veja os exemplos a seguir.

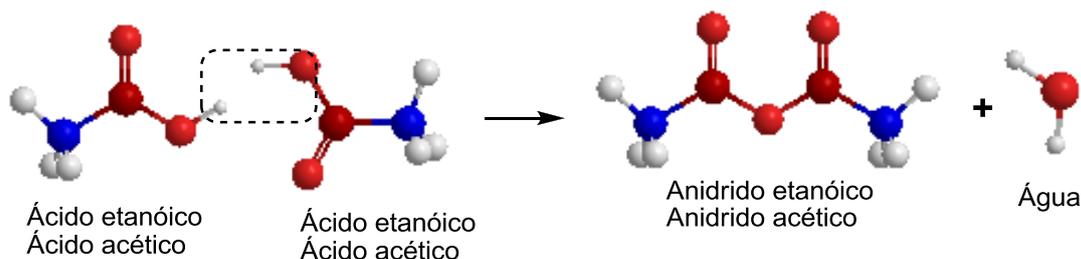


Os anidridos são obtidos de ácidos carboxílicos através da perda de uma molécula de água. O grupo funcional do anidrido é $R-CO_3R_1$.

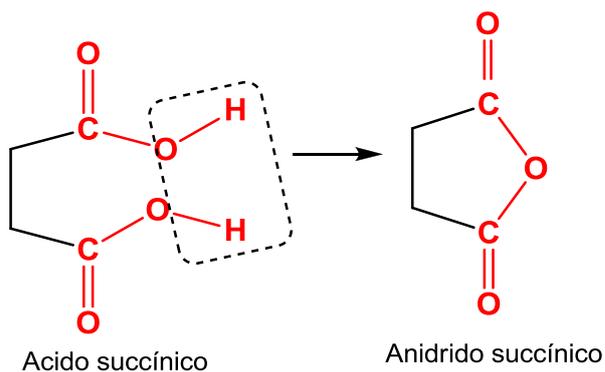
A nomenclatura do anidrido é realizada com base no ácido que o originou.



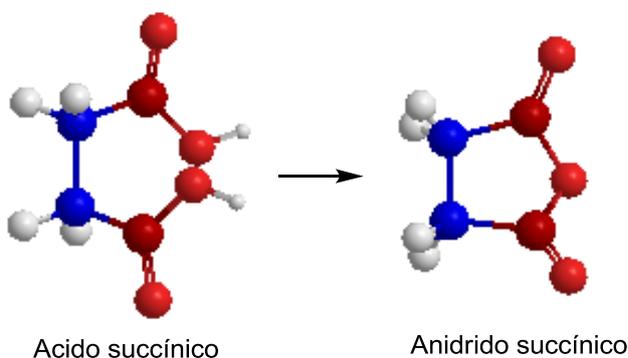
Reação com representação em 3D



Formação do anidrido succínico.

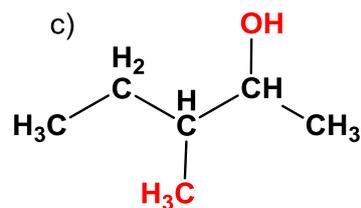
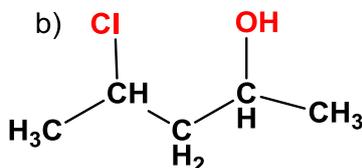
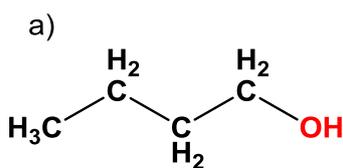


Formação do anidrido succínico: representação em 3D



6.4 QUESTÕES RESOLVIDAS

6.4.1 Escrever a nomenclatura IUPAC para os álcoois.



Resolução.

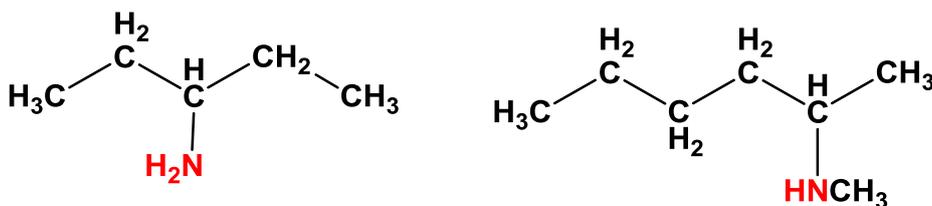
Composto a: Butan-1-ol

Composto b: 4-cloropentan-2-ol

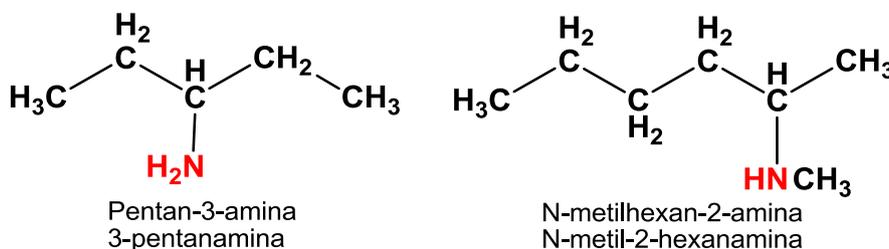
Composto c: 3-metilbutan-2-ol

6.4.2 Escrever a nomenclatura IUPAC para as aminas.

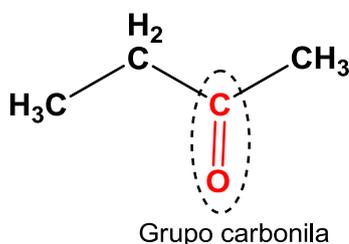
Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais



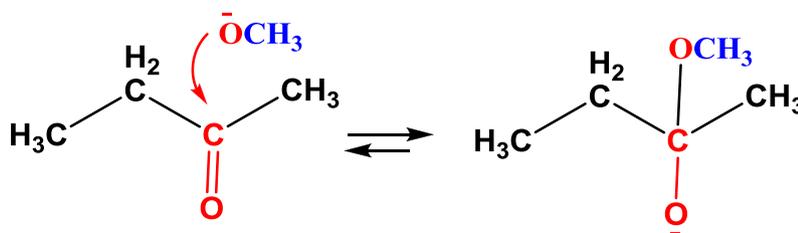
Resolução.



6.4.3 Desenvolver a reação entre o nucleófilo ânion metóxi e a butanona.

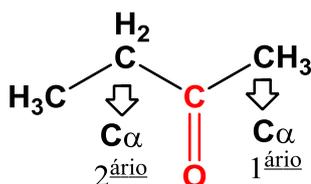


O grupo carbonila apresenta uma ligação pi, que possibilita o fenômeno da ressonância. O deslocamento do par de elétrons pi para o oxigênio, torna o carbono do grupo carbonila, deficiente de elétrons, e portanto eletrofílico.



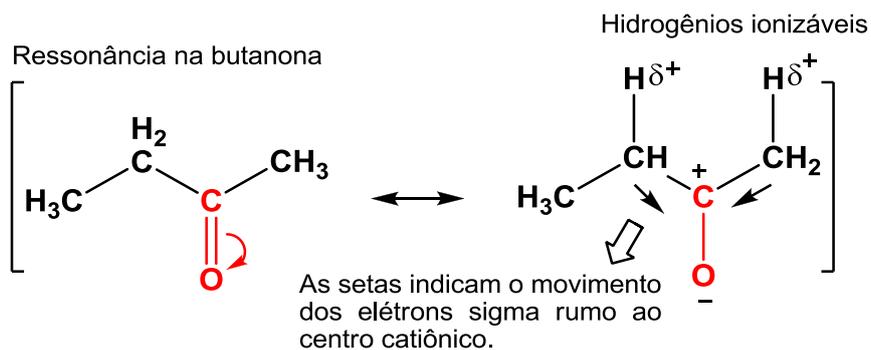
O oxigênio do ânion metóxi desloca um par de elétrons para o centro eletrofílico, no mesmo instante em que os elétrons pi são deslocados para o oxigênio.

Como o ânion metóxi é uma base forte, pode também capturar os hidrogênios ionizáveis localizados no carbono alfa. A ressonância no grupo carbonila favorece uma fraca ionização para estes hidrogênios.

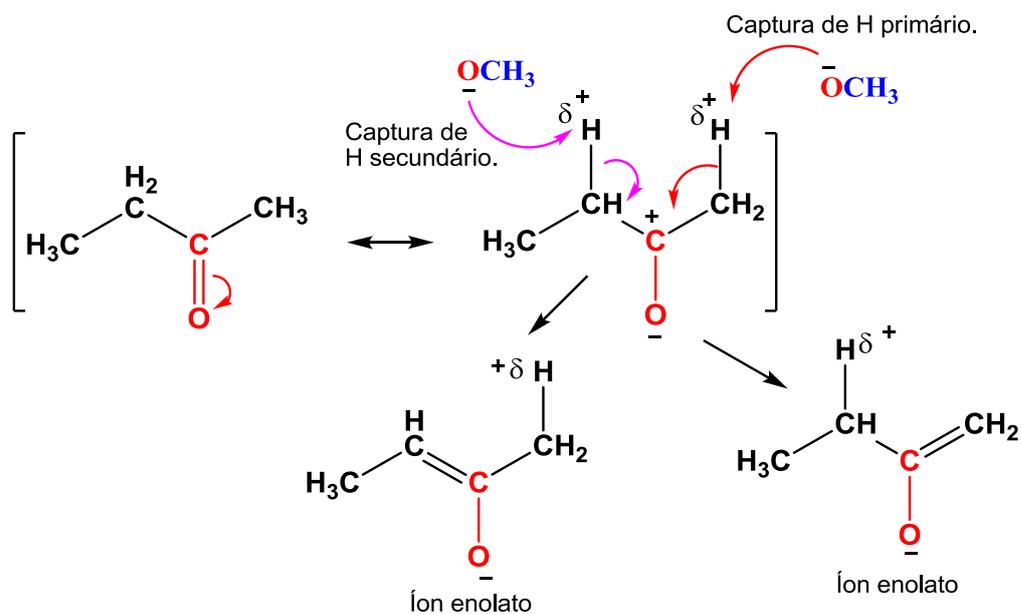


Carbono alfa secundário com dois hidrogênios ionizáveis.
Carbono alfa primário com três hidrogênios ionizáveis.

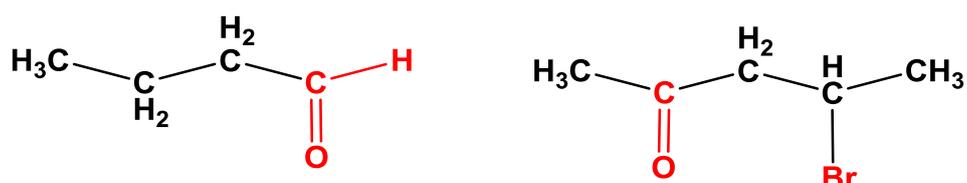
Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais



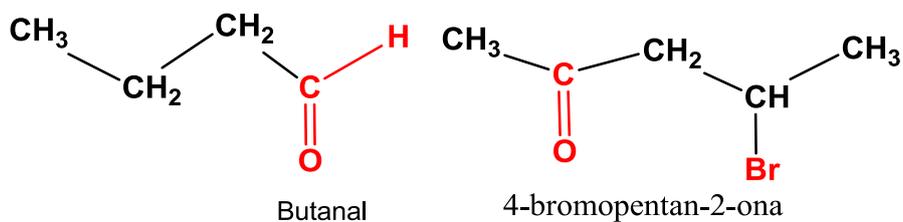
Reação ácido base. A base forte ânion metóxi captura hidrogênio ionizável do carbono alfa primário, e do carbono alfa secundário.



6.4.4 Escrever a nomenclatura IUPAC para os compostos carbonilados.

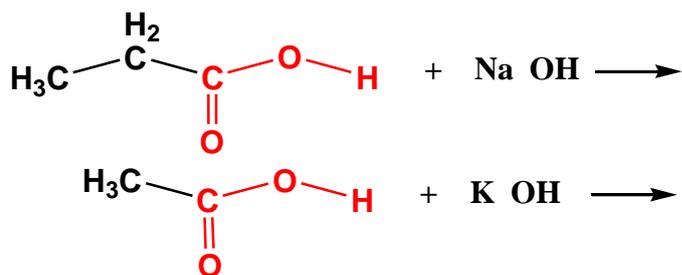


Resolução.

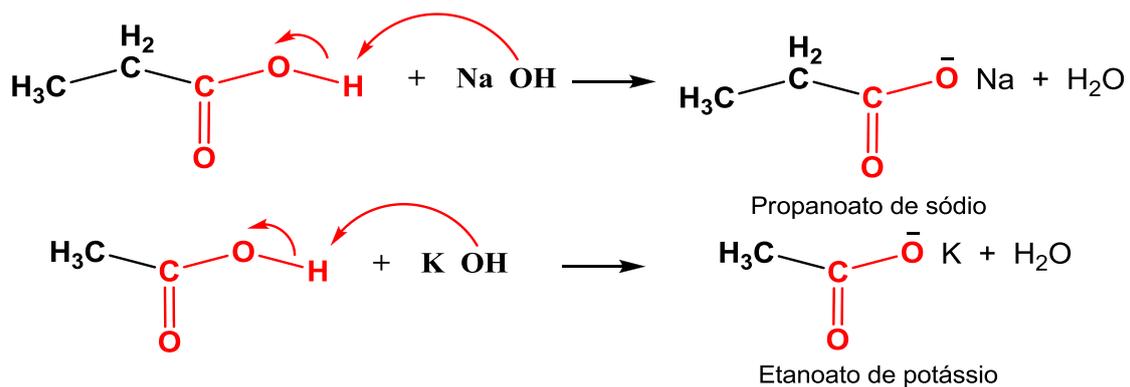


6.4.5 Escrever a nomenclatura IUPAC para os sais orgânicos formados nas reações.

Estruturas dos Compostos com Substituintes Funcionais



Resolução.

**Sugestão de Leitura**

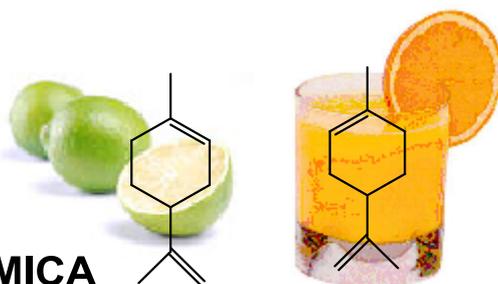
BRUICE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

Recomendações da IUPAC para a Nomenclatura de Moléculas Orgânicas

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10^a edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

CAPÍTULO 7

ESTEREOQUÍMICA

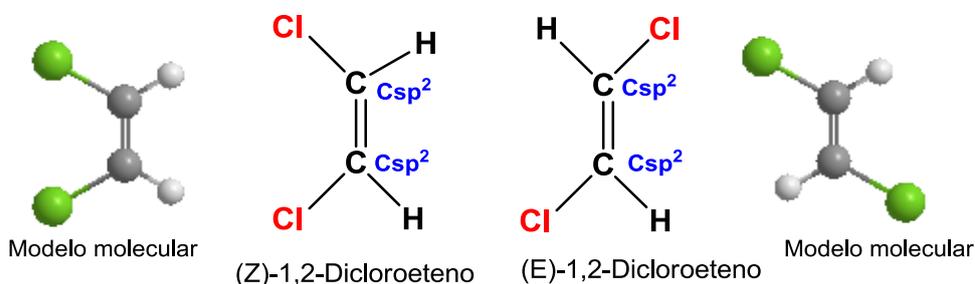


7.1 ISÔMEROS

Os isômeros são compostos diferentes, com propriedades físicas e químicas diferentes, obtidos da mesma fórmula molecular. Os isômeros se dividem em dois grandes grupos: **Isômeros constitucionais e estereoisômeros**. Na construção de uma molécula orgânica, é possível utilizando a mesma conexão entre os átomos se obter duas moléculas diferentes, para isso é necessário apenas mudar a posição espacial de um dos ligantes sem mudar a conexão, nessa situação temos os **estereoisômeros**. Por outro lado, é possível partir da mesma fórmula molecular construir estruturas totalmente diferentes, mudando apenas a conexão entre os átomos, para essa situação temos **isômeros constitucionais**.

7.2 ESTEREOISÔMEROS

Como foi mencionado, essa classe de compostos apresenta a mesma conexão entre os átomos, mostrando como diferença, ligantes em posições espaciais diferentes. A estrutura do 1,2-dicloroeteno é um bom exemplo, pois mostra com a mesma conexão entre átomos, dois estereoisômeros o **Z** e o **E**.



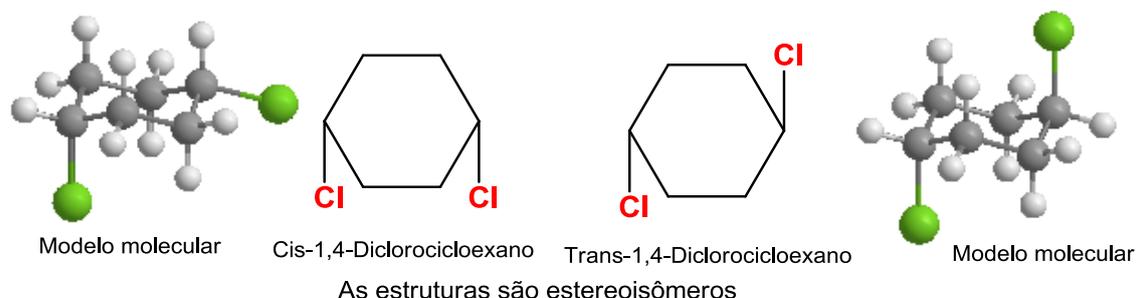
Átomos de cloro estão voltados para o mesmo lado.

Átomos de cloro **não estão** voltados para o mesmo lado.

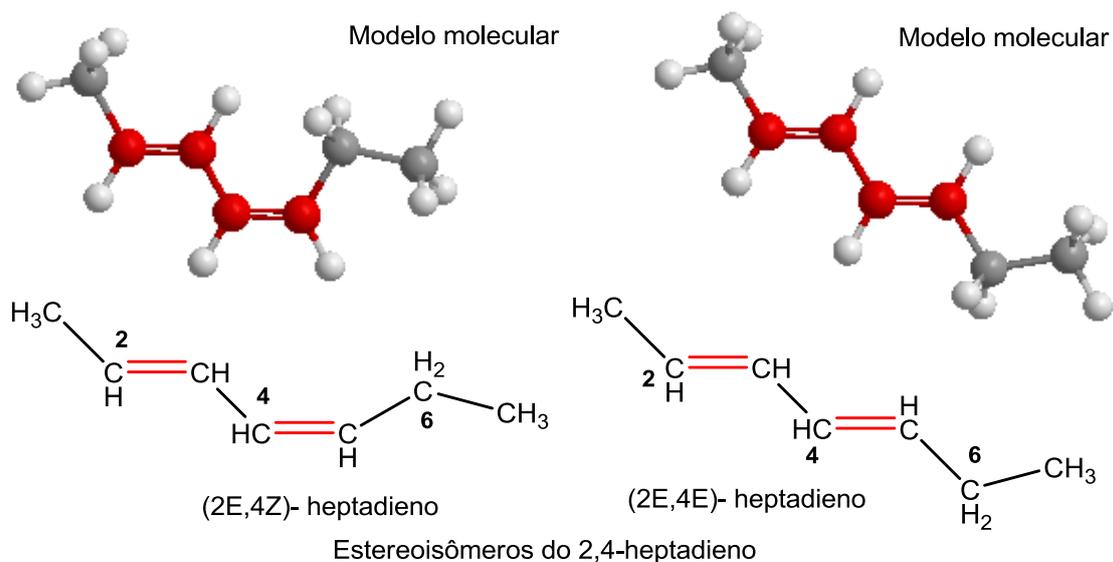
Estas estruturas são denominadas de estereoisômeros.

As estruturas do 1,2-dicloroeteno diferem apenas na posição espacial dos átomos de cloro e por este motivo recebem a denominação de

estereoisômeros. Sendo assim, qualquer estrutura química que apresentar a mesma conexão entre átomos e, possibilitar a disposição espacial diferente para um dos ligantes, formará estereoisômeros. A estereoquímica trata do diferente arranjo espacial dos átomos e/ou conjunto de átomos em uma estrutura. Um outro exemplo de estereoisômeros, ocorre na estrutura do 1,4-Diclorocicloexano que, apresentam os átomos de cloro posicionados de forma diferente, formando os estereoisômeros *cis* e *trans*.



Ainda podemos citar como exemplos os dienos conjugados descritos pelas seguintes fórmulas: (2E,4Z)-heptadieno; (2E,4E)-heptadieno..

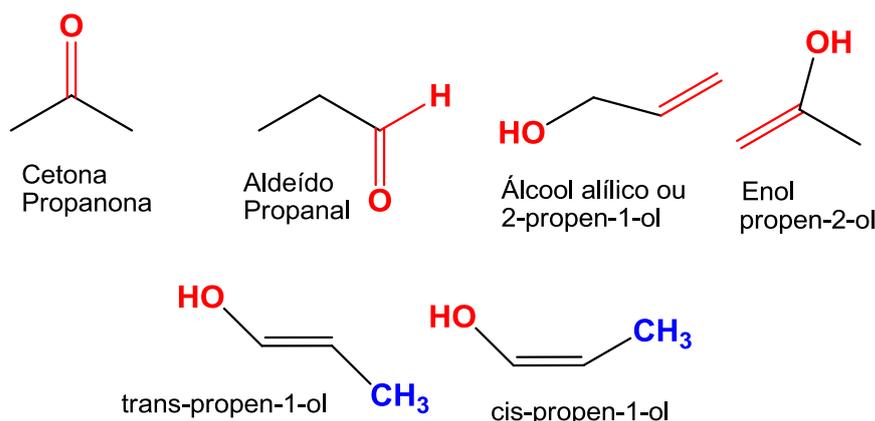


7.3. ISÔMEROS CONSTITUCIONAIS

Os isômeros constitucionais se diferenciam pela conexão efetuada entre os átomos na formação da molécula, é possível através de conexões diferentes entre os átomos, formar moléculas diferentes. Com a fórmula molecular C_3H_6O é possível construir diversos isômeros constitucionais com propriedades físicas e químicas diferentes.

Fórmula geral: C_3H_6O

Isômeros constitucionais de cadeia aberta.

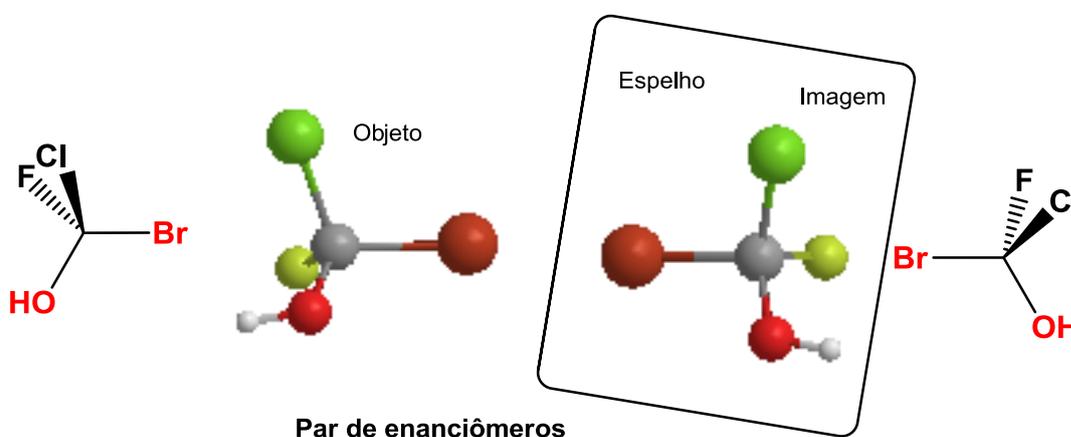


Entre os isômeros constitucionais de cadeia aberta, foi possível construir um par de estereoisômeros, que se diferenciam pela posição espacial ocupada pela hidroxila e pela metila.

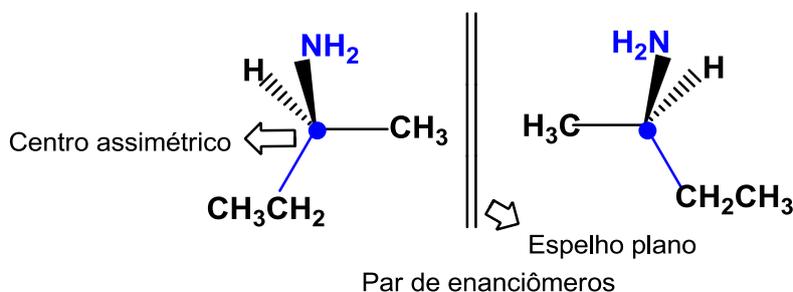
7.4 ENANCIÔMEROS

São denominados de enantiômeros ou enantiômeros os estereoisômeros que são imagens espaciais um do outro que não se superpõem. Desta forma, os enantiômeros são representados por moléculas que não se superpõem com suas imagens, assim como as mãos esquerda e direita. Experimente colocar a mão direita sobre a mão esquerda, e verifique que não ocorre superposição.

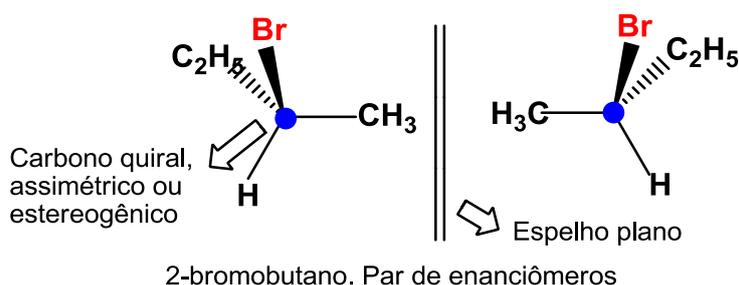
Os enantiômeros se caracterizam por apresentarem em sua estrutura um carbono assimétrico ou quiral. Estruturas que apresentam um centro assimétrico, são ditas assimétricas e desviam o plano da luz polarizada, quando analisadas em um polarímetro. As moléculas orgânicas que desviam o plano da luz polarizada são chamadas de moléculas opticamente ativas, enquanto que, aquelas que não ocasionam nenhuma mudança no plano da luz polarizada, são denominadas de moléculas opticamente inativas. As moléculas a seguir possuem centro assimétrico, também chamado de centro quiral, ou ainda de estereocentro tetraédrico. Seguem alguns exemplos.



A estrutura da amina analisada a seguir possui um carbono assimétrico, também chamado de carbono quiral, estereocentro tetraédrico ou ainda carbono estereogênico. O carbono assimétrico identificado na estrutura apresentar quatro ligantes diferentes, $-\text{CH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ e $-\text{H}$. Como na estrutura ocorre apenas um carbono quiral, podemos afirmar que se trata de uma molécula assimétrica e, portanto desvia o plano da luz polarizada, tendo assim atividade ótica.



Observe que uma molécula é imagem especular da outra não superponível. No próximo exemplo, o carbono assimétrico ou estereogênico identificado na estrutura do haloalcano, apresenta quatro ligantes diferentes, $-\text{CH}_3$, $-\text{Br}$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ e $-\text{H}$. As duas estruturas identificadas como objeto e imagem, formam um par de enantiômeros.



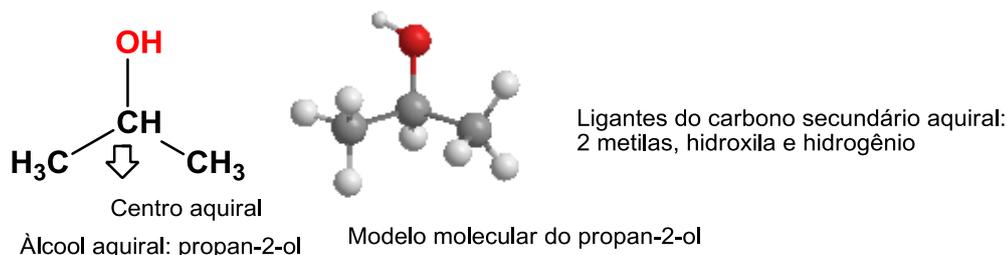
Toda estrutura que desviar o plano da luz polarizada para a direita receberá a denominação de estrutura **dextrorrotatória** ou **destrógira**, e será reconhecida pelo sinal positivo colocado entre parêntese na frente de sua nomenclatura. (+).

A molécula que desviar o plano da luz polarizada para a esquerda será chamada de **levorrotatória** ou **levógira**, e será reconhecida pelo sinal negativo (-). Os prefixos *destro* e *levo* são latinos e significam para direita e para esquerda, respectivamente.

Alguns textos trazem as letras minúsculas *d* e *l* em vez dos sinais (+) e (-). A presença de apenas um carbono sp^3 conectado a quatro ligantes diferentes, garante a estrutura à capacidade de desviar o plano da luz polarizada, passando a ser considerada uma estrutura assimétrica e opticamente ativa.

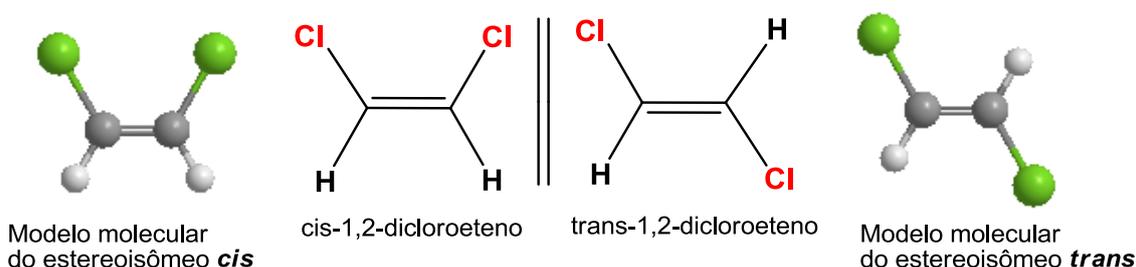
Estruturas que apresentam o carbono sp^3 conectado a dois ligantes iguais, são denominadas de estruturas aquirais. Como exemplo podemos citar o álcool aquiral propano-2-ol. O carbono conectado na hidroxila é um carbono aquiral ou centro aquiral. Estruturas com centro aquiral são opticamente inativas e, não formam par de enantiômeros.

Estereoquímica

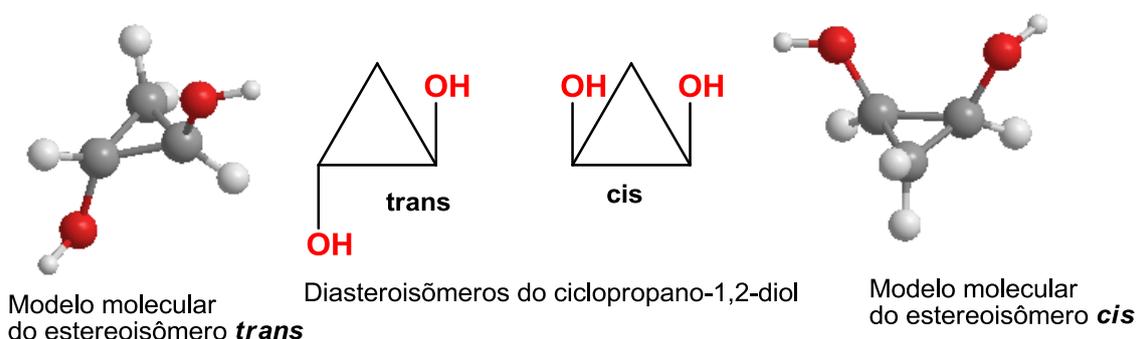


7.5 DIASTEREISÔMEROS

São estereoisômeros que não são imagens espaciais um do outro quando colocados diante de um espelho plano. Os estereoisômeros *cis* e *trans*, também chamados de isômeros geométricos, são bons exemplos de diastereoisômeros. Estes estereoisômeros surgem pelo fato da ligação dupla favorecer uma rotação limitada na estrutura. A rotação limitada também está presente em compostos cíclicos. É possível formar estereoisômeros *cis*-*trans* em estruturas que apresentem conexão entre carbonos sp^2 . A estrutura do 1,2-dicloroeteno permite posicionar os cloros para o mesmo lado da ligação dupla (forma *cis*) e para lados contrários (forma *trans*). O estereoisômero *cis* não é imagem espacial da estrutura do *trans*, sendo assim, os estereoisômeros *cis*-1,2-dicloroeteno e *trans*-1,2-dicloroeteno formam um par de diastereoisômeros.

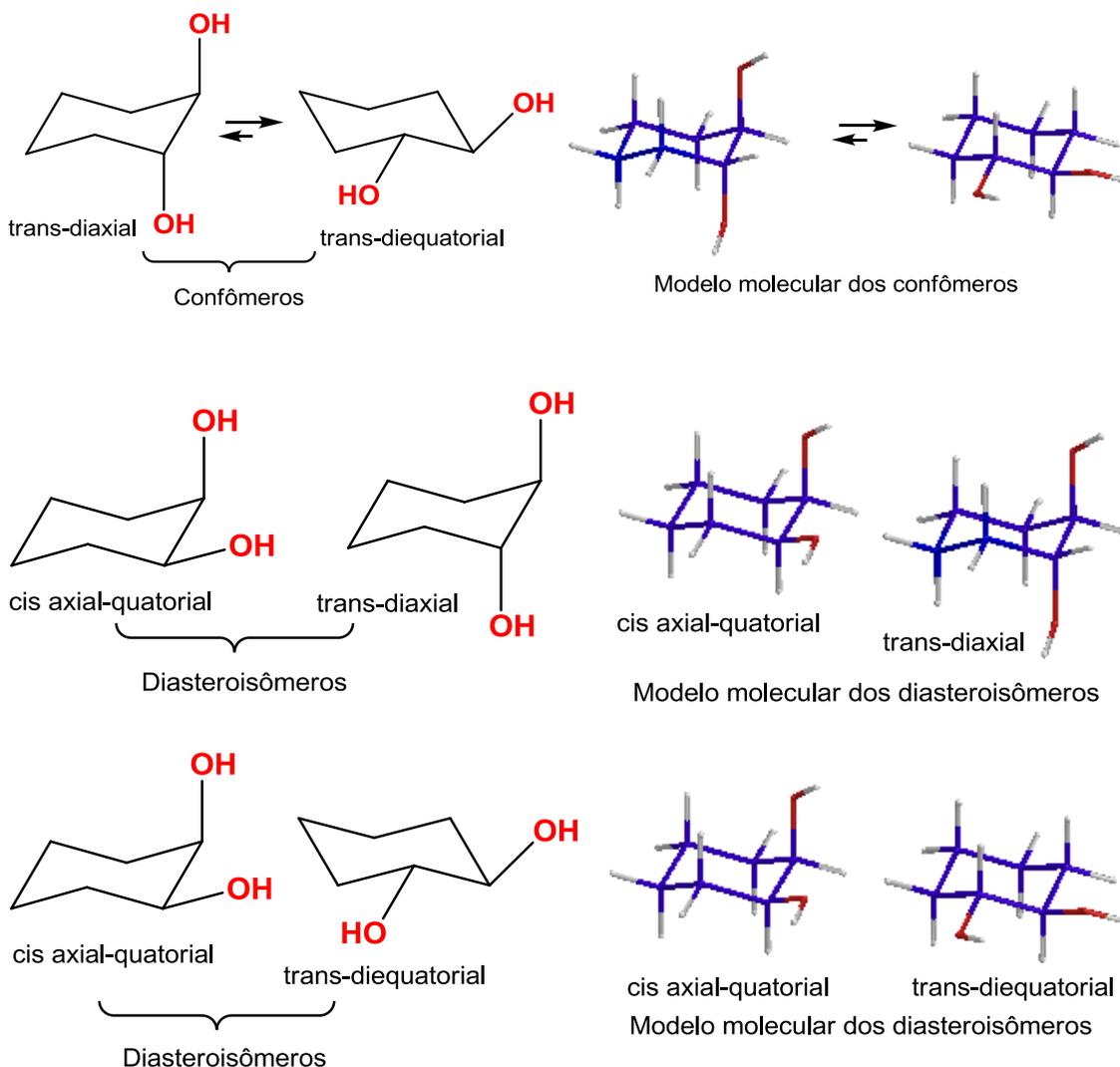


Um outro exemplo de diastereoisômeros pode ser mostrado na molécula do ciclopropano-1,2-diol.



A estrutura do ciclohexano-1,2-diol pode ser colocada na conformação cadeira, com as hidroxilas ocupando as posições *trans* diaxial, *trans* diequatorial e *cis* axial / equatorial. Os estereoisômeros *trans* diaxial e *trans* diequatorial são confômeros. Os estereoisômeros que formam o par *cis* / *trans* são diastereoisômeros.

Estereoquímica



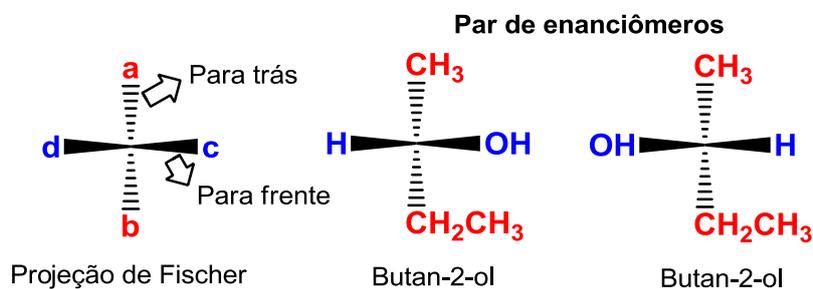
A figura abaixo mostra a divisão e subdivisão dos isômeros já estudados.



7.6 PROJEÇÕES DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

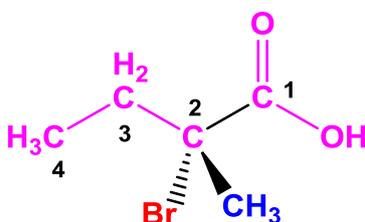
As moléculas orgânicas podem ser colocadas em projeções denominadas de: projeção de Fischer, projeção em perspectiva, projeção em cela e em projeção de Newman. A projeção de Fischer mostra o arranjo tridimensional de grupos ligados ao estereocentro tetraédrico. O carbono sp^3 se

localiza na intersecção de duas linhas perpendiculares. As linhas horizontais representam ligantes posicionados para frente ou para cima enquanto que as linhas verticais representam ligantes voltados para trás ou para baixo. Na projeção de Fischer, a cadeia carbônica deve ser colocada na vertical.



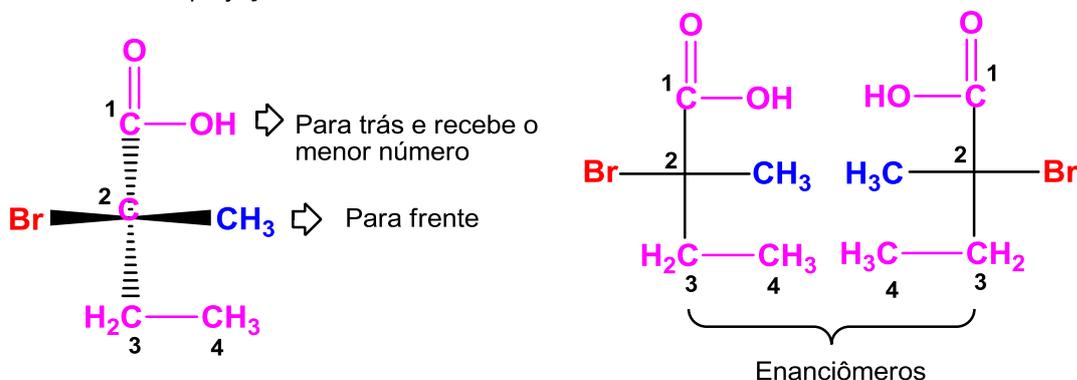
No butan-2-ol o centro quiral se encontra no carbono 2.

A estrutura do ácido 2-bromo-2-metilbutanóico, tem um centro assimétrico no carbono dois e pode ser colocada em projeção de Fischer.

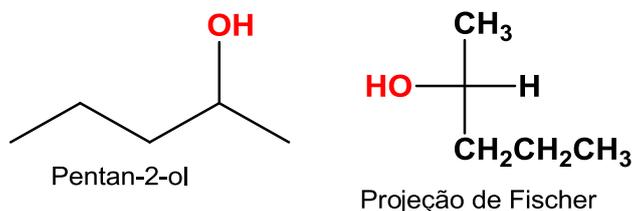


A cadeia principal tem 4 carbonos e vai ficar na vertical.
No carbono 2 se encontra o centro assimétrico.

Colocando em projeção de Fischer

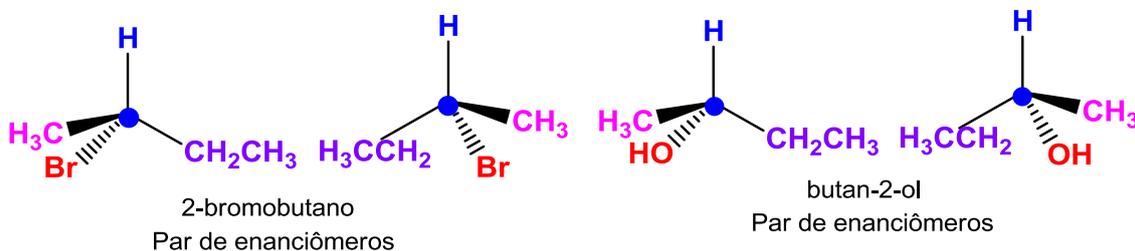


Para colocar uma estrutura em projeção de Fischer, é preciso reconhecer na estrutura o estereocentro tetraédrico, ou centro assimétrico, que será colocado no ponto de cruzamento das linhas verticais e horizontais e, escrever a cadeia principal na linha vertical. I. Para ficar bem esclarecido o pentan-2-ol será colocado em projeção de Fischer.

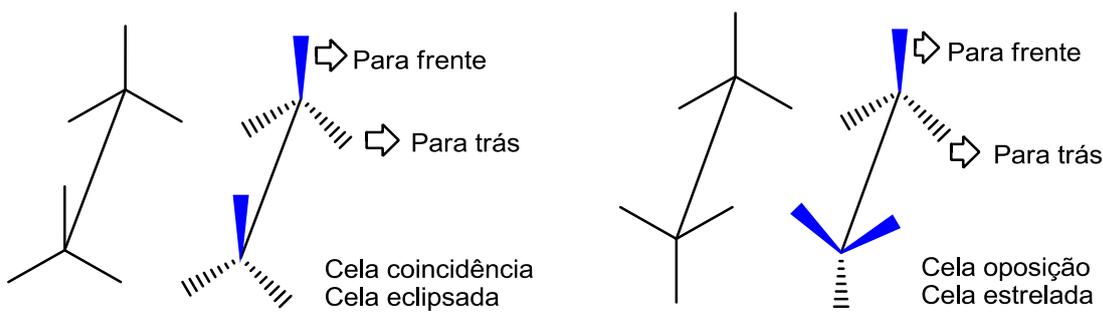


A **projeção em perspectiva**, mostra a posição espacial dos quatro ligantes do carbono sp^3 , dois estão no plano, o terceiro se encontra voltado para frente (cunha sólida) e um quarto ligante está para trás (cunha tracejada).

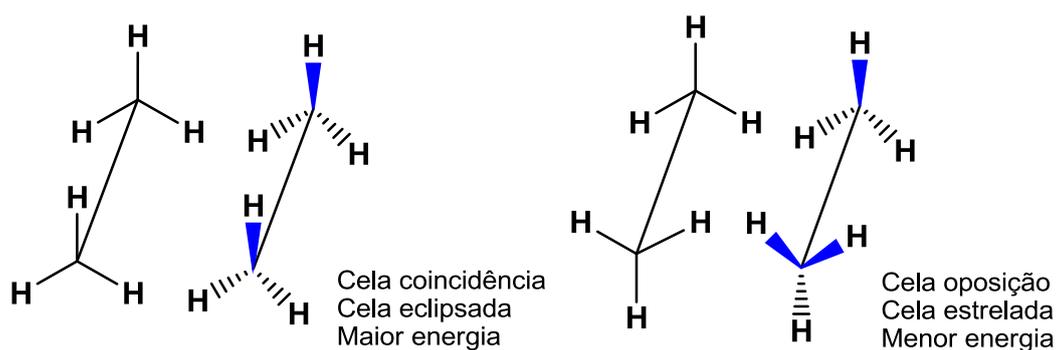
Para melhor entendimento segue alguns exemplos.



A **projeção em cela**, mostra a posição espacial dos ligantes de dois carbonos conectados entre si. Essa projeção pode ser escrita de forma a coincidir a posição espacial desses ligantes, e de forma a colocar esses ligantes em oposição.



A estrutura do etano vai ser colocada em projeção em cela eclipsada e estrelada. Os ligantes são hidrogênios e vão ocupar posições espaciais diferentes.

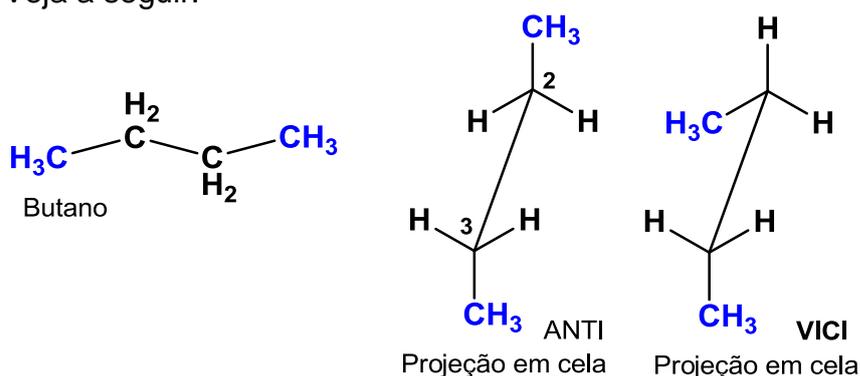


A estrutura do butano, é um outro exemplo, e mostrar que a disposição espacial dos ligantes, pode ocasionar conformações com interação espacial ou tensão estérica.

A projeção cela denominada de **anti** não apresenta bloqueio espacial pois os ligantes se encontram em posições opostas.

A projeção cela denominada de **vici** apresenta interação espacial entre as duas metilas posicionadas do mesmo lado na projeção.

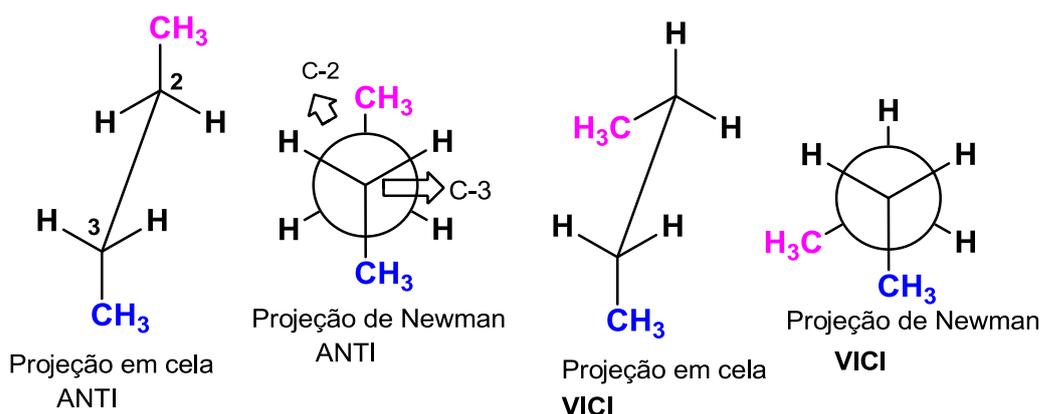
Veja a seguir.



A **projeção de Newman**, coloca os ligantes de dois carbonos de um encadeamento em sobreposição. Essa sobreposição pode ser de forma eclipsada e de forma estrelada.

A estrutura do butano colocada em projeção cela, pode ser escrita em projeção de Newman, para isso, basta sobrepor os carbonos C-2 e C-3 em forma eclipsada e estrelada.

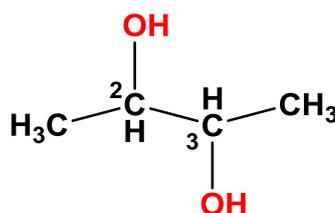
A projeção de Newman tem o carbono C-2 representado pelo círculo e o carbono C-3 representado pelo ponto, como é mostrado a seguir.



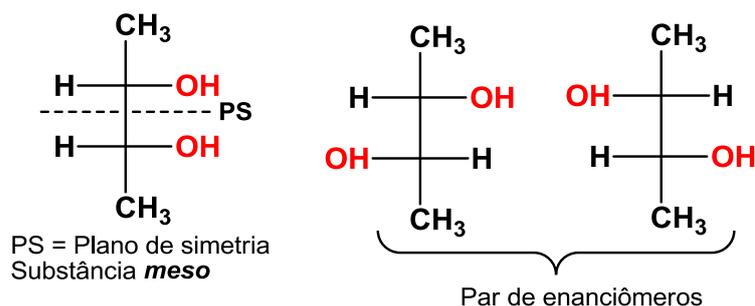
7.7 ESTRUTURAS COM DOIS CENTROS QUIRAIS

Na estrutura do butano-2,3-diol, o centro quiral se localiza nos carbonos dois e três, pois esses carbonos mostram quatro ligantes diferentes.

O butano-2,3-diol mostra três estereoisômeros.



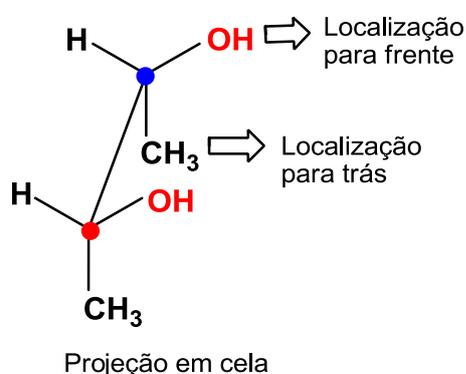
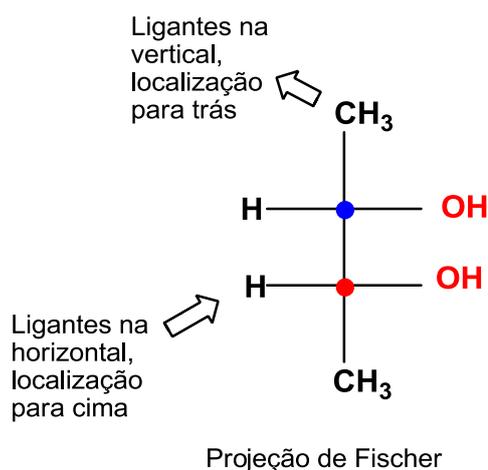
Estereoisômeros em projeção de Fischer



O plano de simetria divide a molécula em duas partes iguais, sendo uma parte imagem especular da outra. Estruturas que apresentam esse comportamento são denominadas de substância *meso*.

Para passar **da projeção de Fischer para a projeção em cela**, basta verificar que na projeção de Fischer, os ligantes da posição vertical estão voltados para trás e os ligantes da posição horizontal estão voltados para frente.

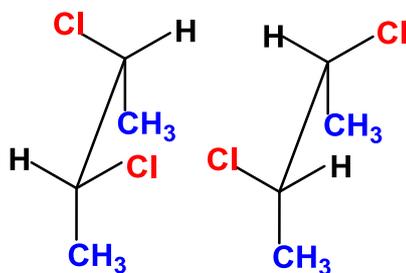
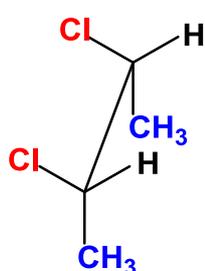
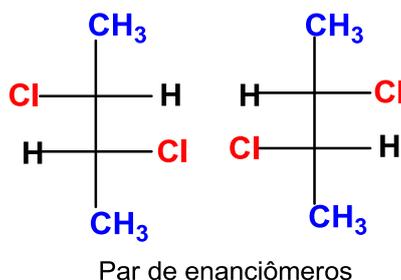
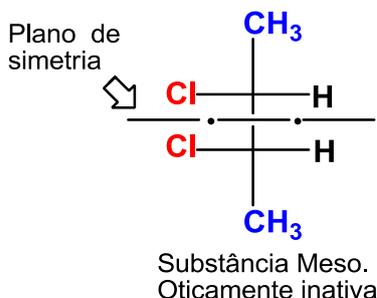
Desta forma, a projeção **em cela coincidência ou eclipsada** vai corresponder a **projeção de Fischer**.



Um segundo exemplo pode ser mostrado através dos estereoisômeros do 2,3-diclorobutano. A projeção de Fischer, da molécula *meso*, apresenta as

duas metilas voltadas para trás, enquanto que o hidrogênio e o cloro estão voltados para frente. Os enantiômeros, por sua vez, apresentam os cloros e os hidrogênios, posicionados para cima e em lados diferentes, um cloro se encontra voltado para o lado direito e o outro se encontra voltado para o lado esquerdo.

Três estereoisômeros em Projeção de Fischer



7.8 CONFIGURAÇÕES R / S

Para podermos discutir convenientemente a isomeria óptica, precisamos de um sistema de nomenclatura adequado.

Os isômeros ópticos se diferenciam pela configuração, com isso precisa-se dispor de meios capazes de assinalar a configuração do átomo assimétrico. R. S. Cahn, C. K. Ingold e V. Prelog desenvolveram um sistema de nomenclatura adicionado ao sistema IUPAC. Este sistema é chamado sistema R e S vem das palavras latinas *rectus* e *sinister*, que significa direito e esquerdo respectivamente, em termos de configuração direcional a seqüência de prioridade de ligantes para direita (R) e a seqüência de prioridade de ligantes para a esquerda (S).

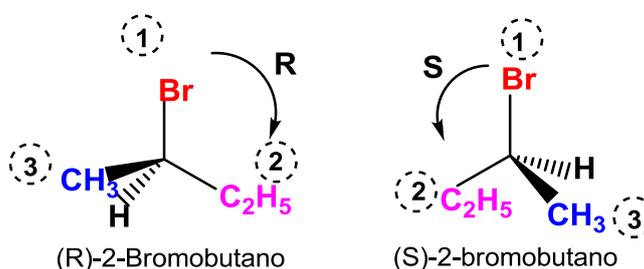
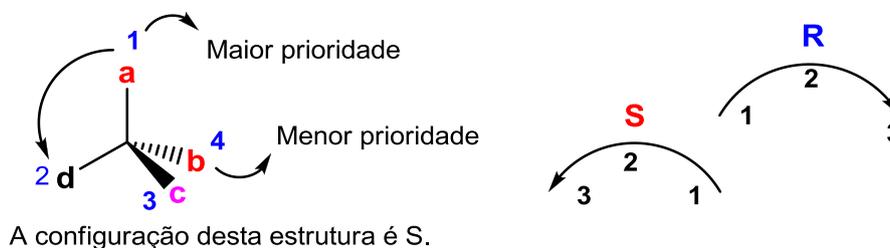
Este sistema (R,S) é utilizado pelos químicos para indicar a configuração de um carbono assimétrico. A classificação dos ligantes do carbono assimétrico é feita por ordem de prioridade, e saiba que, quanto maior o número atômico do átomo conectado ao carbono assimétrico maior será a sua prioridade. A classificação dos ligantes segue a seguinte seqüência.

- 1º) ordenar os ligantes do estereocentro por ordem de prioridade;
- 2º) formar uma seqüência de prioridade de acordo com o valor do peso atômico do átomo ligado diretamente ao estereocentro.

3º) colocar o átomo de última prioridade, quatro (4), o mais afastado possível do operador; para trás e para baixo.

4º) traçamos um caminho de 1, 2, 3. Se a direção de nossos dedos ou lápis está no sentido horário, o enantiômero é chamado R.

Se a direção da seqüência está no sentido anti-horário, o enantiômero é chamado S. Veja alguns exemplos.



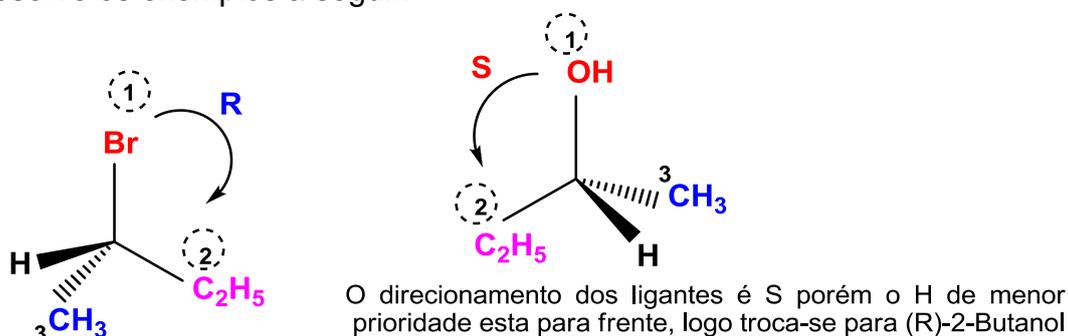
Se o grupo de menor prioridade aparecer conectado para frente (cunha sólida), a configuração do centro assimétrico obtida é trocada.

Como proceder para obter a configuração: veja a seqüência 1,2 e 3, direcionada de acordo com a prioridade dos ligantes, posteriormente veja qual a configuração obtida, e a posição do ligante de menor prioridade.

Se o ligante de menor prioridade estiver para trás, afastado do observador, a configuração obtida permanece, porém, se o ligante de menor prioridade estiver para frente, próximo do observador a configuração é trocada.

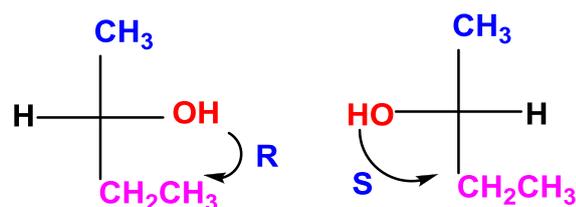
Vamos supor que você tenha obtido a configuração **R**, para um determinado centro assimétrico e que o ligante de menor prioridade esteja para frente, nesse caso, a configuração é trocada para **S**.

Observe os exemplos a seguir.



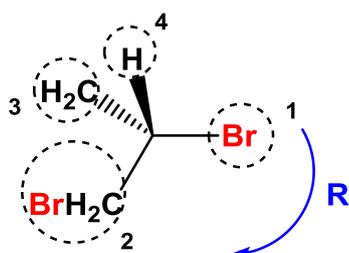
O direcionamento dos ligantes é R, porém o H de menor prioridade esta para frente, logo troca-se para (S)-2-Bromobutano.

Par de enantiômeros



Como o hidrogênio esta para frente, coloca-se (S)-2-Butanol

Como o hidrogênio esta para frente coloca-se (R)-3-Cloroexano



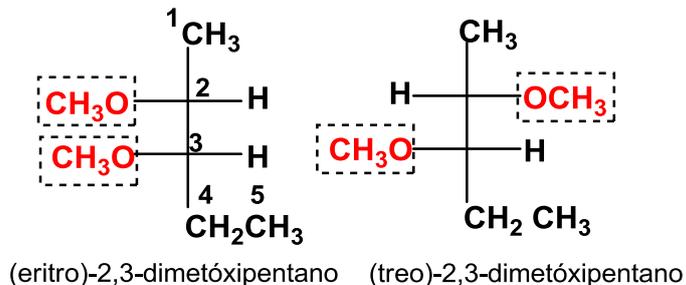
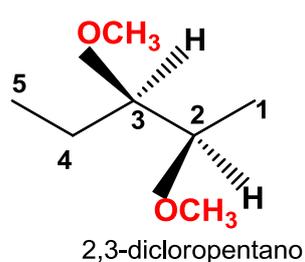
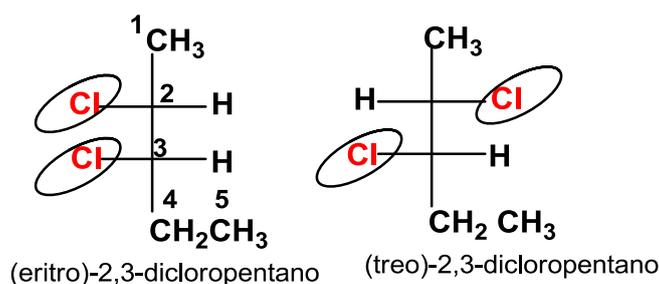
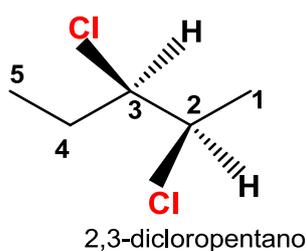
H para frente faz troca para configuração **S**
 Esta estrutura tem configuração **S**

7.9 OS PREFIXOS ERITRO E TREO

As moléculas orgânicas, que apresentam em sua estrutura dois carbonos quirais (carbonos estereogênicos), podem mostrar ligantes similares ou idênticos, colocados do mesmo lado da molécula, quando isto acontece, a molécula recebe o **prefixo eritro**.

Quando os ligantes se posicionam em lados diferentes é utilizado o **prefixo treo**.

A Nomenclatura tem como referência os carboidratos **eritrose** e **treose**. Observe as estruturas a seguir.

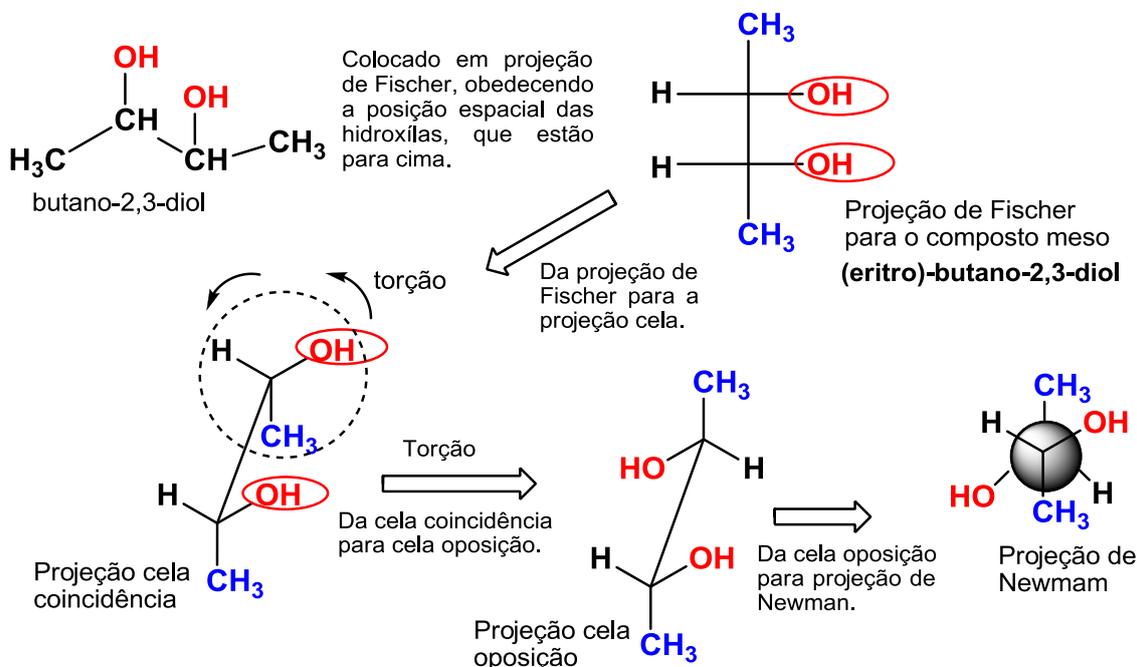


A estrutura do butano-2,3-diol será colocada em projeção de Fischer obedecendo a seguinte disposição espacial: as hidroxilas localizadas nos

carbonos dois e três serão colocadas para frente e as metilas terminais serão posicionadas para trás.

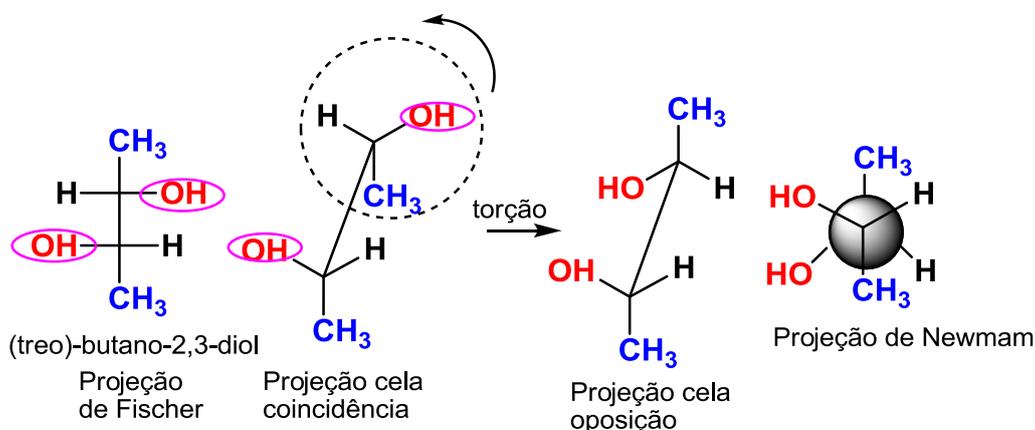
Ao colocar a projeção de Fischer em projeção em cela, os ligantes dos carbonos dois e três devem obedecer a mesma posição espacial.

A cela que indica a mesma disposição espacial usada em Fischer é a cela coincidência ou eclipsada.



Transferência da molécula em projeção de Fischer na forma treo, para projeção em cela e posteriormente para a projeção de Newman mais estável, será realizada da seguinte forma:

- 1) a projeção de Fischer passa primeiro para cela eclipsada.
- 2) em seguida é realizada uma torção na cela eclipsada para obtenção da cela estrelada, posteriormente a cela estrelada é colocada em projeção de Newman estrelada mais estável.

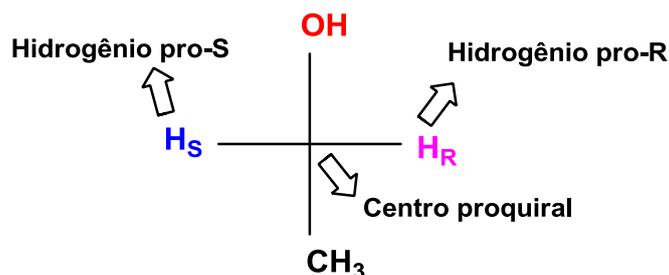


7.10 CENTRO PROQUIRAL

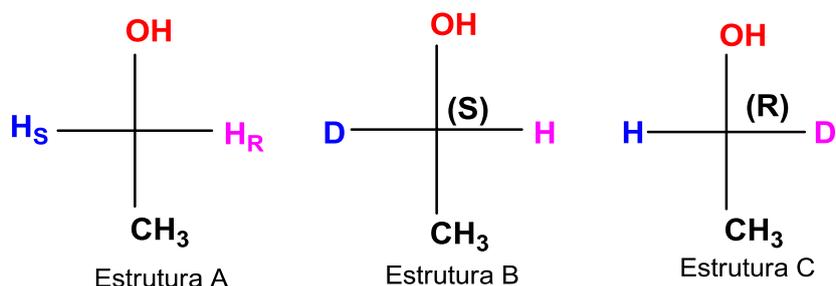
Quando um carbono sp^3 possuir dois ligantes iguais ao hidrogênio e dois diferentes, este carbono sp^3 , será denominado de centro proquiral.

Se um dos hidrogênios do centro proquiral for substituído por deutério, o centro proquiral se transforma em um centro quiral.

Esses hidrogênios idênticos do centro proquiral são denominados de **hidrogênio pro-R e hidrogênio pro-S** pois quando cada um deles é substituído por deutério formam um para de enantiômeros.



O procedimento consiste na substituição de um dos hidrogênios por deutério, em seguida aplica-se a regra de prioridade de Ingold para a verificação da configuração.



No exemplo citado a configuração obtida foi S, desta forma o hidrogênio que foi substituído por deutério será pro-S e como conseqüência o outro será pro-R. Veja o procedimento realizado nas estruturas abaixo.

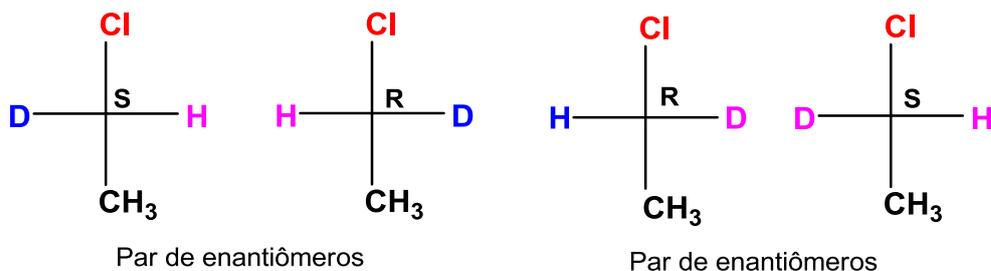
A estrutura A mostra a indicação dos hidrogênios pro- S e pro-R

Na estrutura B., o hidrogênio denominado de pro-S é substituído por deutério, este procedimento torna o centro quiral com configuração S.

Na estrutura C, o hidrogênio denominado de pro-R é substituído por deutério, este procedimento torna o centro quiral com configuração R.

As duas estruturas formam um para de enantiômeros e por este motivo os hidrogênios **pro-R e pro-S** são denominados de **hidrogênios enantiotópicos**.

Estereoquímica



7.11 OUTRAS ESTRUTURAS OTICAMENTE ATIVAS

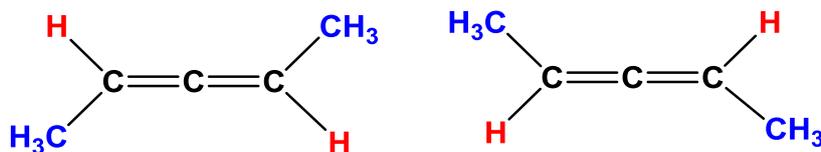
Estas estruturas apresentam assimetria molecular em decorrência da disposição espacial dos orbitais p.

A conexão apresentada entre os carbonos, para estas moléculas opticamente ativas sem carbono assimétrico é a seguinte: $Csp^3Csp^2Csp^3$.

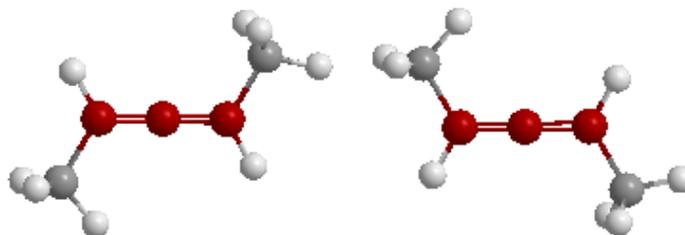
Para que ocorra a formação de isômeros nestas estruturas, os ligantes dos carbonos sp^2 terminais precisam ser diferentes.

A estrutura do 2,3-pentadieno tem estas características e forma um par de enantiômeros.

Par de enantiômeros do pent-2,3-dieno



Par de enantiômeros do pent-2,3-dieno no modelo molecular



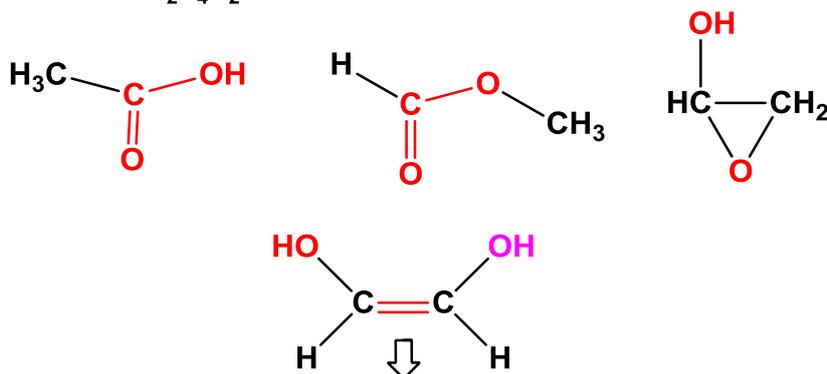
7.12 QUESTÕES RESOLVIDAS

7.12.1 Escrever os isômeros constitucionais de fórmula $C_2H_4O_2$.

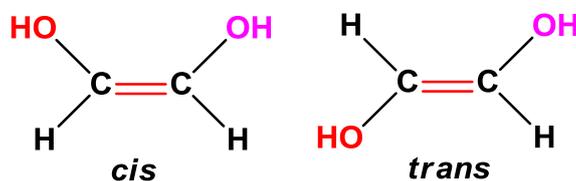
Estereoquímica

Para formar os isômeros constitucionais, basta conectar os átomos em diferentes formas.

Fórmula molecular $C_2H_4O_2$

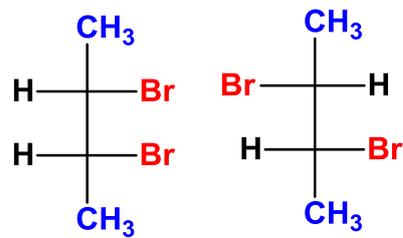
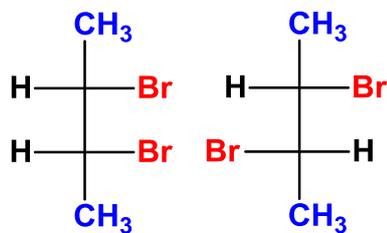
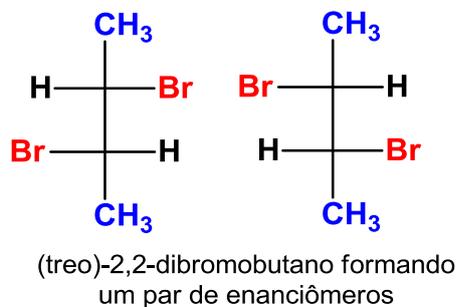
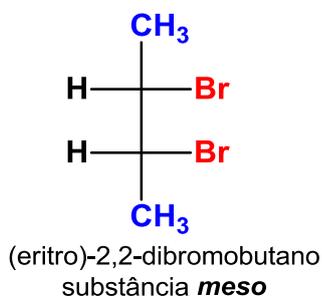


Este isômero constitucional, dependendo da posição das hidroxilas, pode formar um par de estereoisômeros cis, trans,

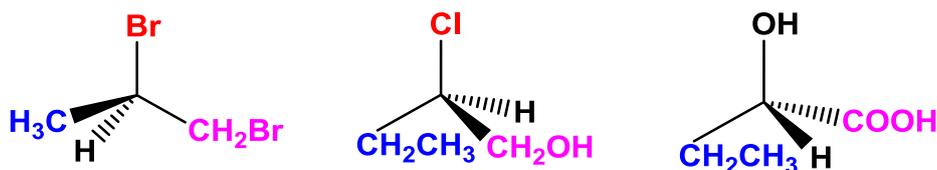


7.12.2 Escrever os estereoisômeros do 2,3-dibromobutano em projeção de Fischer. Em seguida identificar os enantiômeros e os diastereoisômeros.

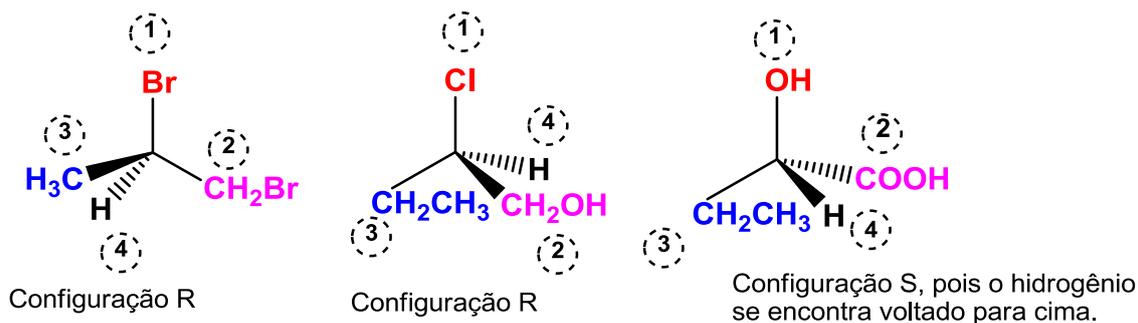
É possível formar três estereoisômeros



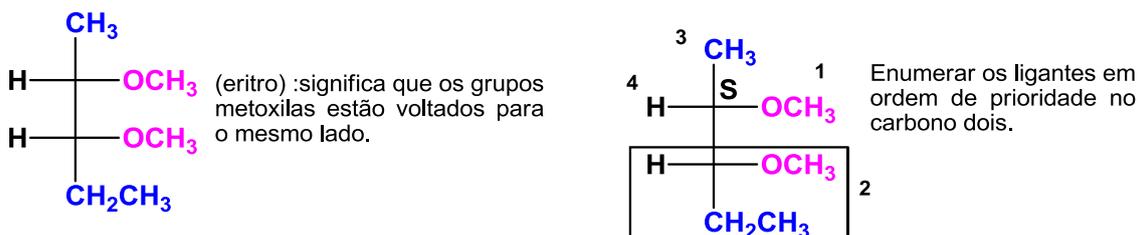
7.12.4 Escrever a configuração (R,S) para cada centro quiral.



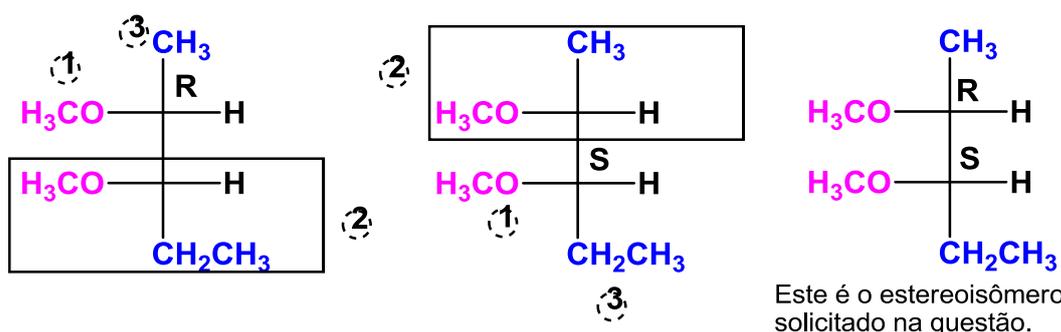
Resolução.



7.12.5 Escrever a estrutura (eritro)-2R,3S-dimetóxi-pentano em projeção Fischer.



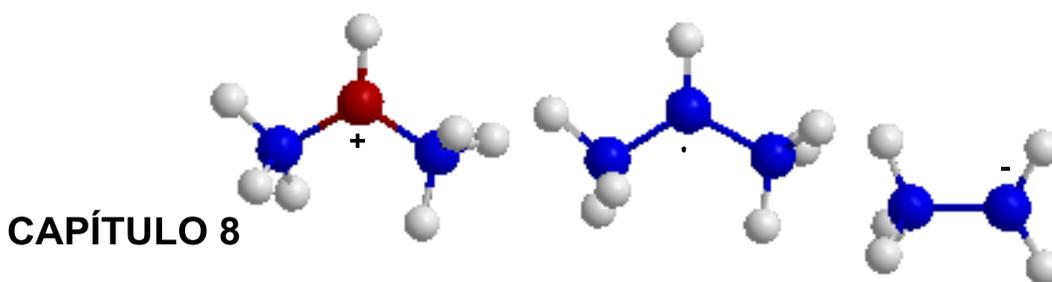
A configuração do centro quiral 2 obtida foi S, e o problema pede R, por este motivo as metoxilas devem ser colocadas para o lado esquerdo.



Sugestão de Leitura

Rotação de Luz Polarizada por Moléculas Quirais: Uma abordagem Histórica com proposta de Trabalho para Sala de Aula. Química Nova na Escola, No.21, Maio 2005

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica.** Tradução da 10^a edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

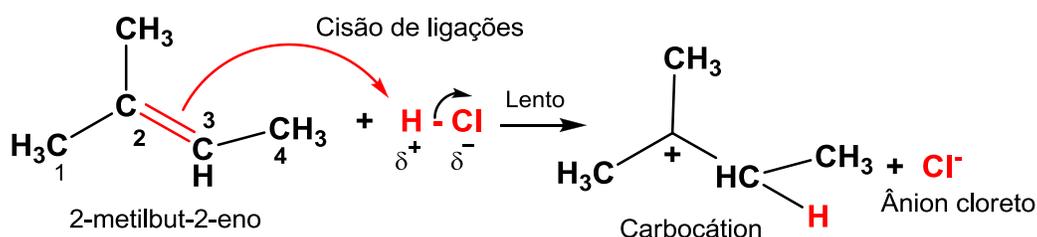


INTERMEDIÁRIOS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS

8.1 CISÃO E FORMAÇÃO DE LIGAÇÃO NO MECANISMO POLAR

Para que uma reação orgânica ocorra, é necessário que haja rompimento nas ligações químicas envolvidas na estrutura das moléculas do substrato e do reagente e formação de novas ligações. O substrato é a molécula orgânica sujeita a transformação química enquanto que o reagente é o veículo transformador do substrato.

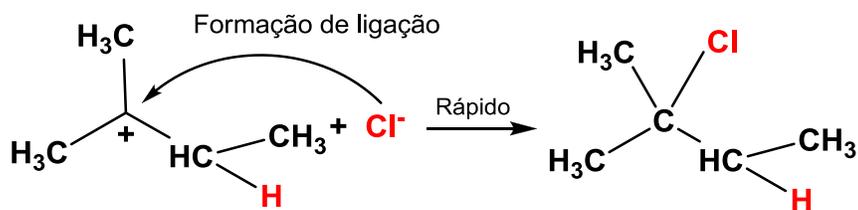
A reação abaixo mostra a transformação química do substrato 2-metil-2-buteno em um haloalcano, neste processo o veículo transformador é o reagente ácido clorídrico. Observe como ligações são quebradas e formadas ao longo do mecanismo.



O par de elétrons pi captura o hidrogênio do ácido que tem carga parcial positiva, simultaneamente o cloro é deslocado na forma de ânion cloreto. Como a reação ocorreu com quebra de ligação o processo é endotérmico. A etapa mais endotérmica de um mecanismo é sempre a etapa lenta. O carbocátion formado é o intermediário.

Na próxima etapa sucessiva do mecanismo, é possível ocorrer a formação de ligação em uma reação rápida (processo exotérmico)

Intermediários das Reações Orgânicas

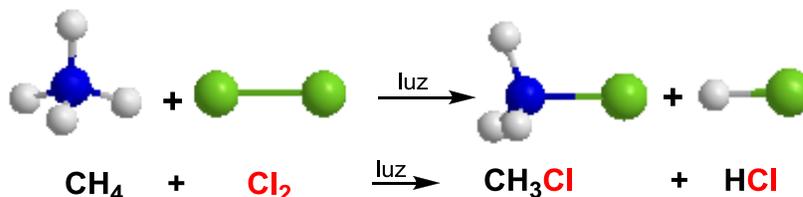


Neste processo o ânion cloreto faz a conexão no centro catiônico levando a formação do produto. Como a reação ocorreu com formação de ligação o processo é exotérmico e a etapa é rápida

8.1.1 Cisão Homolítica

Este tipo de cisão geralmente ocorre em ligações apolares. As reações que ocorrem através deste tipo de cisão formam ao longo do mecanismo radicais livres. A cisão homolítica se realiza em presença de luz ultravioleta, temperatura elevada ou ainda em presença de peróxidos orgânicos. Como os alcanos são compostos apolares favorecem mecanismo via radical livre. A adição de HBr em alcenos, na presença de peróxido, ocorre através de um mecanismo via radical livre ou radicalar.

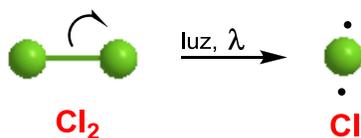
Reação visualizada no modelo molecular



Desenvolvimento do mecanismo

Na fase de iniciação é formado o reagente radical livre (radical livre cloro). Na fase de propagação o substrato metano reage com o radical livre cloro formando o radical livre metila, intermediário da reação, e o ácido clorídrico.

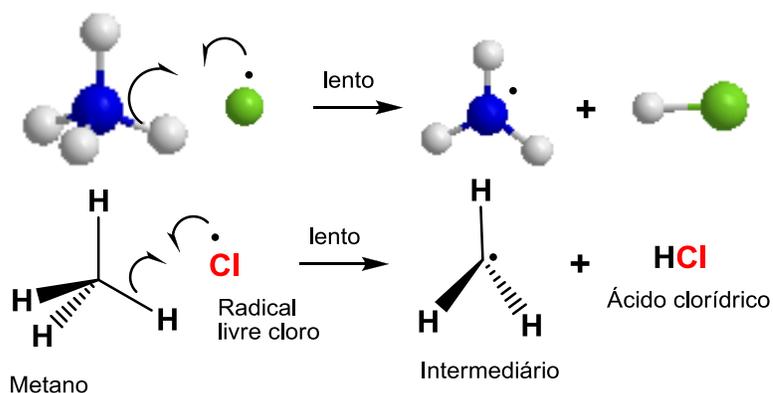
Fase de iniciação



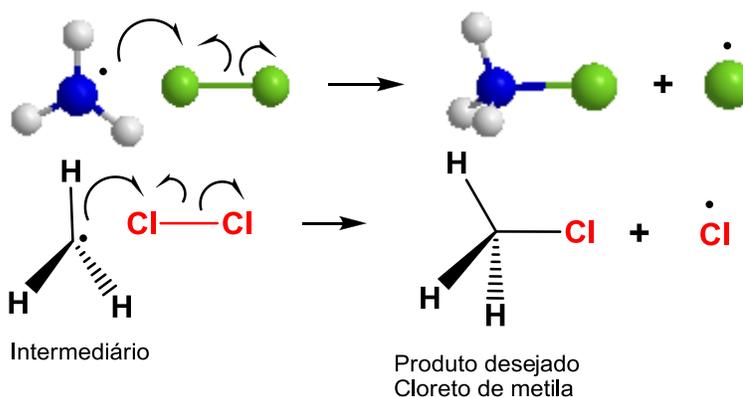
 Seta com meia cunha mostra o movimento de um único elétron

Intermediários das Reações Orgânicas

Fase de propagação



Ainda na fase de propagação, o intermediário reage com uma molécula de Cl_2 , levando ao produto desejado clorometano.



Fase de término. União de qualquer radical livre presente no meio reacional.



R, representa qualquer radical livre presente no sistema de reação.

A última fase, denominada de término, ocorre às várias possibilidades de conexão entre os radicais livres presentes no meio reacional. Esta reação pode se prolongar levando a formação de diclorometano (CH_2Cl_2), clorofórmio (CHCl_3) e tetracloreto de carbono (CCl_4).

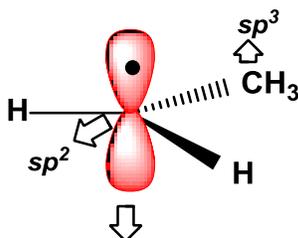
8.1.1.1 Estabilidade dos Radicais Livres

A estabilidade dos radicais livres se deve ao efeito de hiperconjugação ocasionado pela proximidade dos orbitais preenchidos do carbono com o orbital

vizinho semi-preenchido (elétron desemparelhado). Este processo acontece pelo fato do radical livre gerar na estrutura um orbital semi-preenchido. Desta forma, quanto maior a área para a dispersão do elétron maior a estabilidade.

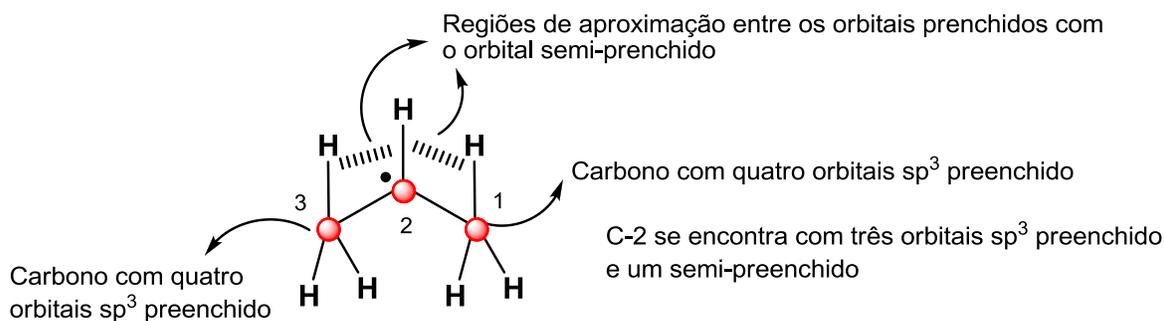
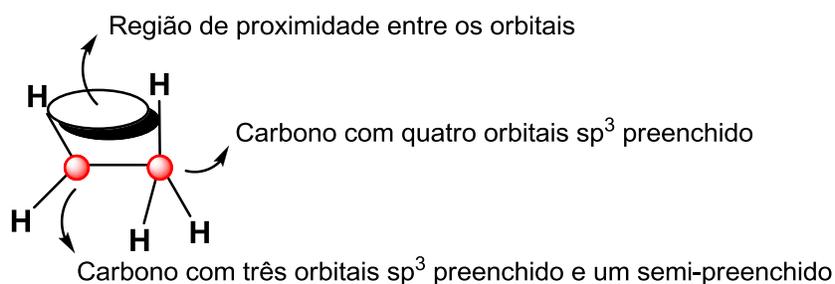
A geometria do radical livre é trigonal plana, estando o elétron desemparelhado em um orbital p

Estrutura trigonal plana. Radical livre etila.



O orbital p se encontra perpendicular ao plano que contém os três orbitais hibridados sp^2

Dispersão do elétron desemparelhado no radical livre etila.

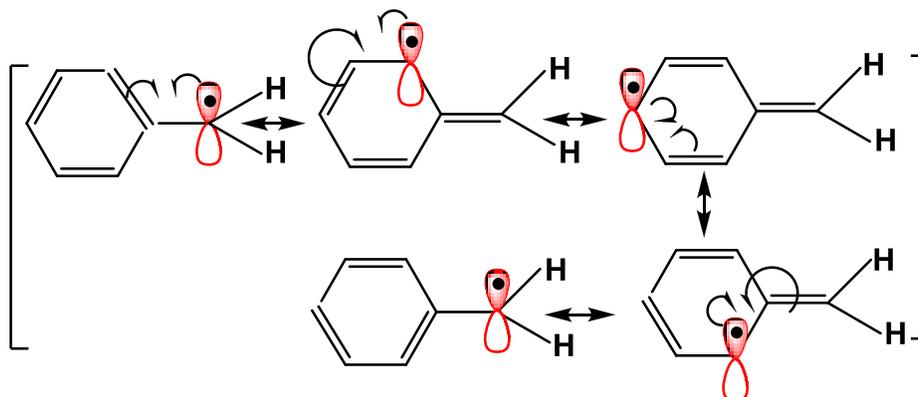


A ordem de estabilidade para os radicais livres seria: **radical livre terciário > radical livre secundário > radical livre primário > radical livre metila.**

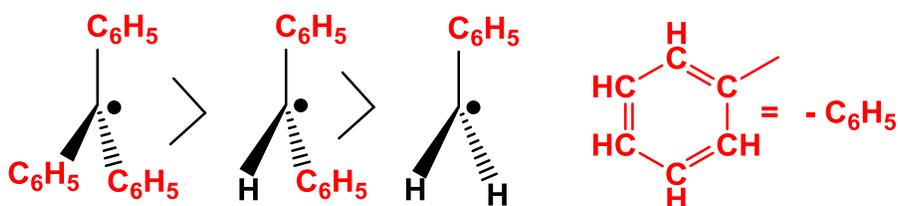
O radical livre metila é o menos estável por não ocorrer proximidade entre orbital de carbono preenchido com orbital de carbono semipreenchido.

Os radicais livres aromáticos são estabilizados pelo efeito de ressonância, que se manifesta através do movimento de um elétron π do anel aromático, no

sentido formar compartilhamento com o elétron que ocupa o orbital p orbital semi-preenchido.



Aumentando a quantidade de anel aromático na estrutura da molecular, aumenta o numero de formas de ressonância e o radical livre se torna mais estável.

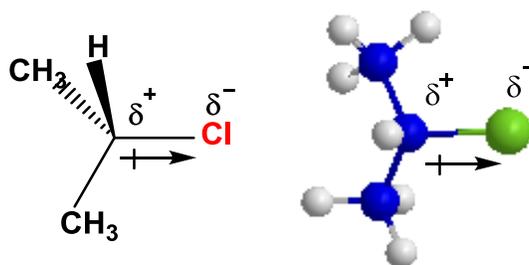


8.1.2 Cisão Heterolítica

A cisão heterolítica ocorre geralmente em ligações covalentes polares.

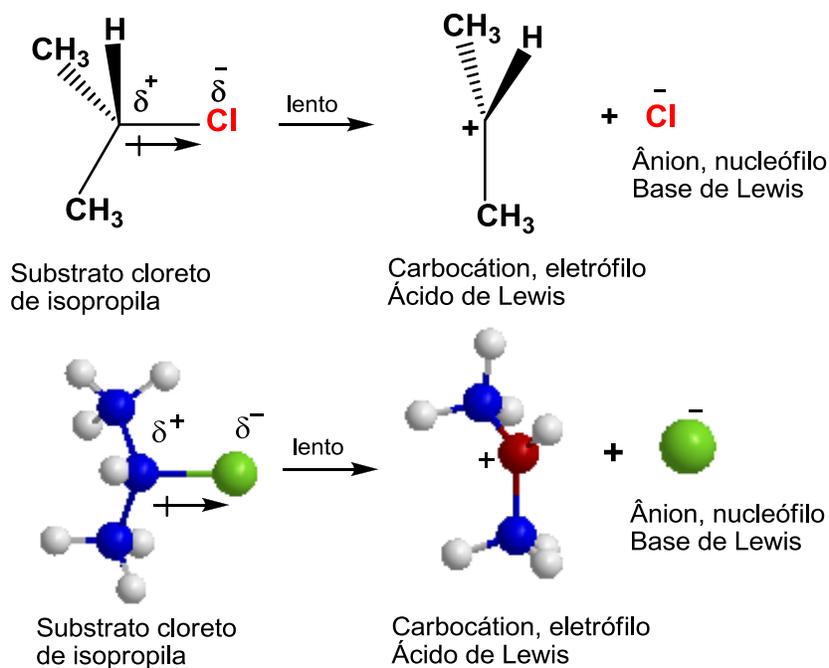
A quebra é assimétrica e o átomo mais eletronegativo estabiliza o par de elétrons, desta forma é obtido um cátion e um ânion.

As reações orgânicas polares acontecem através de cisões heterolíticas e normalmente se realizam em soluções e podem ser catalisadas por ácidos ou bases.

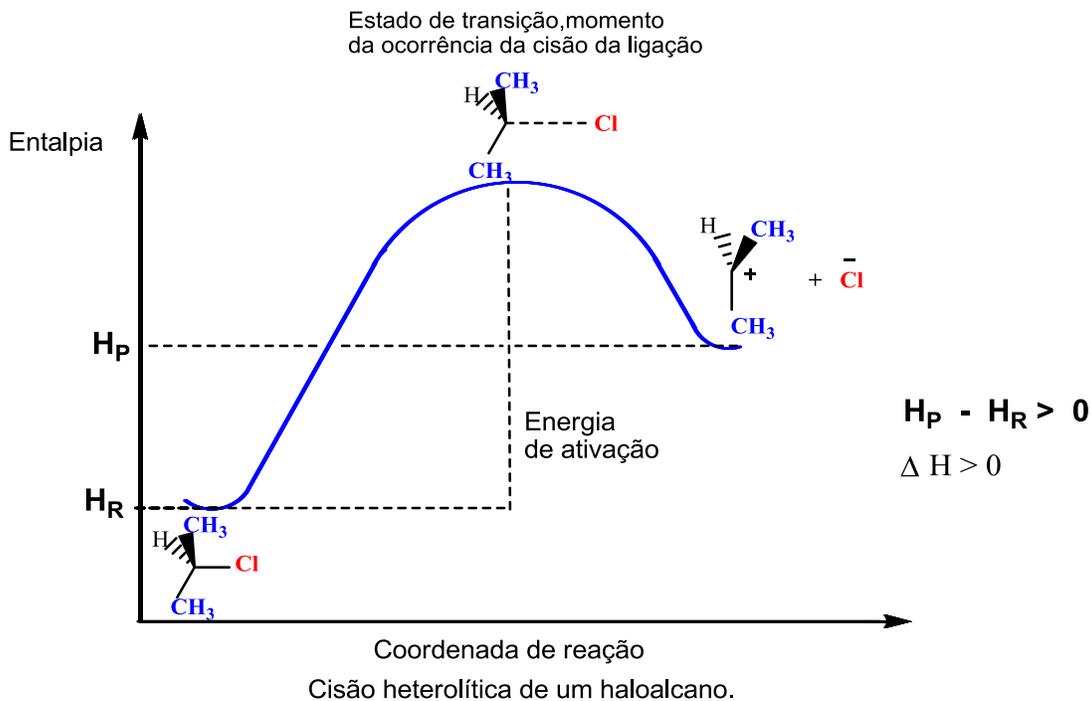


O átomo mais eletronegativo, (**Cl**), puxa o par de elétrons, e favorece a quebra assimétrica. O par de elétrons da ligação acompanha o átomo mais eletronegativo, na cisão heterolítica.

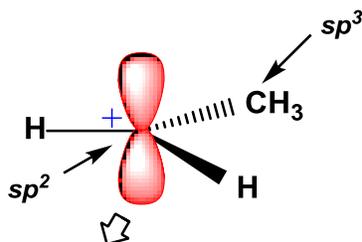
Intermediários das Reações Orgânicas



A cisão heterolítica é um processo endotérmico. Em reações de substituição nucleofílica unimolecular, a cisão heterolítica entre o carbono e o halogênio é a etapa determinante da velocidade da reação.

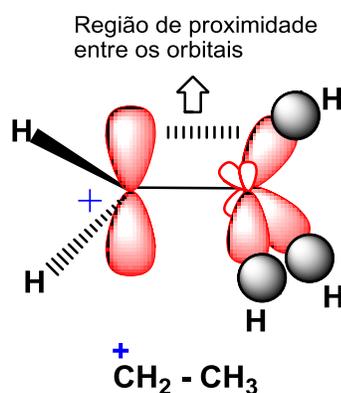


8.1.2.1 Estabilidade dos Carbocátions



O orbital p se encontra perpendicular ao plano que contém o carbono sp^2

Estrutura trigonal plana do carbocátion etila

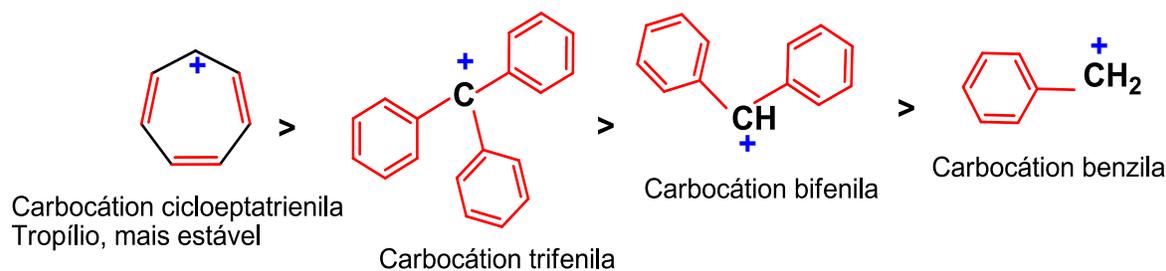


Dispersão da carga no carbocátion etila.
Efeito de hiperconjugação

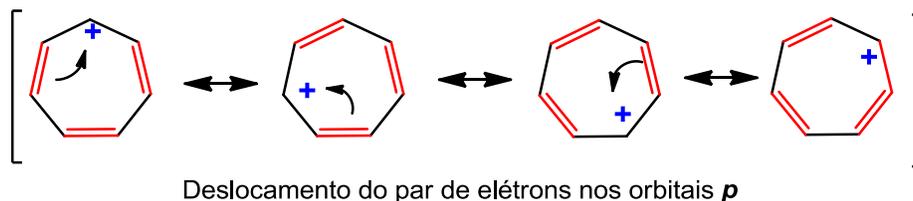
Os elétrons sigma da ligação se deslocam para o orbital p vazio. Essa deslocalização é facilitada pela proximidade entre os orbitais.

Existem dois efeitos eletrônicos que estabilizam os carbocátions, o efeito de hiperconjugação e o efeito de ressonância.

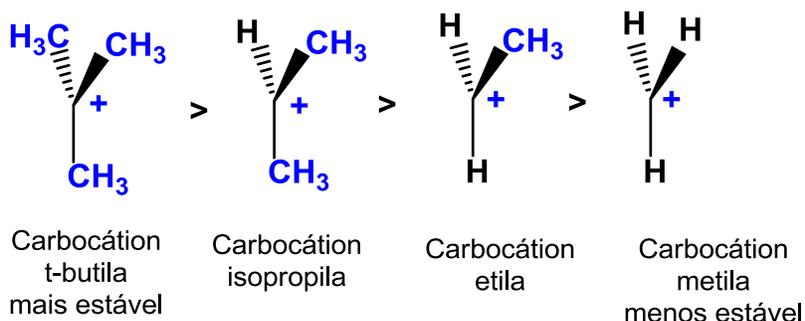
Os carbocátions aromáticos são estabilizados pelo efeito de ressonância.



Efeito de ressonância no tropílio.



Os carbocátions alifáticos são estabilizados pelo efeito de hiperconjugação.

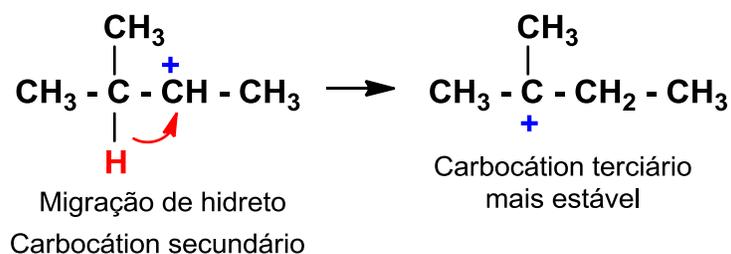


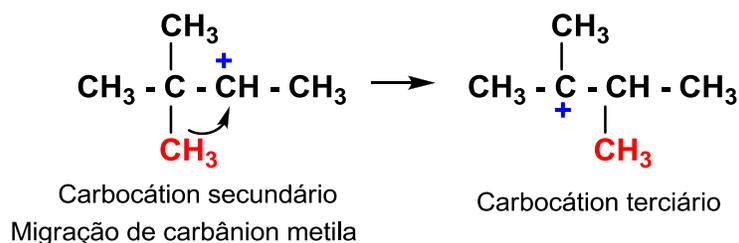
8.1.2.2 Propriedades dos Carbocátions

Um carbocátion quando se forma ao longo de um mecanismo, pode seguir três caminhos diferentes, dependendo de sua estrutura: pode sofrer rearranjo buscando maior estabilidade; pode na presença de base forte perder próton e gerar um alceno; e por último pode ser conectado em um nucleófilo.

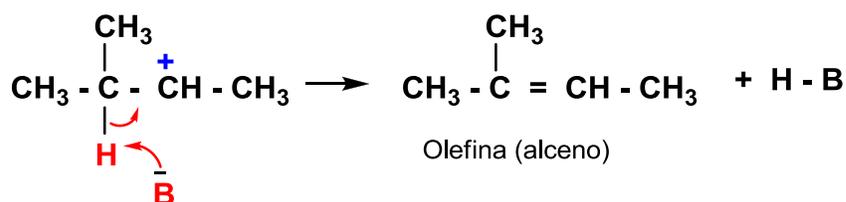
Rearranjo: como ocorre com a finalidade de aumentar a estabilidade do carbocátion. Geralmente este processo acontece em uma das etapas do mecanismo de reação. O rearranjo pode acontecer com migração de hidreto ou através de migração de metila.

Rearranjo com migração 1,2 de hidreto

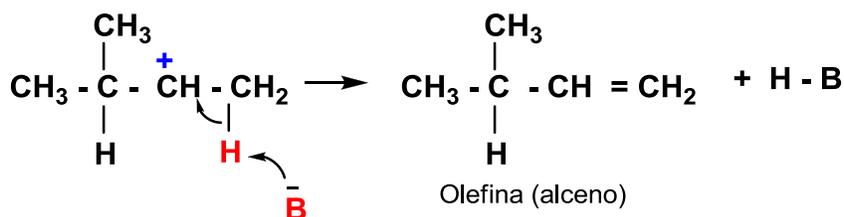


Rearranjo com migração 1,2 de carbânion

Eliminação de próton: o carbocátion na presença de base forte elimina próton e forma uma olefina (alceno).



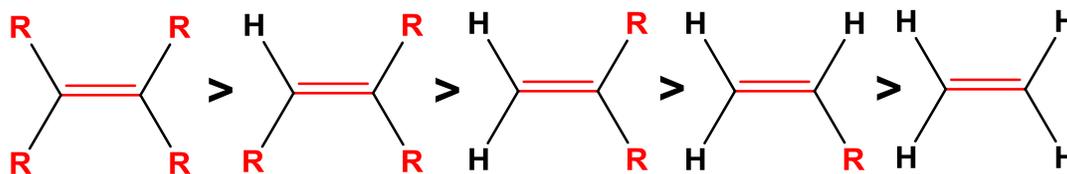
Eliminação de hidrogênio de carbono terciário.



Eliminação de hidrogênio de carbono primário

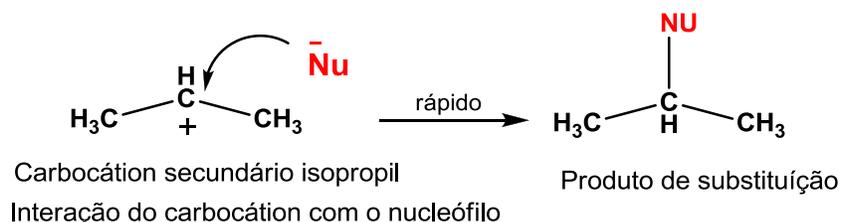
No processo de eliminação de próton é comum se aplicar à **regra de Saytzeff**, que tem o seguinte enunciado: ao eliminar próton se formará em maior proporção o alceno que possuir o maior número de substituintes alquila conectado no carbono sp^2 .

A ordem de estabilidade dos alcenos será mostrada a seguir.



R é um substituinte alquila

Interação com nucleófilo: o carbocátion ao se formar pode interagir com espécies negativas (nucleófilo) do meio reacional.



8.2 REAGENTES NUCLEOFÍLICO E ELETROFÍLICO

O reagente nucleofílico sempre irá atacar a parte positiva de uma estrutura orgânica. Possuem comportamento de bases de Lewis, portanto, podem doar par de elétrons. São considerados nucleófilos as seguintes espécies.



R é um substituinte alquila

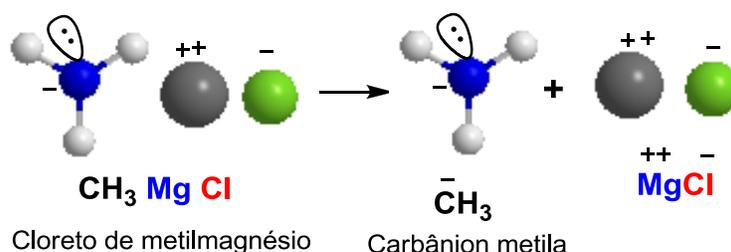
O reagente eletrofílico sempre será atacado pela parte negativa (nucleófilo) de uma estrutura orgânica. São ácidos de Lewis e sempre recebem par de elétrons.



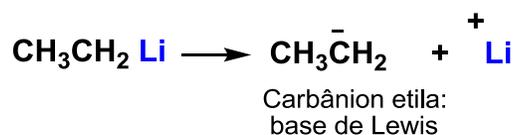
8.3 CISÃO HETEROLÍTICA E A FORMAÇÃO DE CARBÂNION

O composto orgânico que sofre cisão heterolítica para gerar carbânion, é o reagente de Grignard.

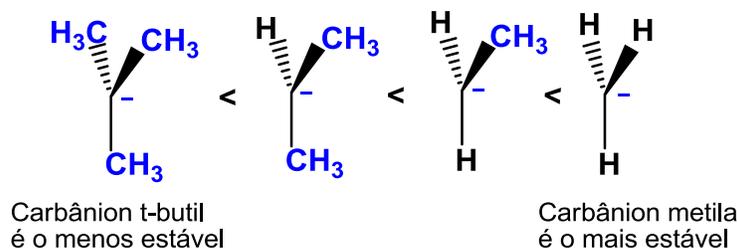
Este reagente possui fórmula geral RMgX , e são conhecidos como haletos de alquil magnésio.



Os organometálicos de um modo geral fornecem carbânion através de cisão heterolítica.



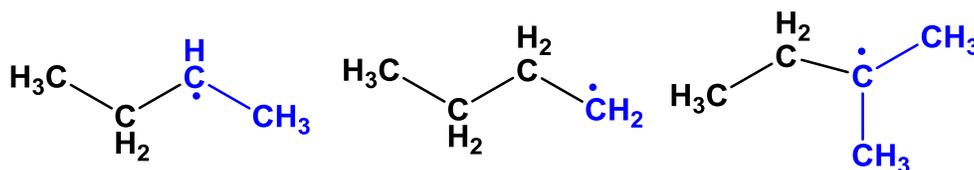
8.3.1 Estabilidade dos Carbânions



O efeito de hiperconjugação desestabiliza os carbânions, sendo assim, o carbânion metila se torna o mais estável.

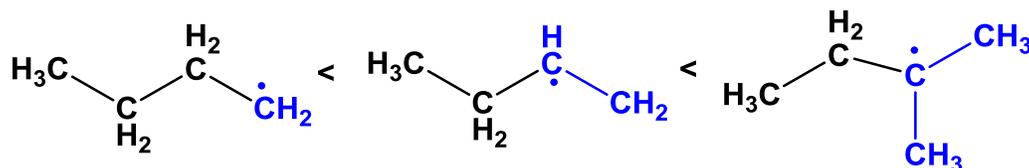
8.4 QUESTÕES RESOLVIDAS

8.5.1 Colocar os radicais livres em ordem crescente de estabilidade.



Resolução.

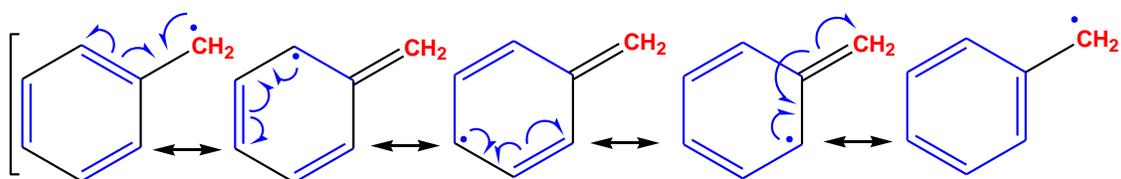
A estabilidade do radical livre está relacionada com o efeito de hiperconjugação. O radical formado em carbono terciário apresenta maior estabilidade.



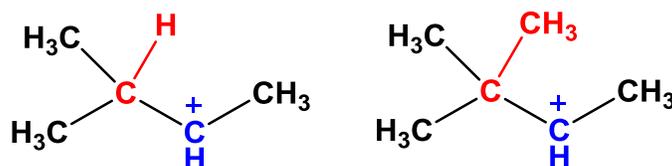
8.5.2 Escrever as possíveis formas de ressonância para o radical livre benzila.

Resolução.

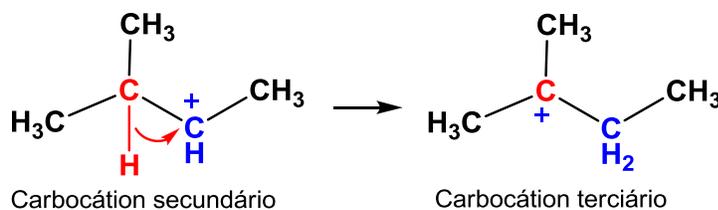
Intermediários das Reações Orgânicas



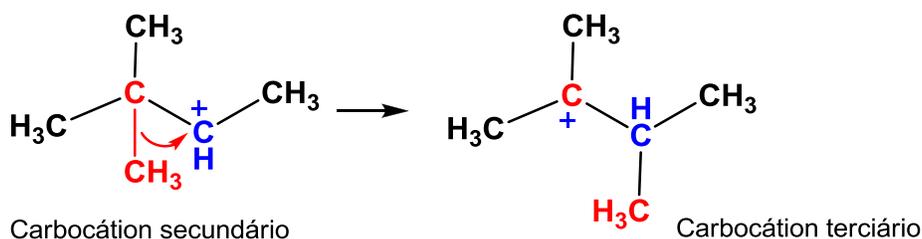
8.5.3 Mostrar o processo de rearranjo nos carbocátions secundários.



Resolução.



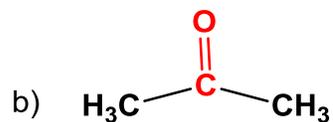
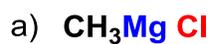
O carbocátion secundário é vicinal de um carbono terciário, então, pode ocorrer rearranjo com migração 1,2 de hidreto. O hidreto migra do carbono terciário, para o secundário, este movimento, desloca a carga positiva do carbono secundário para o terciário.



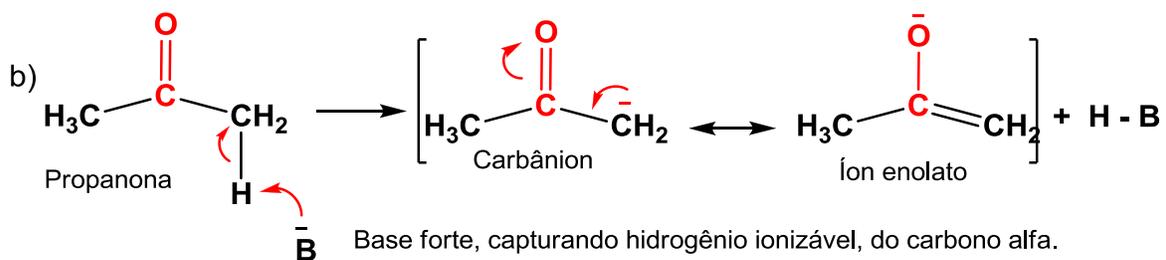
O carbocátion secundário, é vicinal de um carbono quaternário, então, pode ocorrer rearranjo com migração 1,2 de carbânion metila. O carbânion metila migra do carbono terciário para o secundário, este movimento, desloca a carga positiva do carbono secundário para o terciário.

8.5.4 Mostre a formação de carbânions, partindo das estruturas abaixo.

Intermediários das Reações Orgânicas



Resolução.



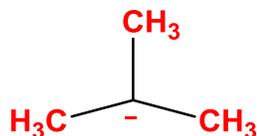
8.5.5 Colocar os carbânions em ordem decrescente de estabilidade.



Carbânion ciclopent-1,3-dienila



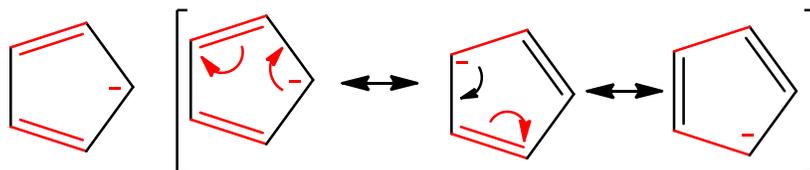
Carbânion ciclopent-1,3-dienila

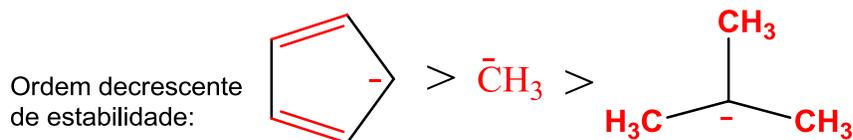
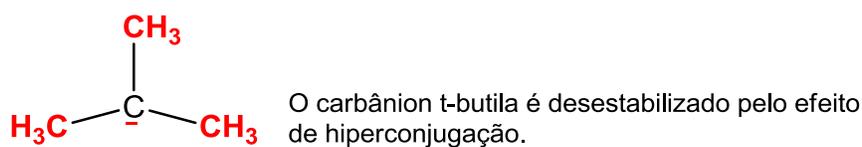


Carbânion t-butila

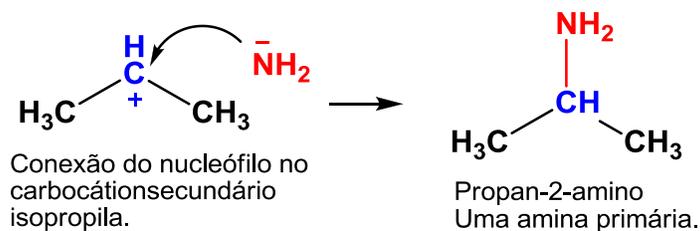
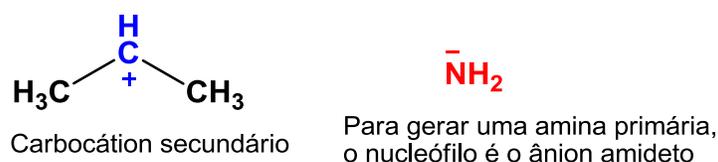
Resolução.

O carbânion ciclopent-1,3-dienila é muito estável, devido ser aromático, e por esse motivo, mostrar o efeito de ressonância.





8.5.6 Os carbocátions uma vez formados, podem interagir com nucleófilos diversos e formar diferentes funções orgânicas. Com base na informação, formar uma amina primária partindo de um carbocátion secundário.

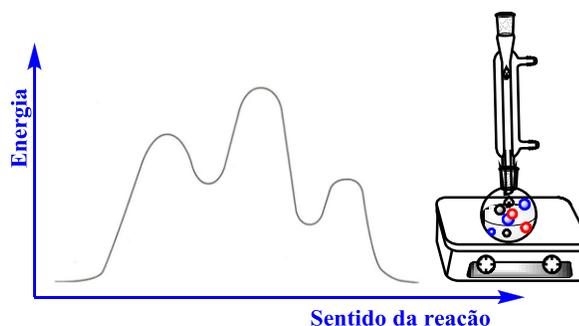


Sugestão de Leitura

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10ª edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

BRUICE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

CAPÍTULO 9



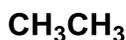
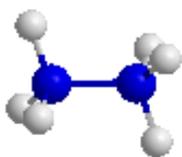
INTRODUÇÃO AO ESTUDO DE MECANISMO DE REAÇÃO

9.1 SUBSTRATOS E REAGENTES

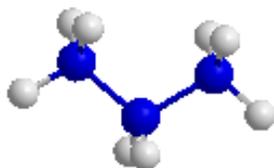
As moléculas orgânicas que são submetidas ao processo de transformação química recebem a denominação de substrato. A substância que age como agente transformador é denominada de reagente, então uma reação orgânica pode ser representada por:



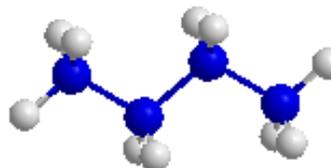
O mecanismo de reação desenvolve todas as etapas sucessivas de reações envolvidas na transformação de um substrato orgânico. Esta seqüência de reações ocorre através de cisões homolíticas ou heterolíticas no substrato e no reagente. A estrutura do substrato é quem determina o tipo de mecanismo de reação. Substrato apolar como os **alcanos**, necessitam de um **mecanismo radicalar** que se processa através de cisões homolíticas. O agente transformador do substrato é um radical livre. Estas reações se processam na presença de luz ultravioleta, na presença de calor ou de peróxido.



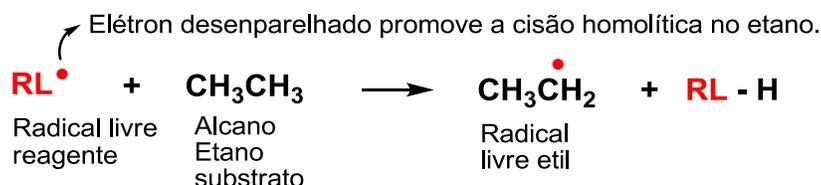
Etano



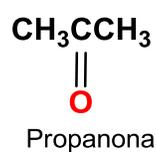
Propano



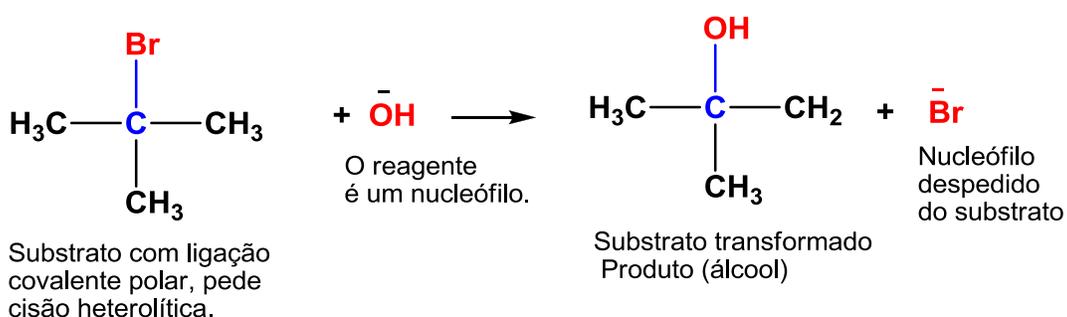
Butano



Substratos polares como: haloalcanos, compostos carbonilados e outros pedem **mecanismo polar** que se desenvolve através de **cisões heterolíticas**. A maioria das transformações químicas em substratos orgânicos se processa por mecanismo polar. Os reagentes utilizados recebem a denominação de eletróforo e nucleófilo. Os eletrófilos são deficientes de elétrons, são ácidos de Lewis e podem ser representados pelas seguintes espécies: Cl^+ , NO_2^+ , etc. Já os nucleófilos são espécies que possuem na sua estrutura átomos com alta densidade eletrônica, são bases de Lewis e podem ser representados por: OH^- , OCH_3^- , etc. Substratos que apresentam na sua estrutura, a ligação pi seguem por mecanismo polar. No caso dos haloalcanos, também chamados de halogenetos de alquila, existe uma ligação covalente polar entre o halogênio e o carbono, que favorece a cisão heterolítica, levando a um mecanismo polar.



A reação química a seguir, mostra um substrato com ligação covalente polar entre o carbono terciário e o bromo, essa situação pede mecanismo com cisão heterolítica (mecanismo polar). O reagente apresenta alta densidade eletrônica no oxigênio, sendo portanto, um reagente nucleofílico.



9.2 PRINCIPAIS REAÇÕES ORGÂNICAS

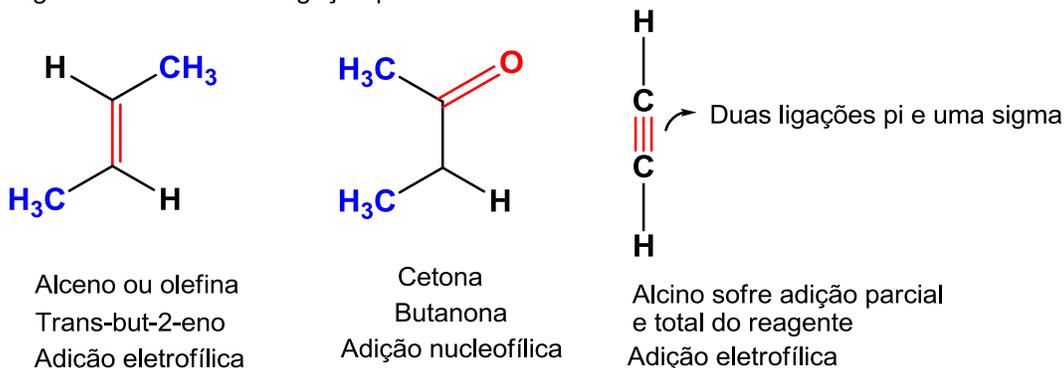
O sitio reacional de um substrato determina a reação orgânica que pode ocorrer. Substratos que trazem na sua estrutura a ligação pi, necessitam de um mecanismo de adição. Se a ligação pi estiver entre dois carbonos, formando **alcenos**, a reação será de **adição eletrofílica**. Em substratos que apresentam a

ligação pi formada entre o carbono e o oxigênio (como exemplo, aldeídos e cetonas), a reação será de **adição nucleofílica**. Os halogenetos de alquila, são substratos que pedem mecanismo de substituição nucleofílica, pois neste mecanismo o halogênio é substituído por um nucleófilo. No decorrer do capítulo, será mostrado que os halogenetos de alquila podem também desenvolver mecanismo de eliminação. Perceba como a análise do substrato é importante para definir o mecanismo. As principais reações orgânicas estão classificadas como: **adição, substituição, eliminação, oxidação e redução**.

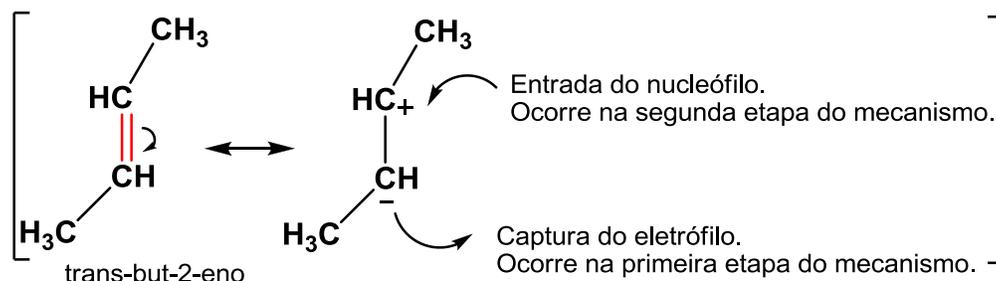
9.2.1 Reação de Adição Eletrofílica

As reações de adição acontecem em substrato que possuem ligação pi, como o próprio nome indica, ocorre um a adição do reagente na ligação pi do substrato.

Alguns substratos com ligação pi.

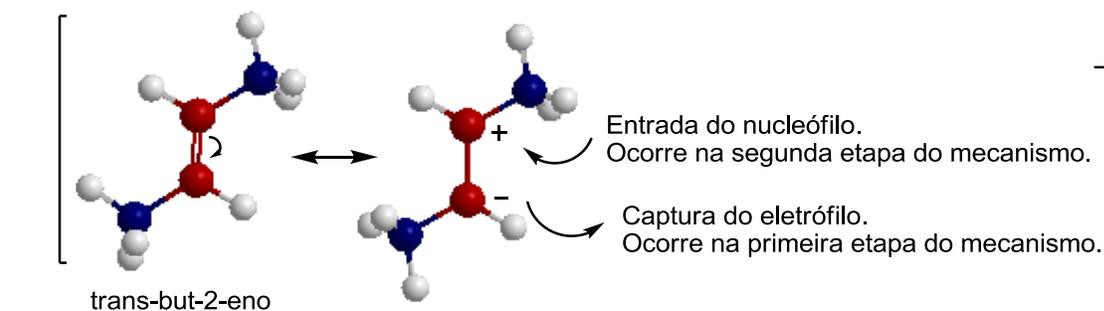


A ligação pi ocorre em substratos orgânicos que apresentam na sua estrutura carbonos com hibridação sp^2 ou sp . Estas estruturas favorecem a reação de adição através do fenômeno da ressonância. O deslocamento de elétrons de um orbital p para o outro gera um dipolo elétrico que atrai para o centro negativo a parte positiva (eletrófilo) do reagente e para o centro positivo a parte negativa (nucleófilo) do reagente.



Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação

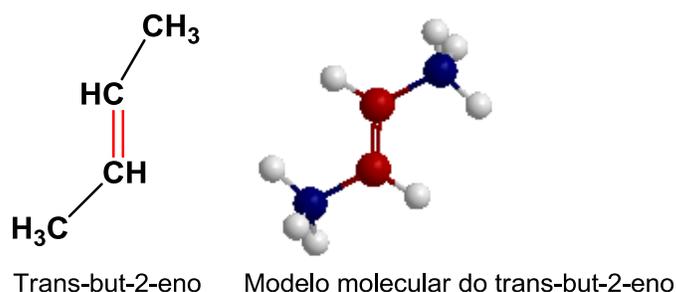
Ressonância do trans-but-2-eno no modelo molecular.



↔ Seta indicativa de ressonância

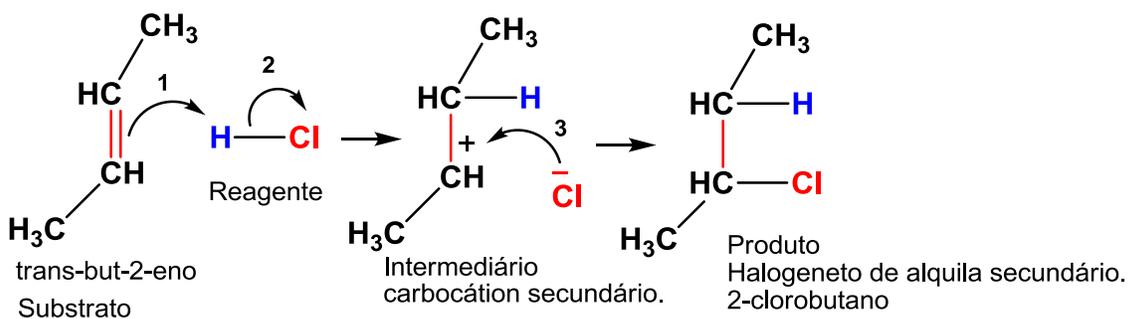
↷ Seta indicativa de movimento de um par de elétrons. Pode indicar uma cisão (quebra) de ligação ou pode indicar a formação de uma nova ligação.

O movimento eletrônico que envolve a reação de adição eletrofílica, é mostrado através de setas curvas, que possuem a função de indicar o movimento de um par de elétrons. A representação de reações com o uso de setas é mostrada na figura abaixo. Antes de iniciar o mecanismo da reação, vamos analisar o substrato e o reagente.



Substrato → O par de elétrons que forma a ligação pi (elétrons pi) na estrutura do substrato, vai capturar o eletrófilo do reagente.

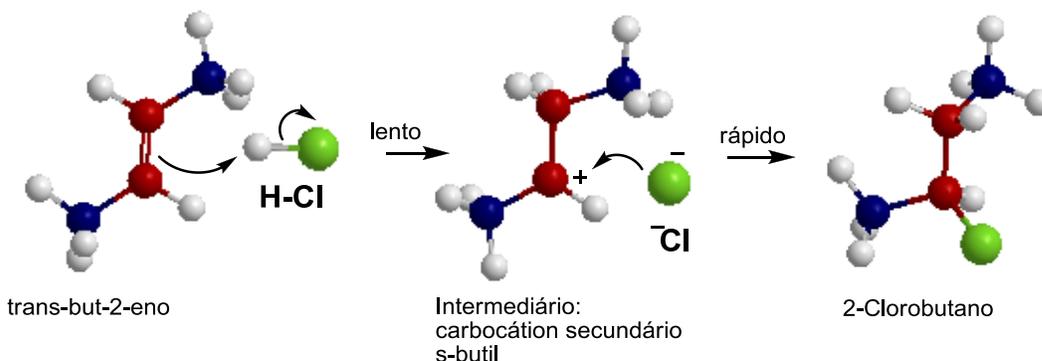
Reagente → $\text{H}-\text{Cl}$ Reagente apresenta uma ligação covalente polar entre o H e o Cl. O H será a parte eletrofílica do reagente. O Cl por ser, mais eletronegativo será a parte nucleofílica do reagente.



Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação

1. O primeiro movimento eletrônico, mostra o par de elétrons pi sendo deslocado para formar uma ligação química com o eletrófilo hidrogênio.
2. A segunda seta indica o deslocamento dos elétrons sigma da ligação hidrogênio-cloro, para a camada de valência do cloro, que passa a ficar com oito elétrons (ânion cloreto).
3. O par de elétrons do nucleófilo é deslocado rumo ao carbocátion, com o objetivo de formar a ligação química.

Reação efetuada com o modelo molecular.



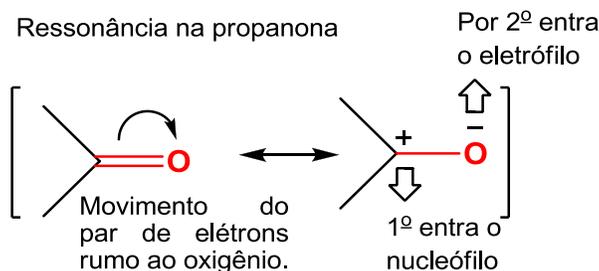
9.2.2 Reação de Adição Nucleofílica

Ocorre em compostos carbonilados, como aldeídos e cetonas. Para uma cetona o processo segue um desenvolvimento semelhante ao mostrado na adição eletrofílica.

A adição se processa na ligação pi que forma o grupo carbonila. Como se trata de uma carbonila, a ressonância promove o deslocamento do par de elétrons pi, para o oxigênio por ser este mais eletronegativo que o carbono.

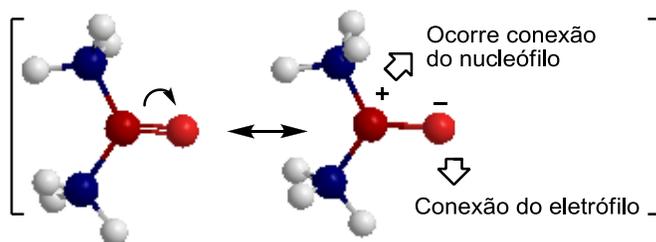
Este movimento eletrônico deixa o carbono formador da carbonila positivo e o oxigênio negativo. Sendo assim, o nucleófilo faz a conexão no carbono eletrofílico da carbonila.

Quando a reação ocorre na presença de ácido, ocorre primeiro a protonação do oxigênio da carbonila, para em seguida o nucleófilo efetuar a conexão no carbono eletrofílico da carbonila. Observe a ressonância no grupo carbonila presente na estrutura da propanona.

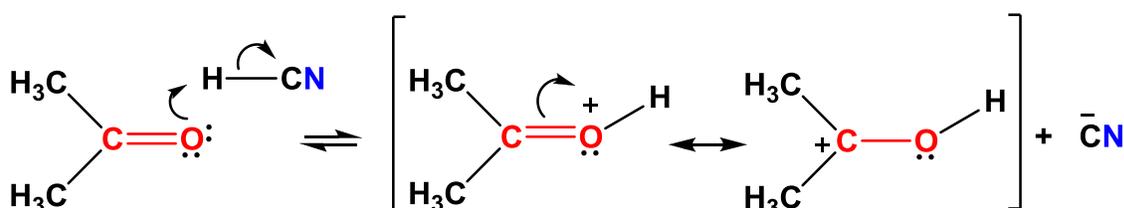


Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação

Ressonância no modelo molecular

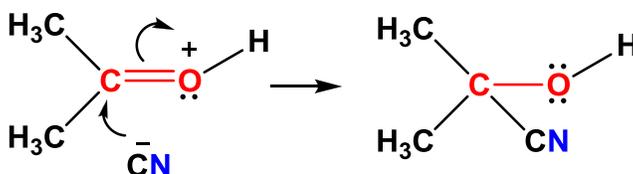


Quando a reação ocorre na presença de ácido, ocorre primeiro a protonação do oxigênio da carbonila, para em seguida o nucleófilo efetuar a conexão no carbono eletrofílico da carbonila.



Par de elétrons do oxigênio captura a parte eletrofílica do reagente (parte positiva).

Par de elétrons pi é deslocado para o oxigênio. Esse movimento deixa o carbono positivo.



Conexão da parte negativa do reagente no carbono eletrofílico.

Observe o deslocamento de elétrons que ocorre ao longo do mecanismo, na adição de ácido cianídrico na propanona.

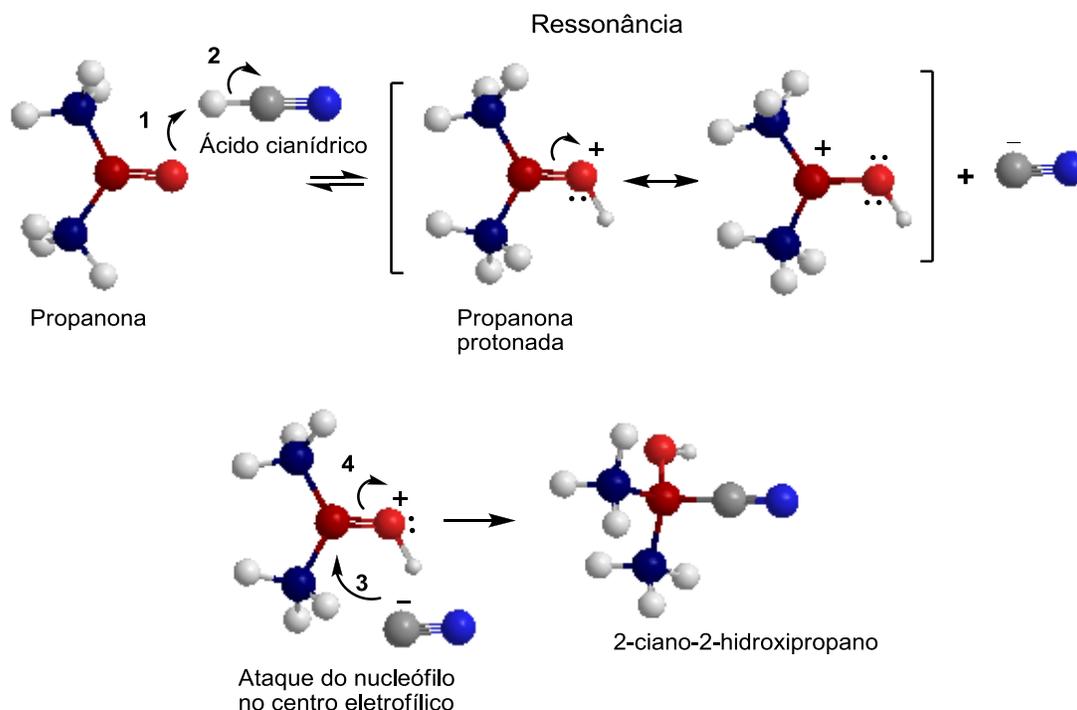
Primeiro um par de elétrons do oxigênio da carbonila captura o hidrogênio ionizável do ácido cianídrico, que no mecanismo é tido como a parte eletrofílica do reagente. Esse movimento de par de elétrons forma a propanona protonada.

O segundo movimento eletrônico mostra a cisão heterolítica do ácido e a formação do ânion cianeto.

O terceiro movimento é a conexão do ânion cianeto no carbono eletrofílico da carbonila.

O quarto e último movimento é realizado para restaurar o par de elétrons do oxigênio. Veja a reação no modelo molecular.

Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação



9.2.3 Reação de Substituição Nucleofílica

O reagente tem a função de promover no substrato a substituição de um átomo ou de um grupo de átomos, transformando-o em uma nova estrutura.

Essas reações são características de compostos saturados.

Um substrato que promove esse tipo de reação, são os haloalcanos, também chamados de halogenetos de alquila.

O reagente utilizado nessas reações é o nucleófilo. Na reação o substrato, se transforma em uma outra substância ao substituir o halogênio pelo nucleófilo.

As reações que envolvem o processo de substituição, ocorrem através de dois mecanismos diferentes, denominados de substituição nucleofílica unimolecular (SN_1), se a reação for de primeira ordem, e substituição nucleofílica bimolecular (SN_2), se a reação for de segunda ordem.

As reações de substituição nucleofílica bimolecular ocorrem em uma única etapa e não formam intermediário.

As reações de substituição nucleofílica unimolecular, ocorrem em mais de uma etapa e formam intermediário carbocátion. As reações SN_2 ocorrem preferencialmente em halogenetos de metila, e em halogenetos de alquila primários.

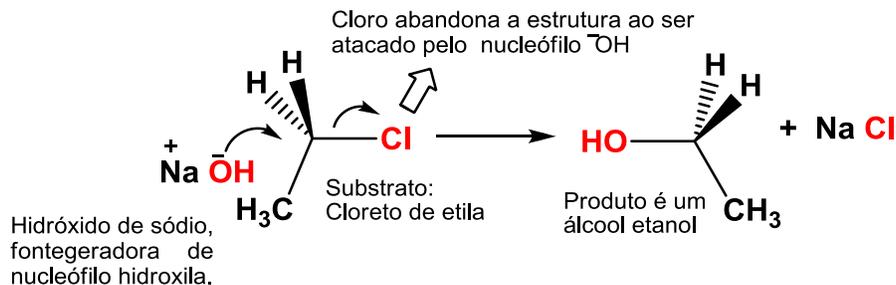
As reações SN_1 , ocorrem preferencialmente em halogenetos de alquila terciários e secundários.

Os carbocátions formados nas reações SN_1 , podem sofrer rearranjos, com a finalidade de se transformarem em carbocátions mais estáveis.

Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação

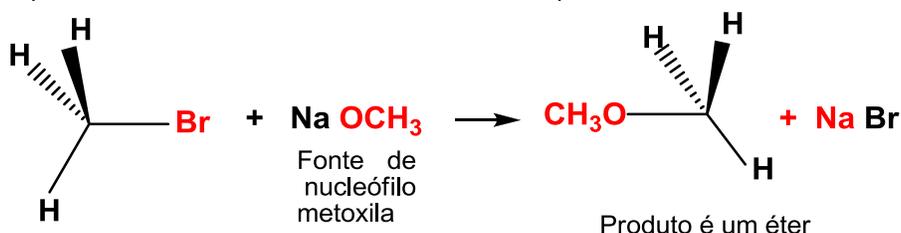
Segue exemplos de algumas reações de substituição nucleofílica.

Substituição nucleofílica bimolecular: ocorre em uma única etapa.



Perceba que o nucleófilo hidroxila ataca pela retaguarda do substrato.

Neste processo o bromo do substrato é substituído pelo nucleófilo metóxi.

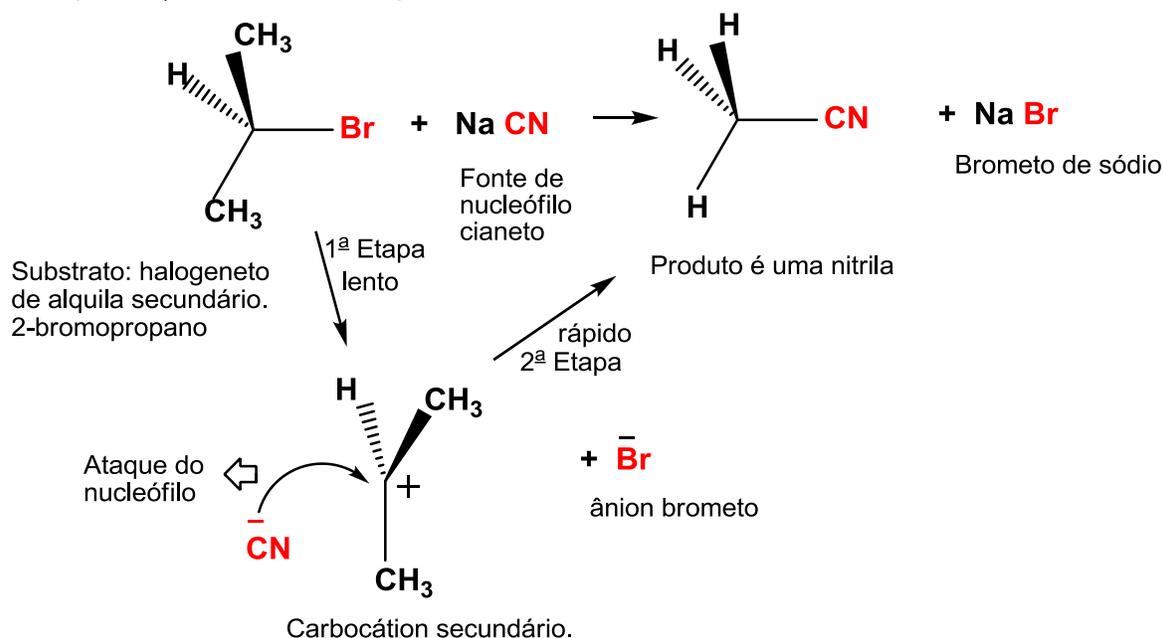


Substrato brometo de metila

$\text{S}_{\text{N}}2$ com substrato em fórmula 3D. A ligação tracejada indica ligante para traz.

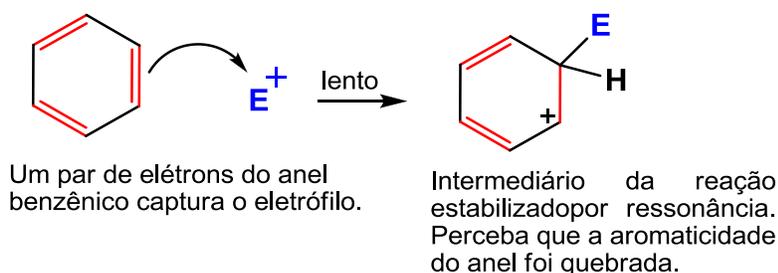
A ligação em negrito indica ligante para frente. As outras duas ligações estão no plano.

Reação $\text{S}_{\text{N}}1$: ocorre com formação de intermediário carbocátion.

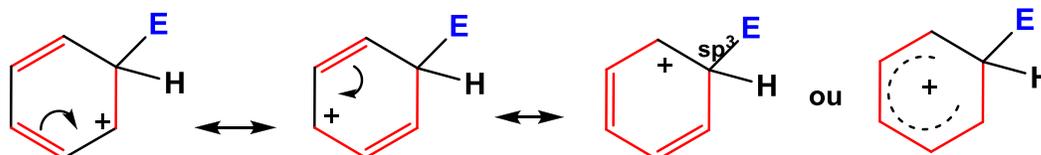


9.2.4 Substituição Eletrofílica

Os compostos benzênicos são aromáticos e apresentam na sua estrutura seis elétrons pi e por este motivo, são submetidos à reação de substituição eletrofílica, por se tratar de um substrato rico em elétrons. Esse substrato terá grande afinidade por reagentes eletrófilos. Na reação um par de elétrons pi do anel captura um eletróforo, para isso acontecer, o eletróforo precisa ser preparado por um catalisador. Já deu para perceber que a reação ocorre na presença de catalisador. Os catalisadores mais utilizados na substituição eletrofílica aromática (SEA) são: Cloreto de alumínio, AlCl_3 , cloreto férrico, FeCl_3 e o Fe. Veja como ocorre a conexão do eletrófilo (E^+) no anel.

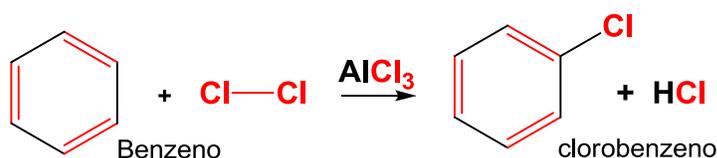


Fazendo a ressonância no intermediário.



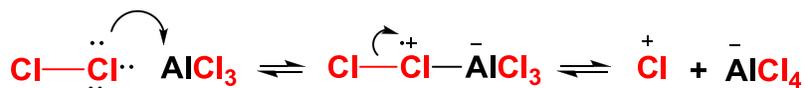
O círculo tracejado no interior do anel, indica que a ressonância ocorre entre os cinco carbonos sp^2

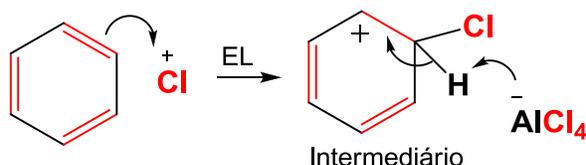
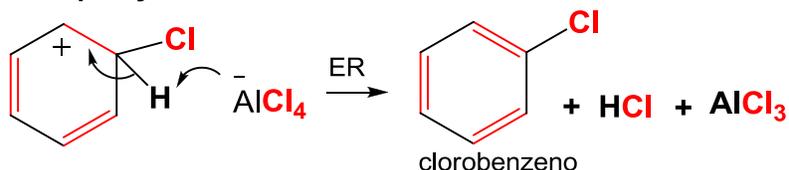
Segue a reação de halogenação do benzeno.



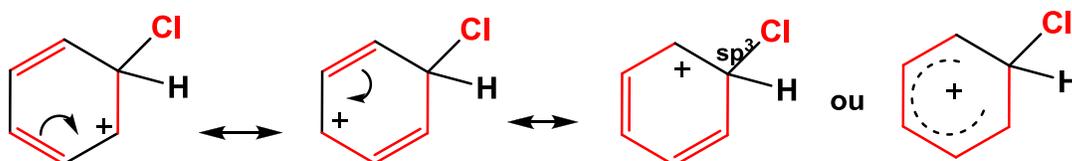
Mecanismo da reação

Preparação do eletrófilo



Interação do eletrófilo no substrato**Recuperação da aromaticidade do anel**

Fazendo a ressonância no intermediário.



O círculo tracejado no interior do anel, indica que a ressonância ocorre entre os cinco carbonos sp^2

9.2.5 Reação de Eliminação

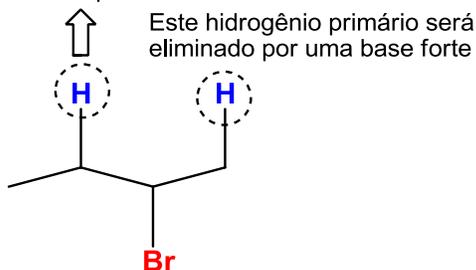
Na reação de eliminação ocorre a eliminação de átomos do substrato levando a formação de um alceno.

Um substrato que pode ser utilizado neste tipo de reação, são os halogenetos de alquila.

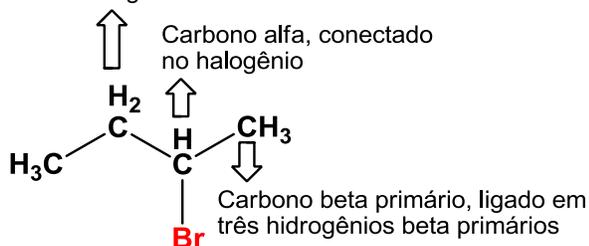
Esta reação ocorre na presença de uma base forte, que tem a finalidade de eliminar um hidrogênio que aparece ligado no carbono vicinal ao carbono que contém o halogênio.

Vamos olhar alguns substratos e detectar qual hidrogênio será eliminado ao longo do mecanismo.

Este hidrogênio secundário será eliminado por uma base forte



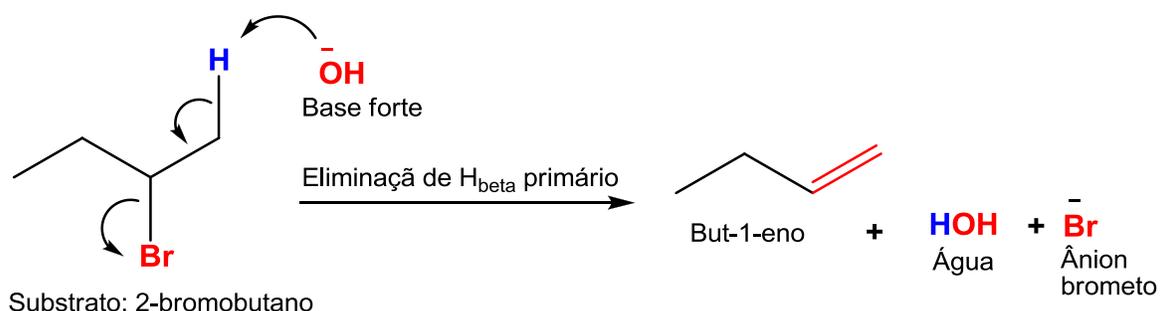
Carbono beta secundário, ligado em dois hidrogênios beta secundários



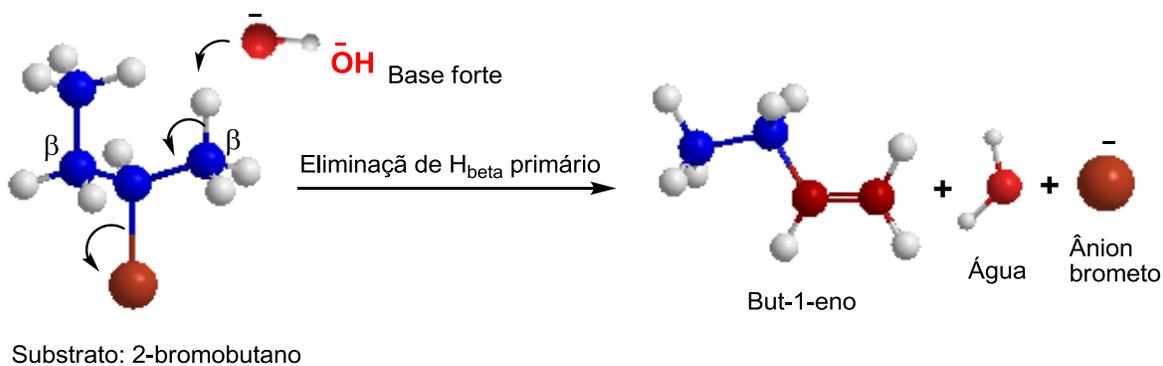
O substrato 2-bromobutano vai fornecer dois produtos para esta reação, que serão dois alcenos diferentes.

A reação de eliminação pode ocorrer em uma única etapa e é denominada de reação de eliminação bimolecular, e pode também acontecer em mais de uma etapa, formando intermediário carbocátion. Essas reações serão estudadas com detalhes mais adiante. Nesse momento vamos dar uma olhada na reação de eliminação bimolecular.

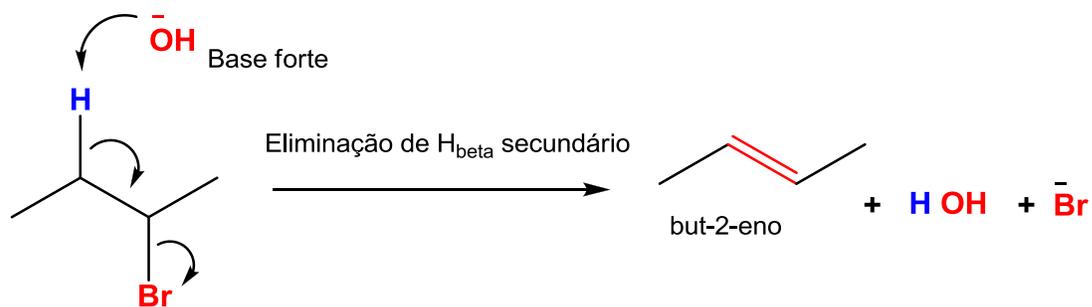
Eliminação de hidrogênio beta primário



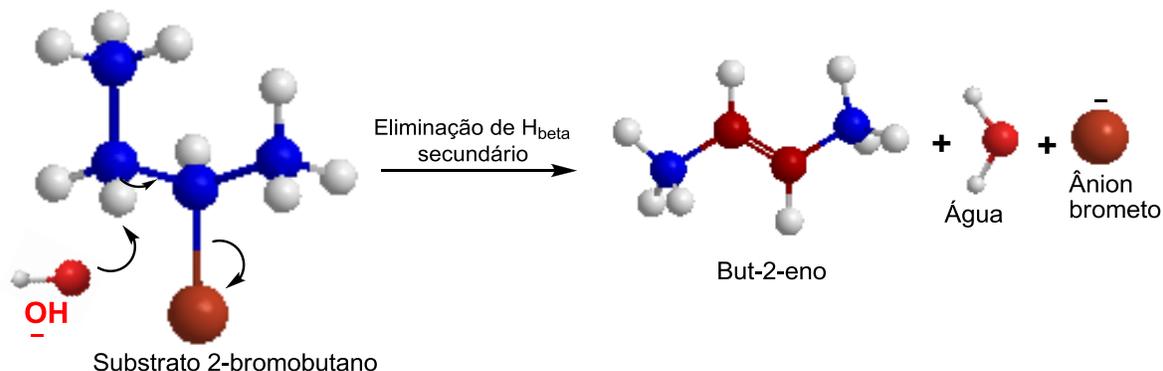
Eliminação de hidrogênio beta primário visualizada no modelo molecular



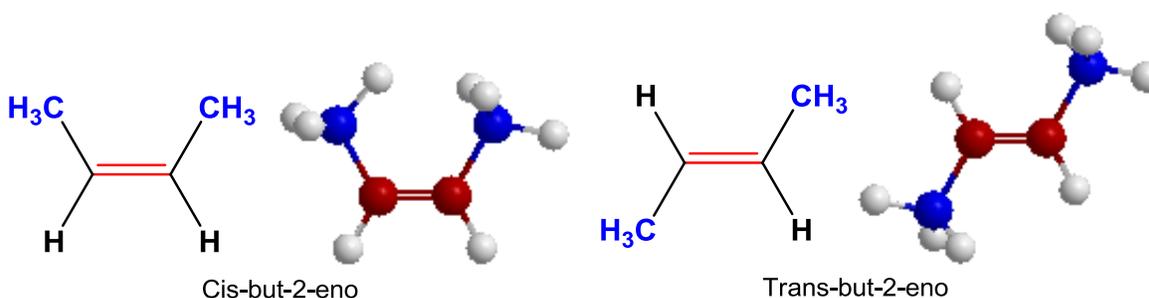
Reação com a eliminação de hidrogênio beta secundário



Reação com a eliminação de hidrogênio beta secundário, mostrada no modelo molecular.

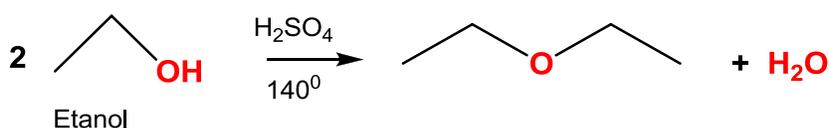


O but-2-eno se apresenta sob a forma de dois estereoisômeros: cis-but-2-eno e o trans-but-2-eno



A reação de eliminação bimolecular que acabamos de desenvolver, ocorre em três movimentos eletrônicos consecutivos (mecanismo concertado). No primeiro movimento eletrônico a base forte captura H_{beta}. No segundo movimento, o par de elétrons deixados pelo hidrogênio capturado, e deslocado entre os carbonos C_{alfa} e C_{beta} formando a ligação pi. O último movimento desloca o bromo da estrutura com seu par de elétrons, ficando este na forma de íon brometo.

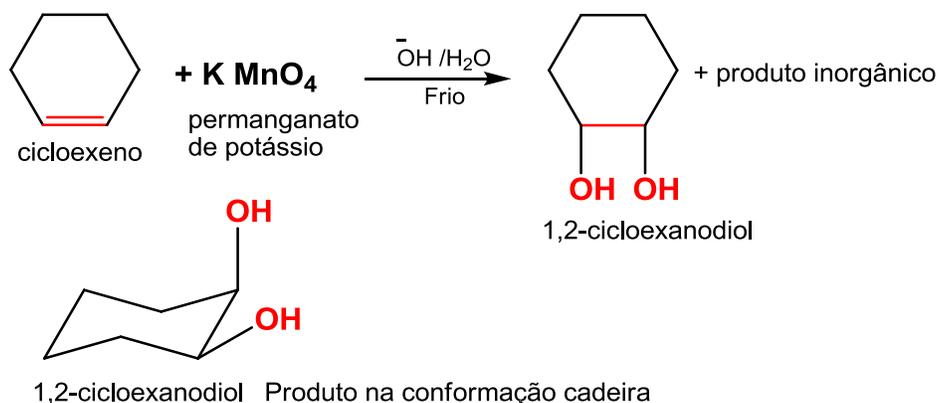
A formação de éter a partir de álcool mostra uma reação de eliminação intermolecular, pois duas moléculas de álcool eliminam água para formar o éter. Este processo ocorre na presença de ácido sulfúrico em temperatura de 140^o.



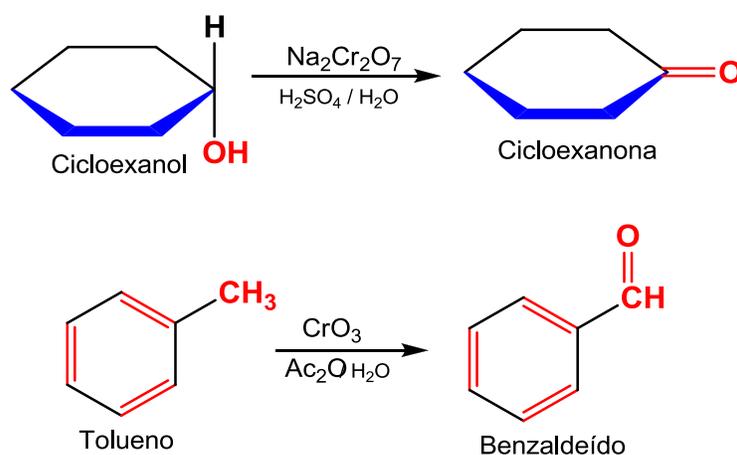
9.2.6 Reação de Oxidação

A reação de oxidação promove uma transformação química pela adição no substrato de átomos eletronegativos, como o oxigênio ou halogênio ou pela remoção de hidrogênio. Os agentes oxidantes mais importantes são: KMnO₄, Na₂Cr₂O₇, CrO₃.

Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação



Oxidação com remoção de hidrogênio

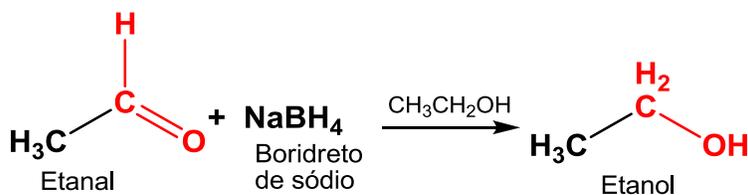


9.2.7 Reação de Redução

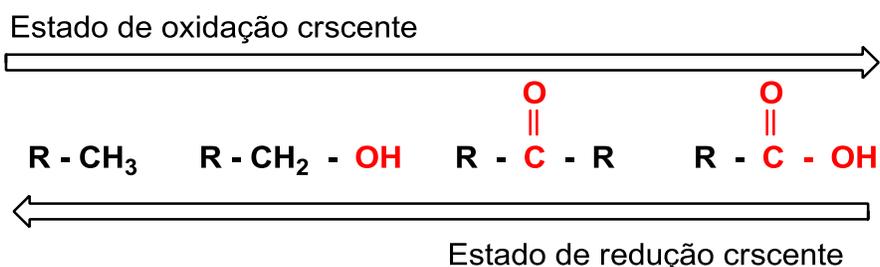
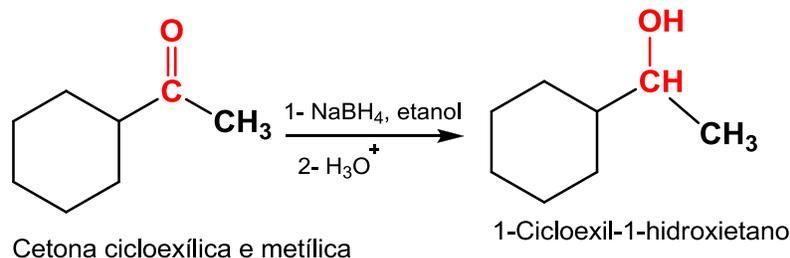
A reação de redução promove uma transformação química, em que remove do substrato, átomos eletronegativos, como o oxigênio ou halogênio, no processo ocorre adição de hidrogênio. Os agentes **redutores mais importantes** são: hidreto de alumínio e lítio, LiAlH_4 e o boroidreto de sódio, NaBH_4 .

Estes redutores são solúveis na maioria dos solventes orgânicos.

O LiAlH_4 reage de forma violenta com água e se decompõe explosivamente quando aquecido acima de 120° .



Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação



9.3 CINÉTICA E TERMODINÂMICA

A termodinâmica descreve uma reação no equilíbrio, enquanto que, a cinética avalia a velocidade da reação orgânica.

Para uma reação qualquer, onde um substrato W é transformado em um produto Z, a termodinâmica relata as quantidades relativas de W e Z que estão presentes quando a reação atingir o equilíbrio, ao passo que a cinética da reação relata com que rapidez W é transformado em Z.



A variação de energia que ocorre durante uma transformação química é denominada variação de energia livre de Gibbs e é definida como a diferença entre a energia livre dos produtos e a energia livre dos reagentes sob condições normais (temperatura de 25^o, pressão de 1 atm e concentração de 1M).

Uma transformação química favorável apresenta a variação da energia livre de Gibbs menor que zero, $\Delta G < 0$, e recebe a denominação de **exergônica**.

Uma transformação química desfavorável apresenta um valor de $\Delta G > 0$, e ocorre com absorção de energia. As reações que se processam com variação de energia livre de Gibbs maior que zero, recebem a denominação de **endergônica**.

O estado de transição ou complexo ativado é representado pela estrutura de maior valor energético da reação, normalmente mostra as ligações que estão sendo rompidas e as ligações que estão sendo formadas.

A variação de energia livre entre os reagentes e o estado de transição é a variação de energia livre de ativação.

É a variação de energia livre de ativação que vai fornecer informações sobre a cinética da reação, sendo assim, quanto maior a energia livre de ativação menor é a velocidade da reação.

As reações mais rápidas possuem um valor menor para a energia livre de ativação.

A figura 9.01. mostra o diagrama de energia para uma reação de substituição nucleofílica exergônica.

Nesta reação à parte do substrato que vai ser substituída esta representada por L, enquanto que, o nucleófilo que vai substituir o L esta representado por Nu.

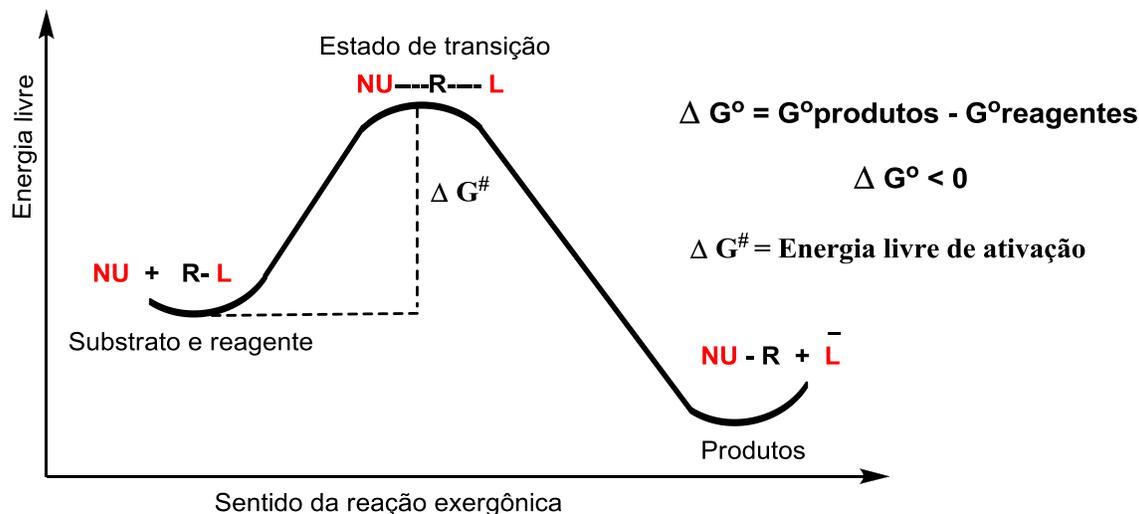


Figura 9.01. Reação exergônica

Esta reação pode também acontecer através de um processo endergônico. Para esta situação os produtos apresentam maior energia livre que os reagentes e a transformação química ocorre de forma desfavorável.

A energia livre de ativação para esta situação é bem maior do que a obtida no processo exergônico (figura 9.02).

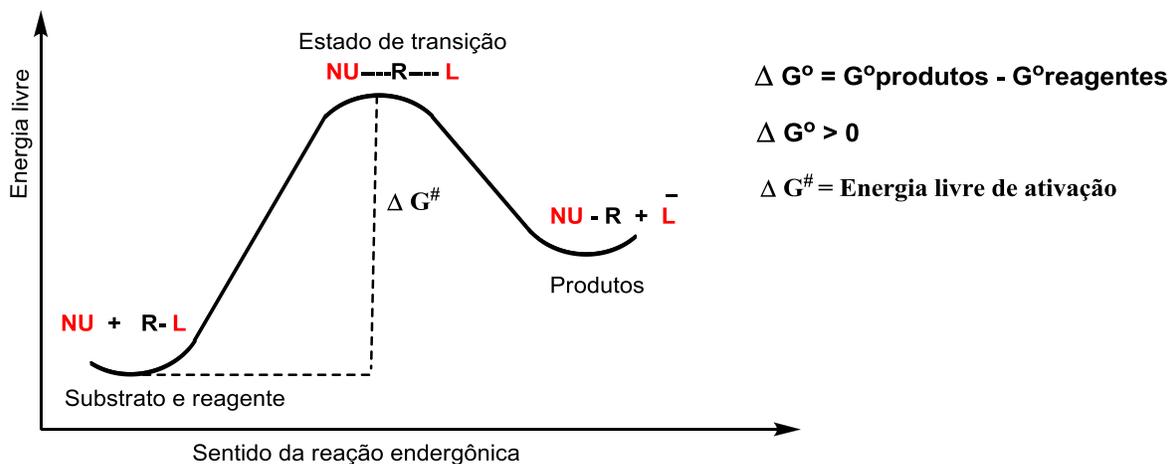


Figura 9.02. Reação endergônica

Quando um reagente ou produto forem favoráveis no equilíbrio poderão ser indicados pela variação de energia livre (ΔG^0) ou pela constante de equilíbrio (K_{eq}). Como mostra a equação a seguir.

$$\Delta G^0 = -R T \ln K_{eq}$$

Nesta equação R representa a constante de gás $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ou $8,314 \cdot 10^{-3} \text{ KJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($1 \text{ kcal} = 4,184 \text{ kJ}$) e T a temperatura em graus Kelvin ($K = ^\circ\text{C} + 273$; então $25 ^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$).

9.3.1 Grandezas Físico-químicas

Um sistema ao realizar trabalho, perde energia, e a energia utilizada exclusivamente para a realização de um trabalho, recebe o nome de energia livre ou energia livre de Gibbs.

A energia livre de Gibbs em condições normais (ΔG^0) apresenta a entalpia (ΔH^0) e a entropia (ΔS^0) como componentes, como mostra a equação fundamental da termodinâmica.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

ΔG^0 Negativo, a reação é espontânea e ocorre com diminuição de energia livre.

Energia livre dos reagentes é maior que a energia livre dos produtos.

ΔG^0 Positivo, a reação é não espontânea e ocorre com aumento de energia livre.

Energia livre dos reagentes é menor que a energia livre dos produtos.

$\Delta G^0 = 0$ É estabelecido o equilíbrio químico.

ΔH^0 Negativo, reação exotérmica.

ΔH^0 Positivo, reação endotérmica.

ΔS^0 Medida do grau de desorganização.

A grandeza físico-química utilizada para medir o conteúdo global de calor de um sistema mantido a pressão constante é a entalpia. Para uma reação orgânica mantida a pressão constante, a entalpia vai medir a quantidade de calor absorvido ou liberado ao longo do processo. O cálculo da variação de entalpia, ΔH^0 , de uma reação é a medida do processo de formação e quebra de ligação que ocorre quando reagentes são convertidos em produtos.

$$\Delta H^0 = (\text{Energia das ligações quebradas}) - (\text{Energia das ligações formadas})$$

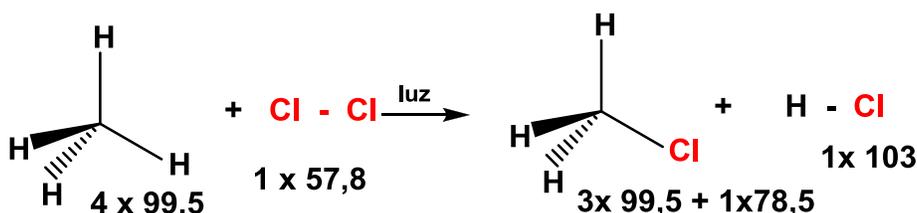
O ΔH^0 é negativo quando as ligações formadas em uma reação são mais fortes do que as ligações quebradas, sendo assim, mais energia será liberada como resultado da formação da ligação em comparação com a consumida no processo de quebra de ligação.

Reações com este comportamento são chamadas de exotérmicas. O ΔH^0 é positivo quando as ligações formadas são mais fracas que as ligações quebradas, para esta situação a reação é dita endotérmica. A entropia (ΔS^0) é a medida da movimentação molecular, desta forma ao se restringir a energia de liberdade de movimento de uma molécula, sua entropia decresce.

O ΔH^0 da reação de halogenação do metano via radical livre pode ser calculado a partir dos valores das energias de ligação (tabela 9.01).

Tabela 9.01. Entalpia de ligação. (Atkins, 2008)

Ligação	Valor da entalpia de ligação kcal/mol
C - H	99,5
C - Cl	78,5
Cl - Cl	57,8
H - Cl	103



$$\Delta H^0 = 455,8 - 480$$

$$\Delta H^0 = -24,2 \text{ kcal / mol}$$

Este resultado mostra que a halogenação do metano via radical livre é um processo exotérmico. Para que o valor de ΔH^0 seja usado para prever o valor de ΔG^0 duas aproximações devem ser realizadas na equação fundamental da termodinâmica: o termo $T \times \Delta S^0$ deve ser próximo de zero ou a reação tem que ocorrer em fase gasosa. Para analisar estas duas aproximações é preciso lembrar que a entropia é definida através do segundo princípio da termodinâmica que diz: em um sistema isolado as transformações ocorrem com aumento de entropia, isto é, espontaneamente. Sendo assim, no universo a entropia tende para o máximo e os processos irreversíveis passam a ser espontâneos.

Um processo de transformação química realizado em fase gasosa terá o termo $T \Delta S^0$ com um valor alto ($S_{\text{gás}} > S_{\text{líquido}} > S_{\text{sólido}}$), se a reação química for exotérmica, o valor do termo ΔG^0 será alto e negativo e o processo será favorável. Para analisar a segunda aproximação, termo $T \Delta S^0$ próximo de zero, vamos lembrar o terceiro princípio da termodinâmica que diz: uma substância na forma

de um cristal perfeito a 0⁰K tem entropia nula. Para que o termo $T \Delta S^0$ fique próximo de zero a reação tem que ocorrer a baixa temperatura com estado de entropia organizado.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - \underbrace{T \Delta S^0}_{\text{Próximo de zero}}$$

$$\Delta G^0 \text{ aproximadamente igual a } \Delta H^0$$

Esta possibilidade de aproximação, esta em acordo com a equação matemática que define a entropia para um sistema mantido a temperatura constante, que tem o seguinte enunciado: numa transformação a temperatura constante, a variação de entropia é calculada pela razão entre calor envolvido na transformação e a temperatura absoluta.

$$S = \frac{Q}{T}$$

Calor envolvido
Temperatura absoluta

Para um processo espontâneo os critérios de espontaneidade asseguram uma variação de entropia positiva (maior que zero) e uma variação de energia livre de Gibbs negativa (menor que zero), sendo assim:

Se o ΔH^0 for exotérmico negativo será o valor de ΔG^0

$$\underbrace{\Delta G^0}_{\text{Negativo}} = \Delta H^0 - T \underbrace{\Delta S^0}_{\text{Positivo}}$$

Interpretação da equação para uma transformação química endotérmica.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S > 0 \end{array} \right\} \text{ Reação será espontânea se } |\Delta H| < |T \Delta S|$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H > 0 \\ \Delta S < 0 \end{array} \right\} \text{ Reação será não espontânea}$$

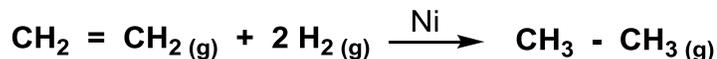
Através da equação fundamental da termodinâmica é possível verificar para uma dada temperatura, se uma reação é espontânea.

Com os dados da tabela 9.02 verificar se a 100⁰C a reação de hidrogenação do eteno é espontânea.

Tabela 9.02. Entalpia padrão de formação. (Atkins, 2008)

Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação

Substância	Entalpia padrão de formação	Entropia padrão
Eteno	54,2 kcal / mol	48 cal / K mol
Etano	(-)20,2 Kcal / mol	54,8 cal / K mol
Gás hidrogênio	0	31,2 cal / K mol

**Cálculo do ΔS^0**

$$\Delta S^0 = \Sigma \Delta S^0 \text{ produtos} - \Sigma \Delta S^0 \text{ reagentes}$$

$$\Delta S^0 = 54,8 - (2 \times 31,2 + 1 \times 48)$$

$$\Delta S^0 = -55,6 \text{ cal/ K mol}$$

Cálculo do ΔH^0

$$\Delta H^0 = \Sigma \Delta H^0 \text{ produtos} - \Sigma \Delta H^0 \text{ reagentes}$$

$$\Delta H^0 = -20,2 - (54,2)$$

$$\Delta H^0 = -74,4 \text{ Kcal / mol} \quad \Delta H^0 = -74400 \text{ cal / mol}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \Delta G^0 = -74400 - 373 \times (-55,6)$$

$$\Delta G^0 = -53661,2 \text{ cal ou } -53,6 \text{ kcal}$$

O valor negativo para variação de energia livre, mostra que a reação de hidrogenação do eteno, na temperatura de 100°C é espontânea.

9.3.2 Cinética das Reações Orgânicas

A velocidade de uma reação orgânica é a velocidade na qual o substrato e o reagente (eletrofílico ou nucleofílico) desaparecem com o decorrer do tempo ou ainda, a velocidade na qual os produtos são formados. A velocidade de uma reação esta relacionada aos seguintes fatores: numero de colisões em um determinado período de tempo, da fração de colisões com energia suficiente para vencer a barreira de energia, da fração de colisões com orientação preferencial.

$$\text{Velocidade de reação} = \left(\frac{\text{N}^\circ \text{ de colisões por}}{\text{unidade de tempo}} \right) \times \left(\frac{\text{Fração de colisões}}{\text{com energia}} \right) \times \left(\frac{\text{Colisões com}}{\text{orientação}} \right) \times \left(\frac{\text{preferencial}}{\text{preferencial}} \right)$$

Para uma reação química que se processa levando uma única molécula do substrato W a se transformar em um produto Z, a velocidade da reação será proporcional à concentração do substrato W. Desta forma, se a concentração de W for duplicada, a velocidade da reação será o dobro. Sendo assim, a velocidade

da reação será proporcional a concentração do substrato e a reação recebe a denominação de reação de primeira ordem.



A constante de velocidade de uma reação se refere à facilidade com que se pode alcançar o estado de transição, desta forma, barreiras energéticas baixas estão relacionadas com constantes de velocidades grandes (figura 9.03).

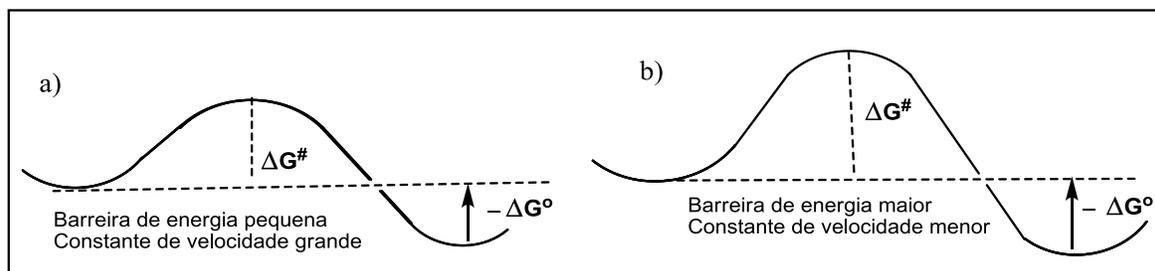
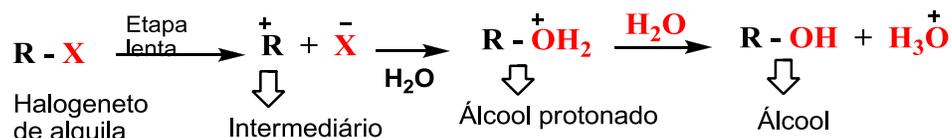


Figura 9.03. Relação entre constante de velocidade e energia livre de ativação

9.3.2.1 Reações de Primeira e Segunda Ordem

Para um mecanismo de reação com várias etapas sucessivas será a etapa lenta a determinante da velocidade da reação.

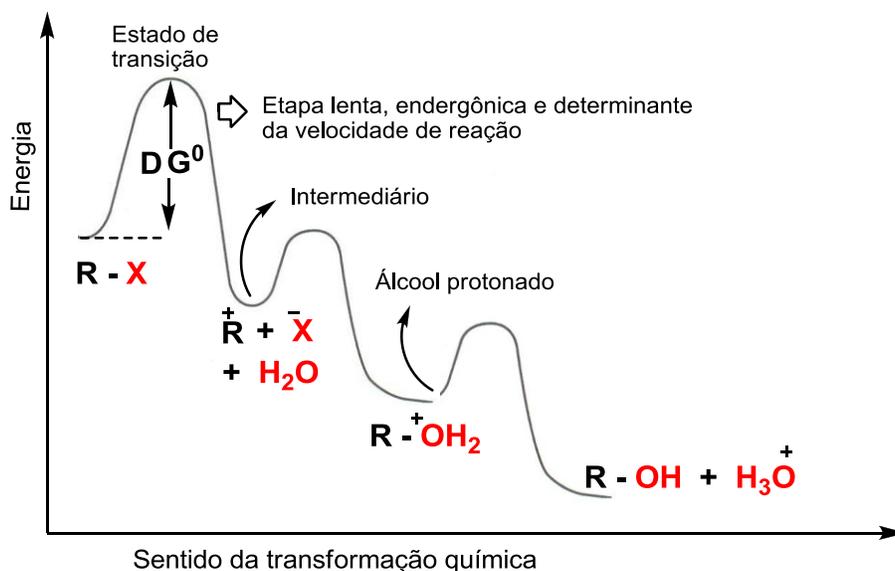
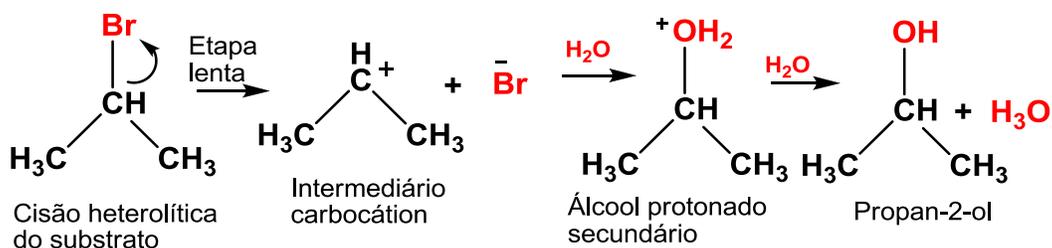
A reação de substituição nucleofílica unimolecular, S_N1 , é uma reação de primeira ordem, pois na etapa lenta o substrato se transforma em um carbocátion. Veja o mecanismo abaixo.



O diagrama da coordenada de reação mostra as etapas de transformação do haloalcano.

A primeira etapa é a mais endergônica do mecanismo e mostra uma grande energia livre de ativação, sendo por este motivo, a etapa lenta e determinante da velocidade da reação.

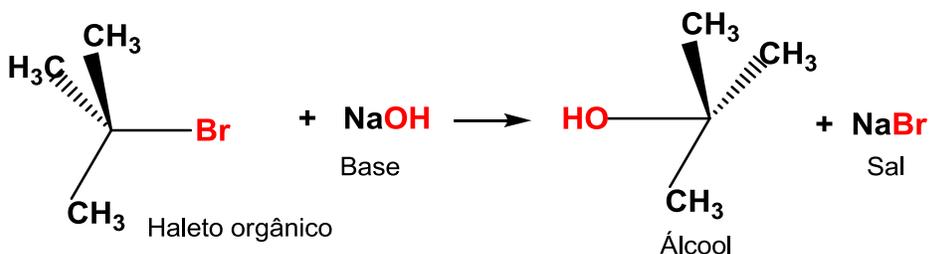
Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação



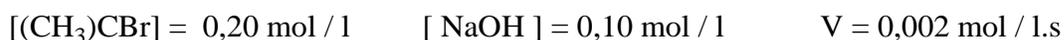
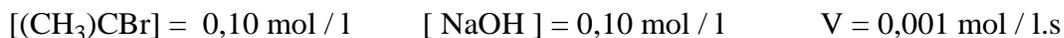
A ordem de uma reação pode ser determinada experimentalmente, os dados da tabela 10.03 fornecem informações à cerca da velocidade de reação de um haleto orgânico em presença de base forte (tabela 9.03).

Tabela 9.03. Dados experimentais da reação de substituição. (Solomons 2005).

Experimento	Conc. do haleto em moles / litro	Conc. da base em moles / l	Vel. em moles / l. s
1	0,1	0,1	0,001
2	0,2	0,1	0,002
3	0,3	0,1	0,003
4	0,1	0,2	0,001
5	0,1	0,3	0,001



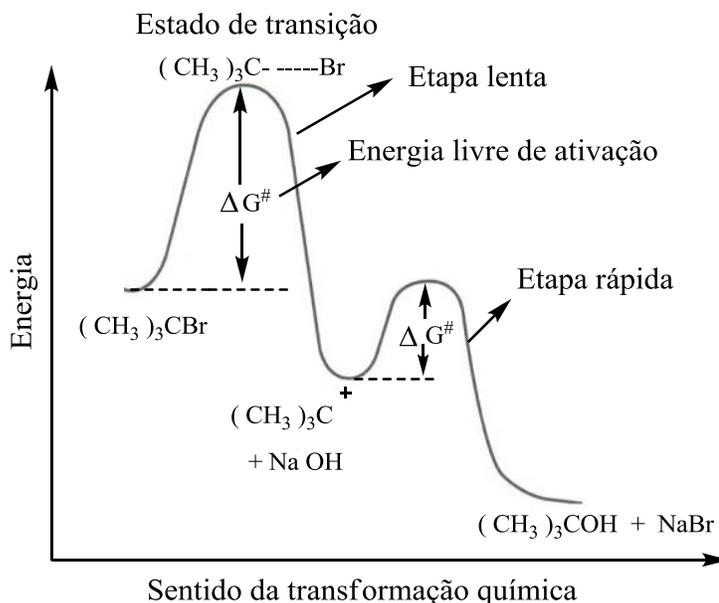
Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação



A concentração da base permaneceu inalterada. Quando a concentração do cloreto de t-butila duplicou a velocidade da reação duplicou.

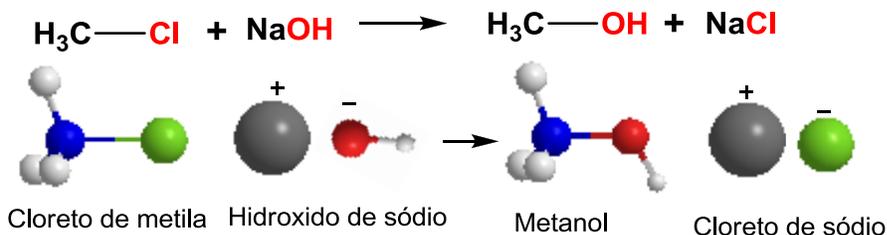
Como a velocidade da reação está dependendo da concentração do substrato, a reação é dita de primeira ordem.

O diagrama da coordenada de reação de primeira ordem é mostrado na figura abaixo.

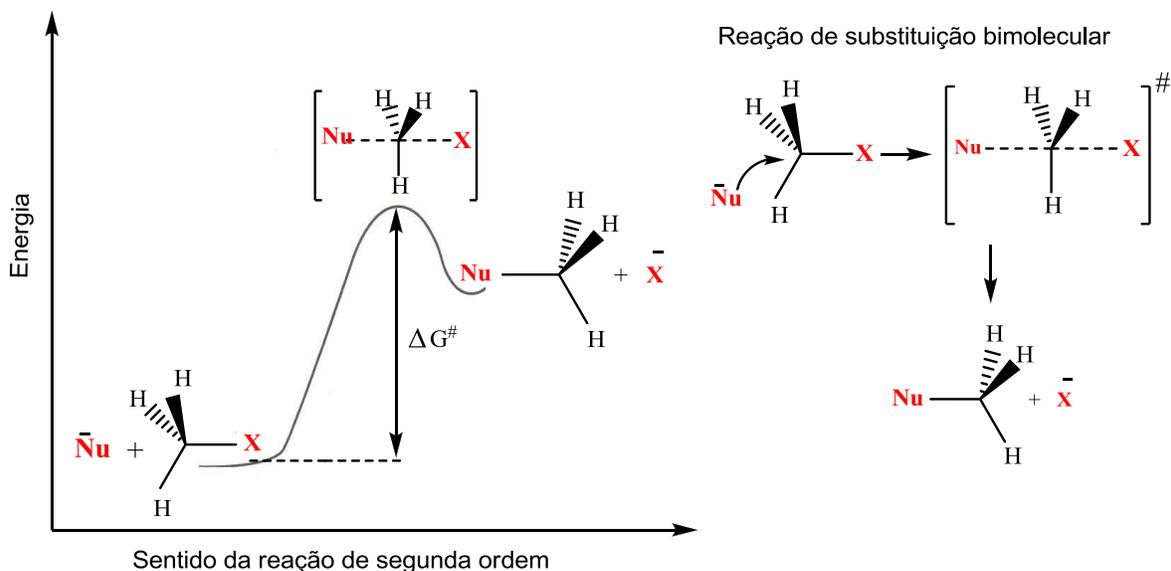


Para uma reação orgânica cuja velocidade depende da concentração do substrato e da concentração do reagente, a ordem da reação será dois e a reação será denominada de reação de segunda ordem.

$$V = K [\text{substrato}] [\text{Reagente}], \text{ K é a constante de velocidade.}$$



As reações de substituição nucleofílica bimolecular acontecem em uma única etapa e são exemplos de reação de segunda ordem, como mostra gráfico abaixo.

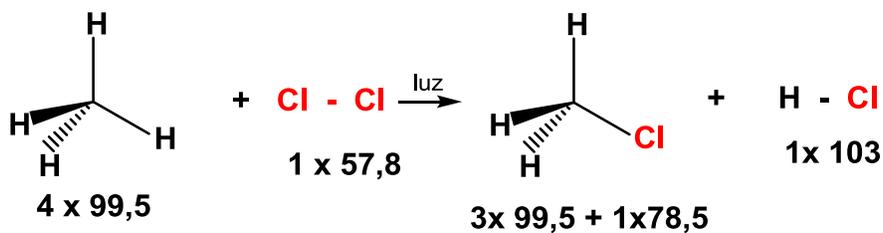


9.4 QUESTÕES RESOLVIDAS

9.5.1 Calcular o ΔH^0 da reação de halogenação do metano via radical livre a partir dos valores das energias de ligação.

Entalpia de ligação. (Atkins, 2008)

Ligação	Valor da entalpia de ligação kcal/mol
C - H	99,5
C - Cl	78,5
Cl - Cl	57,8
H - Cl	103

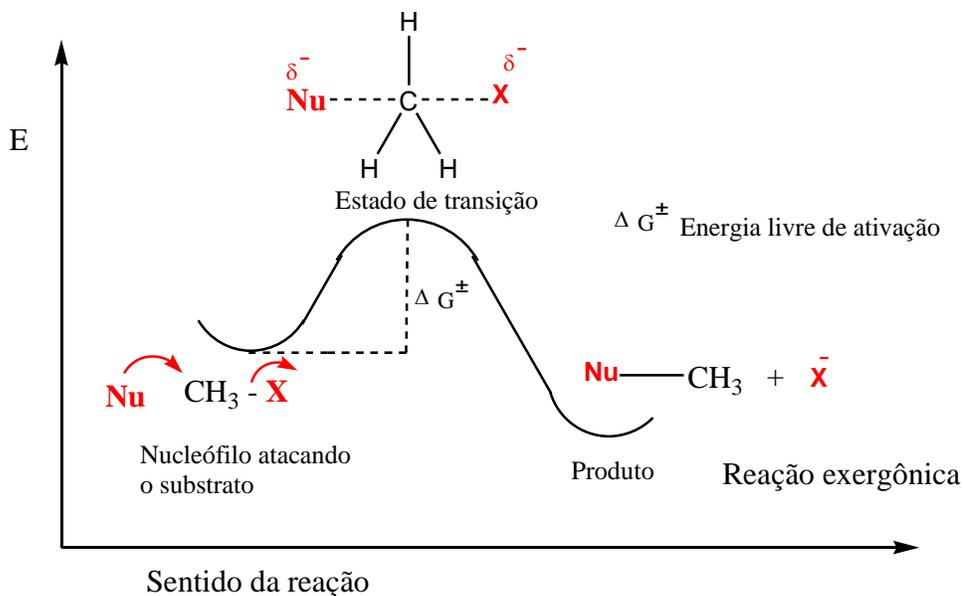


$$\Delta H^0 = 455,8 - 480$$

$$\Delta H^0 = -24,2 \text{ kcal / mol}$$

9.5.2 Desenhar o diagrama de coordenadas de reação para uma reação de substituição nucleofílica bimolecular.

Introdução ao Estudo de Mecanismo de Reação



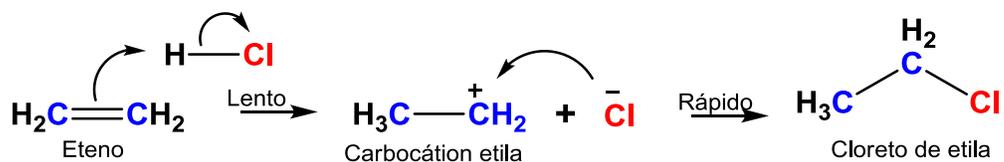
9.5.3 Identificar o estado de transição de maior energia.



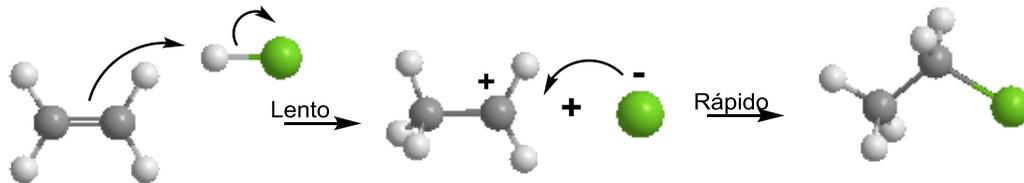
Resolução.

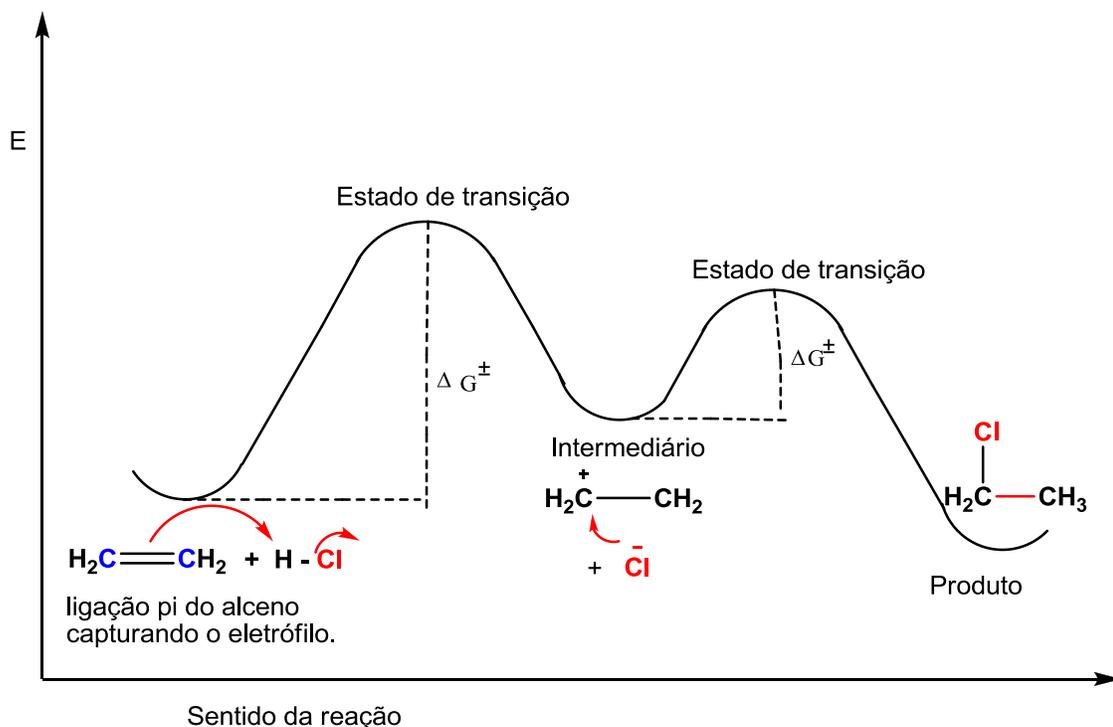
A estado de transição indicado pela letra a) tem maior energia por mostrar proximidade de duas cargas positivas. Esta reação vai mostrar menor velocidade.

9.5.4 Desenhe o diagrama de energia para uma reação de adição eletrofílica, entre o eteno e o ácido clorídrico.



Reação visualizada através do modelo molecular





9.5.5 Qual a diferença entre energia livre de ativação ΔG^\ddagger e a energia de ativação E_a .

Resolução.

A energia de ativação E_a é uma barreira de energia aproximada para a reação.

A energia livre de ativação, depende do termo entálpico e entrópico $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$, e portanto representa a barreira de energia real para a reação.

9.5.6 Esboçar o gráfico de energia para uma reação de substituição eletrofílica aromática. Mostrar a etapa lenta e a etapa rápida.

Resolução.

Essa reação precisa de um catalisador, como o cloreto de alumínio.

Na halogenação do anel, o catalisador cloreto de alumínio, prepara o eletrófilo, que pode ser o Cl^+ .

Na etapa lenta do mecanismo, o par de elétrons do anel, faz conexão com o eletrófilo, e gera o intermediário.

Nesse momento, a aromaticidade do anel é quebrada.

Na última etapa, em um processo rápido, a aromaticidade do anel é restabelecida. Esse procedimento, é feito com a base presente no meio reacional.

Na reação de cloração do anel benzênico, a base que realiza esse processo é o AlCl_4^- .

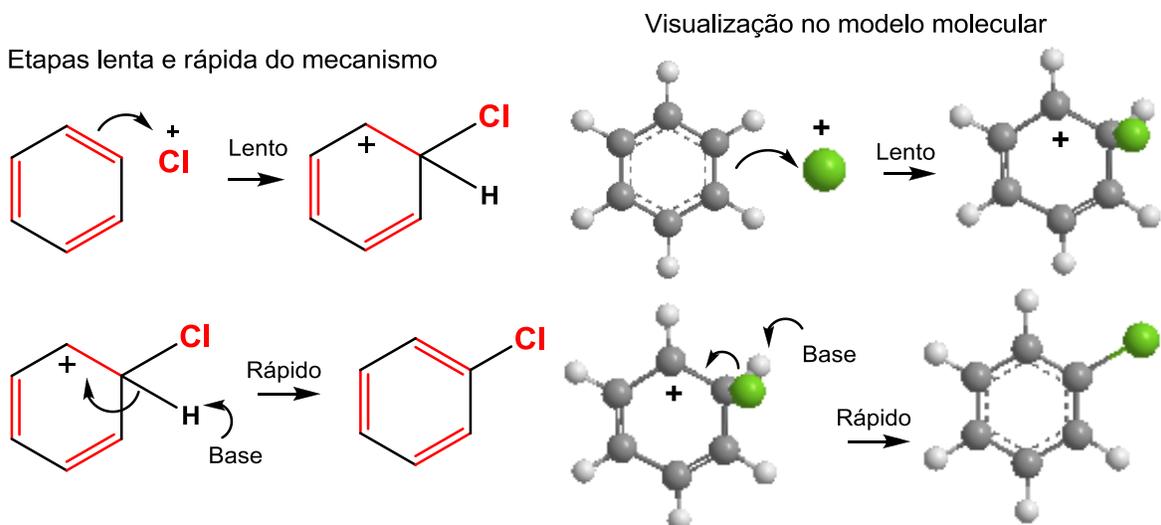
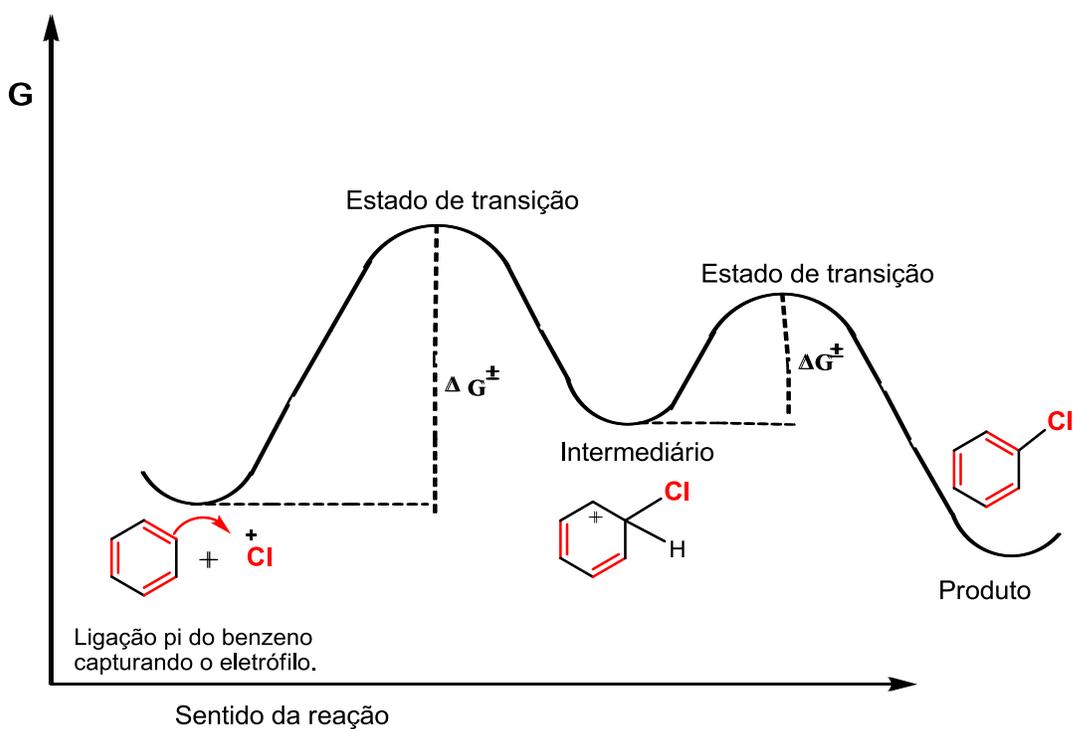


Diagrama de energia para as etapas lenta e rápida



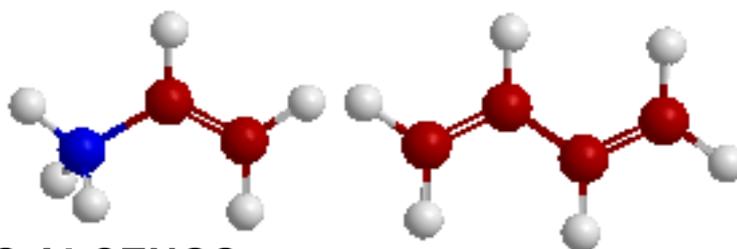
Sugestão de Leitura

BRUICE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10ª edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

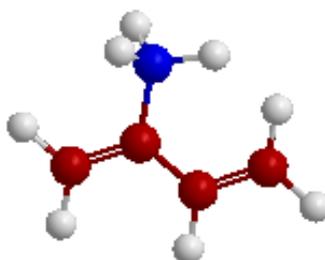
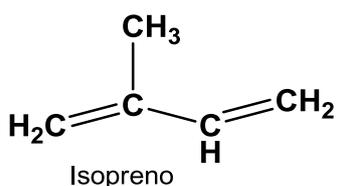
CAPÍTULO 10

REAÇÕES DOS ALCENOS



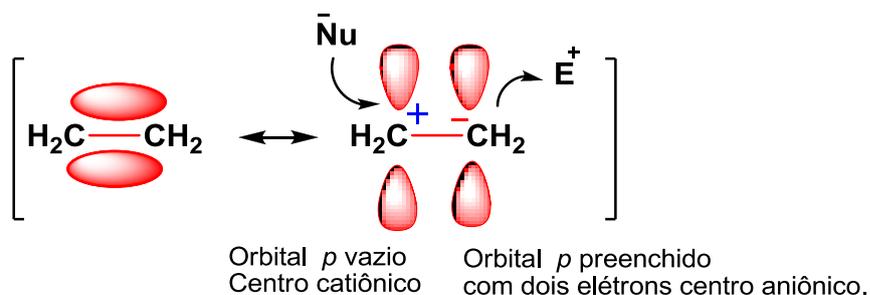
10.1 REATIVIDADE DOS ALCENOS

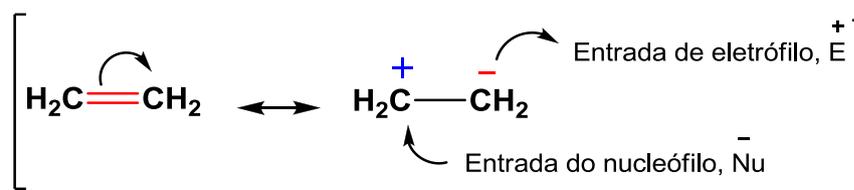
O alceno isopreno faz parte dos carotenoides responsáveis pelo pigmento das flores.



Modelo molecular do isopreno

Os alcenos são compostos orgânicos, que apresentam em suas estruturas carbonos sp^2 responsáveis pela formação da ligação π . Uma das características da ligação π é o fenômeno da ressonância. (deslocamento de elétrons em orbital p). A ressonância que acontece na ligação π de alcenos favorece a reação de adição, e permite que um reagente seja adicionado integralmente ao substrato. Neste mecanismo de reação, teremos no primeiro momento a adição de um eletrófilo (E^+), e no segundo momento a entrada de um nucleófilo.





No processo de ressonância, temos um carbono sp^2 com um orbital p vazio, apresentando deficiência de elétrons, portanto catiônico, que será o ponto de conexão de nucleófilo. O outro carbono sp^2 por apresentar dois elétrons no orbital p se torna aniônico e permite a conexão do eletrófilo.

No mecanismo, a indicação da seta curva, direcionada dos elétrons π para o eletrófilo, já mostra a formação de uma nova ligação entre o substrato e o eletrófilo, assim como, a formação do centro catiônico (carbocátion).

Na reação de adição a ligação π do alceno é uma fonte de elétrons, que em constante movimento nos orbitais p, captura o eletrófilo em um movimento eletrônico típico de uma base de Lewis. Assim o substrato, molécula orgânica que passará pelo processo de transformação, receberá integralmente o reagente que participa do mecanismo. O reagente é o agente transformador do substrato.

10.2 ADIÇÃO DE HIDRÁCIDOS E OXIÁCIDOS

Nesta reação, um haleto de hidrogênio ($H - X$) se adiciona a um alceno levando a formação de um halogeneto de alquila ou haloalcano.

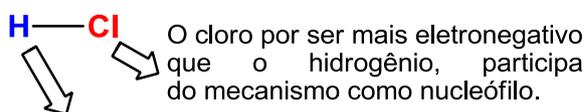
A adição de $H - Cl$ no eteno forma um haloalcano primário denominado de cloroetano ou cloreto de etila.

Nessa reação, ocorre primeiro a conexão da parte eletrofílica do reagente no substrato, esse procedimento leva a formação do intermediário carbocátion.

A próxima etapa do mecanismo, mostra a conexão da parte nucleofílica do reagente no carbocátion, formando o produto desejado.

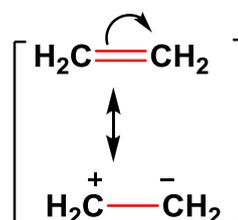
Vamos começar analisando o reagente e o substrato.

Reagente



Como apresenta a menor densidade eletrônica, participa do mecanismo como eletrófilo.

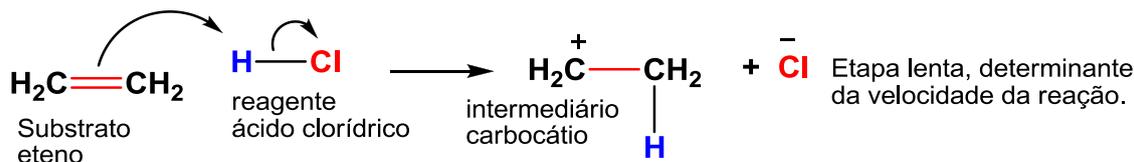
substrato



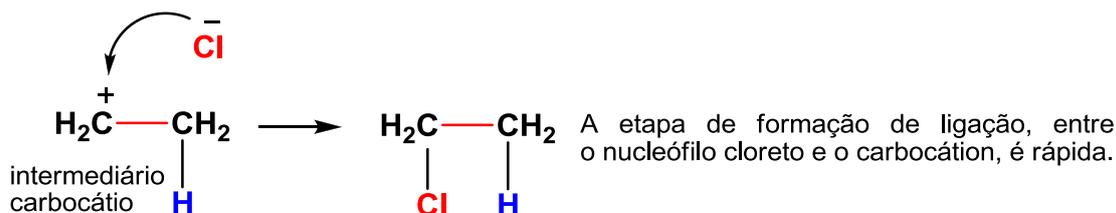
Ressonância favorece a entrada do eletrófilo e do nucleófilo

Mecanismo.

Primeira etapa: o par de elétrons pi do substrato captura o eletrófilo: forma-se o intermediário.

**Segunda etapa:**

o nucleófilo liberado do reagente faz conexão no intermediário, formando o produto



O mecanismo acontece em três movimentos eletrônicos. No primeiro movimento eletrônico os elétrons pi do substrato capturam a parte eletrofílica do reagente. Neste instante teremos a formação do carbocátion intermediário da reação. No segundo movimento eletrônico é liberado o nucleófilo ânion cloreto do reagente.

Finalmente no terceiro movimento eletrônico, a parte nucleofílica do reagente faz conexão no intermediário carbocátion levando a formação do produto.

A primeira fase da reação se processa com quebra de ligação por este motivo é denominada de etapa endotérmica e é a etapa lenta do mecanismo de reação.

Quando o nucleófilo faz a conexão com o centro catiônico do intermediário, ocorre a formação de ligação, por este motivo o processo é exotérmico e a etapa do mecanismo é denominada de etapa rápida. Observe que a hibridação do carbono mudou ao longo do mecanismo, passou de hibridação sp² (substrato) para sp³ (produto).

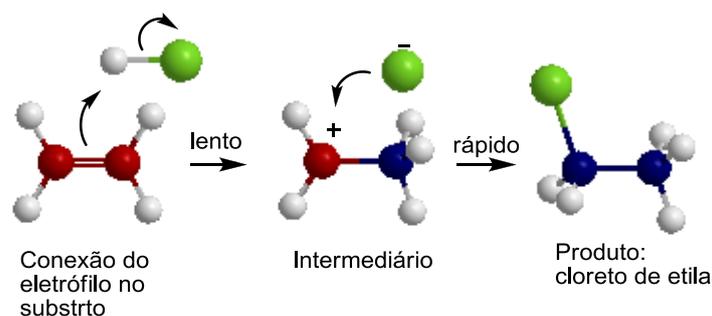
Perceba que na etapa lenta, também chamada de etapa determinante da velocidade da reação, ocorreu o envolvimento de duas espécies químicas, o substrato e o reagente, quando isto acontece dizemos que a molecularidade da reação é dois e a reação é de segunda ordem. Com base neste sentimento químico, podemos escrever a equação da lei de velocidade.

$$V = k[\text{Substrato}] [\text{Reagente}]$$

As reações orgânicas que envolvem adição integral do reagente no substrato olefínico são denominadas de adição eletrofílica, pelo fato do primeiro movimento eletrônico do mecanismo envolver a conexão do eletróforo no substrato.

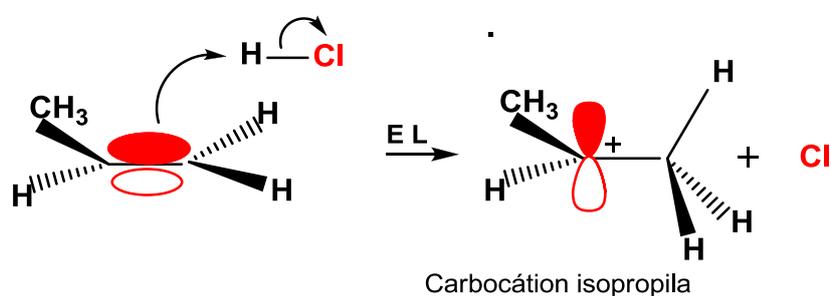
Modelo molecular para a reação de adição de HCl no eteno.

Reações dos Alcenos

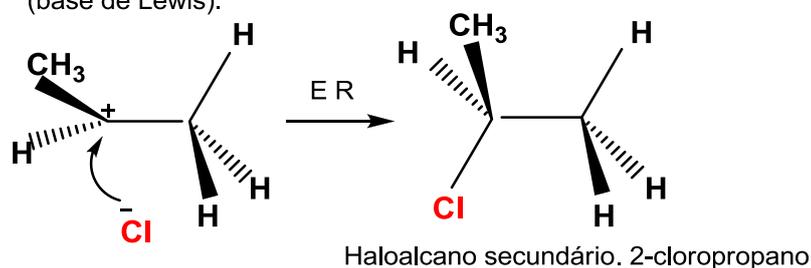


Obtenção de haloalcano secundário

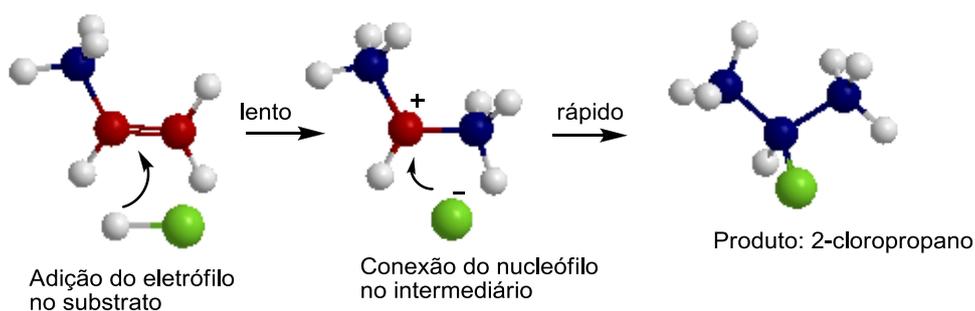
1ª etapa: deslocalização do par de elétrons da olefina (base de Lewis) na captura do hidrogênio ionizável do ácido.



2ª etapa: Carbocátion (ácido de Lewis) recebe o par de elétrons do ânion cloreto (base de Lewis).



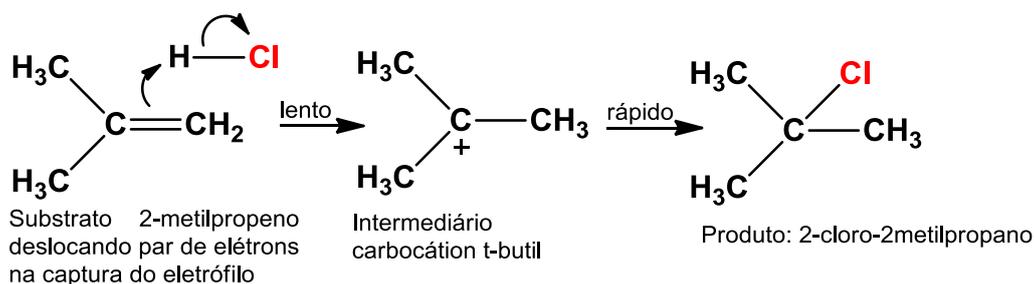
Modelo molecular para a reação.



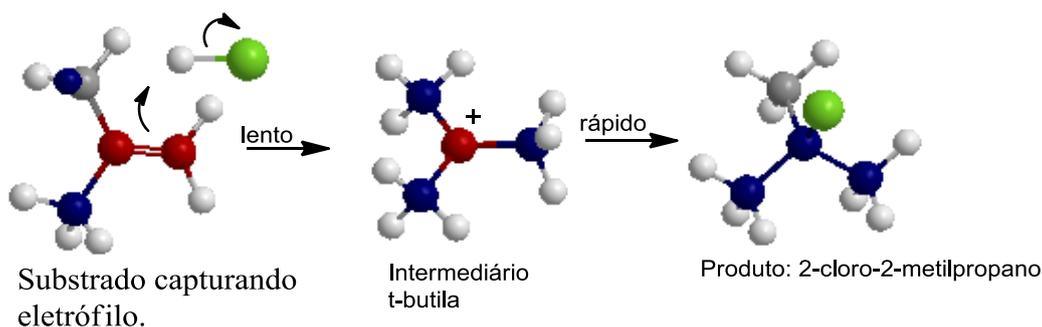
Obtenção de haloalcano terciário

Nessa reação, o substrato deve conter na sua estrutura um carbono sp^2 terciário. Esse carbono vai ficar com a carga positiva no estado intermediário denominado de carbocátion. Em seguida, na etapa rápida, o carbocátion

recebe a parte nucleofílica do reagente, formando haloalcano terciário, produto da reação. A reação a seguir tem como substrato o 2-metilprop-1-eno.



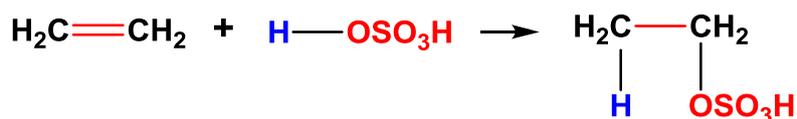
Reação visualizada no modelo molecular.



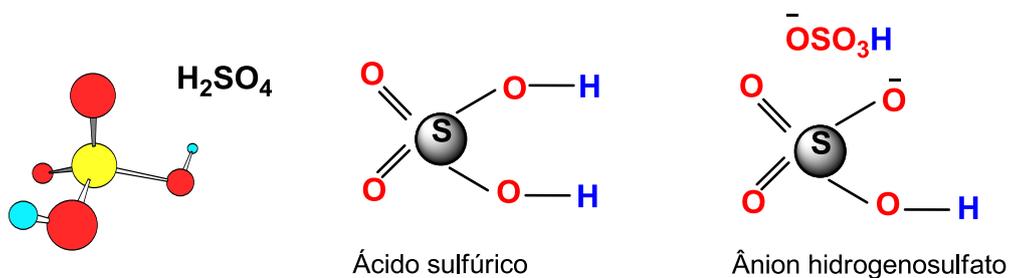
Adição de oxiácidos

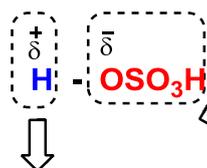
É uma reação similar a reação de adição de hidrácido, em que os elétrons pi da dupla ligação se deslocam em busca do eletrófilo, que neste caso é o hidrogênio ionizável do ácido.

Reação química.



A estrutura do ácido sulfúrico mostra a parte eletrofílica, que pode ser um dos hidrogênios ionizáveis e a parte nucleofílica que será o anion hidrogenosulfato.

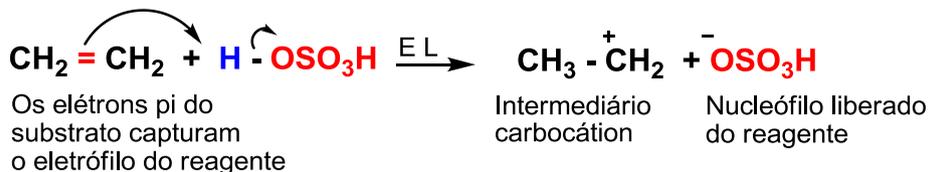




Participa do mecanismo como nucleófilo. Faz conexão com o intermediário na segunda etapa do mecanismo.

Participa do mecanismo como eletrófilo. Na primeira etapa do mecanismo é capturado pelos elétrons pi do alceno.

Primeira etapa.



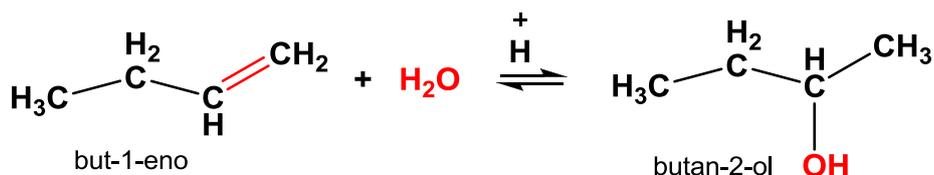
Segunda etapa.



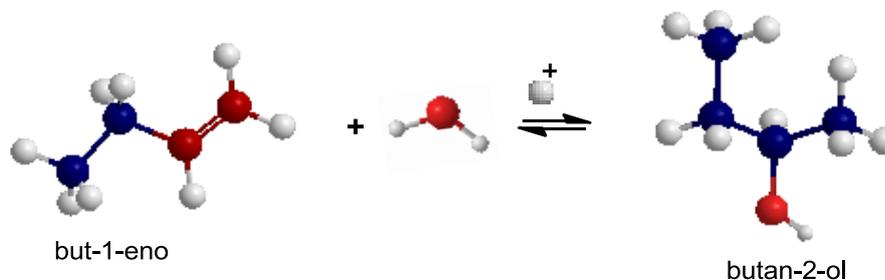
10.3 ADIÇÃO DE ÁGUA

A adição de água a alceno ocorre em presença de ácido, que tem a função de fornecer eletrófilo ao meio reacional. Os ácidos mais utilizados são os ácidos sulfúrico e clorídrico. Nessa reação o H^+ indica que a reação ocorre em meio ácido. O ácido utilizado no mecanismo é o ácido sulfúrico.

Reação química do processo.

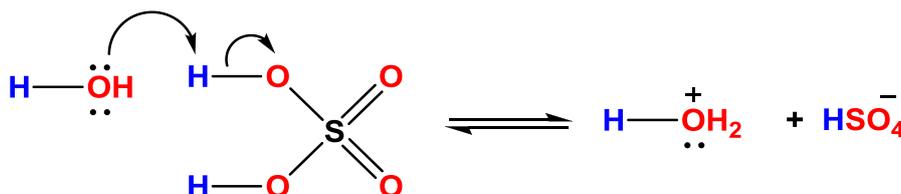


Reação química do processo no modelo molecular.

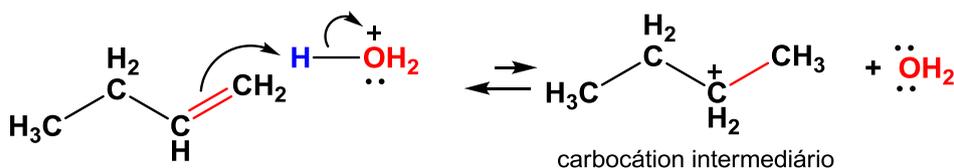


Desenvolvimento do mecanismo

Primeira etapa ionização do ácido sulfúrico

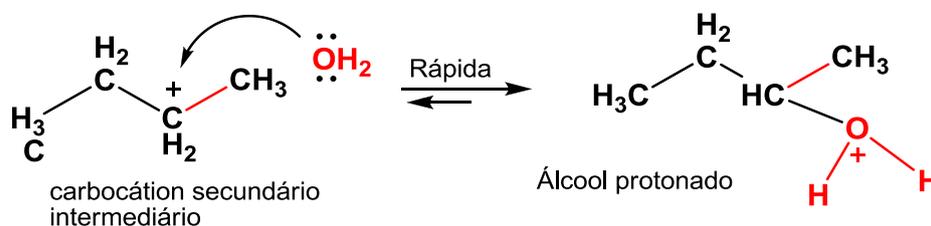


Segunda etapa: o par de elétron pi do substrato captura o eletrófilo. Ocorre a formação do carbocátion.

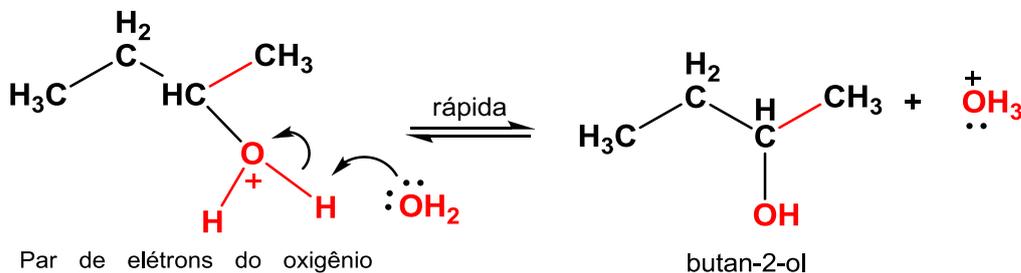


Carbocátion formado em carbono com menor grau de hidrogenação é sempre mais estável.

Terceira etapa: o nucleófilo H_2O faz conexão com o carbocátion, formando um álcool protonado.



Quarta etapa: ocorre a desprotonação do álcool.

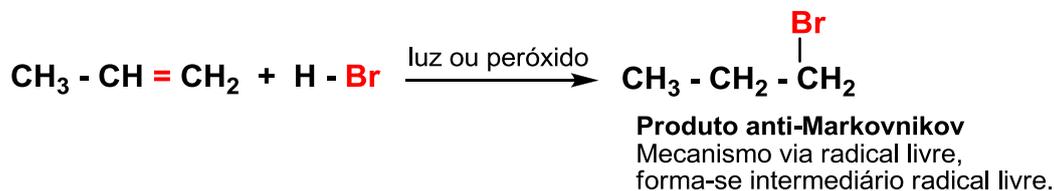
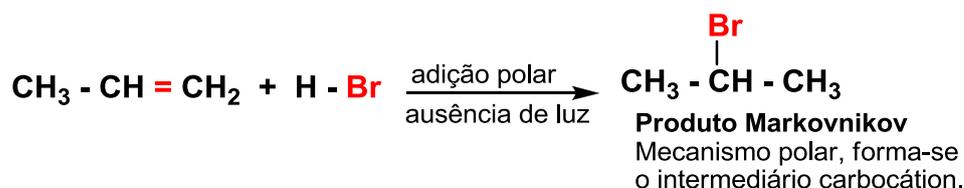


Par de elétrons do oxigênio captura o hidrogênio ionizável, nesse procedimento, ocorre o deslocamento de um par de elétrons para o oxigênio positivo.

10.4 ADIÇÃO KHARASCH

Em 1930 Kharasch descobriu que a reação de adição de ácido bromídrico em presença de peróxido permite a formação de um produto anti-Markovnikov, que direciona o mecanismo para a entrada do bromo no carbono mais hidrogenado.

Os radicais livres formados pelo peróxido, ROR, são responsáveis pelo processo de adição anti-Markovnikov.



O mecanismo se processa através de cisões homolíticas, que mostra na primeira etapa, denominada de etapa de iniciação, duas reações, a primeira reação promove a formação do radical livre iniciador do mecanismo, radical alcóxi, este radical através de uma segunda reação, executa a cisão homolítica na estrutura do H – Br, gerando um álcool e o bromo radical.

Na etapa de propagação, o radical livre formado no átomo de bromo, ataca a olefina (alceno) e forma um radical livre no carbono.

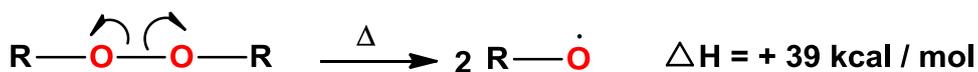
Uma nova reação acontece, entre o radical livre gerado na estrutura carbônica (radical livre em carbono secundári) e o H – Br, levando a formação do haloalcano em uma adição anti-Markovnikov, pois neste caso, o halogênio faz conexão no carbono com maior grau de hidrogenação.

Esse procedimento deixa no meio reacional o radical livre bromo. O cloreto de hidrogênio, H – Cl, e o iodeto de hidrogênio, H – I, não promovem a formação de produto anti-Markovnikov, pois ocorre uma extrema lentidão no processo impedindo a formação do produto. O mecanismo é desenvolvido através das etapas denominadas de iniciação, propagação e término. .

Mecanismo de reação radicalar.

Etapas de iniciação

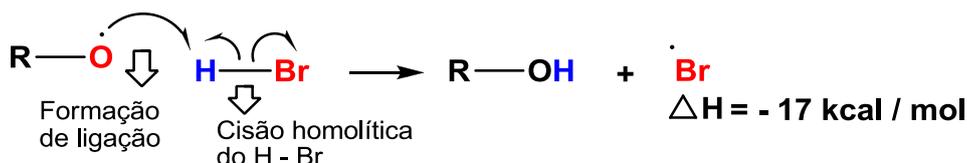
1. Peróxido orgânico sofre cisão homolítica



Peróxido orgânico no processo de cisão homolítica.

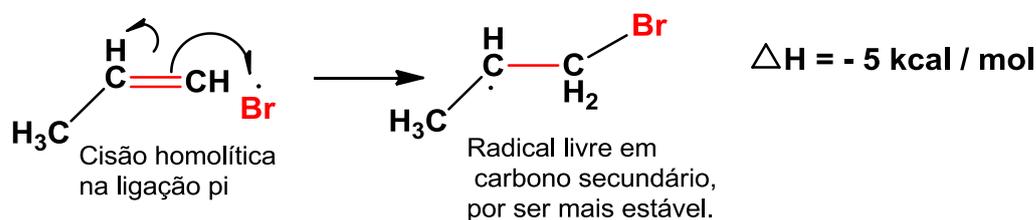
Radical livre alcóxido ou alcóxil

2. Radical livre alcóxido promove cisão homolítica na estrutura do H - Br

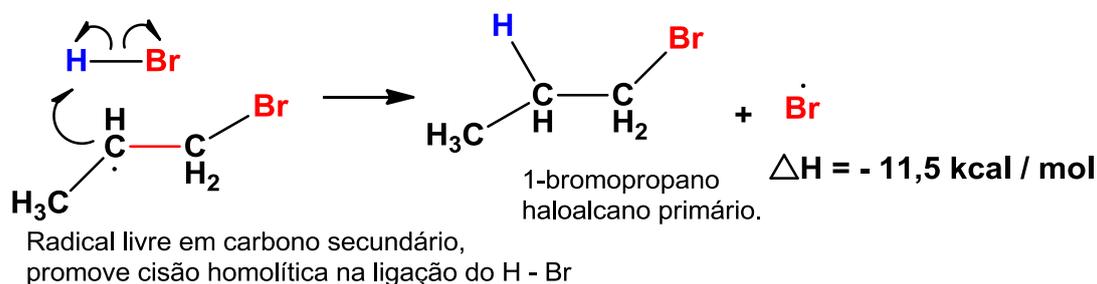


Etapas de propagação

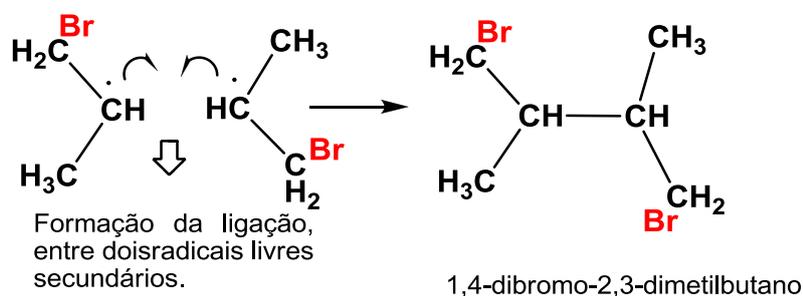
3. O radical livre formado no bromo, interage com a ligação pi do alceno e promove uma cisão homolítica. Nesta cisão, apenas um elétron pi do alceno é envolvido na formação da ligação química com o radical livre bromo.



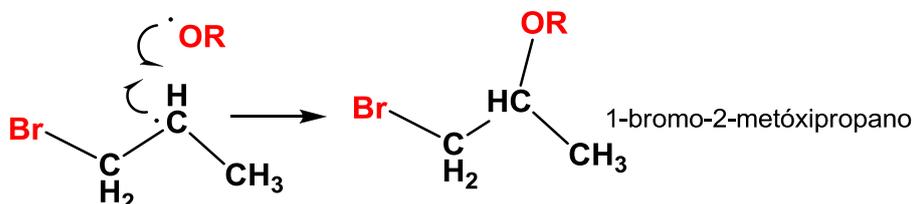
4. O radical livre formado no carbono secundário, promove cisão homolítica na ligação sigma do HBr.

**Etapa de finalização: formação de produtos secundários**

5. União dos radicais livres formados em carbonos secundários.



6. União dos radical livres formado no carbono secundário com o radical livre alcóxido.



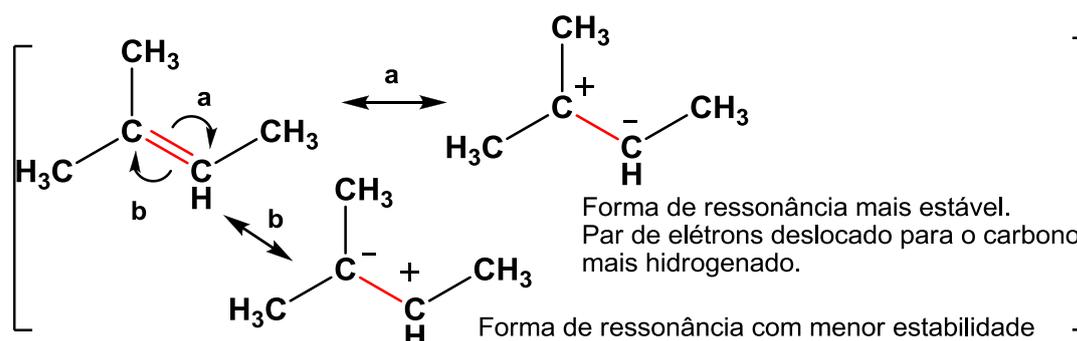
Qualquer combinação de radical forma produto secundário

10.5 REGRA DE MARKOVNIKOV

O que acontecerá com a reação de adição, quando os ligantes do carbono sp^2 do alceno forem grupos alquila.

Para estes casos a ressonância vai direcionar o par de elétrons deslocado, para o carbono com maior grau de hidrogenação, desta forma, vai gerar carbocátion no carbono com menor grau de hidrogenação, e portanto, com o maior numero de ligantes alquilas. O carbono mais hidrogenado que contem a carga negativa faz a conexão no eletróforo, na primeira etapa do mecanismo de adição eletrofílica.

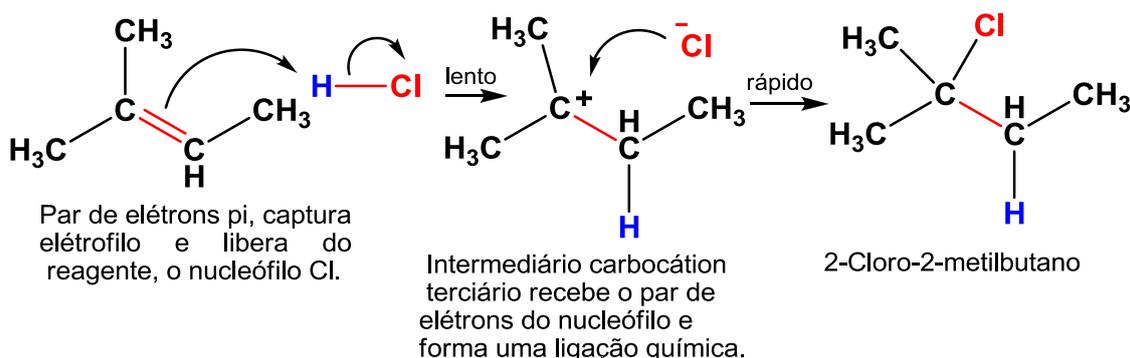
Já o carbocátion, carbono com menor grau de hidrogenação, será..o melhor carbono sp^2 para a conexão do nucleófilo na segunda etapa do mecanismo. O que foi dito, pode ser visualizado na ressonância do 2-metil-2-buteno. Para garantir a maior estabilidade, o par de elétrons π faz o deslocamento de elétrons para o carbono com maior grau de hidrogenação.



A ressonância indica que à parte eletrofílica do reagente pode ter duas possibilidades para a conexão no substrato: no carbono mais hidrogenado obtido pelo movimento eletrônico "a" ou no carbono menos hidrogenado obtido pelo movimento eletrônico "b".

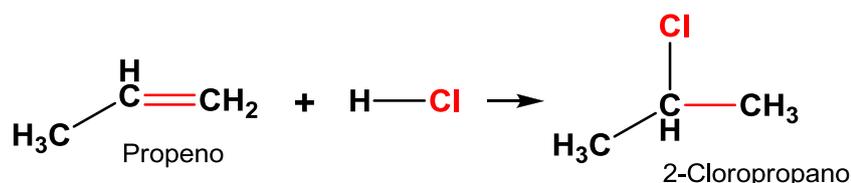
O eletrófilo efetua a conexão no carbono mais hidrogenado por ser a forma de ressonância mais estável.

A forma de ressonância mais estável será utilizada na reação e esta em acordo com a regra de Markovnikov que relata a entrada do eletrófilo no carbono mais hidrogenado e a do nucleófilo no carbono menos hidrogenado.

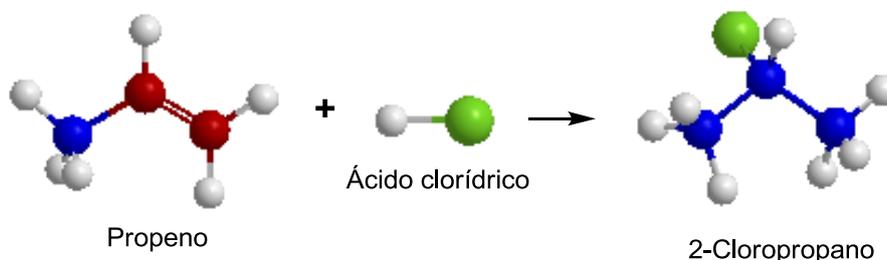


O próximo mecanismo trata da adição de ácido clorídrico ao propeno. Ao longo do mecanismo será mostrado o movimento eletrônico nos orbitais p do propeno neste processo de transformação.

Reações dos Alcenos



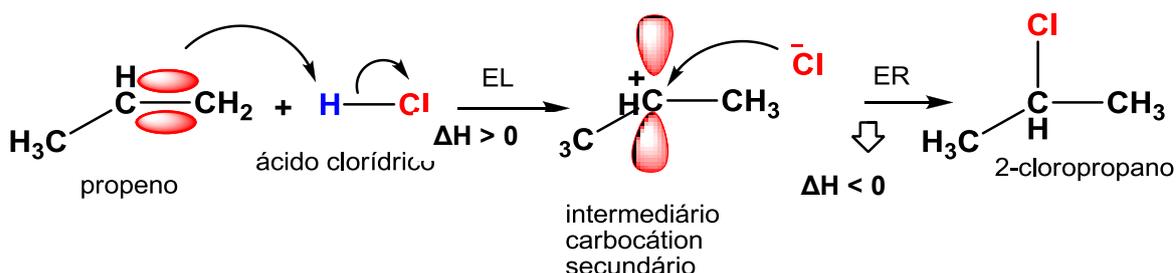
Modelo molecular do processo de transformação química



Mecanismo da reação.

Na primeira etapa (etapa lenta e endotérmica) o par de elétrons pi se desloca para capturar o eletrófilo do reagente, que em seguida libera o nucleófilo cloreto para o meio reacional.

Na segunda etapa (etapa rápida e exotérmica), o nucleófilo cloreto faz a conexão com o carbocátion secundário gerado na etapa lenta.



A etapa lenta do mecanismo é a etapa mais endotérmica e é também chamada de etapa determinante da velocidade da reação.

É desta etapa que se escreve a equação da lei de velocidade, que neste caso, depende da concentração do substrato e da concentração do reagente, sendo portanto, de segunda ordem, como mostra a equação matemática a seguir.

$$V = K [\text{Substrato}] [\text{Reagente}],$$

10.6 ESTABILIDADE DO INTERMEDIÁRIO

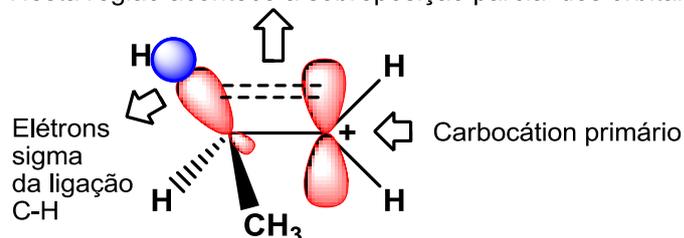
A estabilidade do intermediário carbocátion é adquirida através da dispersão de carga positiva.

Lembre-se que a carga positiva no carbono primário, significa um orbital p vazio, que favorece a passagem dos elétrons sigma da ligação C-H, do carbono vicinal, para o orbital vazio do carbocátion primário, através da sobreposição dos orbitais.

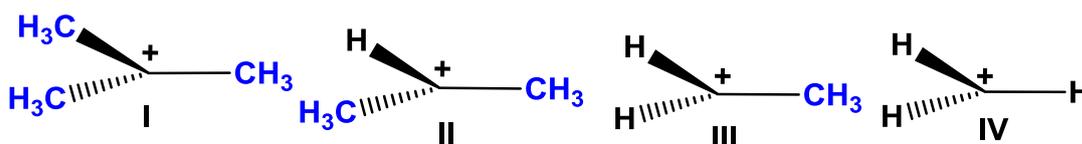
Esse processo acontece com todos os elétrons sigmas que formam ligações no carbono vicinal ao carbocátion..

Desta forma, a movimentação de elétrons de um orbital ligante sigma para o orbital p vazio do carbono catiônico aumenta a área de dispersão da carga positiva aumentando a estabilidade.

Nesta região acontece a sobreposição parcial dos orbitais



Assim, é possível perceber que quanto mais ligantes alquilas estiverem conectados ao carbono catiônico, maior será a dispersão de carga positiva e maior será a estabilidade. Sendo assim, o carbocátion terciário será mais estável que o carbocátion secundário que por sua vez, será mais estável que o carbocátion primário.



I - Carbocátion terciário, carbocátion t-butila II - Carbocátion secundário, carbocátion isopropila

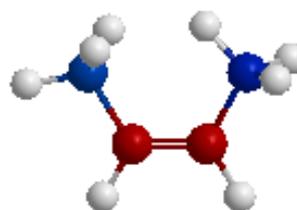
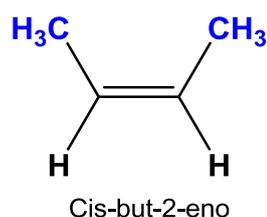
III - Carbocátion primário, carbocátion etila

IV - Carbocátion metila, que apresenta menor estabilidade

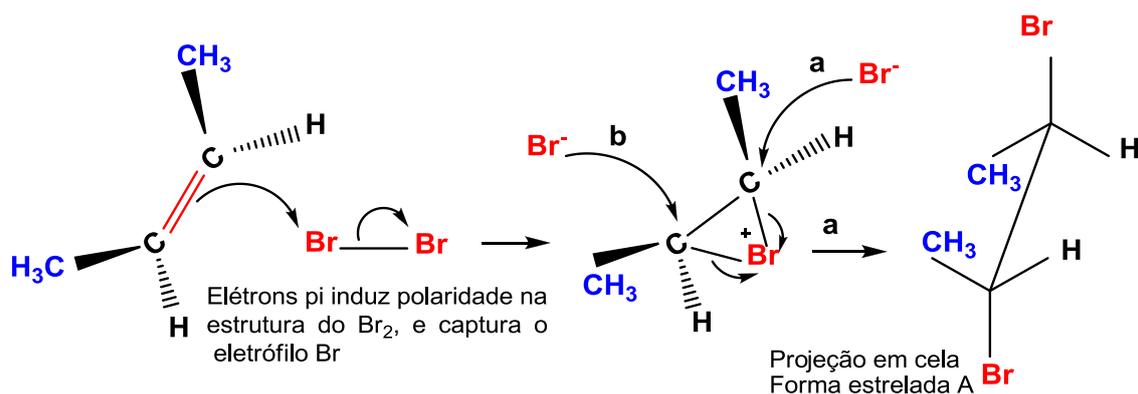
10.7 ADIÇÃO DE HALOGÊNIO

Este mecanismo tem como objetivo formar de Dialetos vicinais.

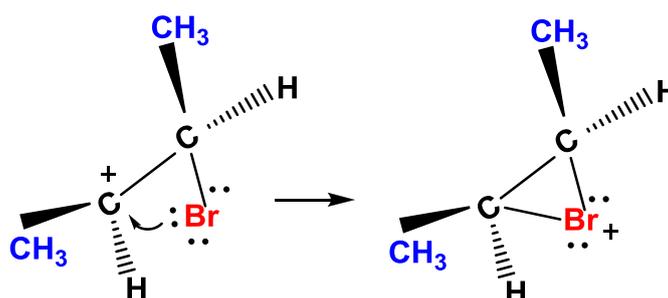
A primeira etapa do mecanismo é a etapa lenta, leva a formação de um intermediário cíclico. A segunda etapa é rápida e ocorre com a abertura do anel gerando um dialeto vicinal, que mostra os halogênios colocados espacialmente em posições opostas. Esta reação é denominada de adição Anti ou Adição trans. O mecanismo a ser desenvolvido será o de bromação no substrato **cis-but-2-eno** em presença de tetracloreto de carbono.



Cis-but-2-eno:
modelo molecular

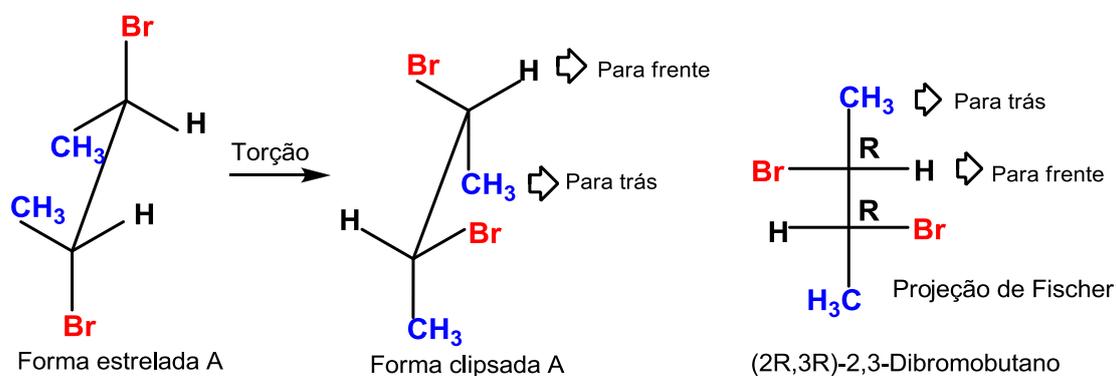


Veja como ocorre o fechamento do anel

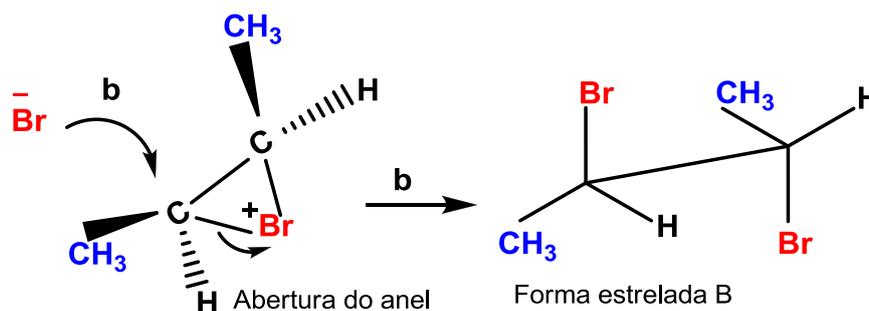


O produto A será colocado em projeção de Fischer. Para isto ocorrer, é necessário passar a projeção em cela da forma estrelada para a projeção cela eclipsada.

Torção das metilas para trás.



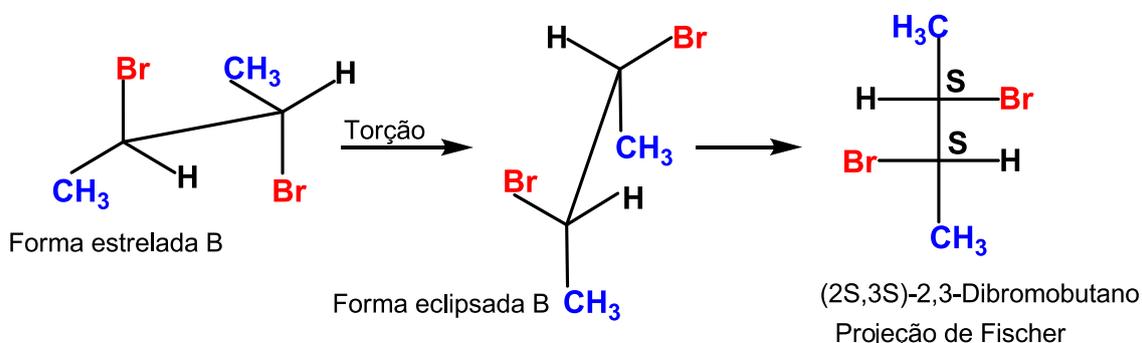
Produto obtido através do caminho b.



O produto B obtido será colocado em projeção de Fischer.

Neste procedimento a projeção estrelada do composto B é passada para a forma eclipsada, também denominada de cela coincidência, pois esta forma espacial retrata as posições espaciais dos ligantes na projeção de Fischer.

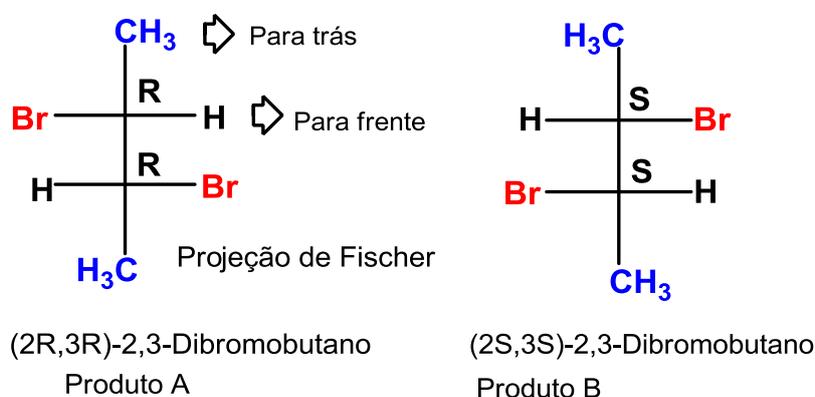
Para colocar em projeção de Fischer, realizar torção das metilas para trás.



O produto A e B é o 2,3-dibromobutano e são enantiômeros pelo fato de um ser a imagem especular do outro não superponível.

Essas estruturas quando colocadas em projeção de Fischer, mostram as metilas em posição espacial *treo*, pois se encontram em lados opostos da molécula. Se esse produto formado estiver em quantidades iguais teremos uma mistura racêmica.

Projeção de Fischer



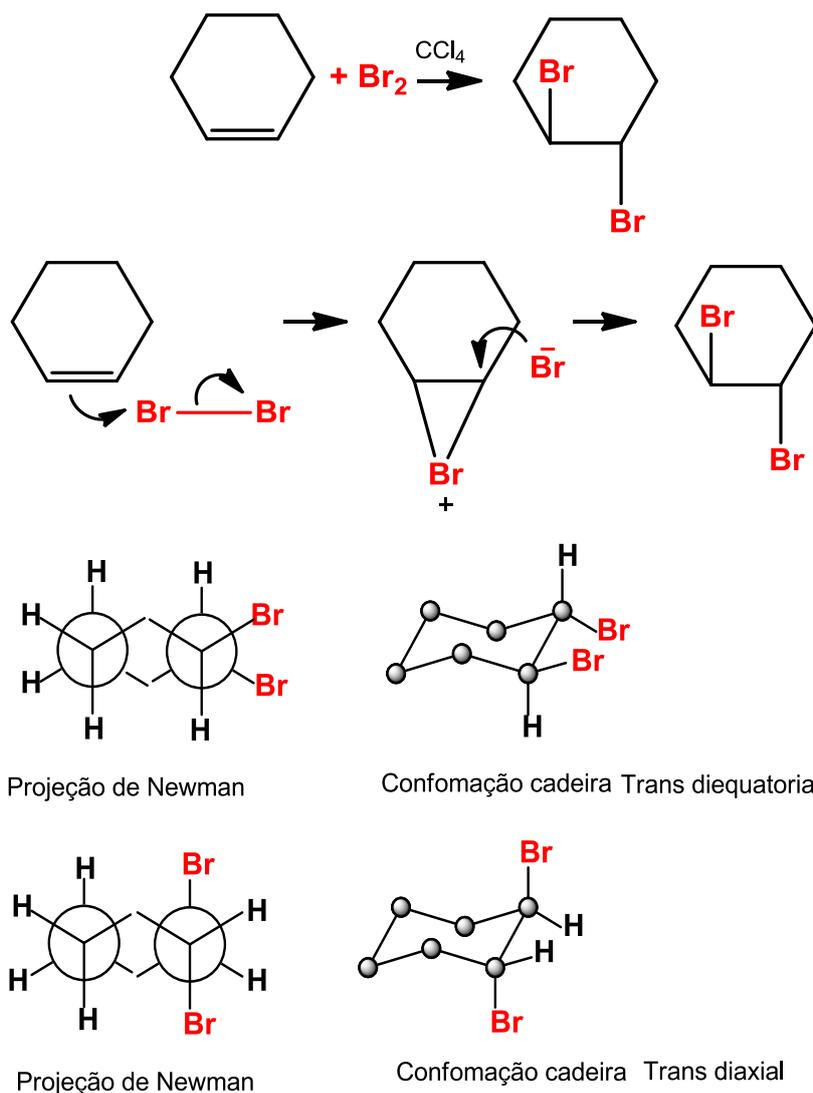
Os produtos A e B formam um par de enantiômeros

Agora veja como ocorre a bromação no cicloexeno.

O produto obtido será colocado na conformação cadeira.

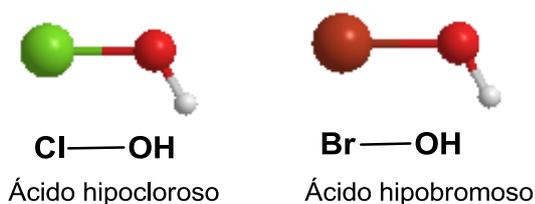
A análise da estrutura indica a conformação *trans*-diequatorial como sendo a mais estável, pelo fato de não ocorrer interações 1,3-diaxial, que quando presentes, aumentam a energia da molécula ocasionando baixa estabilidade.

Reações dos Alcenos

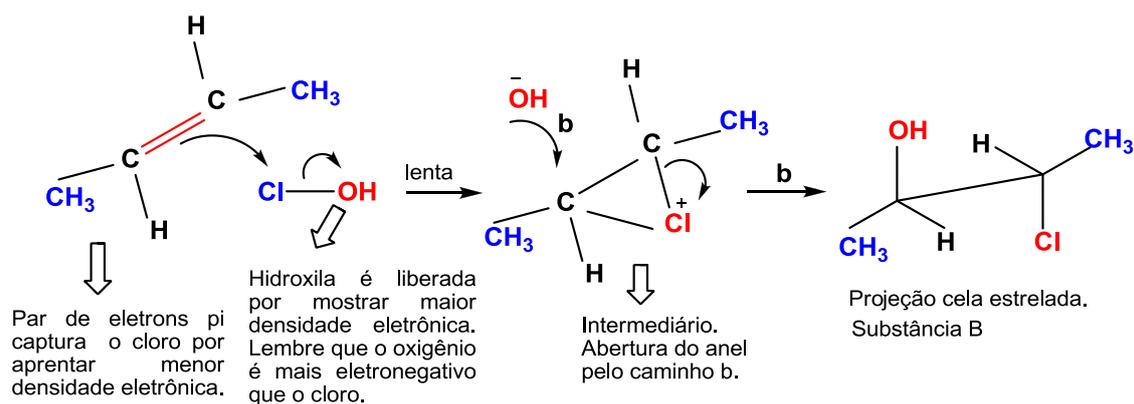


10.8 FORMAÇÃO DE HALODRINAS

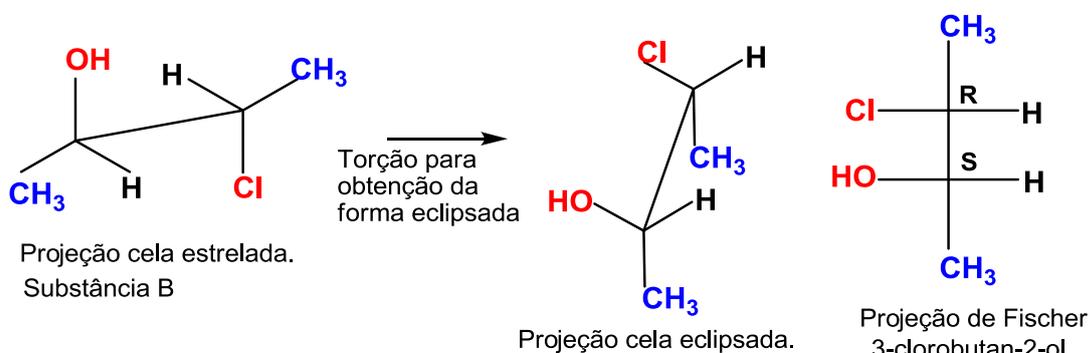
Quando a reação de halogenação de alcenos ocorre na presença de água, forma-se um halo álcool vicinal denominado de halodrina. A halodrina pode também ser obtida reagindo o alceno com ácido hipobromoso ou hipocloroso. O mecanismo a seguir será desenvolvido com o ácido hipocloroso.



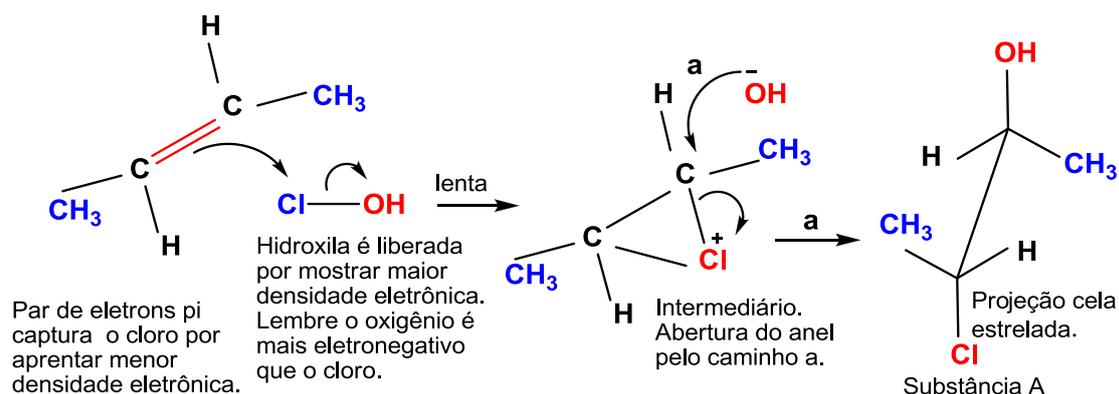
Reações dos Alcenos



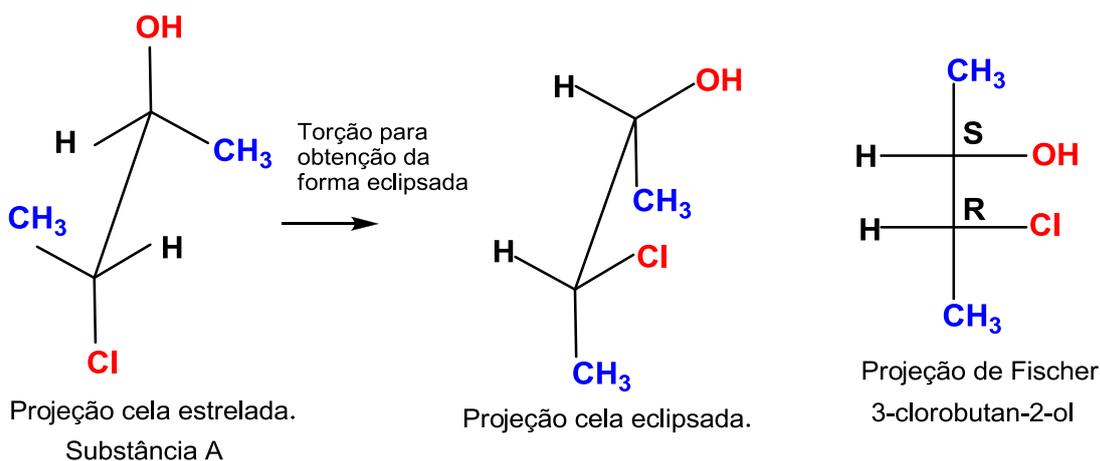
A substância obtida pelo caminho **b**, se encontra na projeção cela estrelada, e será colocada em projeção cela eclipsada, para em seguida ser colocada em projeção de Fischer.



Obtenção do produto **a** através da abertura do anel pelo caminho **a**, permite a molécula posicionar seus ligantes na forma estrelada.

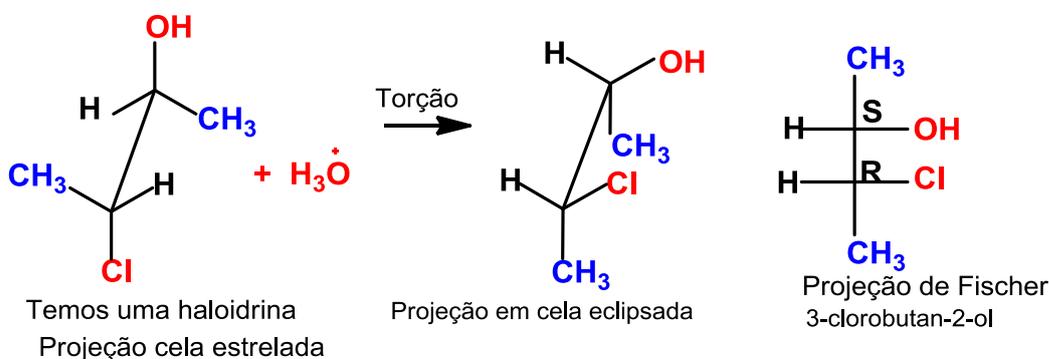
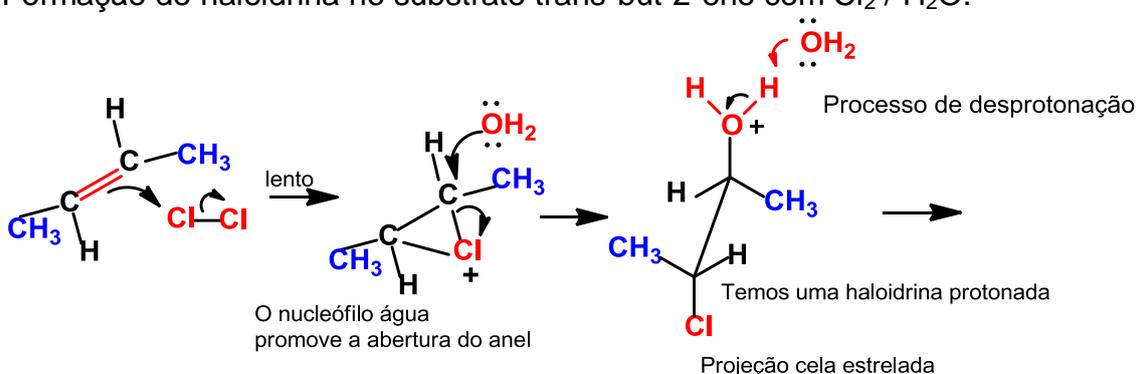


A torção de $180,0^\circ$ permite a colocação da forma estrelada na forma elipsada, para em seguida ser colocada em de projeção de Fischer.



As moléculas obtidas pelos caminhos **a** e **b** são idênticas.

Formação de halodrina no substrato *trans*-but-2-eno com $\text{Cl}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

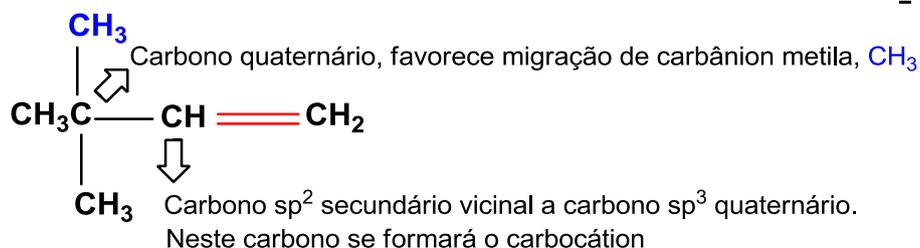
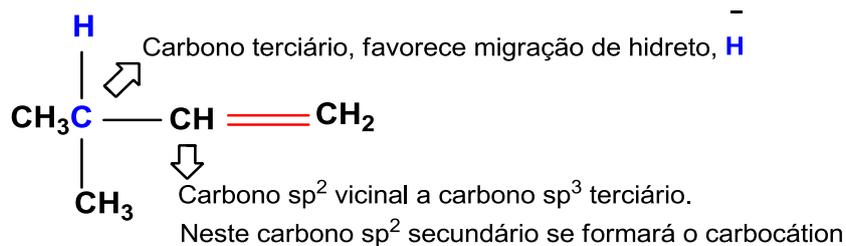


10.9 SUBSTRATOS QUE PERMITEM REARRANJO

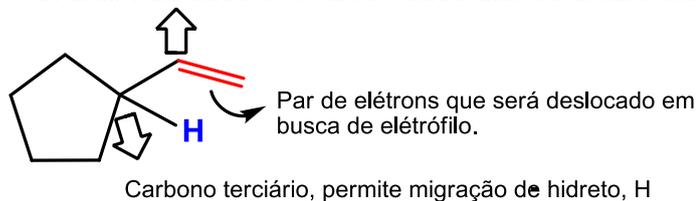
Ao longo dos mecanismos estudados, nas reações de adição eletrofílica, foi possível notar em todos a formação de um intermediário catiónico, excetuando a adição de halogênios, todos os outros formaram carbocátion.

Os carbocátions intermediários formados ao longo do mecanismo de reação podem sofrer rearranjo. Desta forma é possível através do substrato, prever o rearranjo que será realizado no carbocátion que será formado.

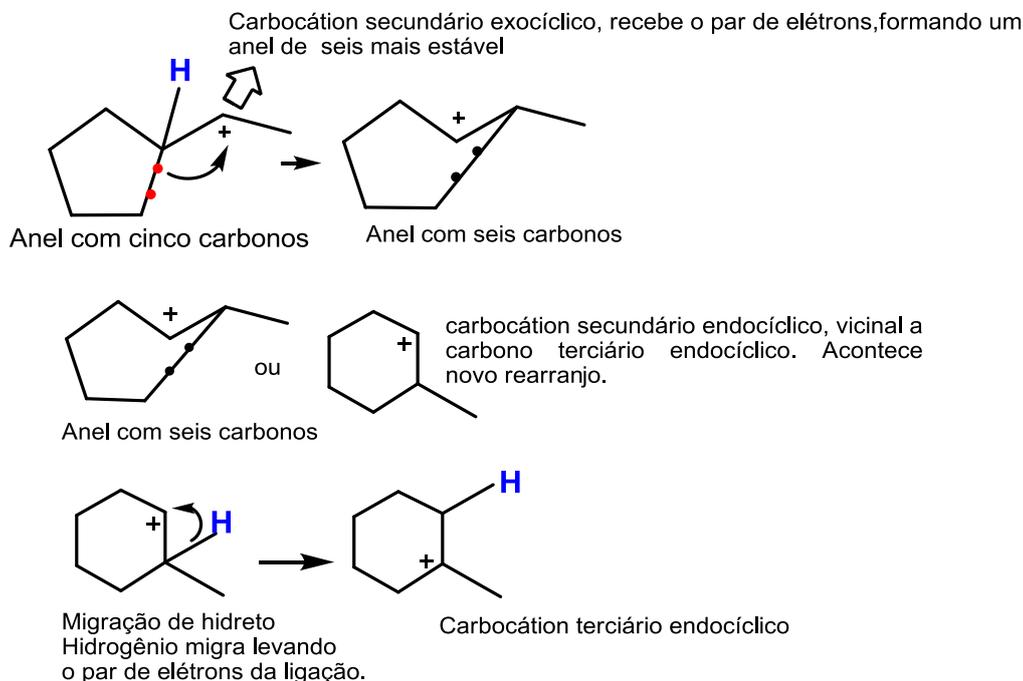
Reações dos Alcenos



Carbono sp^2 exocíclico ao anel vicinal a carbono sp^3 terciário do anel. Neste carbono forma-se o carbocátion secundário exocíclico, que sofrerá rearranjo.

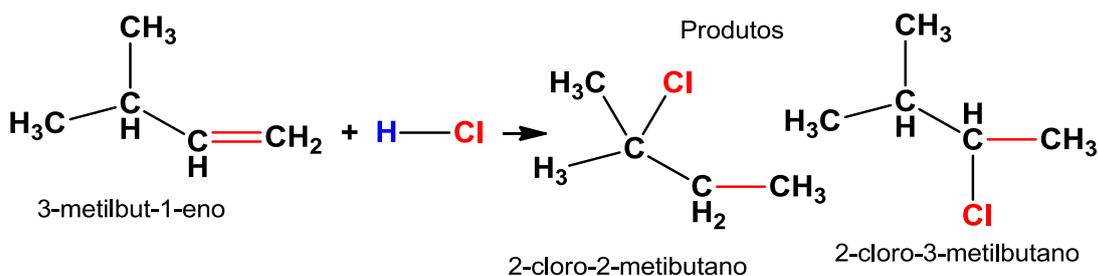


Esta estrutura favorece o rearranjo de anel, através da migração de elétrons.



A reação a seguir, mostra um mecanismo com rearranjo.

Reações dos Alcenos

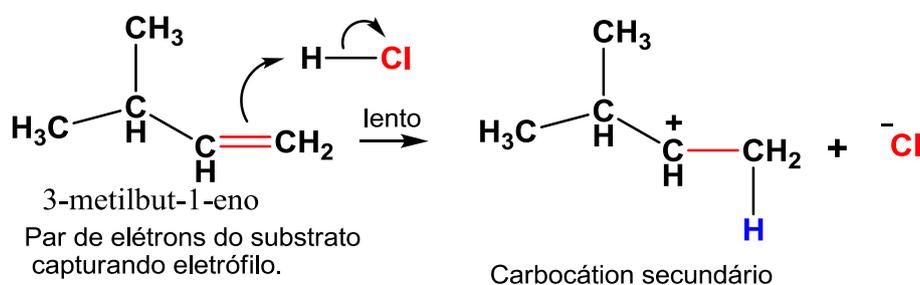


Perceba, que o substrato apresenta um carbono terciário vicinal ao carbono sp^2 secundário.

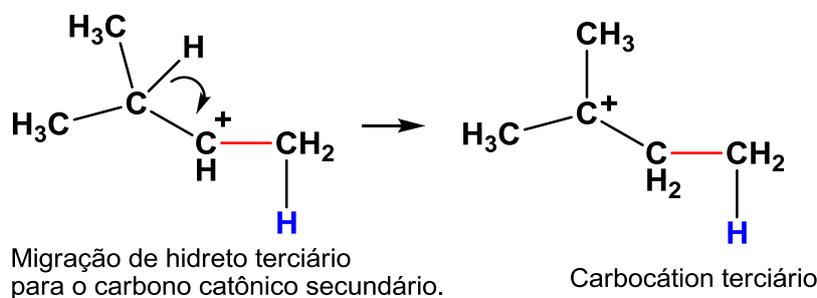
Após a formação do carbocátion secundário, ocorre a migração do hidreto do carbono terciário para o carbocátion secundário, formando-se assim, o carbocátion terciário.

No final deste processo, teremos dois carbocátions como intermediário, um secundário menos estável e um terciário mais estável.

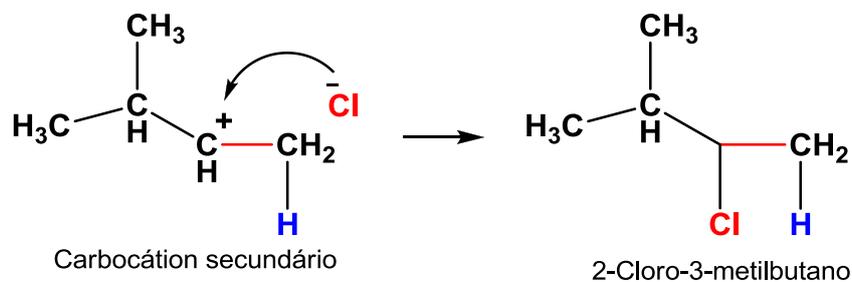
1. Etapa lenta: formação do carbocátion



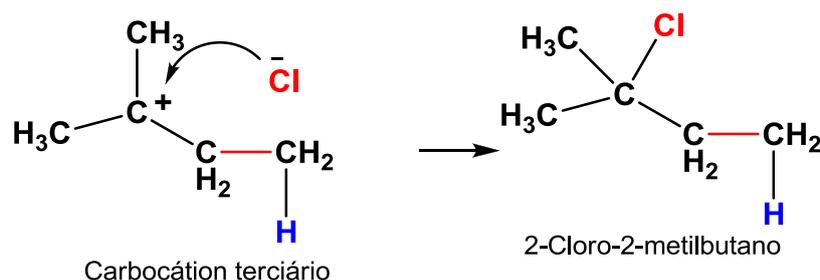
2. Rearranjo do carbocátion



3. Conexão do nucleófilo no carbocátion secundário



4. Conexão do nucleófilo no carbocátion terciário



O próximo mecanismo forma um carbocátion, que permite um rearranjo com aumento de anel. Este rearranjo ocorre quando o carbocátion se forma em carbono exocíclico ao anel.

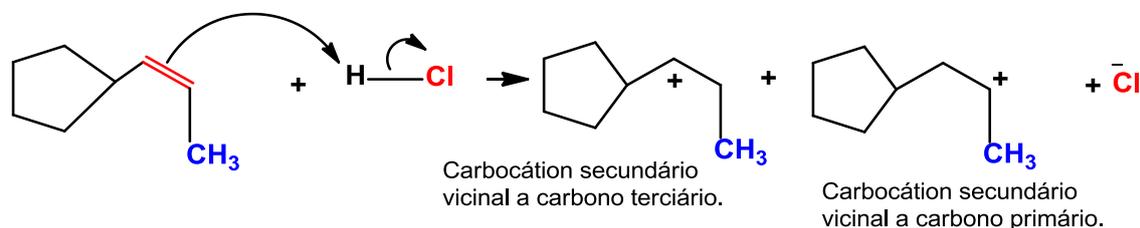
Substrato: 1-ciclopentilpropeno

Reagente: Ácido clorídrico

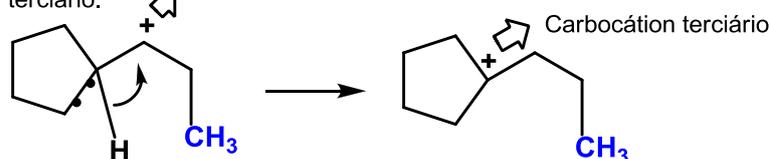
Segue o mecanismo

Primeira etapa do mecanismo de adição eletrofílica. Os elétrons π da dupla ligação capturam o eletrófilo e forma-se o carbocátion. A reação é lenta e determinante da velocidade da reação. Veja que ocorre a formação de dois carbocátions secundários diferentes.

O primeiro é um carbocátion secundário conectado diretamente ao anel de cinco membros, e tem como vizinhos um carbono terciário endocíclico e um carbono secundário exocíclico, este carbocátion vai passar por rearranjo. O segundo é um carbocátion secundário que tem como vizinhos um carbono secundário exocíclico e um carbono primário exocíclico.

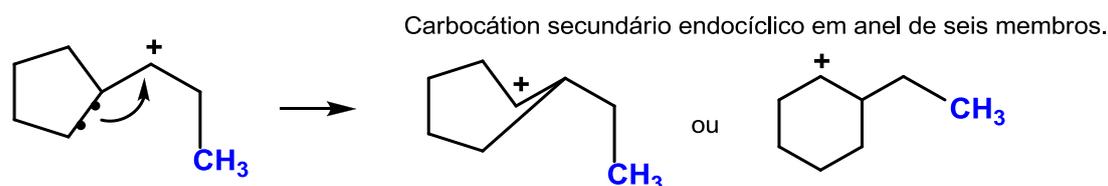


Carbocátion secundário, conectado diretamente ao anel, sofre rearranjo e se transforma em carbocátion terciário.



Carbocátion secundário exocíclico conectado diretamente ao anel, migrando hidreto e se transformando em carbocátion terciário.

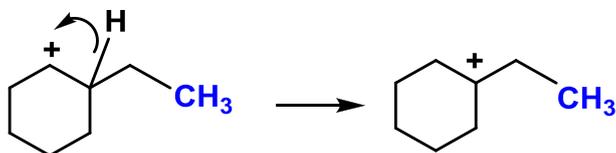
Rearranjo que promove aumento de anel.



Carbocátion secundário exocíclico conectado diretamente ao anel, recebe o par de elétrons sigma do anel e forma um anel de seis.

O carbocátion endocíclico em anel de seis membros, tem como vizinho um carbono terciário, e por esse motivo passa novamente por rearranjo.

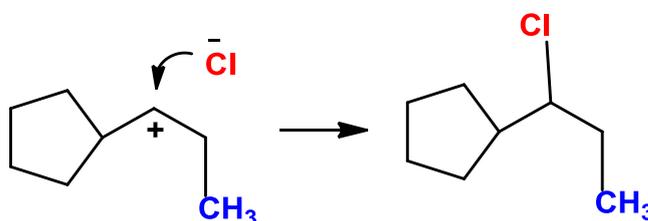
Rearranjo de carbocátion secundário endocíclico para terciário endocíclico



Carbocátion secundário endocíclico mirando hidreto e se transformando em um carbocátion endocíclico terciário.

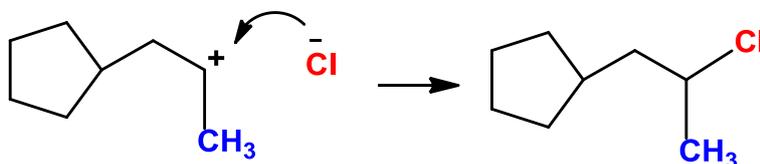
Carbocátion terciário endocíclico.

Cada carbocátion formado reage com o nucleófilo cloreto produzindo os seguintes produtos.



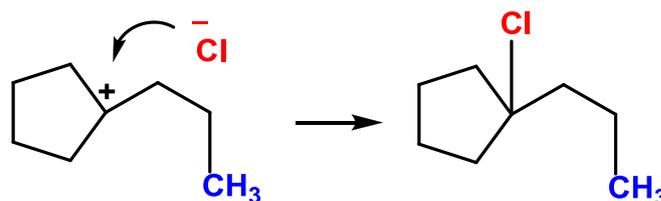
Carbocátion secundário exocíclico conectado diretamente ao anel.

1-cloro-1-ciclopentilpropano



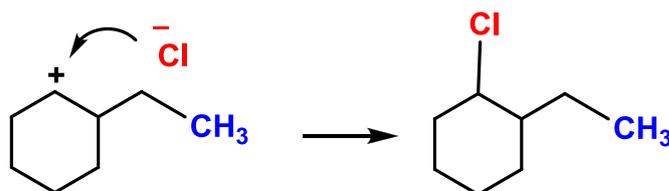
Carbocátion secundário exocíclico recebendo o nucleófilo.

2-cloro-1-ciclopentilpropano



Carbocátion terciário endocíclico recebendo o nucleófilo.

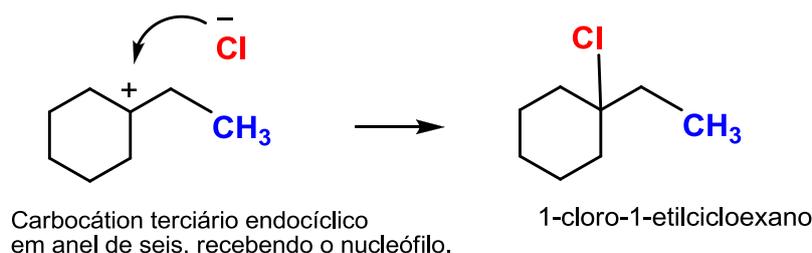
1-cloro-1-propilciclopentano



Carbocátion secundário endocíclico em anel de seis, recebendo o nucleófilo

1-cloro-2-etilcicloexano

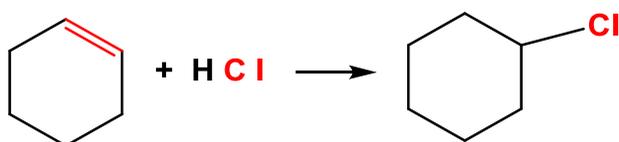
Reações dos Alcenos



10.10 QUESTÕES RESOLVIDAS

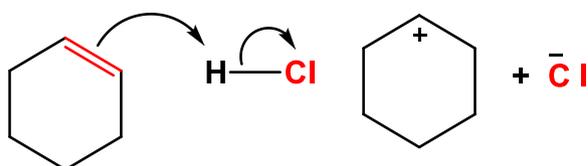
10.17.1 Partindo do cicloexeno obter o clorocicloexano na sua conformação mais estável.

A equação química a seguir, mostra o substrato cicloexeno e o reagente ácido clorídrico, em um processo de adição eletrofílica. O produto da reação é o clorocicloexano.

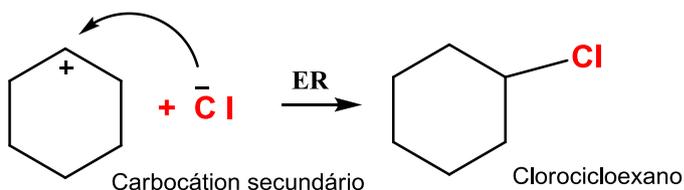


Mecanismo da reação.

Primeira etapa forma-se o intermediário carbocátion secundário. A reação é ácido-base, pois o substrato na reação é a base de Lewis, que doa o par de elétrons π na captura do eletrofilo H^+ do ácido clorídrico, que tem a função de um ácido de Lewis, pois recebe um par de elétrons. Essa etapa é lenta e a determinante da velocidade da reação.

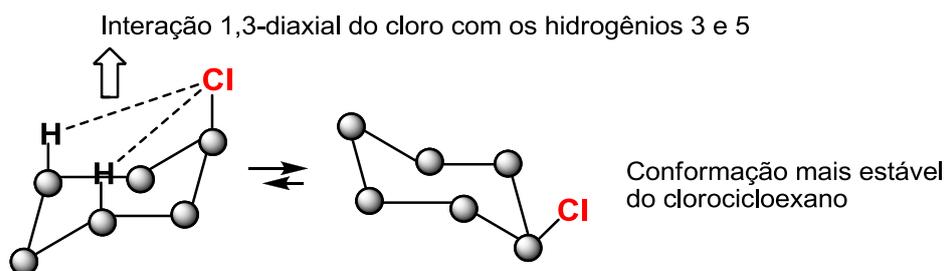


Segunda etapa forma-se o halocicloalcano. Nessa etapa o carbocátion secundário, que é um ácido de Lewis (um elétrófilo), recebe o par de elétrons do nucleófilo ânion cloreto (base de Lewis), formando uma ligação química que leva ao produto desejado. Essa etapa ocorre de forma rápida por estar se formando uma ligação química, por esse motivo, é uma reação exotérmica.



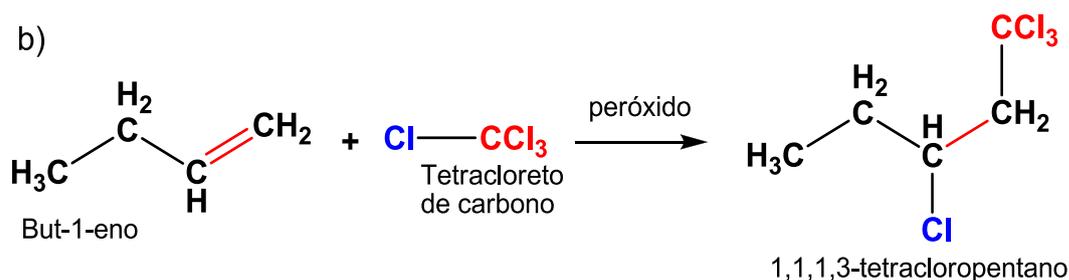
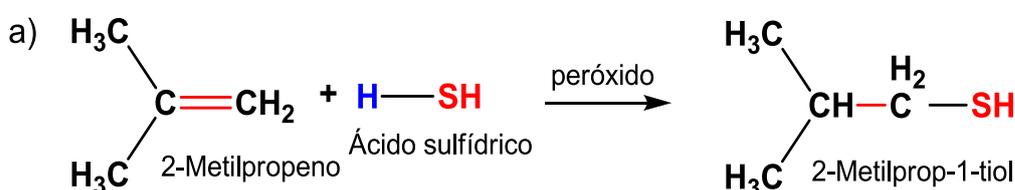
Colocação do produto em conformação cadeira. Nessa conformação, o cloro pode ocupar tanto a posição axial, quanto a equatorial. O fator energético vai definir qual a melhor posição.

Reações dos Alcenos

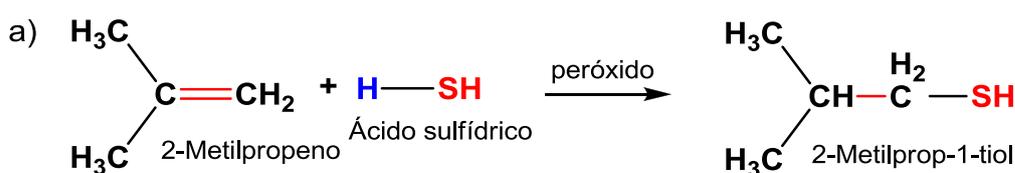


O cloro na posição axial promove tensão estérica com os hidrogênios três e cinco, que estão em posição axial para cima, aumentando a energia da molécula, tornando-a instável. A posição equatorial para o cloro, torna a molécula mais estável, pois nessa situação, ocorre ausência da interação 1,3-diaxial.

10.17.2. Desenvolver o mecanismo radicalar para as reações.

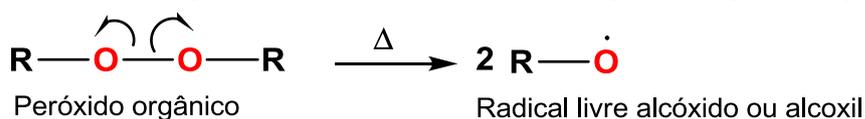


Desenvolvimento dos mecanismos.

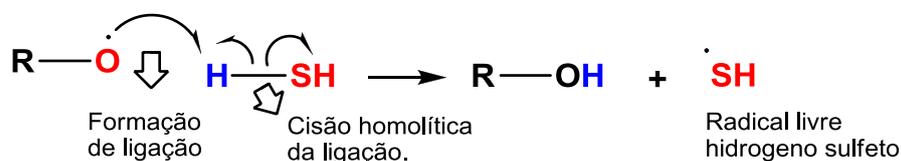


Etapas de iniciação

1. Peróxido orgânico sofre cisão homolítica na ligação oxigênio-oxigênio.

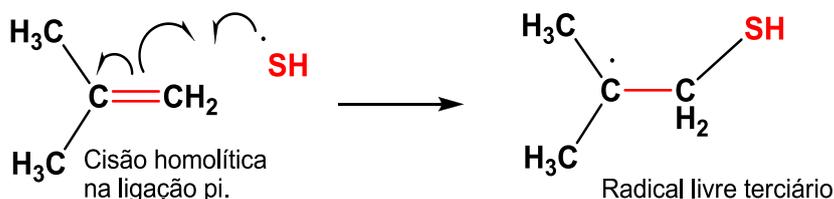


2. Radical livre alcóxido promove cisão homolítica na estrutura do H - SH

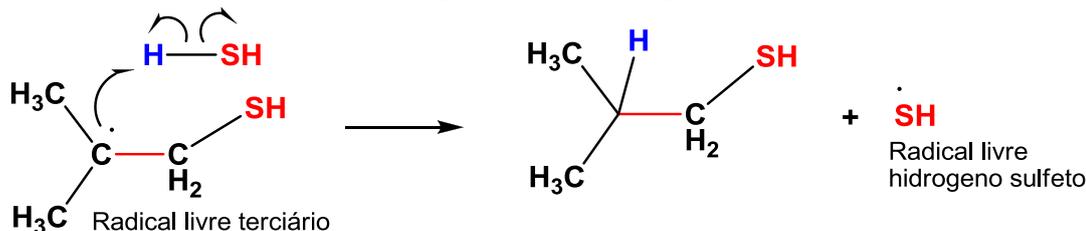


Etapas de propagação

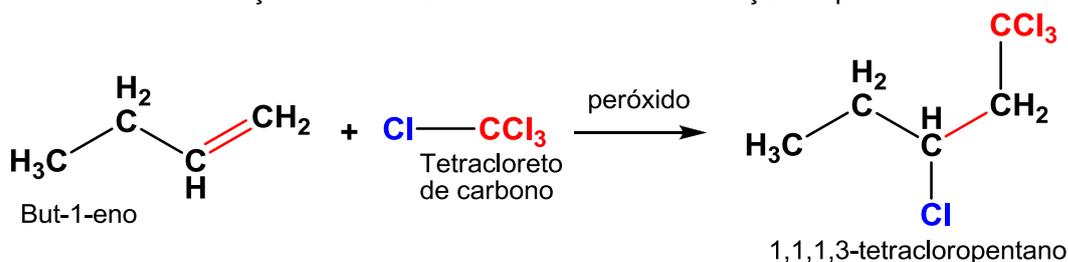
3. O radical livre formado através do ácido, promove uma cisão homolítica na ligação pi do substrato



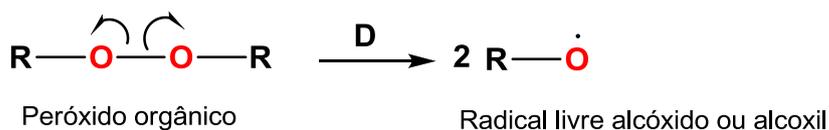
4. Radical livre em carbono terciário interage com o ácido inorgânico



A etapa de terminação envolve a combinação de qualquer radical livre presente no meio reacional. A combinação destes radicais livres fornece a formação de produtos secundários.

**Etapas de iniciação**

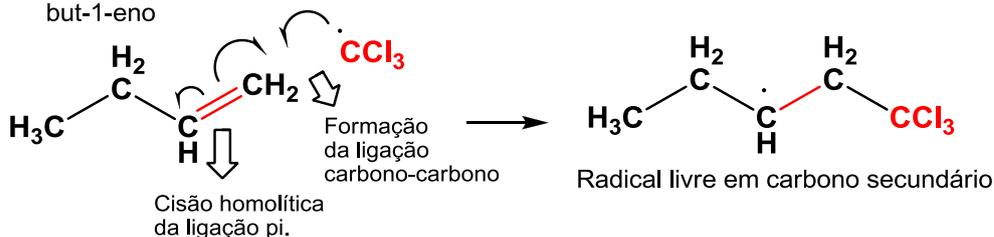
1. Peróxido orgânico sofre cisão homolítica na ligação oxigênio-oxigênio



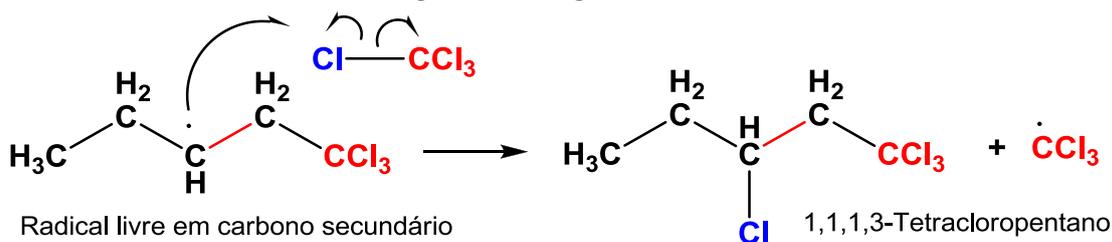
2. Radical livre alcóxido promove cisão homolítica na estrutura do tetracloroeto de carbono.

**Etapas de propagação**

3. O radical livre formado na etapa de iniciação, faz a cisão homolítica na ligação pi do substrato but-1-eno



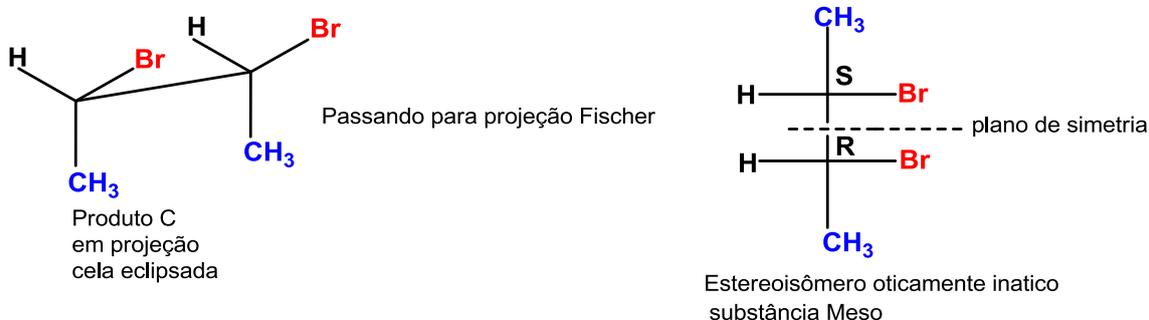
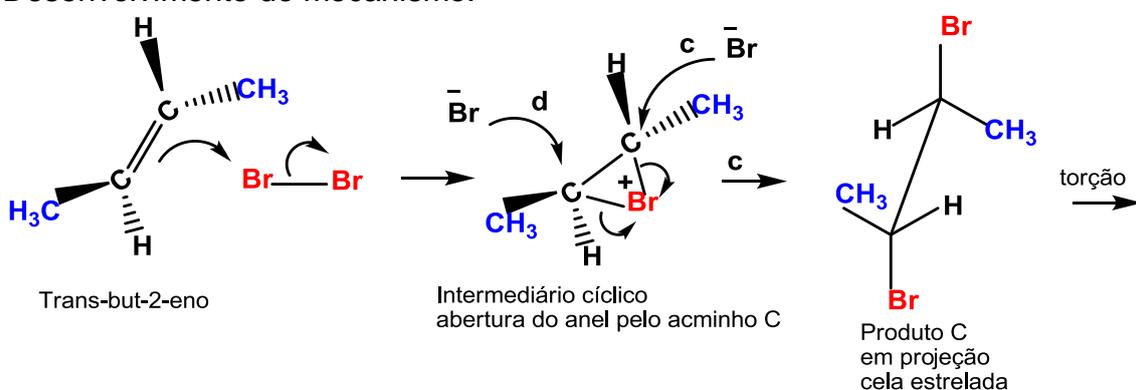
4. O radical livre em carbono secundário, reage com o tetracloreto de carbono.



A etapa de finalização forma produtos secundários oriundos da combinação de radicais livres formados ao longo do processo reacional.

10.17.3 Desenvolver o mecanismo de bromação do trans-but-2-eno, em presença do tetracloreto de carbono.

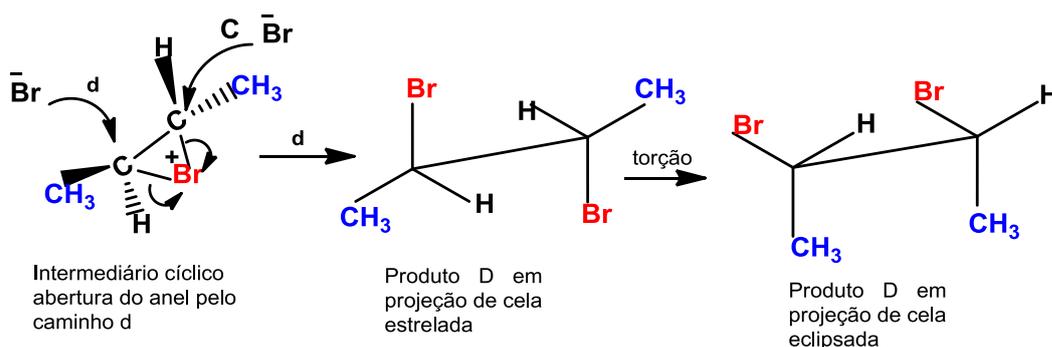
Desenvolvimento do mecanismo.



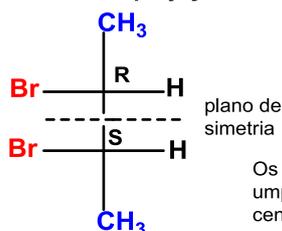
Obtenção do produto D, através da abertura do anel pelo caminho D. O ataque do nucleófilo, ânion brometo por cima, promove a abertura do anel levando o bromo que fazia parte do anel para baixo. Desta forma se obtém uma projeção em cela estrelada. para o produto denominado de D.

Perceba, que tanto o produto C, quanto o produto D, possuem as metilas voltadas para o mesmo lado, sendo por este motivo denominados de **eritro**. Então a nomenclatura para os produtos C e D, que são semelhantes seria: **eritro-(2S,3R)-dibromobutano**

Reações dos Alcenos



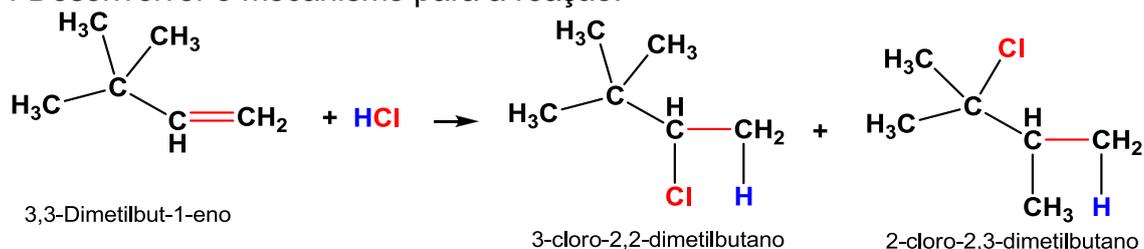
Produto D em projeção de Fischer



Estereoisômero simétrico

Substância opticamente inativa

10.17.4 Desenvolver o mecanismo para a reação.



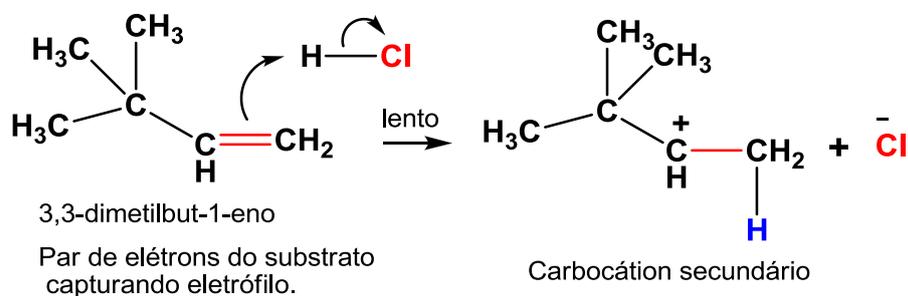
O mecanismo, ocorre rearranjo molecular, através da migração de metila na forma de carbânion.

A reação forma dois produtos, no primeiro o nucleófilo faz conexão no carbocátion secundário.

Já no segundo o nucleófilo faz conexão em carbono terciário.

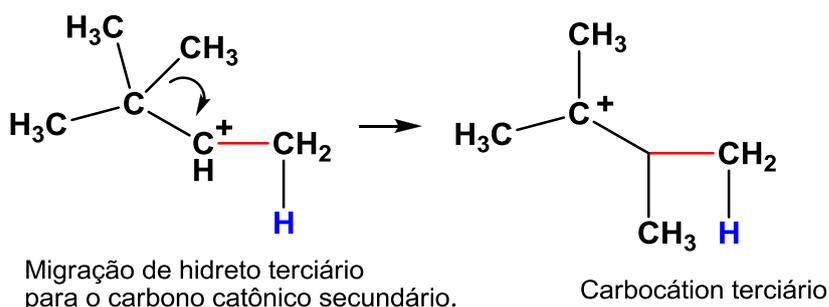
Desenvolvimento do mecanismo.

1. Etapa lenta: formação do carbocátion

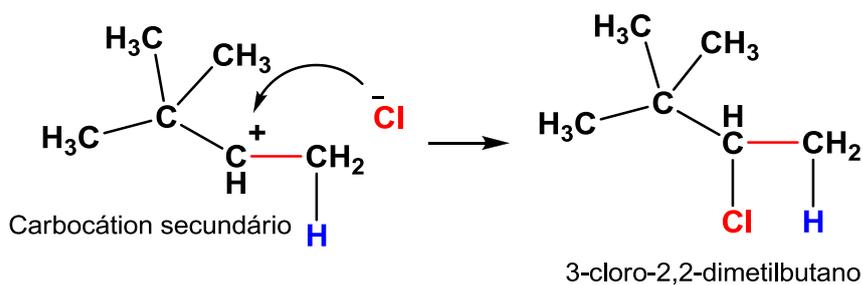


Reações dos Alcenos

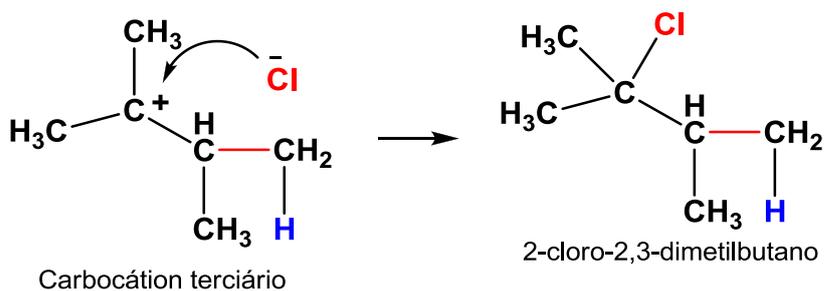
2. Rearranjo do carbocátion



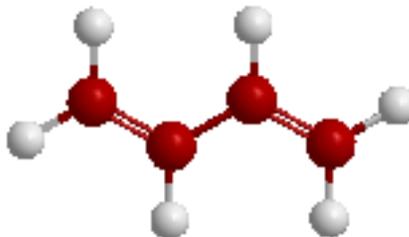
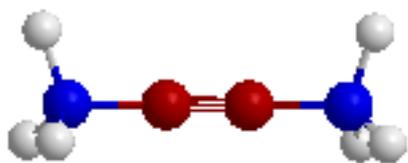
3. Conexão do nucleófilo no carbocátion secundário



4. Conexão do nucleófilo no carbocátion terciário

**Sugestão de Leitura**

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10ª edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

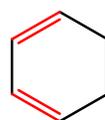
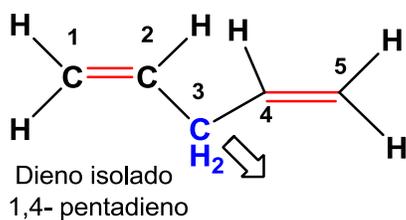


CAPÍTULO 11

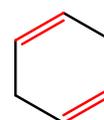
DIENOS E ALCINOS

11.1 DIENOS

Dependendo da localização da ligação pi, as olefinas (alcenos) podem ser denominadas de dieno conjugado e dieno isolado. O dieno conjugado apresenta uma ligação sigma entre duas ligações pi. O dieno acumulado apresenta no mínimo duas ligações sigmas entre as ligações pi.

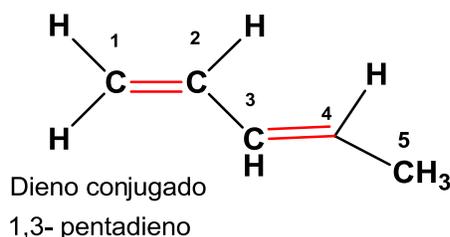


Dieno conjugado cíclico
1,3-Cicloexadieno



Dieno isolado cíclico
1,4-Cicloexadieno

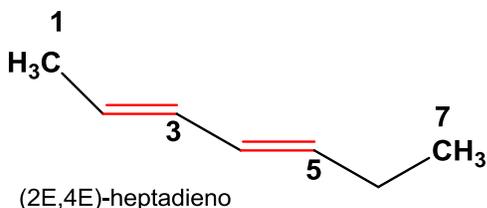
As ligações pi são separadas por um carbono sp^3 , C-3, que forma duas ligações sigmas com os carbonos 2 e 4.



As ligações pi são separadas por um ligação sigma.

Nomenclatura (E,Z) para estereoisômeros com duas ligações pi. Dienos conjugados.

Dienos e Alcinos



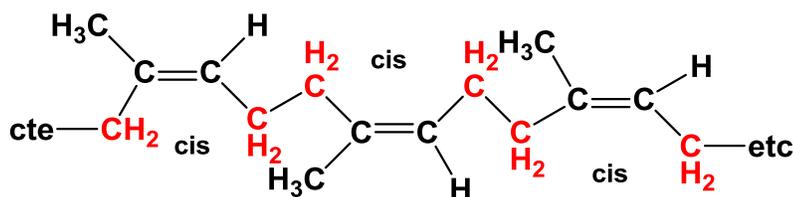
Átomo ligante de maior prioridade conectado ao carbono 2, é o carbono da metila.

Átomo ligante de maior prioridade conectado ao carbono 3, é o carbono 4 do encadeamento.

Átomo ligante de maior prioridade conectado ao carbono 4, é o carbono 3 do encadeamento.

Átomo ligante de maior prioridade conectado ao carbono 5, é o carbono 6 formador do radical etila.

Os dienos estão presentes na borracha natural.



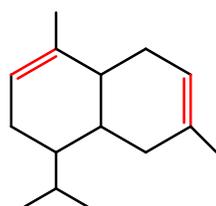
Borracha natural: cis-1,4-poliisopreno

Polímero de adição em 1,4 do isopreno.

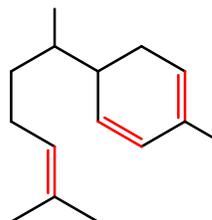
Pirólise degrada em unidades de isopreno.

Unidades de isoprenos ligadas no formato cabeça ao pé. As ligações duplas são cis.

Os dienos e polienos estão presentes nos óleos essenciais, um exemplo é o alfa-cadineno encontrado no óleo de citronela. O óleo de gengibre, tem na sua composição o zingibereno.



Dieno alfa-cadineno
óleo de citronela

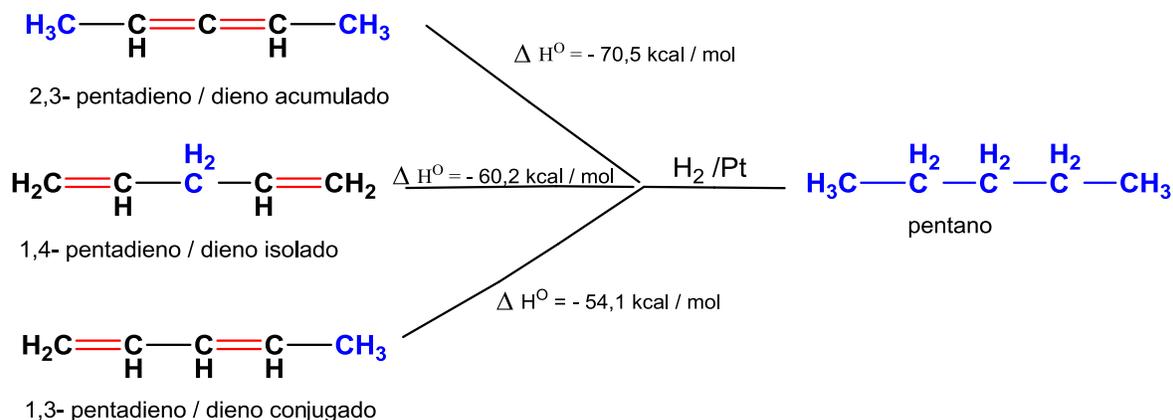


Trieno / zingibereno
óleo de gengibre

11.1.1. Estabilidade Relativa dos Dienos

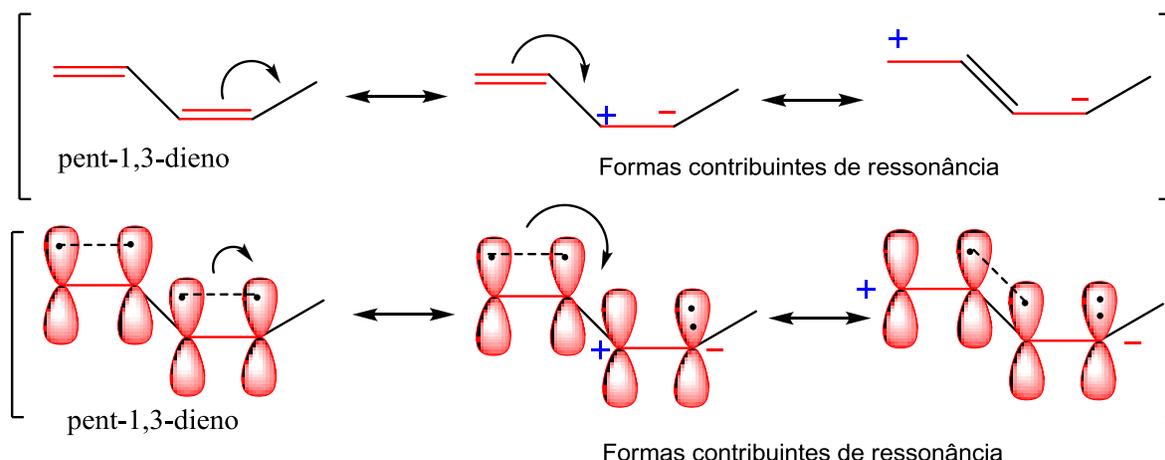
As estabilidades relativas de olefinas (alcenos) substituídos podem ser determinadas por seus valores relativos de $-\Delta H$, através da reação de hidrogenação catalítica. Sendo assim, o alceno mais estável possui o menor valor de $-\Delta H$ e libera menos calor quando hidrogenado.

Dienos e Alcinos



Estabilidade relativa: **dieno conjugado** > **dieno isolado** > **dieno acumulado**
 Mais estável Menos estável

O deslocamento eletrônico faz com que um dieno conjugado seja mais estável que um dieno isolado. Os elétrons pi em cada uma das ligações duplas de um dieno isolado são localizados entre dois carbonos, enquanto que, em um dieno conjugado ocorre a deslocalização de elétrons pi. A deslocalização de elétrons pi por ressonância estabiliza a estrutura.

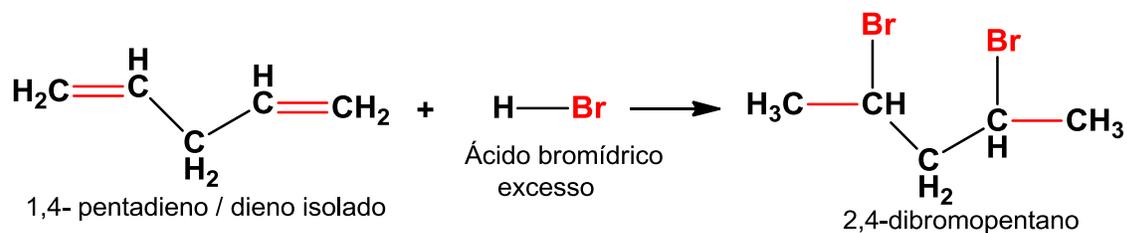


Os dienos reagem aos testes de caracterização da mesma forma que os alcenos, desta forma, decorem tanto a solução de bromo em tetracloreto de carbono, como a solução diluída, neutra, de permanganato.

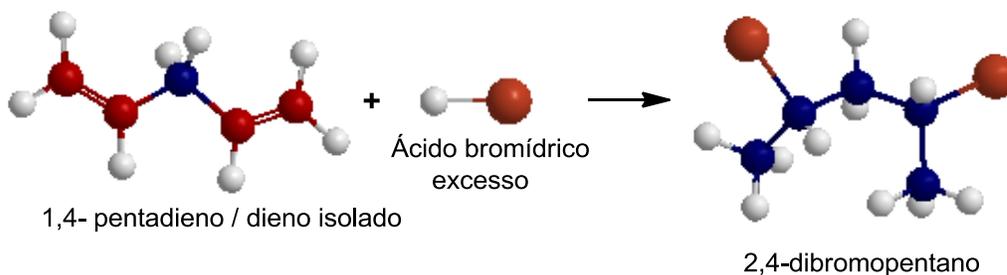
11.2 ADIÇÃO ELETROFÍLICA EM DIENOS ISOLADOS

Existindo um excesso de reagente no sistema reacional, duas reações de adição independentes acontecerão, cada uma seguindo a regra que se aplica para todas as reações de adição eletrofílica: o eletrófilo faz conexão ao carbono sp^2 mais hidrogenado.

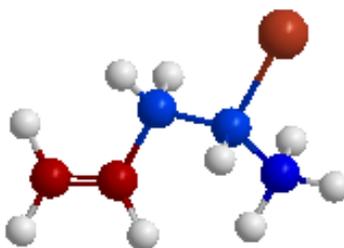
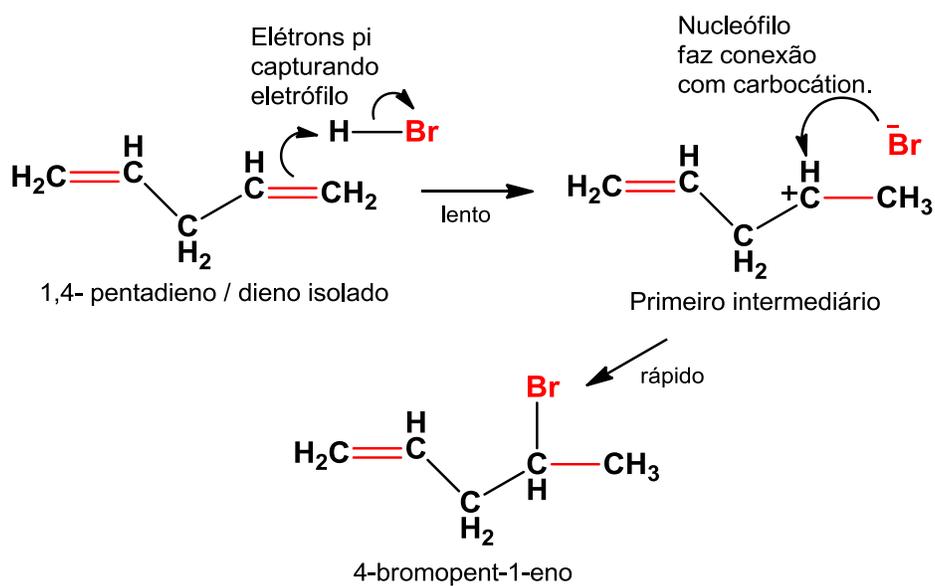
Dienos e Alcinos



Reação no modelo molecular

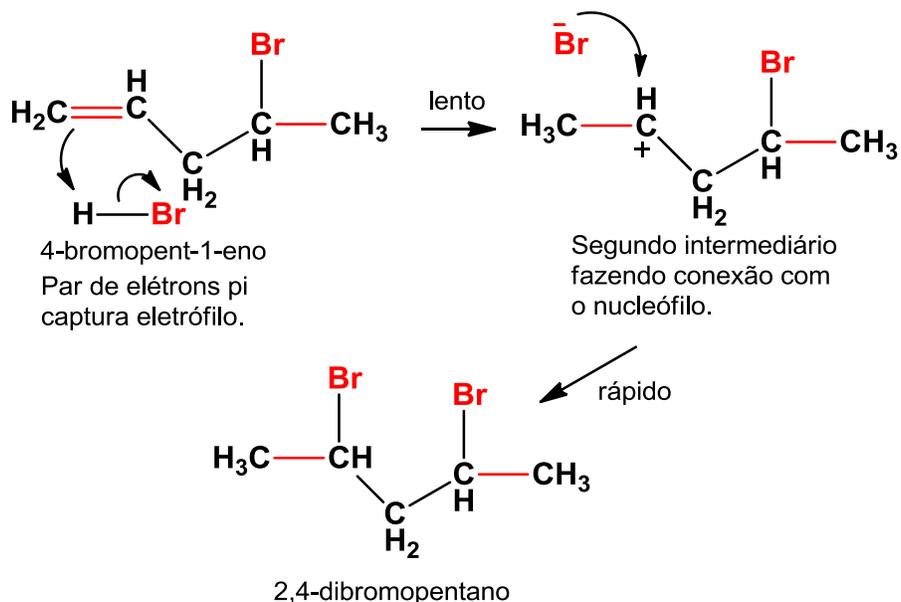


O mecanismo é semelhante ao executado para a reação de alcenos.



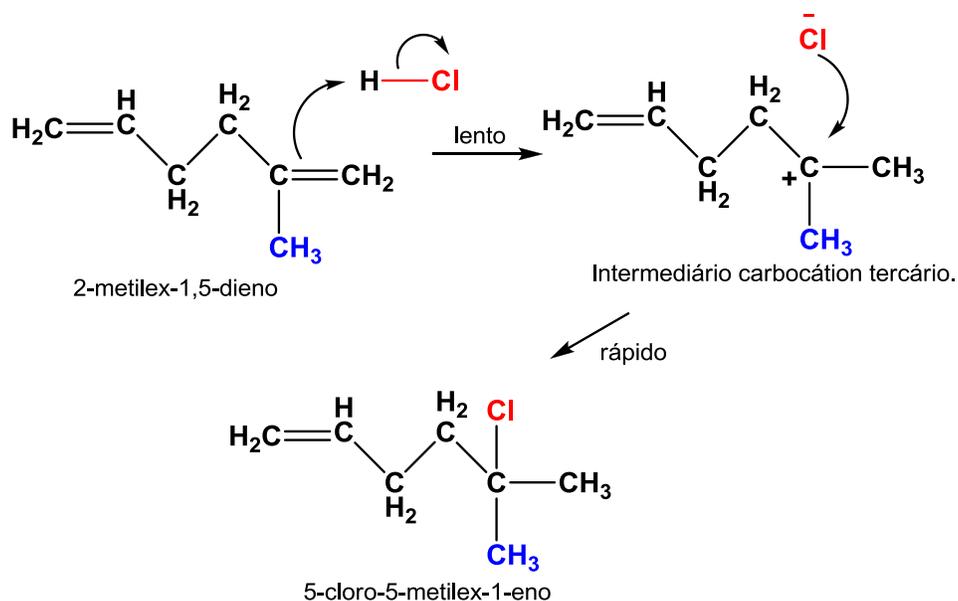
Modelo molecular do produto: 4-bromopent-1-eno

Após a obtenção do 4-bromopent-1-eno, a reação prossegue com a adição de ácido bromídrico na segunda ligação π , levando a formação do produto 2,4-dibromopentano.



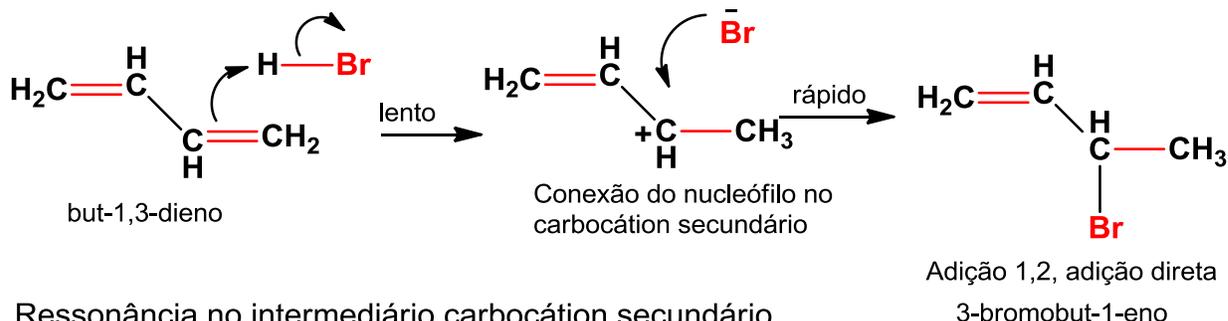
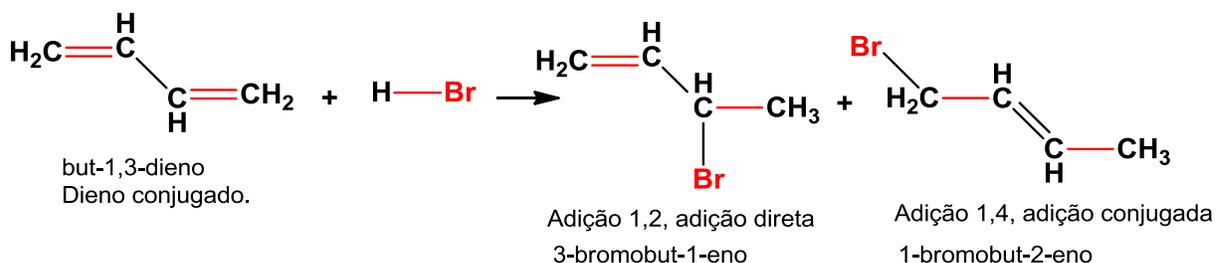
Se no processo reacional, a quantidade de reagente eletrofílico, for suficiente para reagir apenas com uma ligação π isolada, a reação vai ocorrer preferencialmente na ligação π mais reativa, isto é, aquela ligação π que gerar carbocátion mais estável.

Na reação do 2-metilex-1,5-dieno com o ácido clorídrico, H-Cl, à ligação π localizada no carbono-5 forma um carbocátion terciário, mais estável, que por esta razão se forma rapidamente.

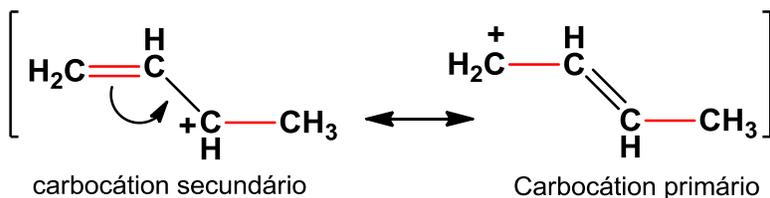


11.3 ADIÇÃO ELETROFÍLICA EM DIENOS CONJUGADOS

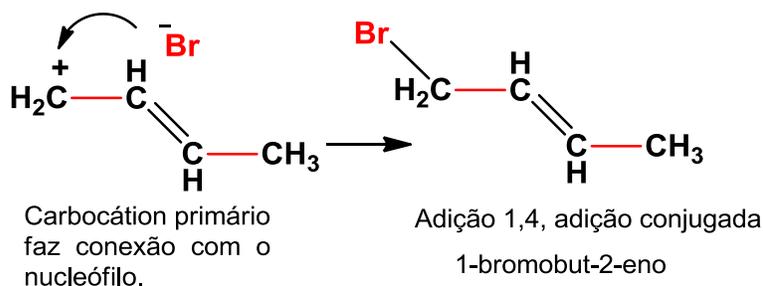
Se um dieno reage em quantidade estequiométrica limitada de reagente eletrofílico, dois produtos de adição são formados: o produto de adição direta e o produto de adição conjugada. O but-1,3-dieno diante do um reagente eletrofílico ácido bromídrico H – Br realiza reação de **adição direta, adição 1,2** (resultado da adição nas posições 1 e 2) e a reação de **adição conjugada, adição 1,4** (resultado da adição nas posições 1 e 4). Desenvolvimento do mecanismo.



Ressonância no intermediário carbocátion secundário



Nucleófilo faz conexão no carbocátion primário: adição 1,4



As estruturas das formas de ressonância de um cátion alílico permitem a formação de dois carbocátions que estão compartilhados pelo deslocamento de elétrons nos carbonos C-2 e C-4.

A quantidade de produto formado depende da temperatura, **em temperatura baixa (-80°C) e na ausência de peróxido são formados 80% do produto (1,2), em temperatura de 40°C é formado 80% do produto (1,4).**

O diagrama da coordenada de reação é mostrado na figura 6.01.

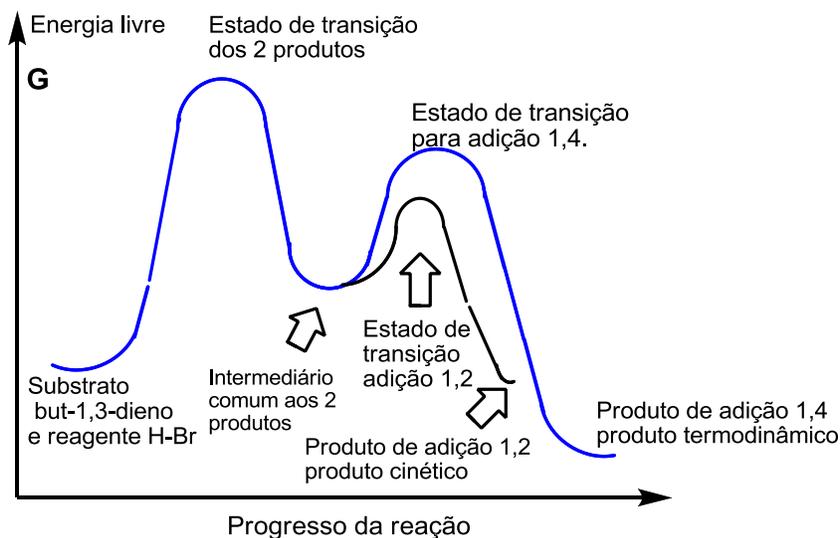


Figura 6.01. Diagrama de coordenada de reação.

Quando uma reação está sob controle cinético, as quantidades formadas de produtos dependem da velocidade de formação de cada produto. Quando uma reação está sob controle termodinâmico, as quantidades dos produtos dependem da estabilidade de cada produto.

11.4 ADIÇÃO DE HALOGÊNIOS A DIENOS

O mecanismo de reação fornece mistura de produtos, que são resultantes da adição 1,2 e 1,4.

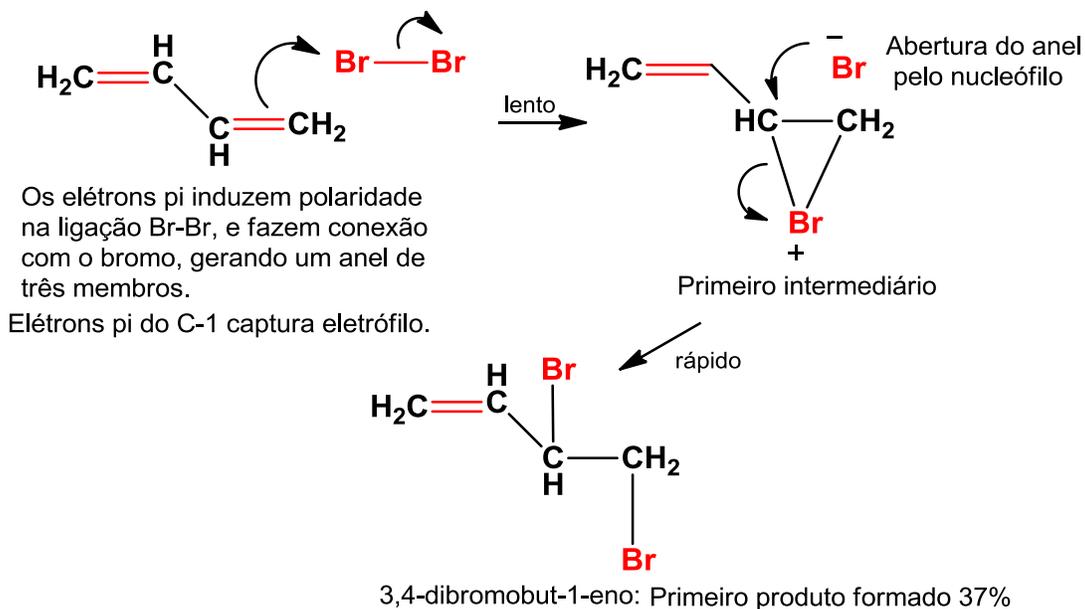
A adição 1,2 segue um mecanismo semelhante ao estudado na adição de halogênios em alcenos. Nessa adição, a ligação π do C-1 induz polaridade na ligação apolar do Br_2 , e assim se efetua a conexão do eletróforo no carbono primário C-1, o que propicia a formação do intermediário cíclico.

A abertura do anel pelo nucleófilo Br^- , leva a formação do primeiro produto (37%).

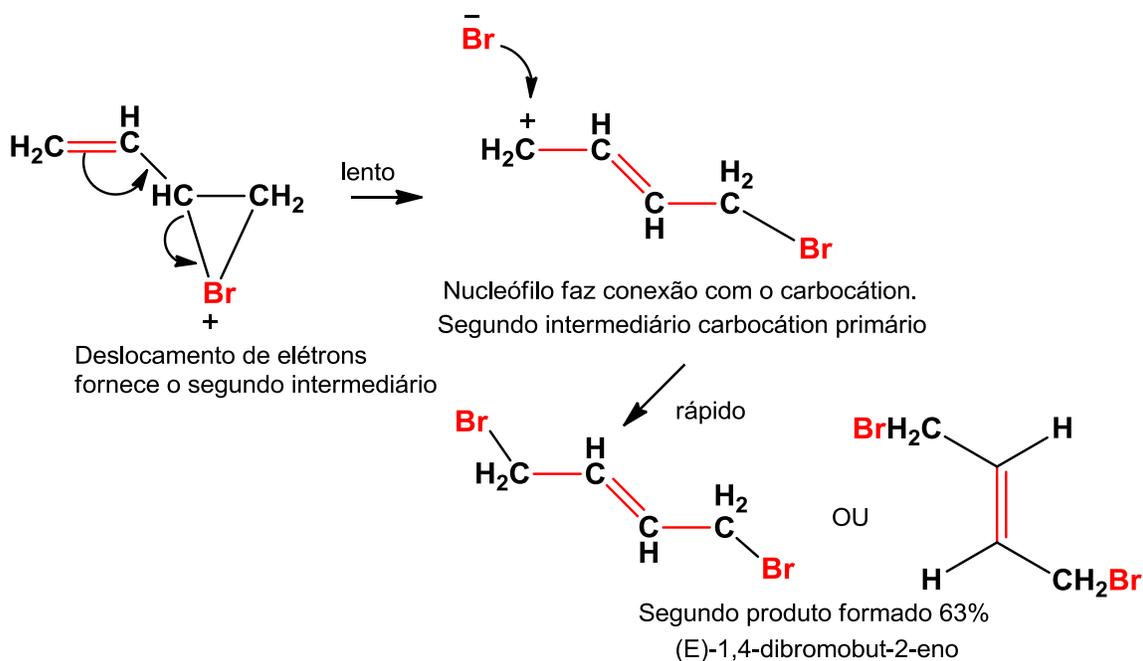
O intermediário cíclico formado, favorece um deslocamento de elétrons, que leva a formação do segundo intermediário, que ao receber o nucleófilo forma o segundo produto (63%) através da adição 1,4.

Verifique o mecanismo na página seguinte.

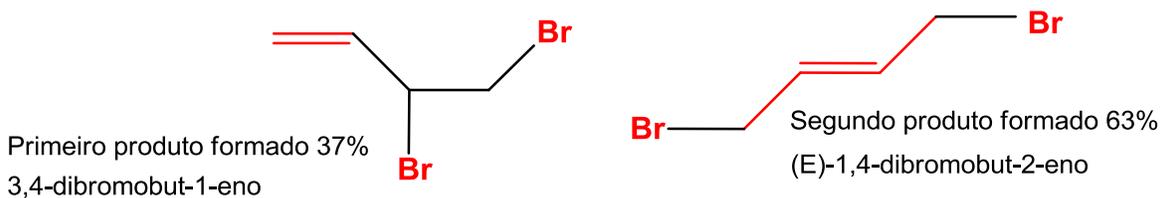
Dienos e Alcinos



O primeiro intermediário formado desloca par de elétrons e forma o segundo intermediário



Produtos formados na reação



11.5 ADIÇÃO EM ALCINOS: CARBOCÁTION VINILA

Um Alcino tem na sua estrutura a ligação tripla carbono-carbono, que resulta da interação de dois carbonos *sp*

Essa conexão quando realizada segundo o eixo nuclear, forma as ligações sigmas presentes no etino.

A conexão lateral ao eixo nuclear produzida pelos orbitais *p* ortogonais, formam as duas ligações π do etino.

Os alcinos quando submetidos a reação de adição eletrofílica, formam carbocátion vinila como intermediário.

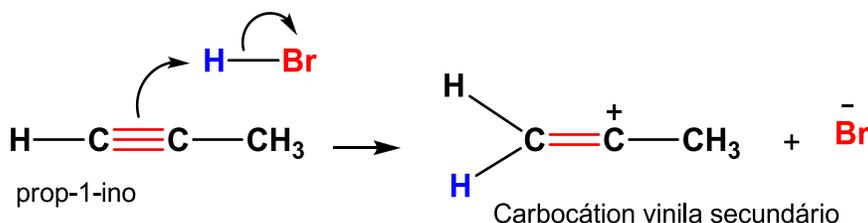
Um carbocátion vinila possui um carbono *sp* e geralmente se forma mais lentamente que um carbocátion alquila.

A seguir será mostrado a formação do carbocátion vinila, na reação entre o prop-1-ino e o ácido bromídrico.

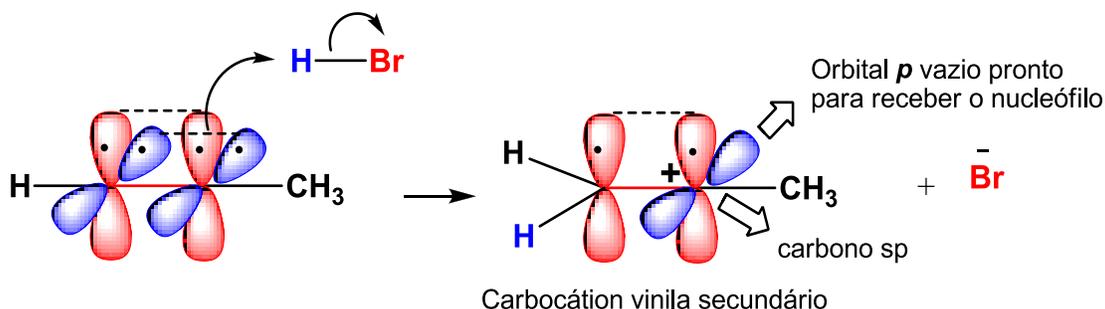
Essa reação, é uma adição eletrofílica de hidrácido parcial, visto que somente uma das ligações π participa do processo.

Na primeira etapa um par de elétrons π captura o eletróforo (hidrogênio ionizável do ácido bromídrico), e produz o carbocátion vinila e o nucleófilo ânion brometo. A reação, também será mostrada com a visualização dos orbitais *p*, formadores das ligações π .

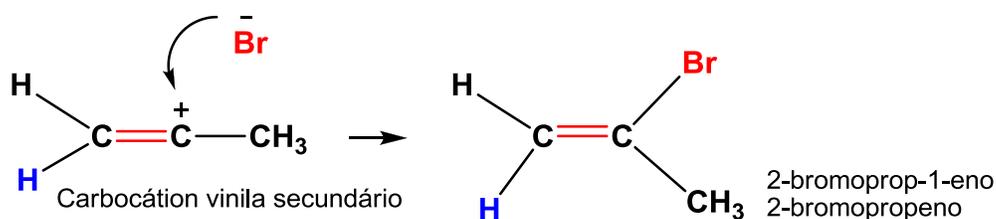
Primeira etapa: formação do carbocátion vinila, é a etapa lenta do mecanismo.



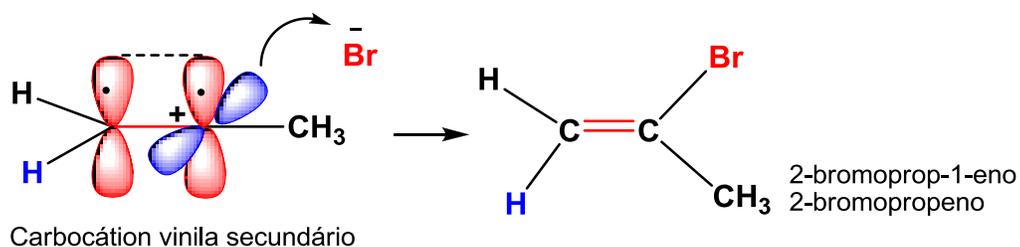
Reação com a visualização dos orbitais *p*



A segunda etapa é rápida, e mostra a conexão do nucleófilo no carbocátion.

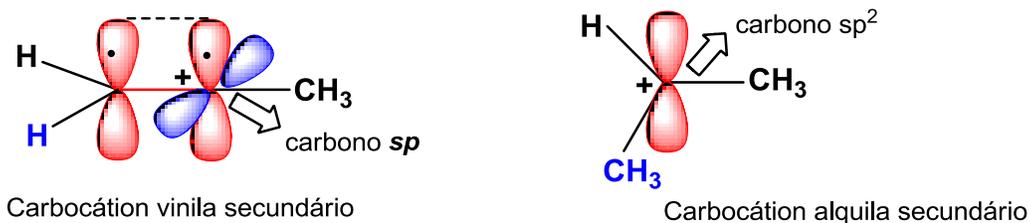


Reação com a visualização dos orbitais



Comparando o carbocátion secundário vinila com o carbocátion secundário alquila, percebemos em cada um deles, a presença de um orbital p vazio. No carbocátion vinila, o orbital p vazio faz parte do carbono sp .

No carbocátion alquila, o orbital p vazio faz parte de um carbono sp^2 . Quando o nucleófilo faz conexão no carbocátion vinila o produto da reação é um alceno, já quando o carbocátion é alquila, o produto da reação é um alcano com um substituinte nucleofílico.

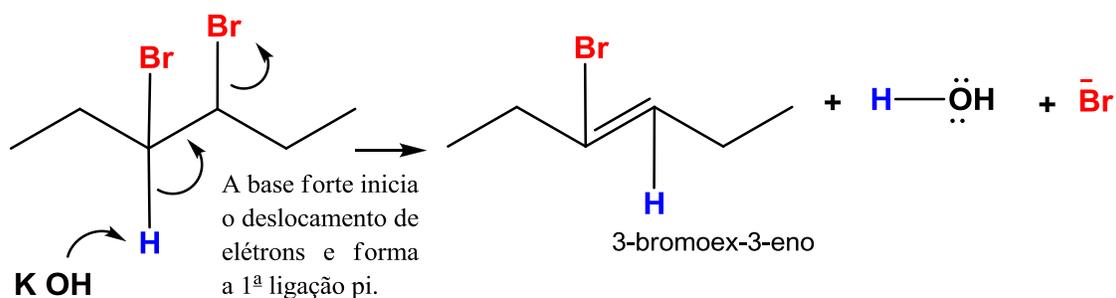


11.6 PREPARAÇÃO DOS ALCINOS

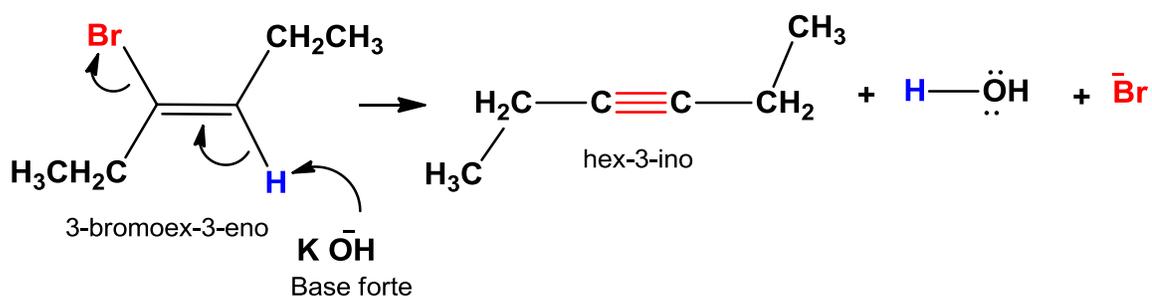
Os alcinos podem ser preparados através da reação de eliminação de $\text{H}-\text{X}$ de dialetos vicinais.

Colocando o dialeto vicinal em presença de base forte, ocorre a eliminação de duas moléculas de $\text{H}-\text{X}$ e a formação do alcino.

Primeira reação de eliminação bimolecular no substrato 3,4-dibromoexano



Segunda reação de eliminação bimolecular.

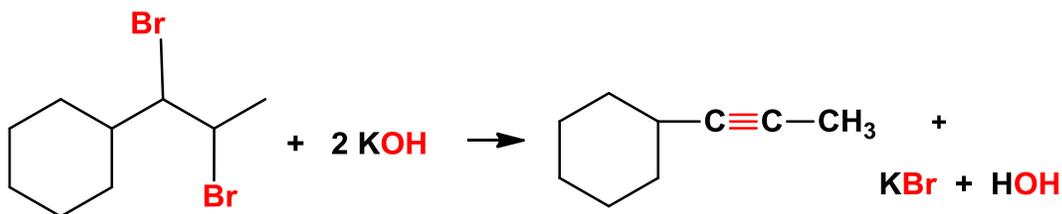


A base forte captura hidrogênio vinílico e, inicia o deslocamento de elétrons formando a 2ª ligação pi.

A base forte captura hidrogênio vinílico e forma água.

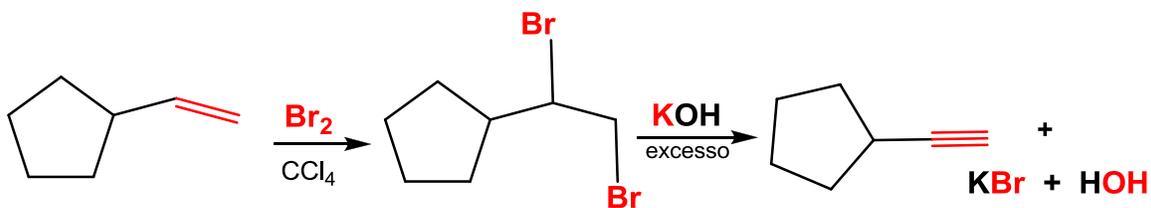
O par de elétrons que antes formava a ligação com hidrogênio, é deslocado para formar a segunda ligação π entre os carbonos, esse procedimento promove a saída do bromo da estrutura, formando o alcino hex-3-ino..

A reação abaixo segue o mecanismo de eliminação bimolecular mostrado anteriormente.



Um alcino, pode ser obtido através da halogenação vicinal de alceno, efetuada pelo mecanismo de adição eletrofílica, seguido de tratamento com base forte, que pelo mecanismo de eliminação bimolecular chega no alcino.

A reação é mostrada a seguir.



11.7 ADIÇÃO DE HIDRÁCIDOS

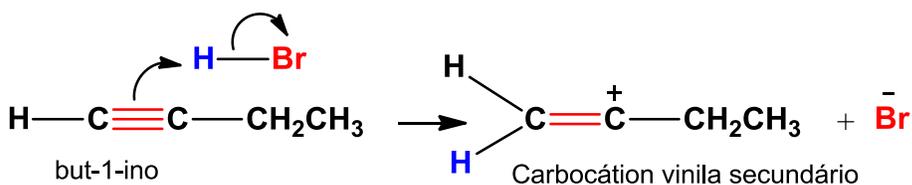
A seguir será mostrado a reação entre o but-1-ino e o ácido bromídrico. Essa reação, é uma adição eletrofílica de hidrácido total, visto que as duas ligações π participam do processo.

Na primeira etapa um par de elétrons π captura o eletróforo (hidrogênio ionizável do ácido bromídrico), e produz o carbocátion vinila e o nucleófilo ânion brometo, que em uma segunda etapa interagem para formar o alceno bromado 2-bromobut-1-eno.

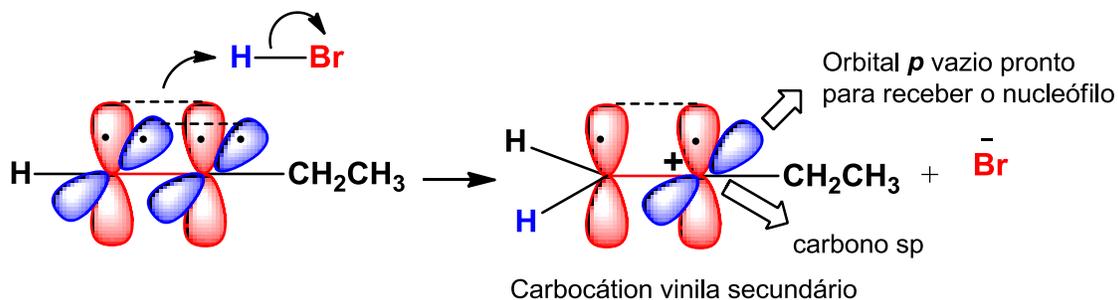
A reação prossegue, com a adição de hidrácido na segunda ligação π , levando a formação do 2,2-dibromobutano.

Ao longo do mecanismo será mostrado o comportamento dos orbitais p , tanto na estrutura do alcino, substrato de partida, quanto na estrutura do alceno, ponto de partida para a segunda adição.

Primeira etapa: formação do carbocátion vinila, é a etapa lenta do mecanismo.

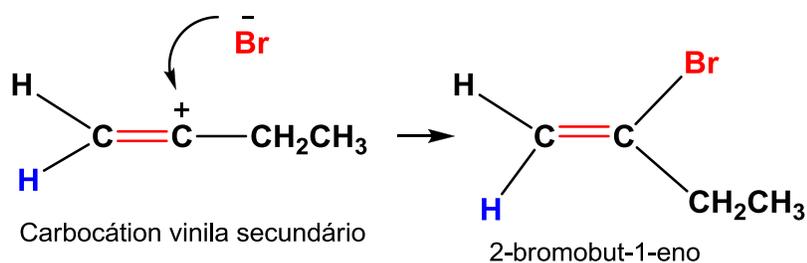


Visualização dos orbitais p no carbono sp

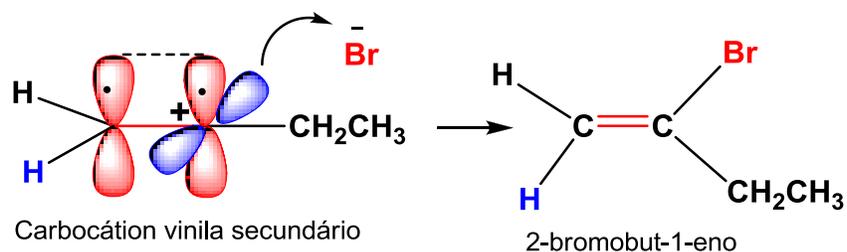


A segunda etapa é rápida, e mostra a conexão do nucleófilo no carbocátion.

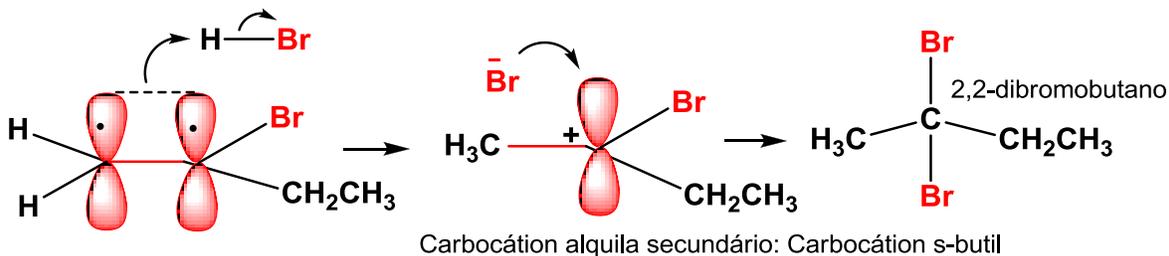
Dienos e Alcinos



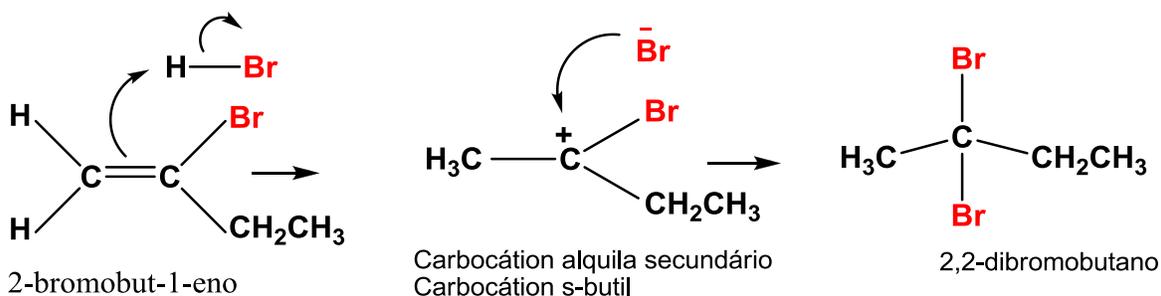
Reação com a visualização dos orbitais p



O alceno formado reage com o hidrácido, formando o dialeto geminal.



Reação mostrada sem a visualização dos orbitais.

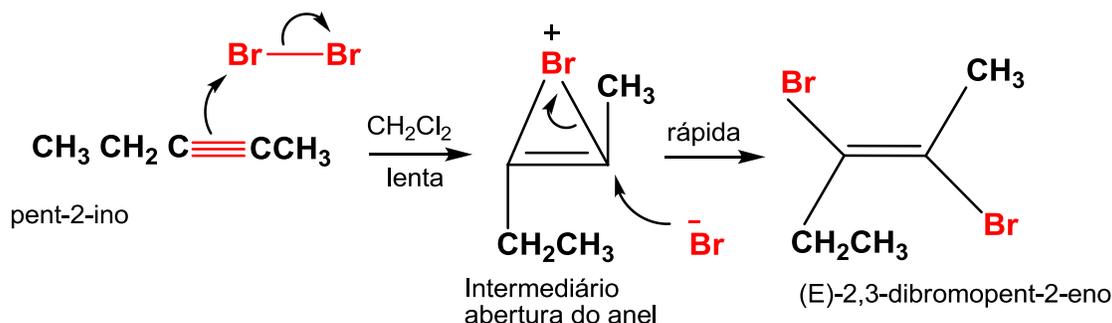


11.8 ADIÇÃO DE HALOGÊNIO

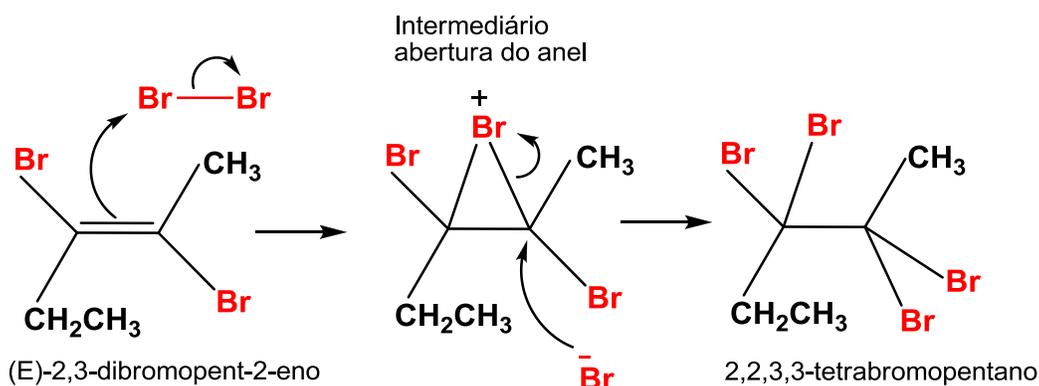
Este mecanismo tem como objetivo formar alcanos tetra halogenados, em carbonos vicinais.

A primeira etapa do mecanismo é a etapa lenta, e leva a formação de um anel de três membros, formado por dois carbonos sp^2 e o halogênio. A segunda

etapa é rápida e ocorre com a abertura do anel gerando um dialeto vicinal em um alceno.

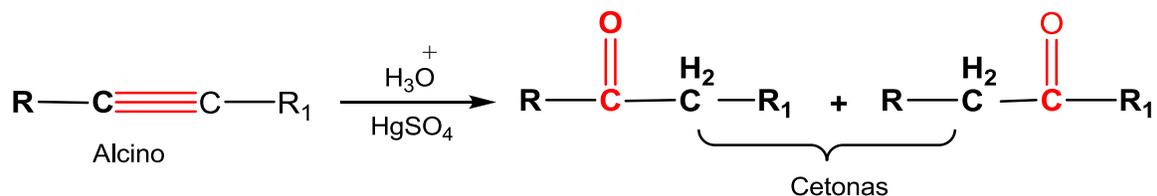


Na terceira reação, o dialeto vicinal formado no alceno, reage novamente com o halogênio formando o alceno tetrabromado em carbonos vicinais. A reação segue um mecanismo de adição **anti**.



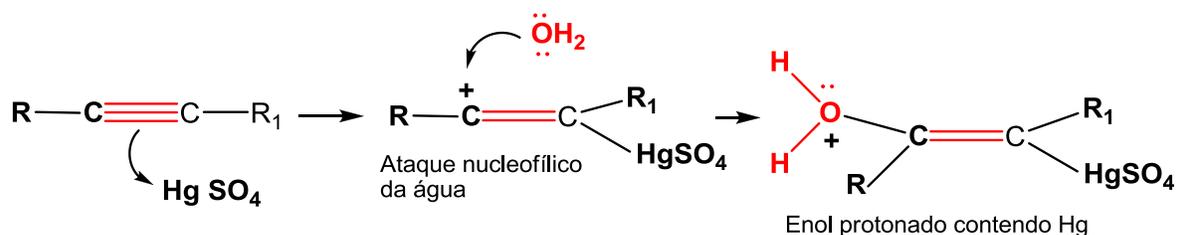
11.9 REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO

Os alcinos sofrem hidratação na presença de sulfato de mercúrio II, que age como catalisador da reação. O grupamento hidroxila é conectado no carbono menos hidrogenado e o hidrogênio no carbono mais hidrogenado (menos substituído). O processo leva a formação de um enol que imediatamente se transforma em uma cetona (tautomerização).

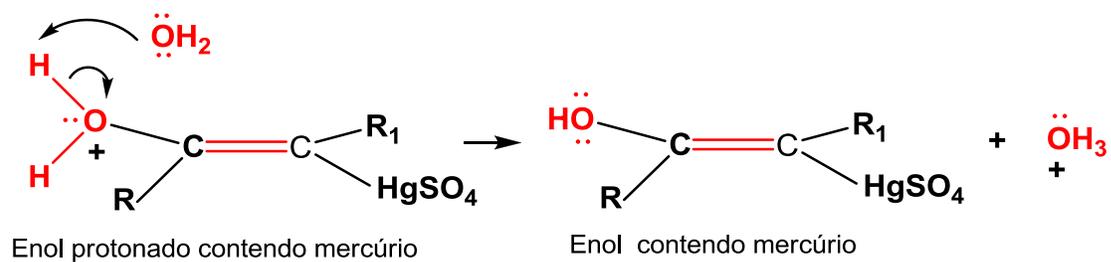


O par de elétrons π do Alcino ataca o íon mercúrio II e forma o carbocátion vinila, que em seguida, após receber o nucleófilo água, forma o enol protonado contendo mercúrio.

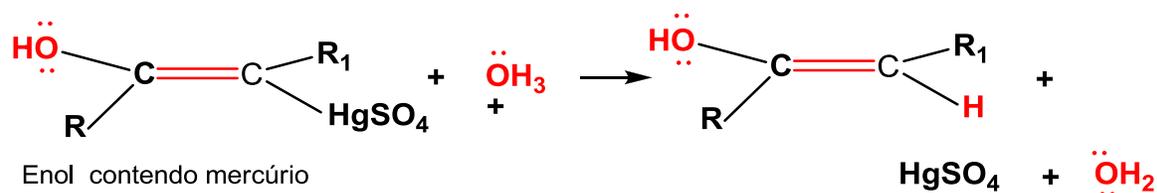
Dienos e Alcinos



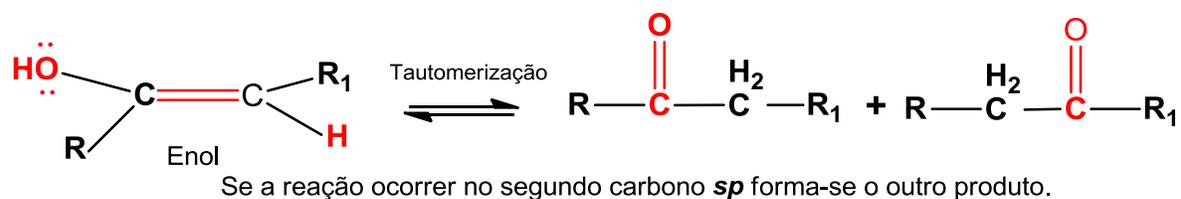
Na próxima etapa ocorre a desprotonação do enol.



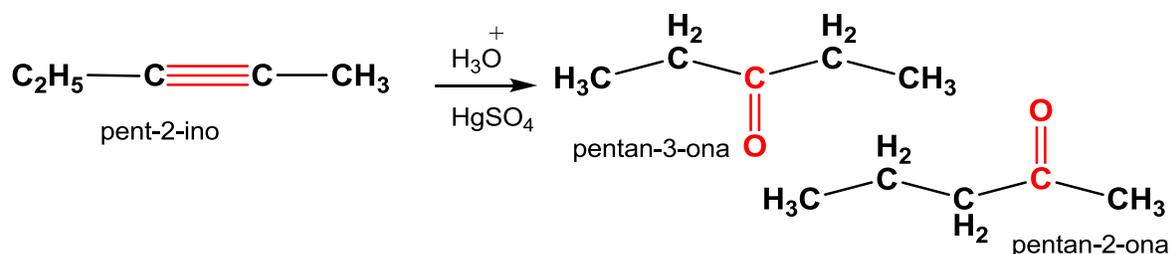
Na última etapa ocorre a substituição do Hg^+ pelo H^+ para produzir um enol que sofre tautomerização para produzir cetona.



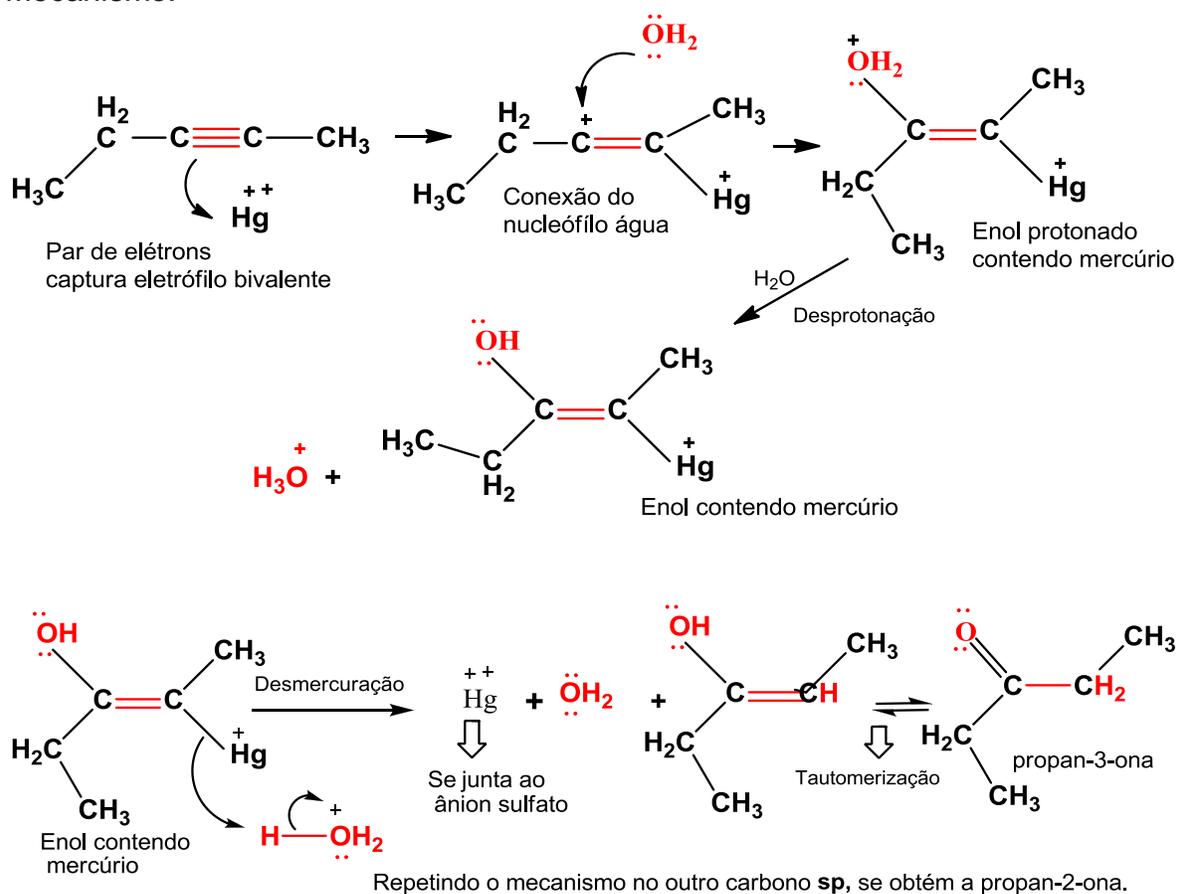
Para finalizar, ocorre a tautomerização.



Mecanismo de hidratação do pent-2-ino na presença de HgSO_4 .

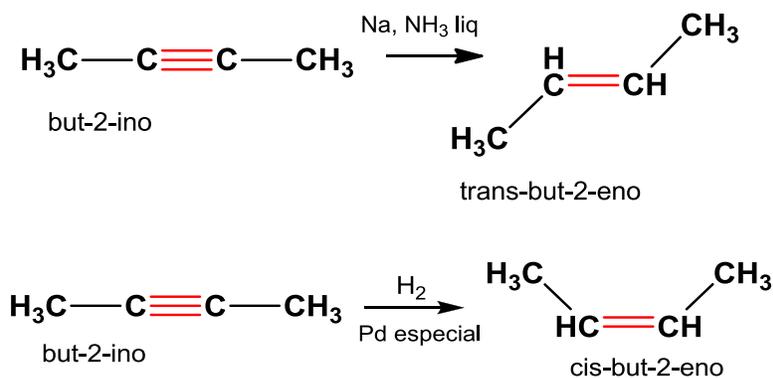


Mecanismo.



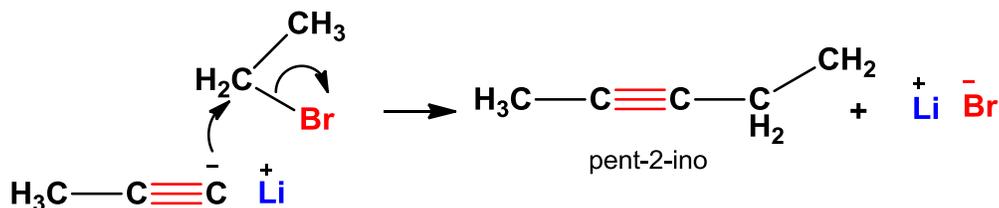
11.10 REDUÇÃO A ALCENOS

O agente redutor utilizado na reação vai determinar a formação de alceno cis ou de alceno trans. A obtenção de alceno trans é efetuada na presença de sódio ou lítio em amoníaco líquido. O alceno cis é formado na presença de do catalisador paládio preparado de forma especial (catalisador de Lindlar).



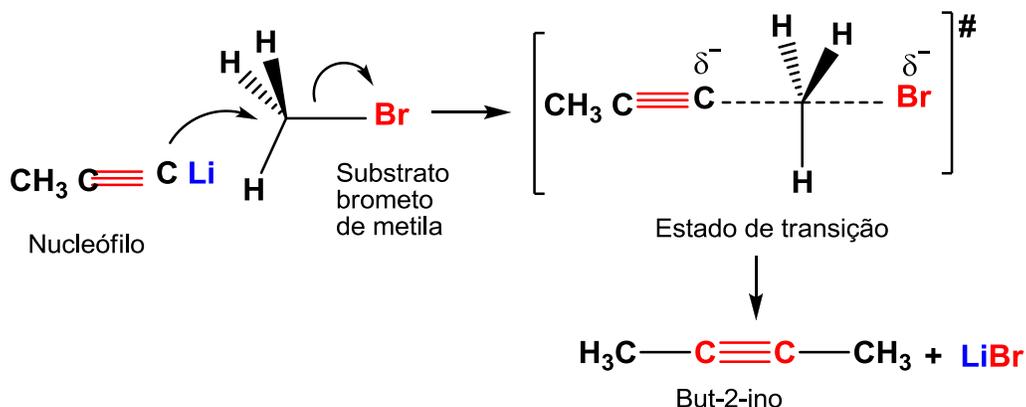
11.11 REAÇÃO COM ALCEILETOS METÁLICOS

Esta reação permite o aumento de cadeia do alcino. Os acetiletos de lítio ou sódio reagem com haloalcanos primários ou haleto de metila gerando um alcino de cadeia maior.

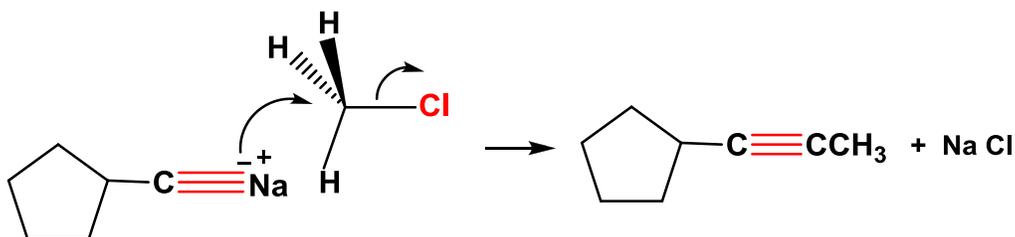


Ataque do nucleófilo no centro eletrofílico do brometo de etila

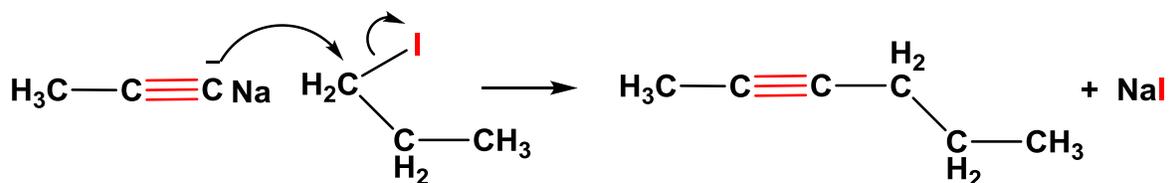
A reação segue um mecanismo de substituição nucleofílica bimolecular. Nesse mecanismo, o nucleófilo ataca o carbono eletrofílico do haleto pela região de retaguarda, forma o estado de transição e em seguida o produto.



O par de elétrons localizado no carbono sp ataca a região de retaguarda do brometo de metila, levando ao aumento de cadeia do alcino. As reações a seguir obedecem o mesmo mecanismo mostrado acima.

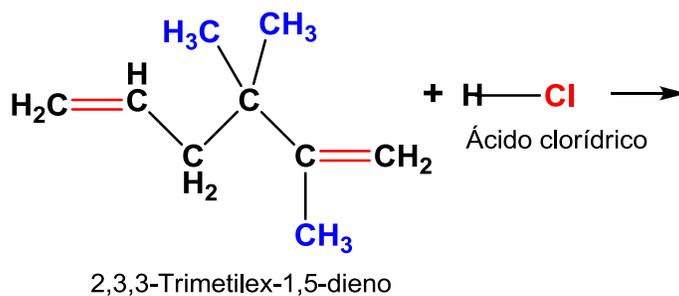


O par de elétrons localizado no carbono sp ataca o carbono que esta conectado diretamente ao halogênio, levando ao aumento de cadeia do alcino.



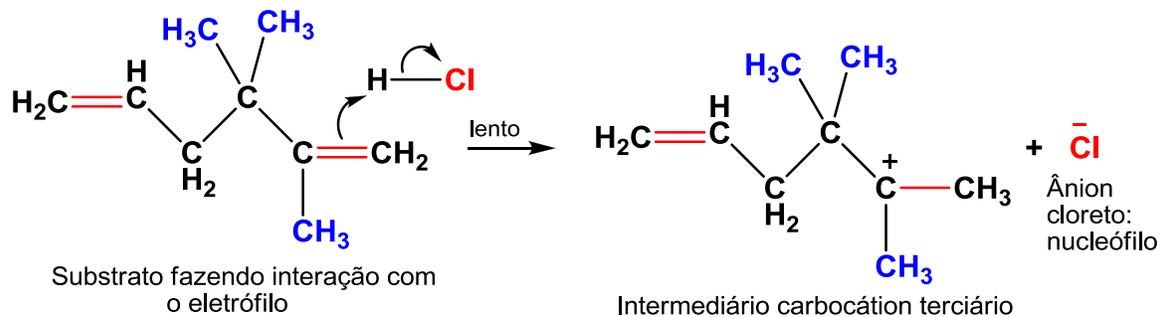
11.12 QUESTÕES RESOLVIDAS

11.13.1 Desenvolver o mecanismo de adição no dieno isolado.

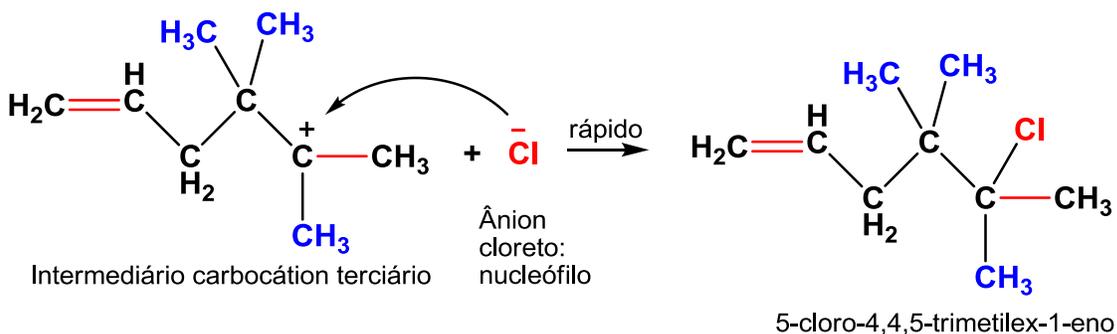


Resolução.

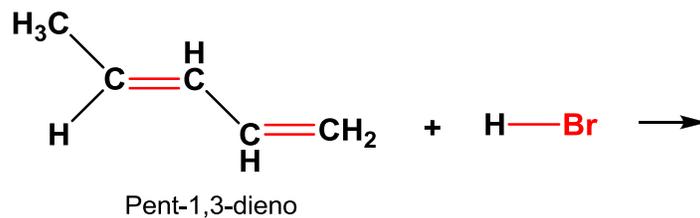
A reação ocorre na ligação dupla com mais substituintes



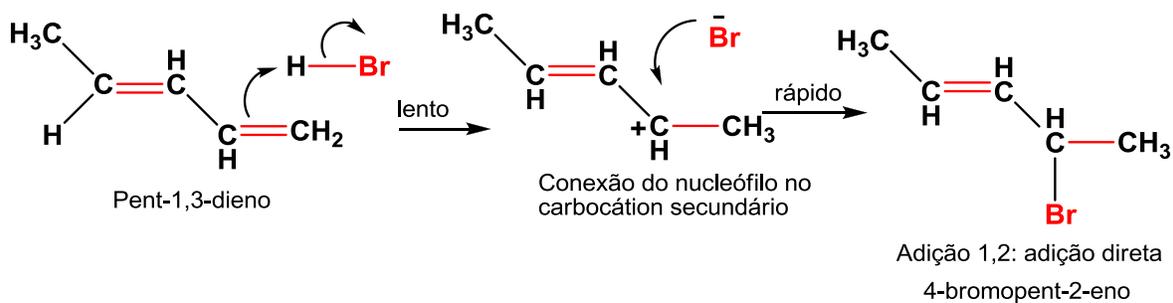
Conexão do nucleófilo no carbocátion terciário.



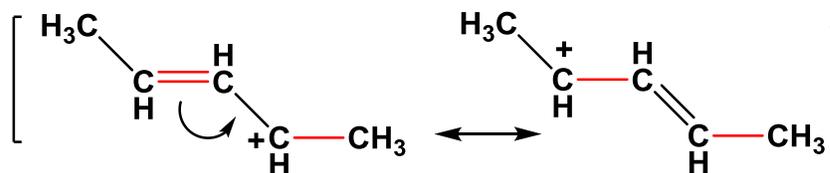
11.13.2 Desenvolver o mecanismo de adição no dieno conjugado.



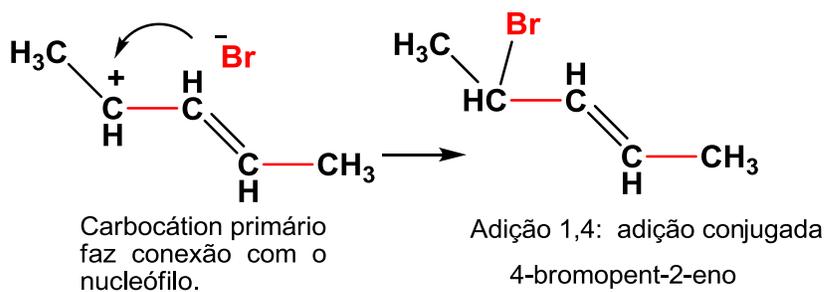
Resolução



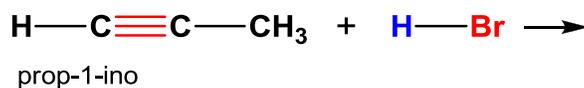
Ressonância no intermediário carbocátion secundário



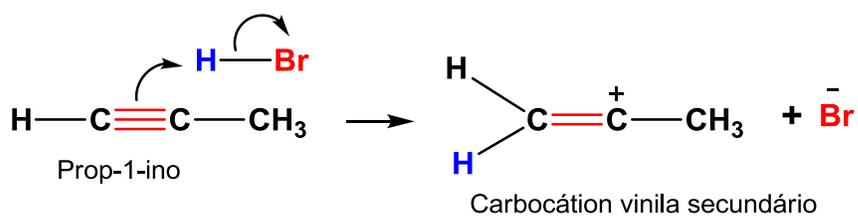
Nucleófilo faz conexão no carbocátion: adição 1,4



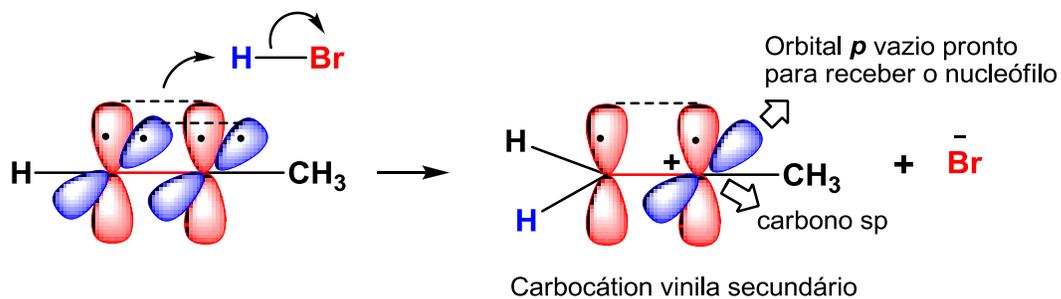
11.13.3 Desenvolver o mecanismo de adição em alcino..



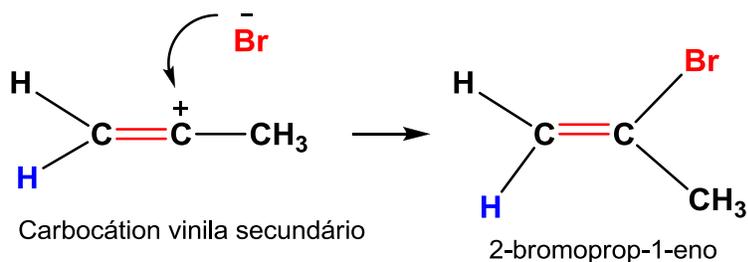
Primeira etapa: formação do carbocátion vinila, é a etapa lenta do mecanismo.



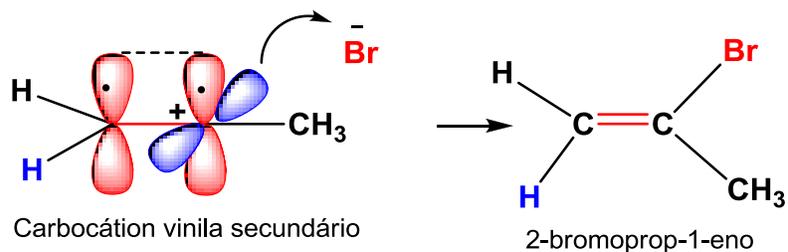
Visualização dos orbitais *p* no carbono *sp*



A segunda etapa é rápida, e mostra a conexão do nucleófilo no carbocátion.

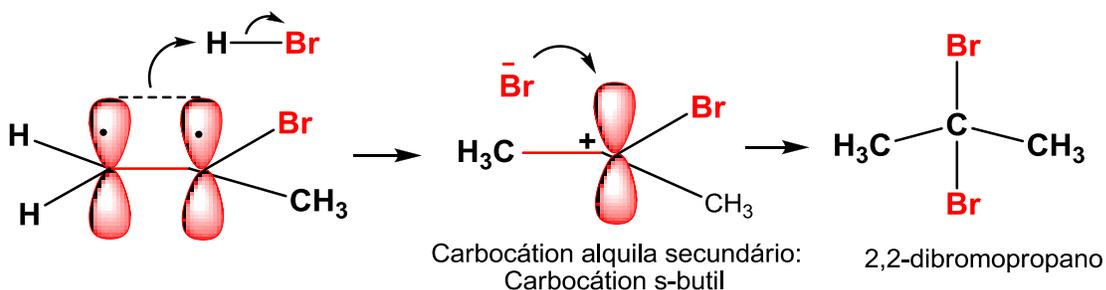


Reação com a visualização dos orbitais *p*

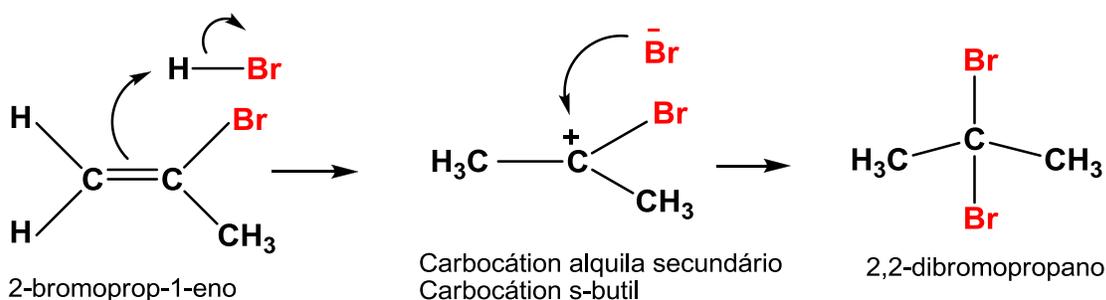


O alceno formado reage com o hidrácido, formando o dialeto geminal.

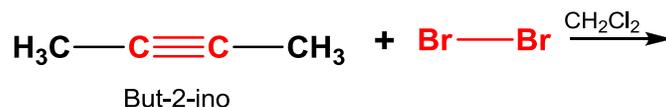
Dienos e Alcinos



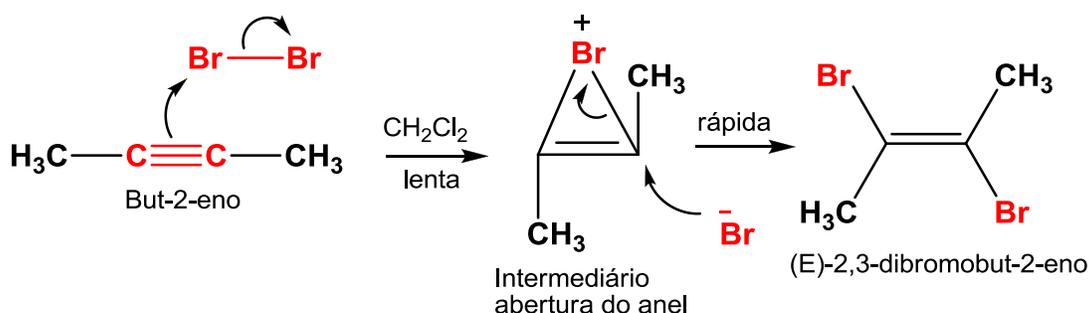
Reação mostrada sem a visualização dos orbitais.



11.13.4 Desenvolver o mecanismo de adição de Br₂ em alcino.

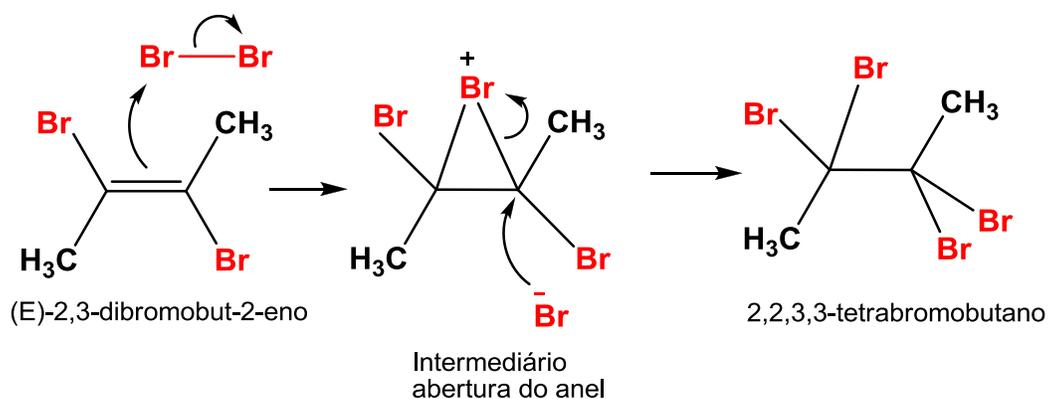


A primeira etapa do mecanismo é a etapa lenta, e forma um anel de três membros, formado por dois carbono sp² e o halogênio.



A segunda etapa é rápida e ocorre com a abertura do anel gerando um dialeto vicinal em um alceno.

Na terceira reação, o dialeto vicinal formado no alceno, reage novamente com o halogênio formando o alceno tetrabromado em carbonos vicinais. A reação segue um mecanismo de adição **anti**.



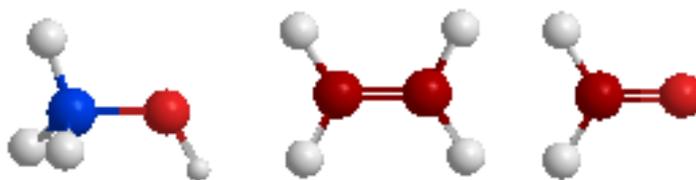
Sugestão de Leitura

BRUICE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

VOLLHARDT, Peter; SCHORE, Neile. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. Tradução da 4^a edição americana. Porto Alegre: Bookmam, 2004. 1112p.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10^a edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

CAPÍTULO 12



MECANISMOS DE SUBSTITUIÇÃO E ADIÇÃO, NUCLEOFÍLICA E ELIMINAÇÃO

12.1 REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO

Neste tipo de reação, o reagente tem a função de promover no substrato, a substituição de um átomo ou de um grupo de átomos, por um nucleófilo (bases de Lewis) ou por um eletrófilo (ácido de Lewis), transformando-o em uma nova estrutura. As reações de substituição nucleofílicas, podem acontecer, por exemplo, em compostos orgânicos saturados halogenados, já as reações de substituição eletrofílica ocorrem no substrato benzeno.

Os substratos saturados halogenados, são conhecidos como haloalcanos, esses compostos mostram reações de substituição nucleofílica. O nucleófilo é o veículo transformador do substrato, sempre o transforma em uma outra estrutura orgânica, que mostra no lugar do halogênio um nucleófilo. Os nucleófilos mais utilizados, são: OH^- , NH_2^- , OCH_3^- .

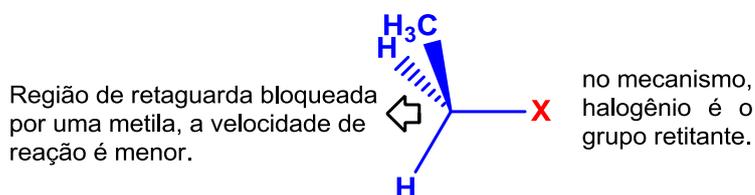
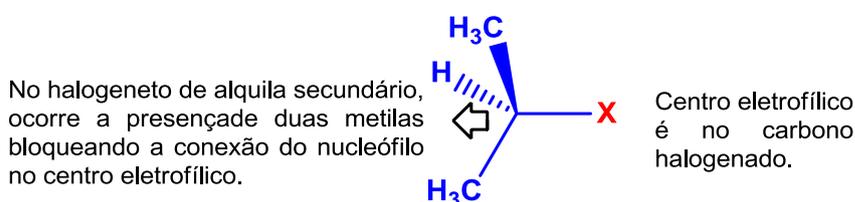
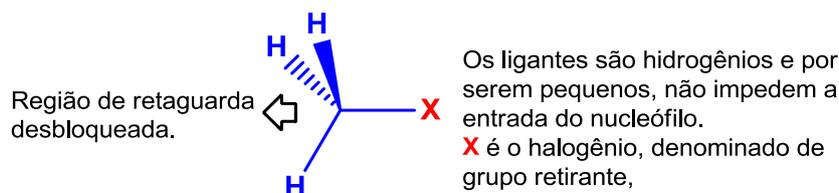
As reações que envolvem o processo de substituição nucleofílica, ocorrem através de dois mecanismos diferentes, denominados de substituição nucleofílica unimolecular e substituição nucleofílica bimolecular.

Os compostos aromáticos como o benzeno e o naftaleno, apresentam uma reação que se processa com a substituição de um dos hidrogênios do anel aromático por um eletróforo (E^+), essas reações são denominadas de substituição eletrofílica aromática. Um substrato aromático, como o benzeno, possui seis elétrons π circulando no interior do anel, o que garante a estrutura planar baixa reatividade, por este motivo, a reação de substituição eletrofílica aromática, ocorre na presença de catalisadores, como o cloreto de alumínio (AlCl_3) e cloreto férrico (FeCl_3).

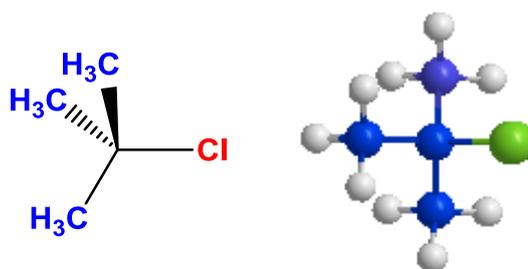
O catalisador, que tem a função de diminuir a energia de ativação do complexo ativado e aumentar a velocidade da reação. Nesse mecanismo, também ajuda na preparação do eletrófilo, na primeira etapa do mecanismo, e promove na última etapa, a recuperação da aromaticidade do anel que, é perdida na etapa determinante da velocidade da reação, isto é, na etapa lenta do mecanismo.

12.1.1 Substituição Nucleofílica Bimolecular

A reação de substituição nucleofílica, como já foi mencionado, ocasiona a substituição do halogênio do substrato por um nucleófilo. A reação pode ocorrer em uma única etapa e recebe a denominação de substituição nucleofílica bimolecular (**SN₂**). Este tipo de reação ocorre preferencialmente em halometano e em haloalcanos primários. Já em haloalcanos secundários o processo é muito lento e em haloalcanos terciários o processo bimolecular não ocorre.



A colocação de três metilas, como ligante do carbono halogenado, ocasiona um bloqueio espacial integral, impossibilitando a entrada do nucleófilo, pela região de retaguarda, tornando impossível a ocorrência de uma reação **SN₂**. Nessa situação, é possível afirmar, que o mecanismo segue um processo denominado de substituição unimolecular **SN₁**.

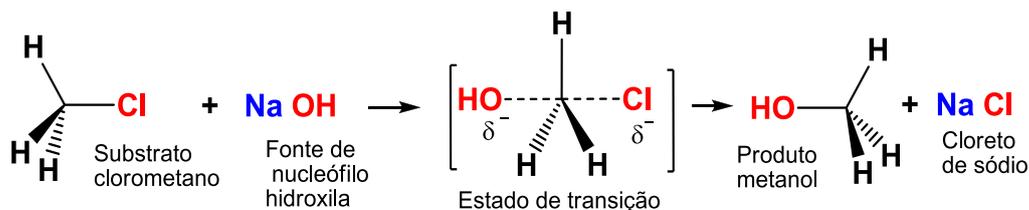


Região de retaguarda tensionada pelos ligantes metilas
 Esse substrato segue um mecanismo **SN₁**

O processo de substituição nucleofílica bimolecular é mostrado com o substrato clorometano na presença do nucleófilo ânion hidroxila, proveniente de uma base forte, o hidróxido de sódio.

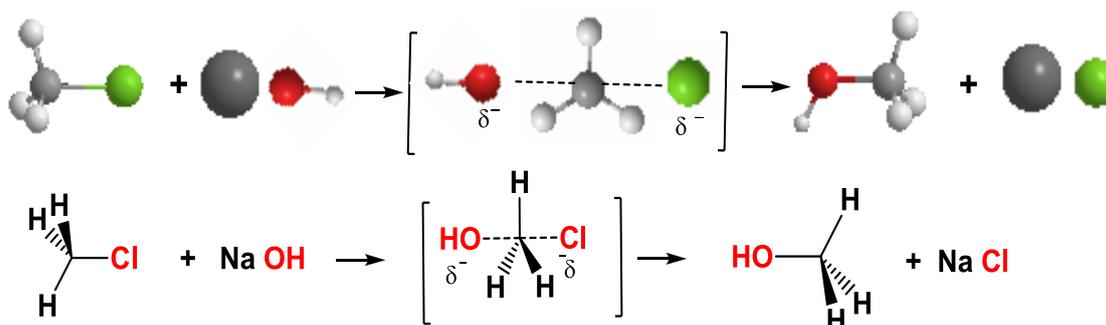
Esse mecanismo, acontece com o nucleófilo atacando o substrato pela região de retaguarda, para que o ataque seja eficaz, é preciso que o substrato contenha ligantes pequenos, ligados ao centro eletrofílico do substrato. O estado de transição do mecanismo mostra a conexão do nucleofilo e a saída do halogênio.

Nesta reação o cloro do substrato é substituído pelo nucleófilo hidroxila



No mecanismo, o halogênio é denominado de grupo despedido, pelo fato de abandonar o substrato. o metal sódio é chamado de íon espectador.

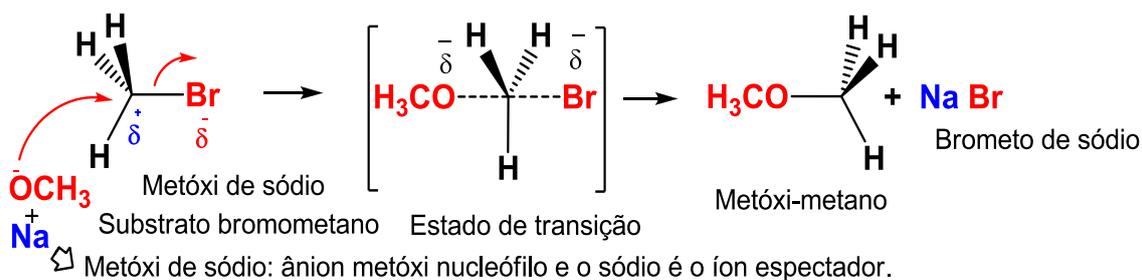
Reação visualizada no modelo molecular



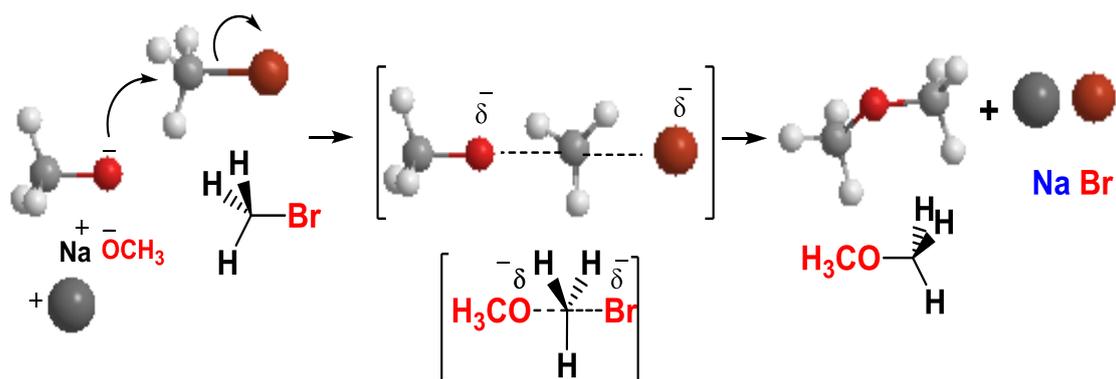
A transformação química do brometo de metila (CH_3Br) no éter metóxi-metano (CH_3OCH_3), se inicia com o ânion metóxi atacando a região de retaguarda do substrato brometo de metila.

Perceba que o ataque é na direção da ligação covalente polar carbono-bromo, essa ligação, por ser polar, traz um centro positivo parcial no carbono, e um centro negativo parcial no bromo, por ter o bromo maior eletronegatividade que o carbono.

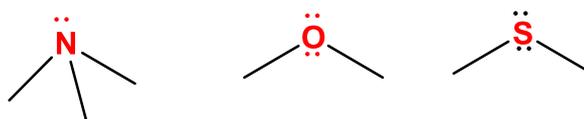
O estado de transição mostra o momento da conexão do ânion metóxi na estrutura e a retirada do bromo.



Visualização no modelo molecular

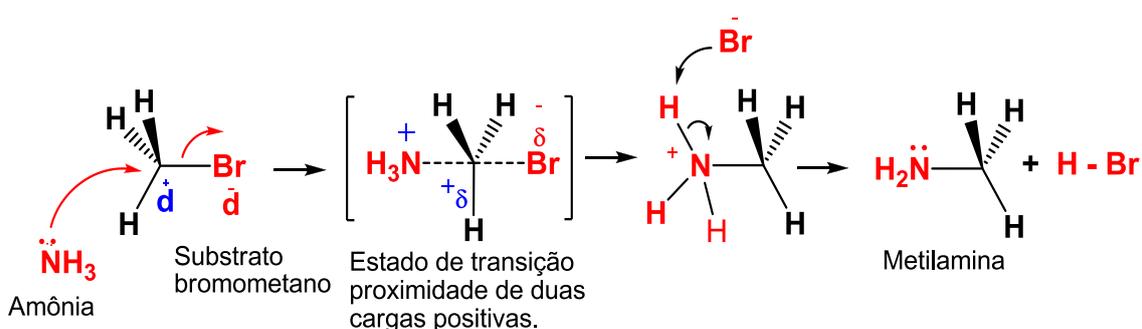


O nucleófilo pode também aparecer como uma estrutura neutra, com disponibilidade de elétrons não ligantes localizados no oxigênio, no nitrogênio e no enxofre, dependendo da estrutura utilizada.



A reação a seguir mostra o nucleófilo amônia atacando o substrato brometo de metila pela retaguarda. Os nucleófilos neutros, como a amônia, atacam pela região de retaguarda, utilizando o par de elétrons não ligante.

O deslocamento do par de elétrons rumo ao centro eletrofílico do substrato, promove um estado de transição mais energético, pelo fato de ocorrer proximidade de duas cargas positivas, no momento da entrada do nucleófilo e saída do bromo (estado de transição).



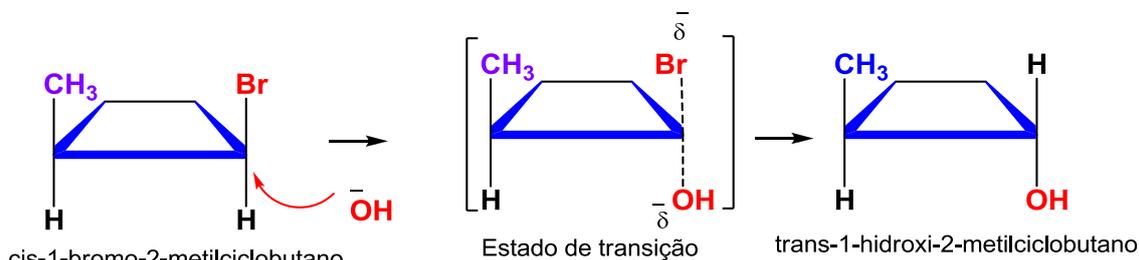
12.1.1.1 Estereoquímica da reação S_N2 .

O choque do nucleófilo no centro eletrofílico da ligação carbono-halogênio é exatamente pelo lado oposto ao grupo retirante.

O choque do nucleófilo nesta região de retaguarda provoca uma inversão de configuração do centro eletrofílico, que é alvo do ataque.

A inversão de configuração é facilmente visualizada em reações que mostram substratos cíclicos halogenados. Na reação a seguir, o substrato é o *cis*-1-bromo-2-metilciclobutano (metil e bromo voltados para o mesmo lado), o

nucleófilo é o ânion hidroxila, proveniente do hidróxido de sódio e o produto é o trans-1-hidroxi-2-metilciclobutano (metil e bromo voltados para lados contrários).



Ataque do nucleófilo na região de retaguarda.

Estado de transição indica o ataque do nucleófilo por baixo e a saída do bromo por cima.

A disposição espacial permitida para a entrada do nucleófilo formou um produto trans.

12.1.2 Substituição Nucleofílica Unimolecular

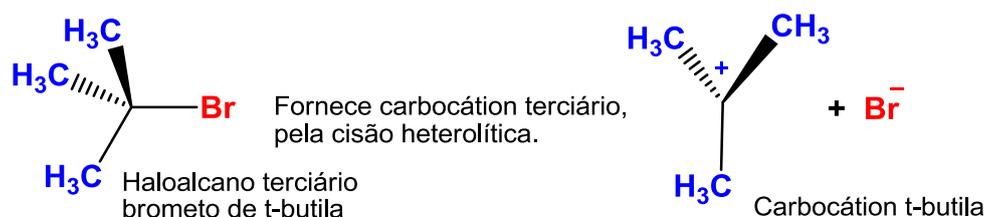
A reação de substituição nucleofílica, pode também acontecer através de um mecanismo com mais de uma etapa, com formação de intermediário na etapa lenta, quando isto acontece, a reação recebe a denominação de **substituição nucleofílica unimolecular (SN₁)**.

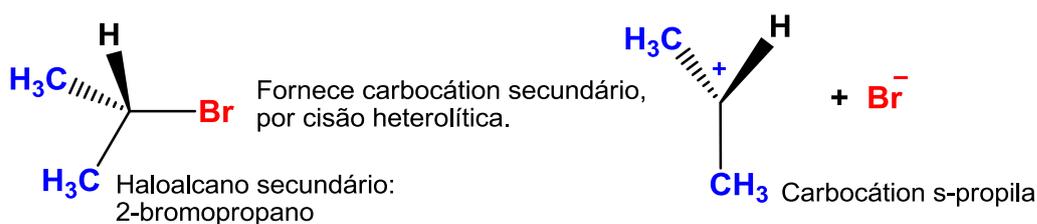
A grande reatividade dos haletos de alquila é explicada pela forte polaridade da molécula, que é causada pelo fato do halogênio ser muito mais eletronegativo do que o carbono.

No caso do iodo, a separação de carga na ligação carbono-iodo, ocorre devido o iodo ser polarizável. Os átomos mais eletronegativos, quando ligados ao carbono, puxam para si, o par de elétrons sigma da ligação, permitindo assim a ocorrência de um dipolo elétrico na ligação. A molécula fica então polarizada, e pode sofrer uma cisão heterolítica, iniciando assim, a reação de substituição nucleofílica unimolecular (SN₁).

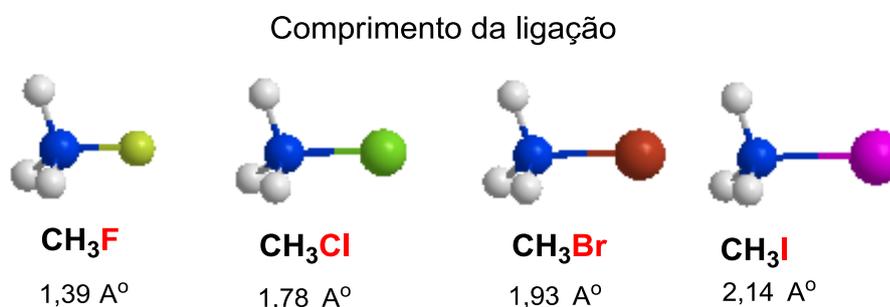
Este processo reacional ocorre com formação de intermediário denominado de carbocátion. Substratos como haloalcanos secundários e terciários, são permitidos no processo unimolecular e favorecem a formação de carbocátions estáveis.

Segue alguns exemplos.





A cisão heterolítica na ligação carbono-halogênio, depende da energia de ligação e do comprimento da ligação carbono-halogênio, estes parâmetros mostram que a cisão da ligação é mais favorecida quando o halogênio é o iodo, pois este mostra uma menor energia de ligação C-X e um maior comprimento de ligação. Os modelos químicos mostram o aumento progressivo no comprimento da ligação carbono-halogênio.



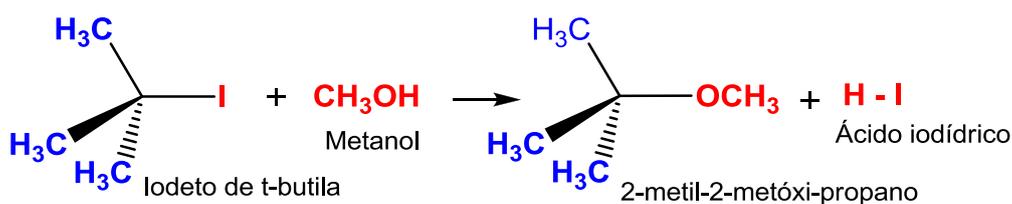
A primeira etapa do mecanismo de substituição nucleofílica unimolecular, é a cisão heterolítica entre o carbono-halogênio.

Esta etapa é endotérmica (a reação envolve alta energia de ativação) e determina a velocidade da reação, por esta razão é chamada de etapa lenta do mecanismo.

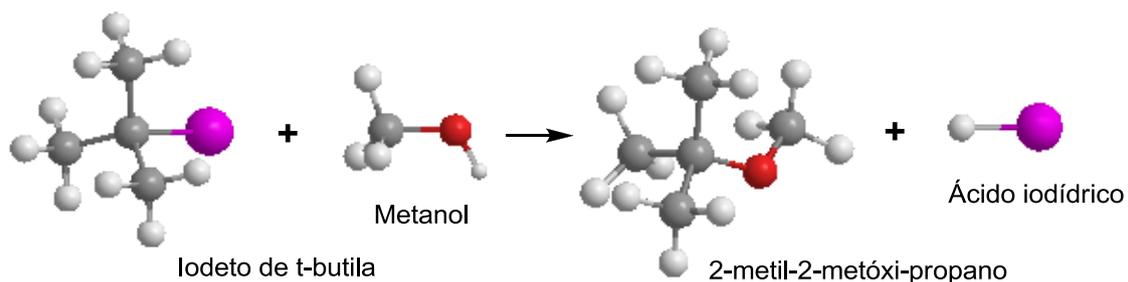
Nesta etapa se forma o intermediário carbocátion, que apresenta geometria trigonal plana.

Devido a esta geometria, a conexão do nucleófilo pode ser realizada pelos dois lados da estrutura catiônica, através de um processo exotérmico (a reação envolve baixa energia de ativação), e acontece na segunda etapa do mecanismo.

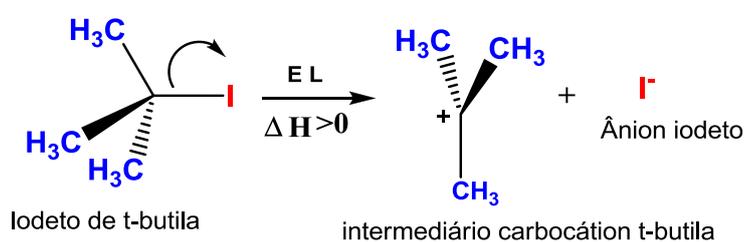
O mecanismo da reação entre o iodeto de t-butil e o metanol, mostra a formação de um carbocátion terciário.



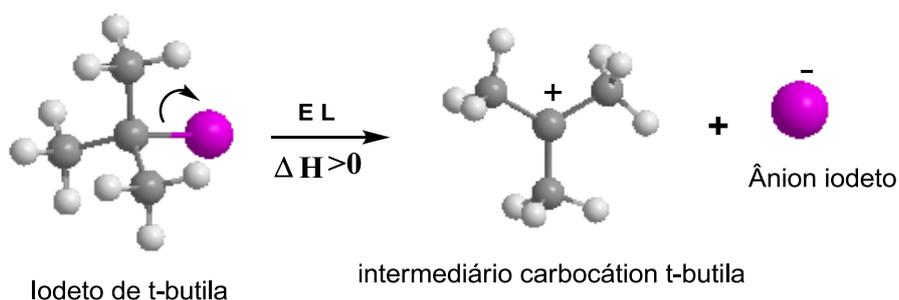
Visualização da reação no modelo molecular



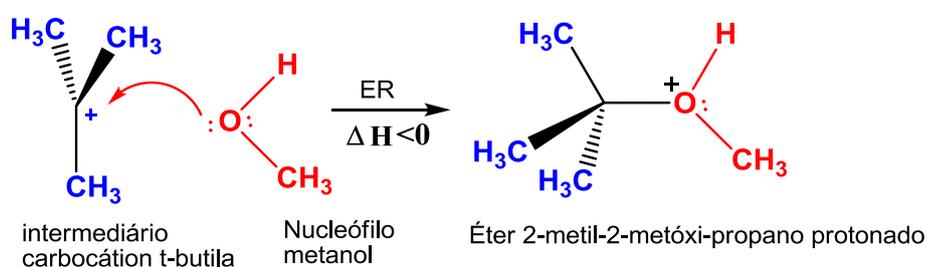
Primeira etapa. Nesta etapa, ocorre a cisão heterolítica na ligação carbono-iodo, e se forma o intermediário carbocátion. Esta é a etapa lenta do mecanismo.



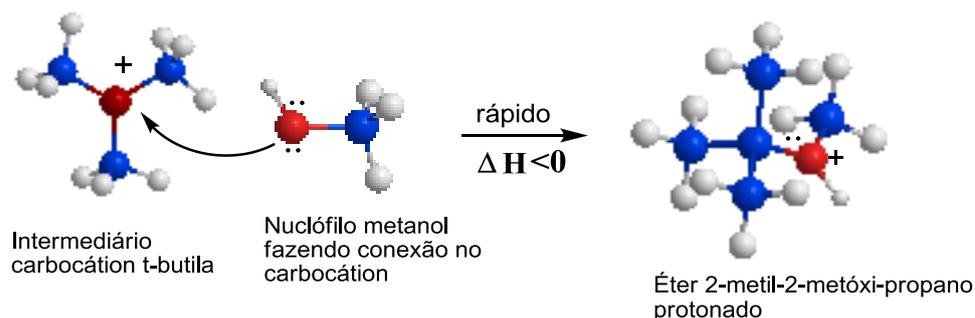
Visualização no modelo molecular



Segunda etapa. Nesta etapa, através de um processo exotérmico, o nucleófilo faz a conexão no carbocátion terciário.



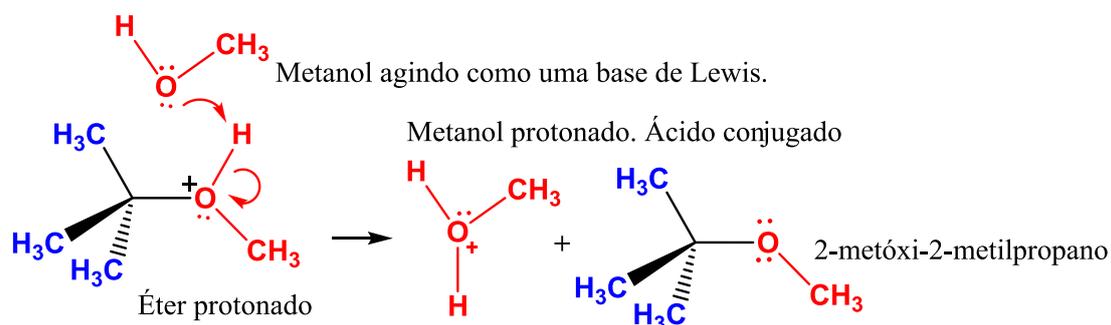
Visualização no modelo molecular



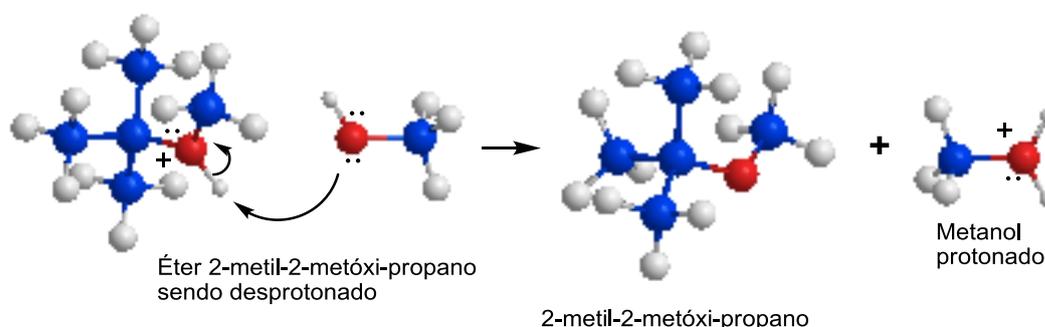
A terceira e última etapa é uma reação de desprotonação do éter, através de um processo ácido-base. Nesta desprotonação utiliza-se a base mais forte presente no meio reacional.

O HI tem pKa de -10, enquanto que o $\text{CH}_3\text{O}^+\text{H}_2$ tem pKa de -2,5, sendo assim, a base mais forte é o metanol.

Esta etapa acontece através de uma reação ácido-base, onde o par de elétrons do oxigênio do álcool captura o hidrogênio ionizável do éter, formando o ácido conjugado representado pelo metanol e a base conjugada que é o éter desejado.

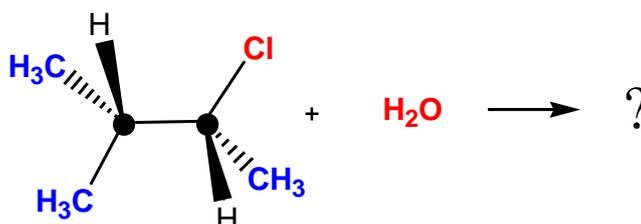


Desprotonação vista através do modelo molecular.

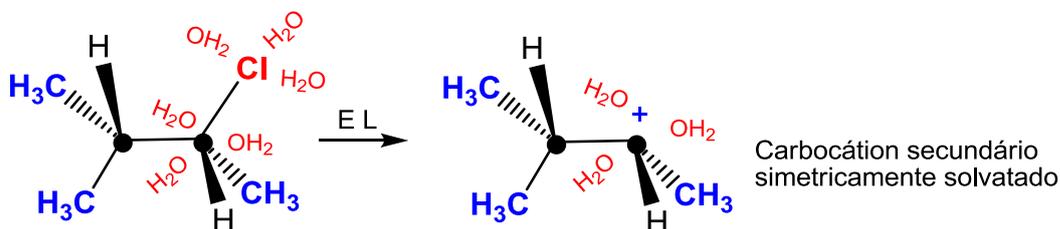


A reação a seguir é uma reação de solvólise, assim chamada pelo fato do nucleófilo ser também o solvente da reação. Nesta reação, o solvente polar prótico representado pela água, faz a ação de solvatar o centro polar do substrato (ligação C-Cl) facilitando a cisão heterolítica da ligação carbono-

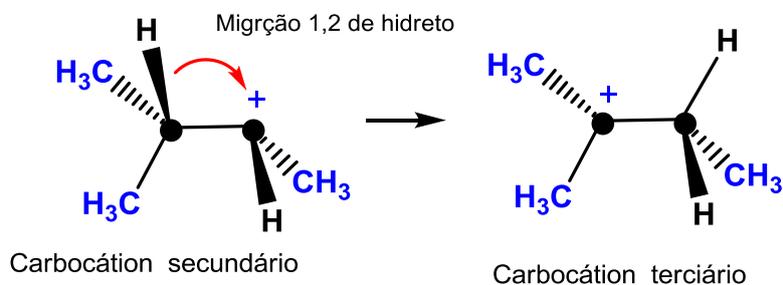
halogênio. O carbocátion formado na etapa lenta do mecanismo, sofre rearranjo passando para um carbocátion mais estável.



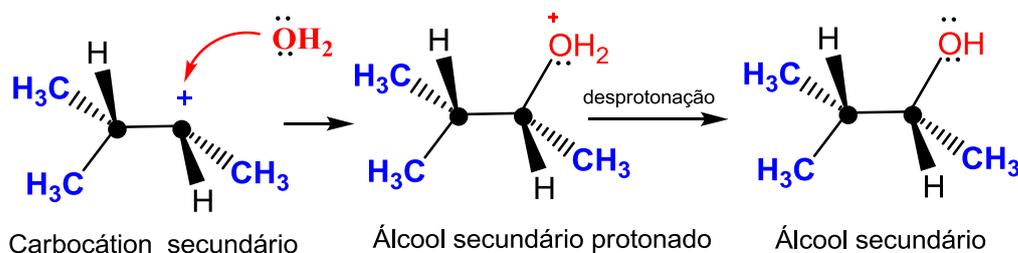
Primeira etapa. A água na função de solvente solvata as cargas parciais do dipolo formado na ligação carbono-carbono. Observe que os hidrogênios da água se voltam para o cloro que tem carga parcial negativa, enquanto que, o oxigênio da água se aproxima do carbono que tem carga parcial positiva. Esta solvatação acelera a cisão heterolítica e a formação do carbocátion.



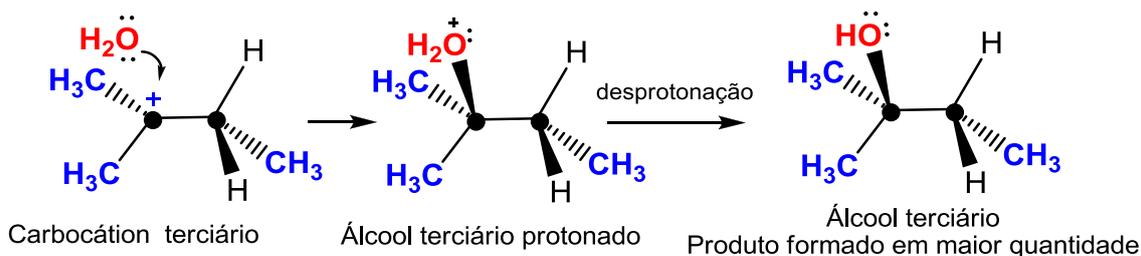
Segunda etapa. O carbocátion secundário é vicinal a um carbono terciário, por esta razão, sofre rearranjo, com migração de hidreto do carbono terciário para o carbono secundário. A migração de hidreto desloca a carga positiva para o carbono terciário, deixando o carbocátion mais estável.



Terceira etapa. Conexão do nucleófilo nos carbocátions secundário e terciário. Nesta etapa a água tem a função de nucleófilo, por se tratar de uma reação de solvólise.



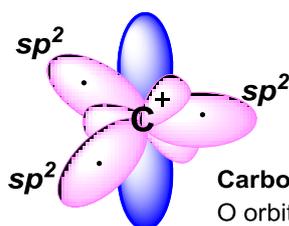
Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação

12.1.2.1 Estereoquímica da Reação S_N1

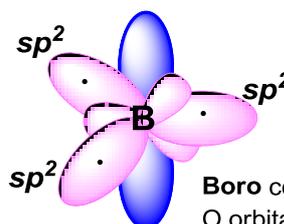
O substrato na reação S_N1 apresenta um carbono sp^3 ligado diretamente ao halogênio, este carbono sp^3 se transforma em um carbono sp^2 , quando o halogênio é retirado por cisão heterolítica.

O carbono catiónico formado, é denominado de intermediário carbocátion, apresenta uma estrutura trigonal plana, semelhante a estrutura do trifluoreto de boro (BF_3).

A estrutura trigonal plana do carbocátion permite a entrada do nucleófilo pelos dois lados da molécula catiónica. Quando na reação o substrato é quiral forma-se no produto um par de enantiômeros (uma estrutura é imagem especular da outra não superponível) que quando obtidos em quantidades equimoleculares forma o racemato ou mistura racêmica.



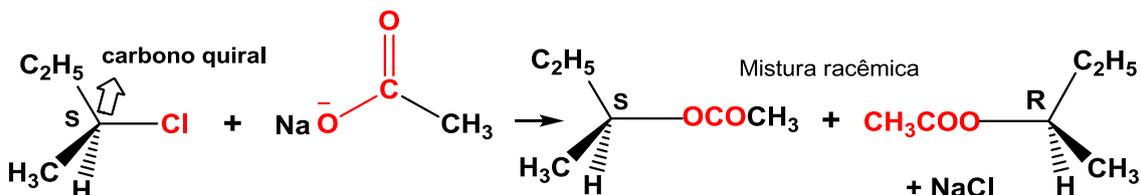
Carbono sp^2 catiónico.
O orbital p se encontra vazio.
Estrutura trigonal plana



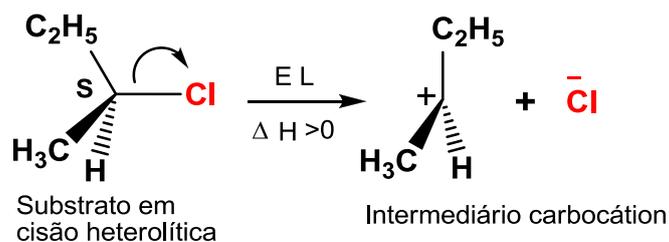
Boro com hbridação sp^2 .
O orbital p se encontra vazio.
Estrutura trigonal plana

No próximo mecanismo será formado um éster. observe que o carbono que esta diretamente conectado ao cloro é um carbono sp^3 , com quatro ligantes diferentes, sendo portanto, um carbono assimétrico ou quiral, também denominado de estereocentro tetraédrico.

Este substrato leva a formação de uma mistura racêmica, isto é, quantidades equimoleculares dos estereoisômeros R e S.

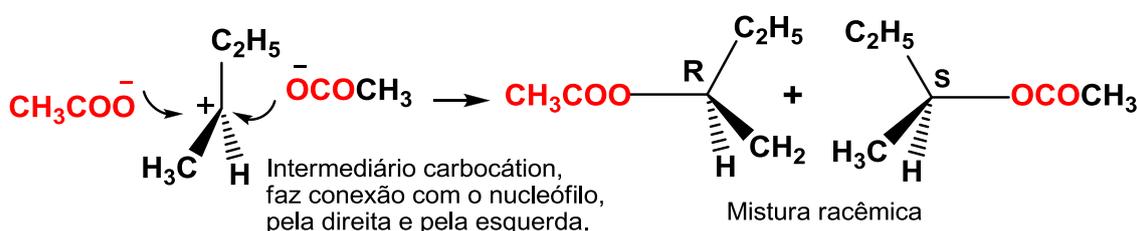


Primeira etapa, etapa lenta e determinante da velocidade da reação, forma-se o carbocátion através de uma cisão heterolítica.



Na segunda e última etapa, o nucleófilo ânion acetato é conectado no carbocátion.

Como o substrato é quiral, formou-se um carbocátion com três ligantes diferentes, nesta situação, a conexão do nucleófilo deve ser efetuada tanto pela direita quanto pela esquerda.

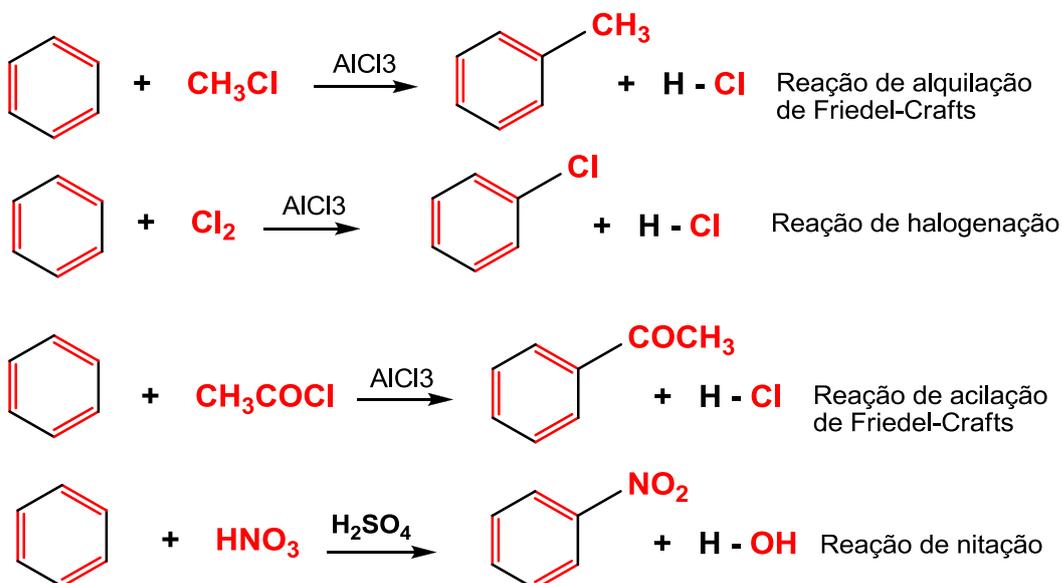


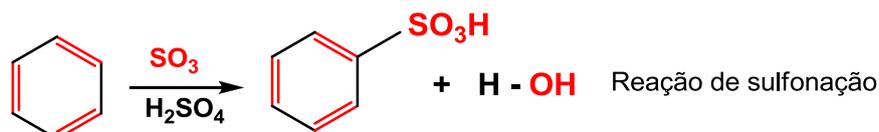
12.1.3 Substituição Eletrofílica

A substituição eletrofílica aromática (SEA), utiliza como substrato o anel benzênico, e tem como finalidade formar derivados do benzeno.

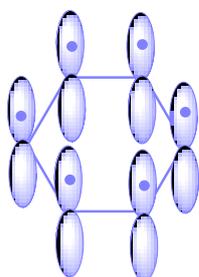
Dependendo do eletrófilo, utilizado na substituição do hidrogênio do anel, é formado um derivado benzênico diferente.

Os eletrófilos utilizados na substituição eletrofílica aromática são: o NO_2^+ , Cl^+ , ou Br^+ , R^+ (R= representa um carbocátion alquila), SO_3 e $\text{R}^+\text{C}=\text{O}$, esses eletrófilos formam respectivamente, o nitrobenzeno, cloro ou bromobenzeno, alquilbenzeno, ácido benzeno sulfônico e alquil fenil cetona.





O anel aromático (benzeno) é formado pela conexão de seis carbonos sp^2 . No interior do anel aromático, existem seis elétrons π , ocupando seis orbitais p , e formando três ligações duplas alternadas por uma simples. Os seis elétrons tornam o anel aromático por obedecer a Lei de Huckel, que considera aromático todos os anéis monocíclicos que contenham $4n + 2$ elétrons π , onde n pode assumir valores de zero até o infinito. Anéis monocíclicos que contenham 2, 6, 10..... elétrons π , estão em acordo com a lei de Huckel, e são considerados aromáticos.



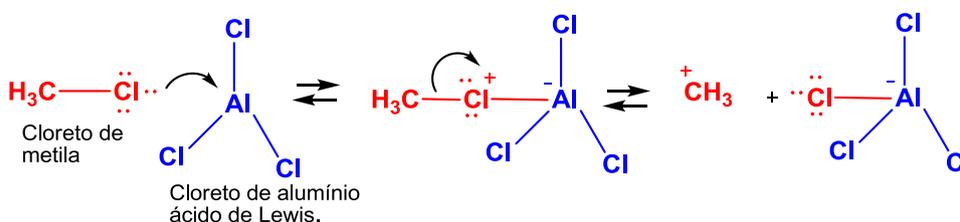
Os elétrons π circulam no anel, formando uma corrente eletrônica, que circula por cima e por baixo do anel planar.



O círculo representa, a circulação de elétrons no interior do anel

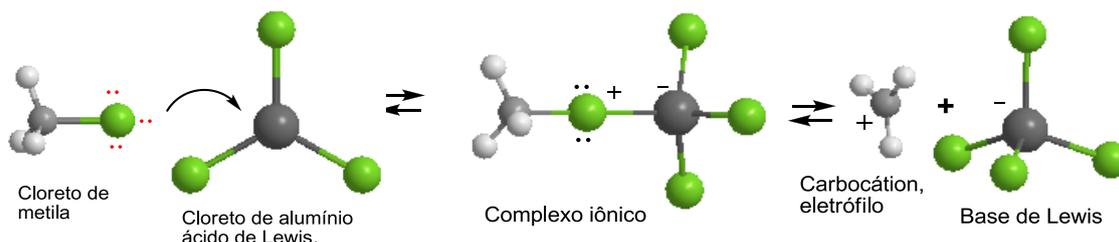
12.1.3.1 Alquilação de Friedel-Crafts

O mecanismo apresenta três etapas. Na primeira etapa o catalisador ajuda na preparação do eletrófilo. A segunda etapa mostra a interação entre o substrato benzeno e o eletrófilo, esta é a etapa lenta do mecanismo e se forma o intermediário, finalmente na terceira etapa é recuperada a aromaticidade do anel benzênico. No mecanismo de alquilação, um halogeneto de alquila é utilizado para alquilar o anel benzênico. A primeira etapa do mecanismo mostra o halogeneto de alquila (cloreto de metila) sendo transformado no eletrófilo carbocátion metila, pela ação do catalisador, em uma reação ácido-base. Nesta reação o halogeneto de alquila é uma base de Lewis e o catalisador, cloreto de alumínio é um ácido de Lewis.

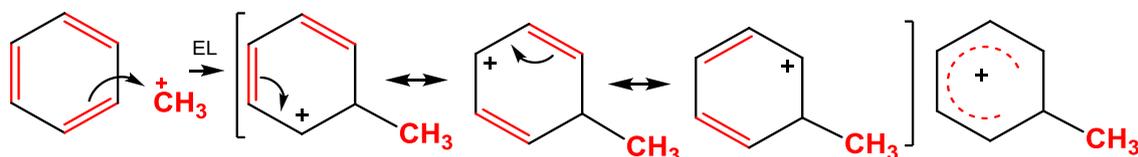


O cloro tem três pares de elétrons não ligantes em sua camada de valência, e através de uma reação ácido-base, doa um par de elétrons de sua camada de valência para o alumínio e forma uma ligação química com o alumínio. Na estrutura formada o alumínio fica negativo porque recebe um par de elétrons e o cloro fica positivo pelo fato de doar um par de elétrons. Em seguida ocorre a cisão na ligação carbono cloro e o eletrófilo carbocátion metila se forma junto com a base conjugada $\text{Cl}^- \text{AlCl}_3$.

Visualização no modelo molecular

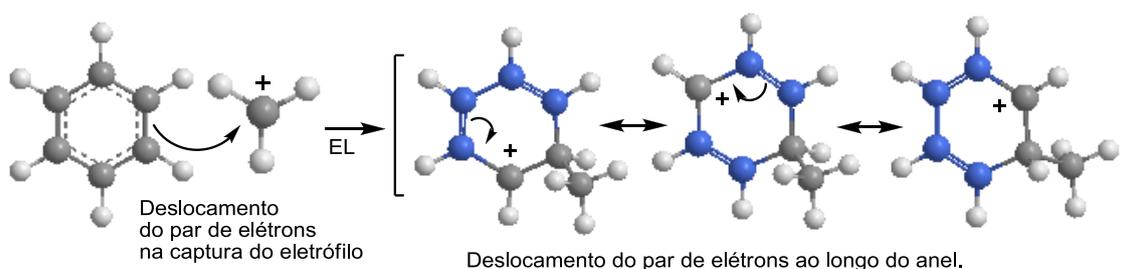


A segunda etapa, é a etapa determinante da velocidade da reação, etapa lenta do mecanismo. Nesta etapa um par de elétrons pi do anel, faz a conexão com o eletrófilo CH₃⁺, esta formação de ligação entre o anel e o carbocátion metila, promove a quebra da aromaticidade do anel benzênico. Nesse processo, é formado o intermediário carbocátion arênio, que pode ser estabilizado por ressonância.

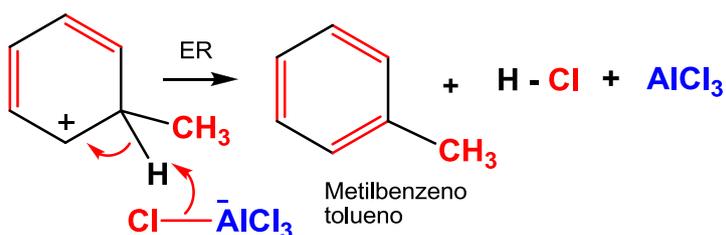


Após a quebra da aromaticidade, o anel passou a conter cinco carbonos sp² e um carbono sp³, onde se encontra conectado o grupo metila. A ressonância desloca os elétrons pi nos cinco carbonos sp². O carbono sp³ não participa do processo de ressonância. A ressonância nos cinco carbonos sp², pode ser representada por uma linha pontilhada que tangencia os cinco carbonos sp².

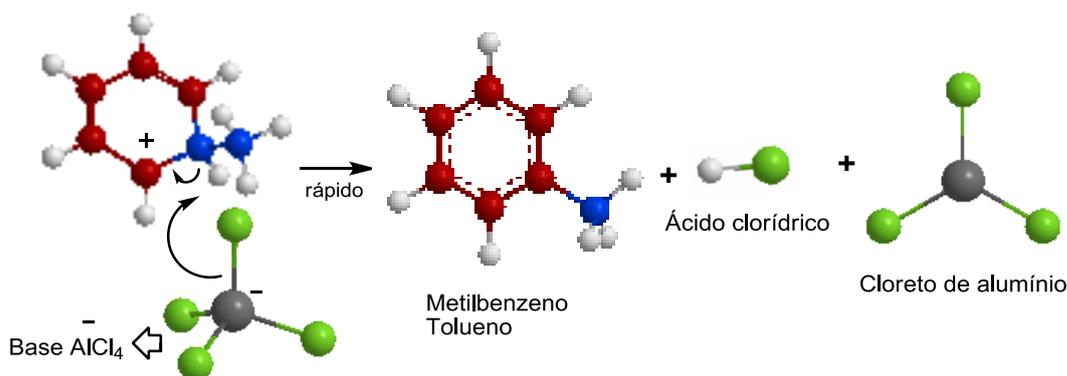
Visualização da etapa lenta no modelo molecular.



Terceira etapa. Recuperação da aromaticidade do anel. O complexo na forma de base de Lewis, captura o hidrogênio ionizável conectado no carbono sp³ do anel. A saída deste hidrogênio, favorece o deslocamento do par de elétrons para o anel.



Etapa rápida, no modelo molecular.

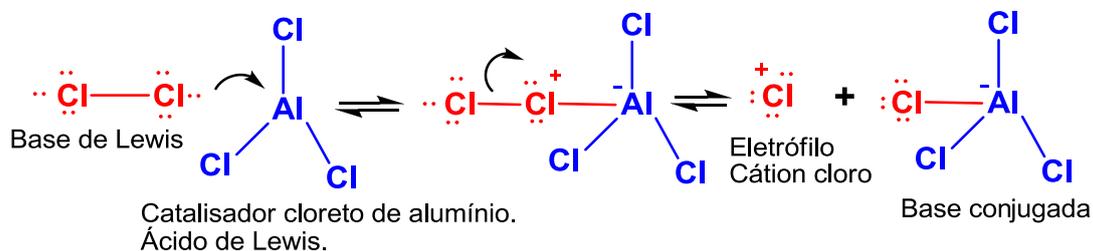


Base capturando $H_{\text{ionizável}}$. Recuperação da aromaticidade do anel e do catalisador

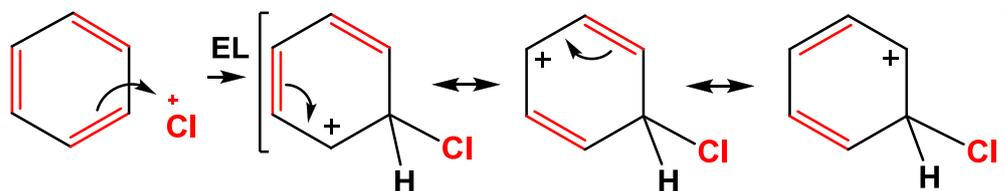
12.1.3.2 Halogenação do Benzeno

O segundo mecanismo trata da halogenação do anel aromático, as etapas do mecanismo, são semelhantes as desenvolvidas no mecanismo de alquilação de Friedel-Crafts. Na primeira etapa, ocorre a preparação do eletrófilo com a ajuda do catalisador. Na segunda etapa ocorre a conexão do eletrófilo no anel provocando a quebra da aromaticidade do anel, e finalmente na última etapa é mostrada a recuperação da aromaticidade do anel e do catalisador.

Primeira etapa. Preparação do eletrófilo e formação do complexo (base de Lewis)

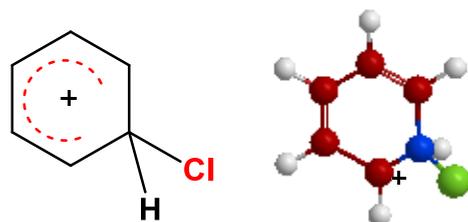


Segunda etapa. Interação entre substrato e eletrófilo, é a etapa lenta do mecanismo. Ocorre a formação do intermediário com quebra da aromaticidade do anel.



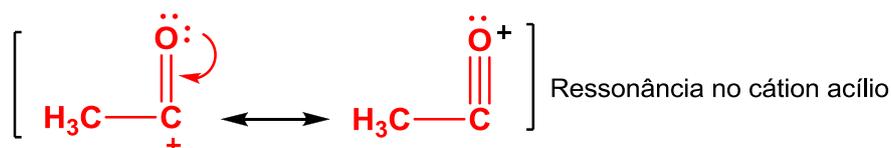
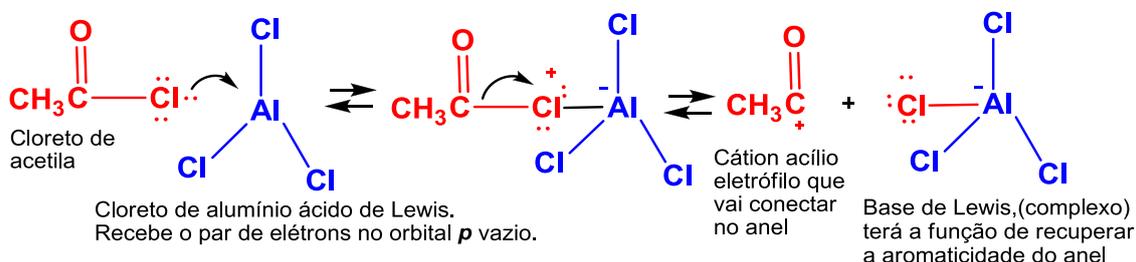
O intermediário é estabilizado por ressonância.

A ressonância ocorre nos cinco carbonos sp^2 do anel e pode ser representada por:

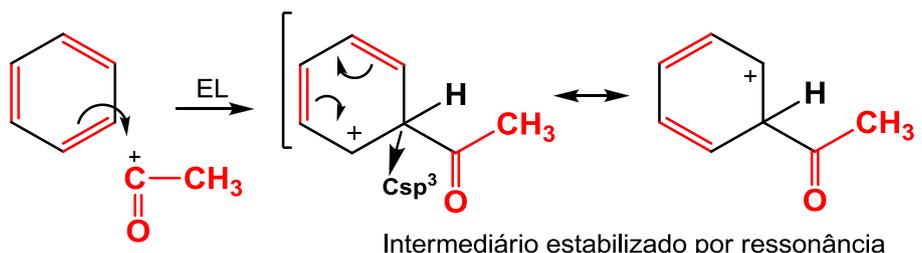


aromaticidade do anel, que passa a ser formado por cinco carbonos sp^2 e um carbono sp^3 .

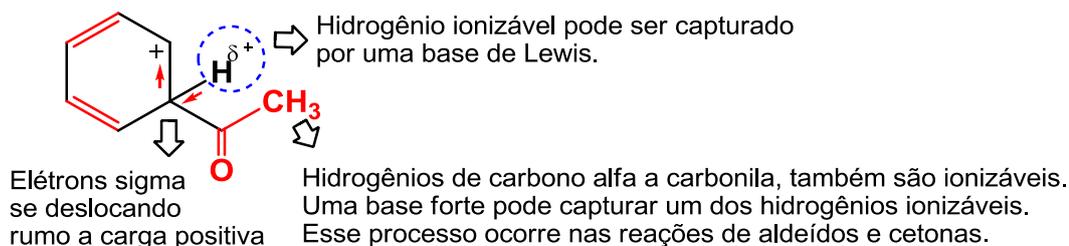
Primeira etapa: preparação do eletrófilo com a ajuda do catalisador.

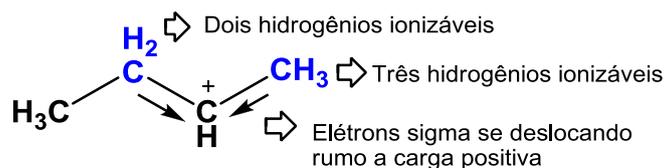


Segunda etapa: conexão do eletrófilo cátion acílio no anel. Um par de elétrons π do anel captura o eletrófilo cátion acílio. A reação é lenta e ocorre a quebra da aromaticidade do anel.

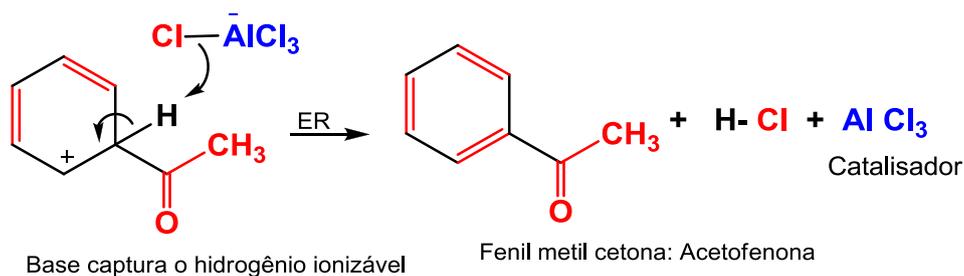


O intermediário traz um hidrogênio, conectado em carbono sp^3 vicinal a um centro catiônico. Este centro eletrofílico (catiônico) é capaz de puxar para si os elétrons sigma da ligação carbono-hidrogênio, esta ação, deixa o hidrogênio do carbono sp^3 com carga parcial positiva, podendo ser capturado por uma base de Lewis. Os carbonos catiônicos, puxam elétrons sigma para si e geram hidrogênio ionizável em seus carbonos vicinais. Na reação de eliminação unimolecular, o carbocátion ao puxar os elétrons sigma da ligação, promove a formação de hidrogênios ionizáveis em seus carbonos vicinais, esta reação será estudada ainda neste capítulo.



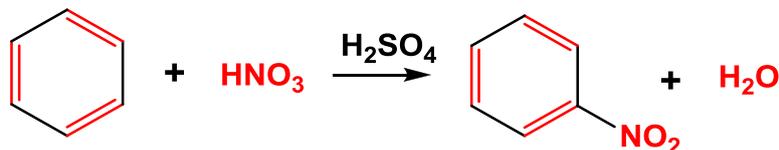


Terceira etapa: Recuperação da aromaticidade do anel e recuperação do catalisador. A base de Lewis (complexo aniônico) captura o hidrogênio ionizável do anel. Este hidrogênio ao sair deixa o par de elétrons que é devolvido ao anel, desta forma a aromaticidade é recuperada.

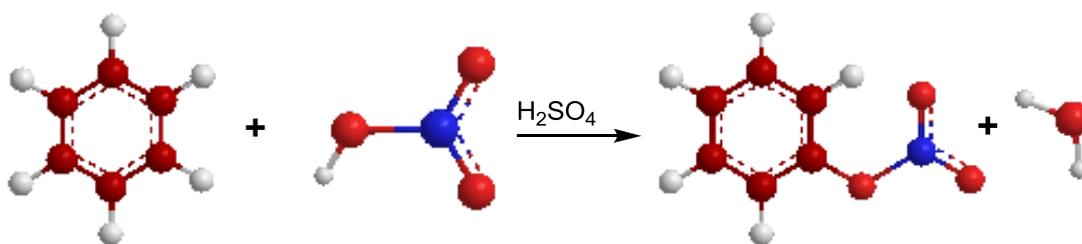


12.1.3.4 Nitração do Benzeno

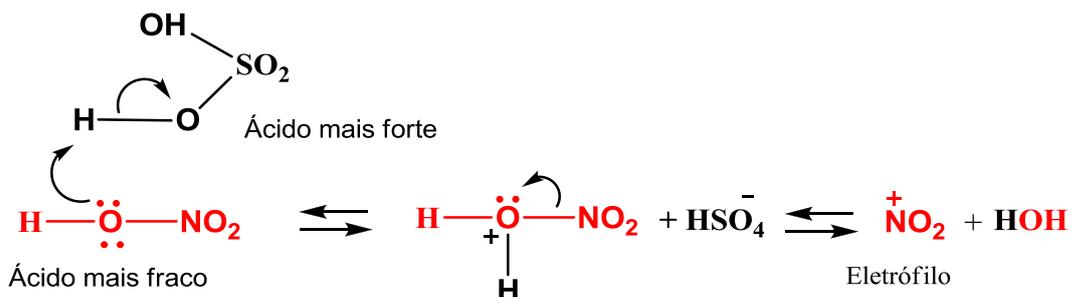
Reação do processo.



Reação do processo no modelo molecular



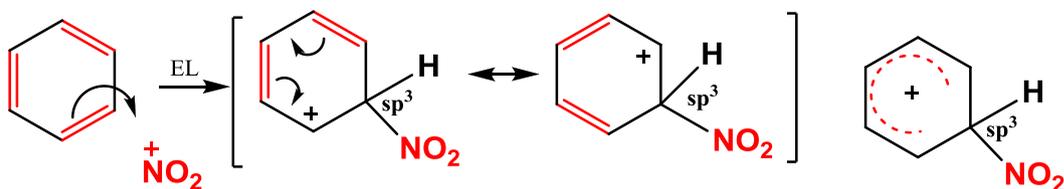
Preparação do eletróforo e do complexo aniônico (base de Lewis).



O ácido mais forte (ácido sulfúrico) recebe o par de elétrons do oxigênio do ácido mais fraco. O ácido nítrico captura o hidrogênio ionizável do ácido sulfúrico.

O ácido nítrico protonado, através da cisão heterolítica na ligação -O-N, libera para o meio, uma molécula de água.

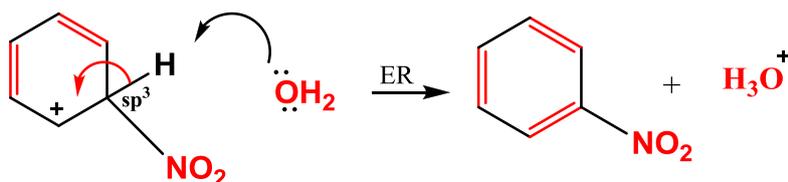
Conexão do eletrófilo íon nitrônio no anel aromático.



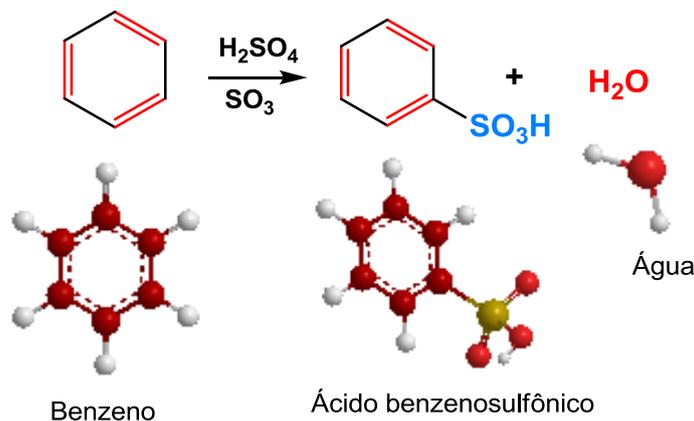
Intermediário íon arênio, estabilizado por ressonância

Recuperação da aromaticidade do anel.

No meio reacional existem duas bases para recuperar a aromaticidade do anel, o ânion hidrogenosulfato e a água. A base mais forte é a água e será utilizada para recuperar a aromaticidade do anel.



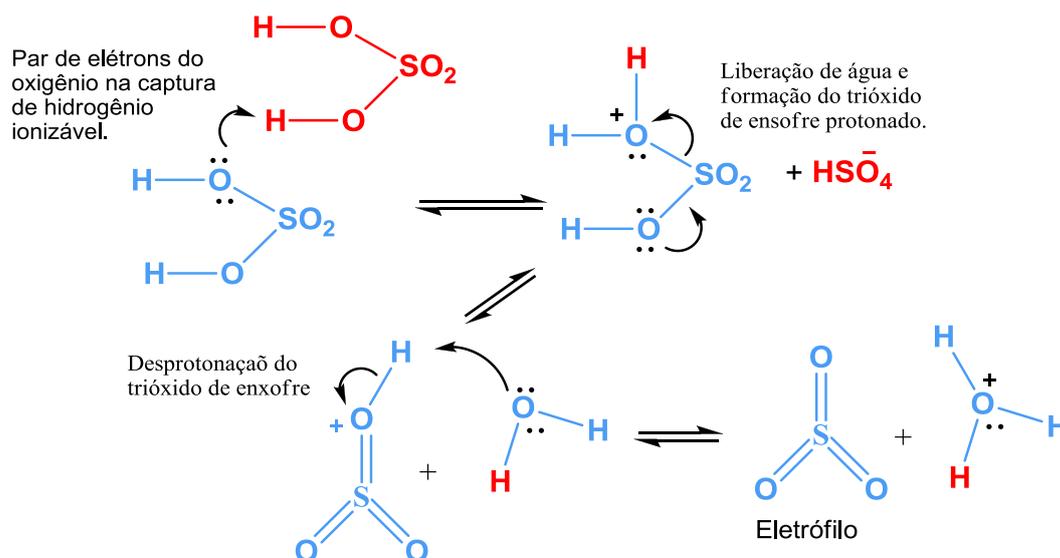
12.1.3.5 Sulfonação do Benzeno



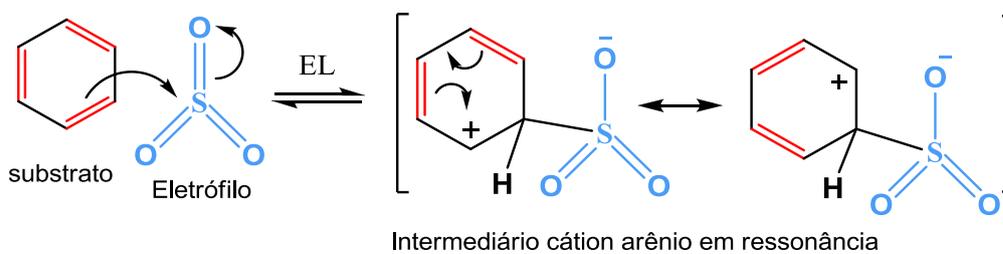
Preparação do eletrófilo.

As duas moléculas de ácido sulfúrico através de um processo de autoionização fornecem o eletrófilo SO_3 , que possui um centro eletrofílico no átomo de enxofre.

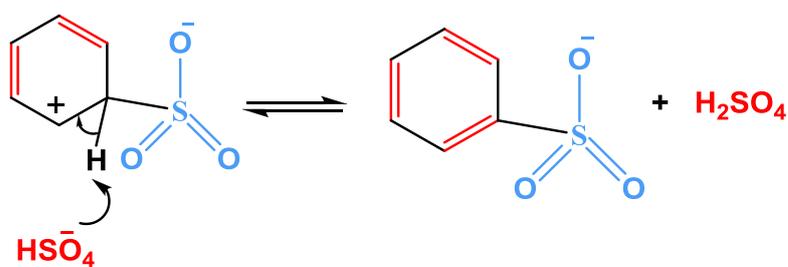
Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação



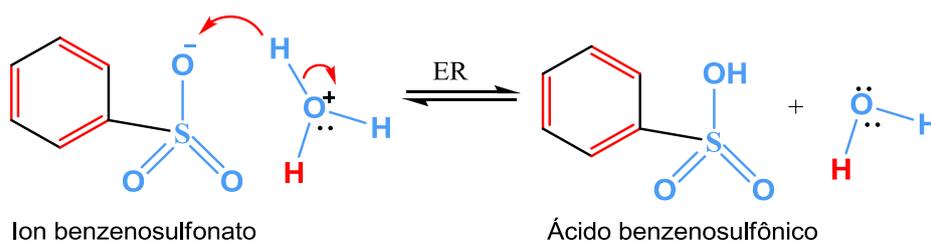
Conexão do eletrófilo no anel.



Recuperação da aromaticidade do anel. Será realizada pela base ânion hidrogenosulfato.



O ânion benzenosulfonato através de uma reação ácido-base recebe um próton e forma o ácido benzenosulfônico.

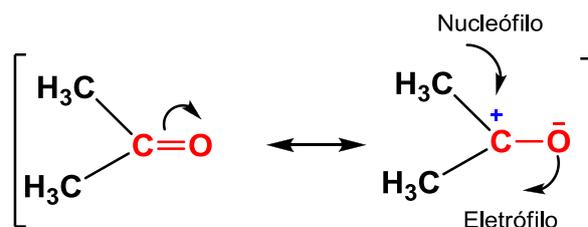


12.2 ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA

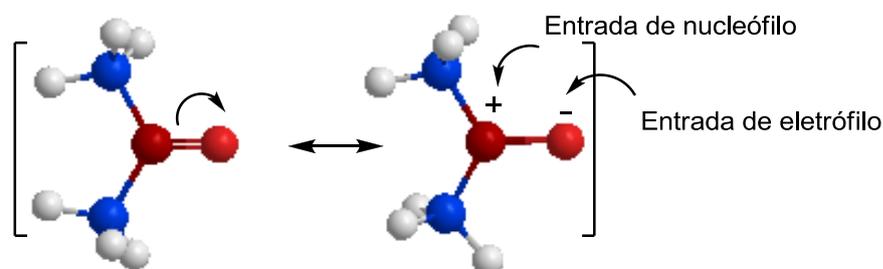
Na carbonila existe a ligação pi, que direciona a ressonância rumo ao oxigênio por ser este mais eletronegativo que o carbono.

Este movimento eletrônico deixa o carbono da carbonila positivo e o oxigênio negativo.

O efeito de ressonância será mostrado nas estruturas da propanona e da butanona.

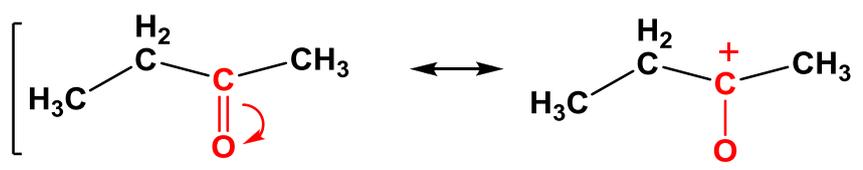


Movimento dos elétrons pi para o oxigênio, na estrutura da propanona.

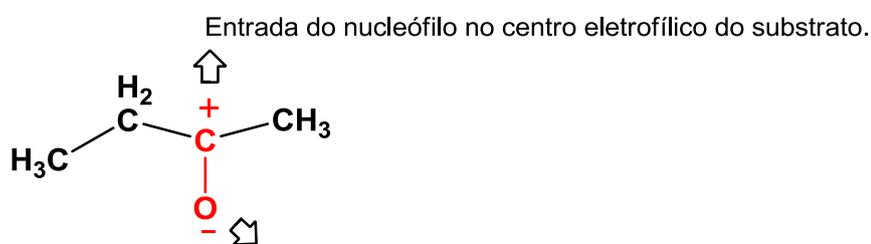


Em uma das estruturas contribuintes de ressonância, é possível visualizar a entrada do nucleófilo e a posterior entrada do eletrófilo.

Ressonância na butanona

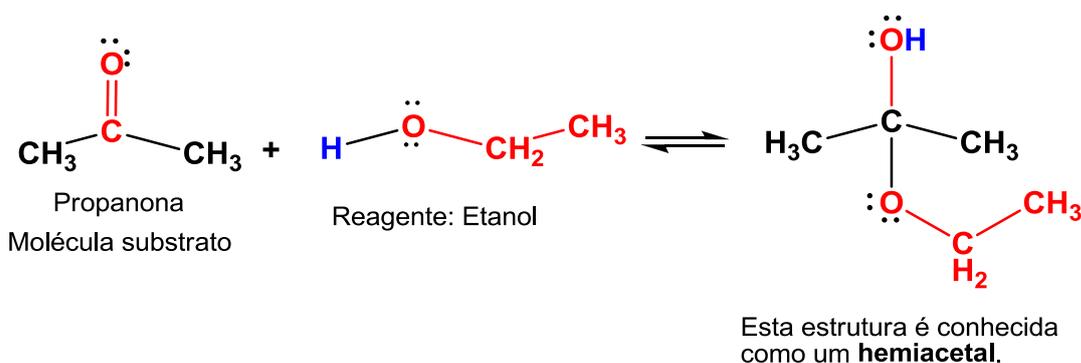


Movimento dos elétrons pi para o oxigênio, na estrutura da butanona.

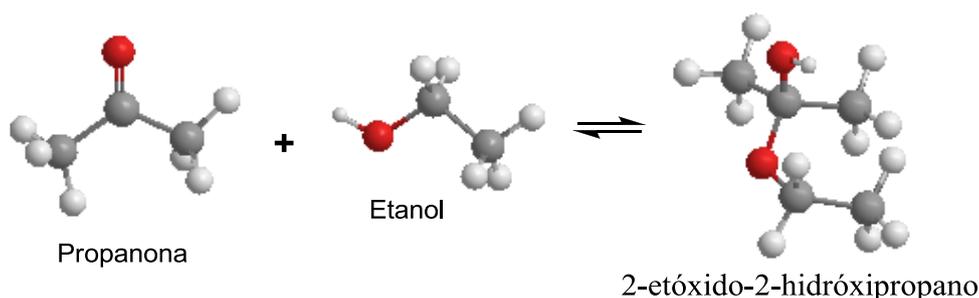


A seguir, será mostrado alguns exemplos de **adição nucleofílica**, a ligação dupla carbono-oxigênio. A primeira reação, mostra a formação de um hemiacetal. Nessa reação, o substrato pode ser um aldeído ou de uma cetona,

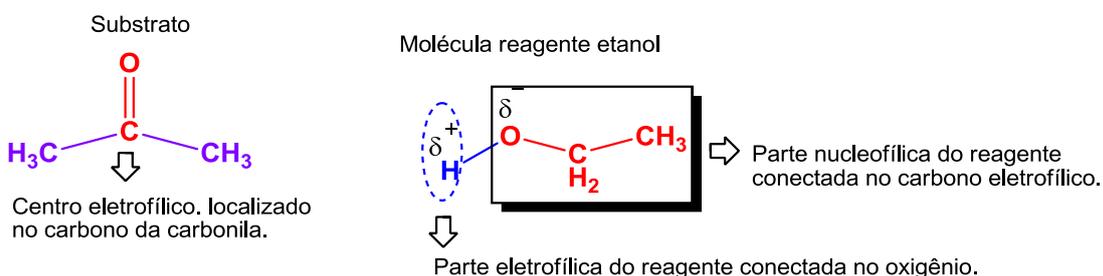
e o reagente é um álcool. O processo acontece, através da conexão da parte nucleofílica do reagente (ânion alcóxido), no centro eletrofílico do aldeído ou da cetona. A reação mostrada a seguir, tem como substrato a propanona, e como reagente o etanol. A parte nucleofílica do reagente etanol, é o ânion etóxido. Através do produto da reação é possível perceber a conexão da parte nucleofílica do reagente no carbono da carbonila (centro eletrofílico), e a entrada da parte eletrofílica do reagente no oxigênio da carbonila formado o produto hemiacetal.



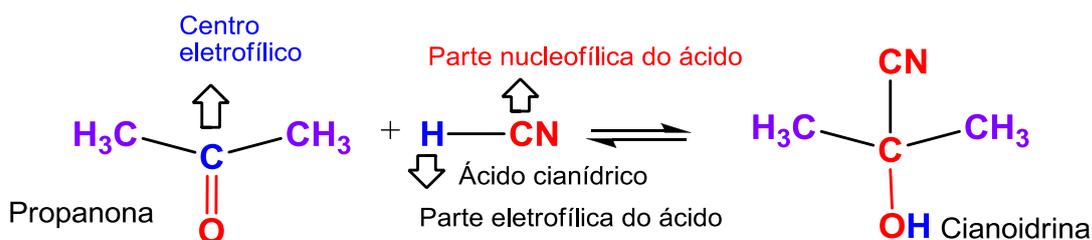
Formação do hemiacetal no modelo molecular.



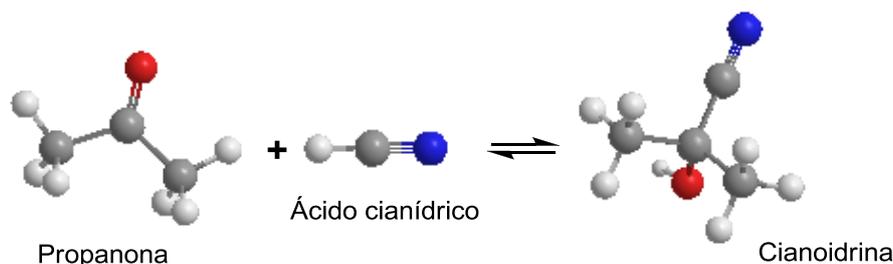
Reconhecimento do centro eletrofílico do substrato e da parte nucleofílica e eletrofílica do reagente.



A próxima reação de adição nucleofílica, tem como substrato a butanona e como reagente o ácido cianídrico, na formação de cianidrina. A parte nucleofílica do ácido, representada pelo ânion ciano $-\text{CN}$, é conectada no carbono da carbonila, centro eletrofílico do substrato, já a parte eletrofílica do ácido, representada pelo hidrogênio ionizável do ácido, é conectada no oxigênio do substrato.



Reação de formação da cianoidrina no modelo molecular



As reações de adição nucleofílica a ligação dupla carbono-hidrogênio, podem ser catalisadas por ácido e por base.

Quando se trata de uma catálise básica, a base por ser um nucleófilo, se conecta diretamente no centro eletrofílico do substrato, iniciando o processo reacional.

Se a reação acontecer em catálise ácida, ocorre primeiro a protonação da carbonila, esta protonação ativa o centro eletrofílico para a entrada do nucleófilo, pelo fato do oxigênio protonado puxar os elétrons π da ligação dupla para se estabilizar, esta ação ativa o centro eletrofílico.

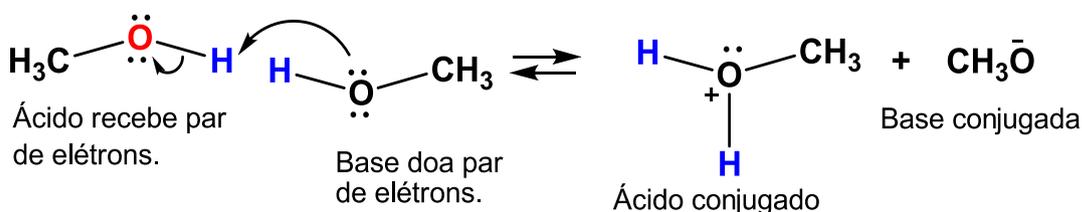
Segue uma reação de adição nucleofílica catalisada por ácido, tendo como produto um hemiacetal.

O hemiacetal é formado quando um aldeído ou cetona reagem com álcool.

Nessa reação o ácido utilizado é gerado através do excesso de álcool no meio reacional.

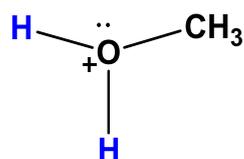
O álcool em excesso se autoioniza e forma o ácido.

Autoionização do álcool em excesso no meio reacional.

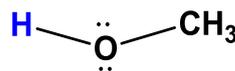


Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação

São utilizados na catálise ácida:



Ácido conjugado, que inicia o mecanismo protonando a carbonila.

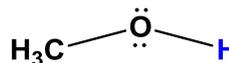


Base doa par de elétrons para o centro eletrofílico ativado.

São utilizados na catálise básica:



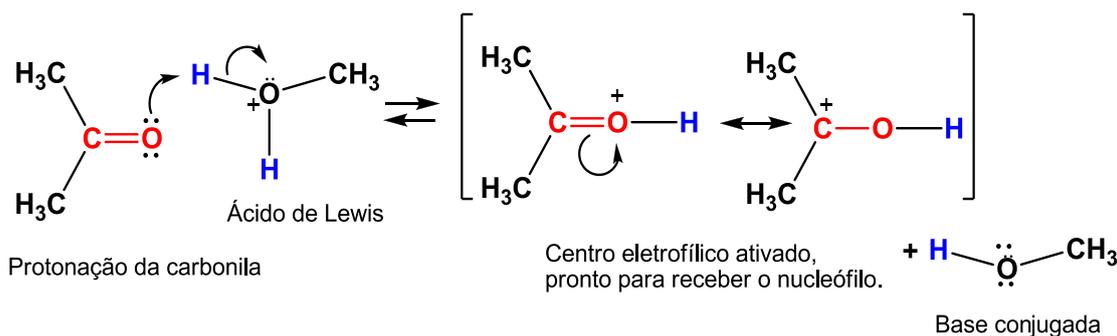
Base conjugada que ataca diretamente o centro eletrofílico do substrato



Como ácido na função de recebe par de elétrons.

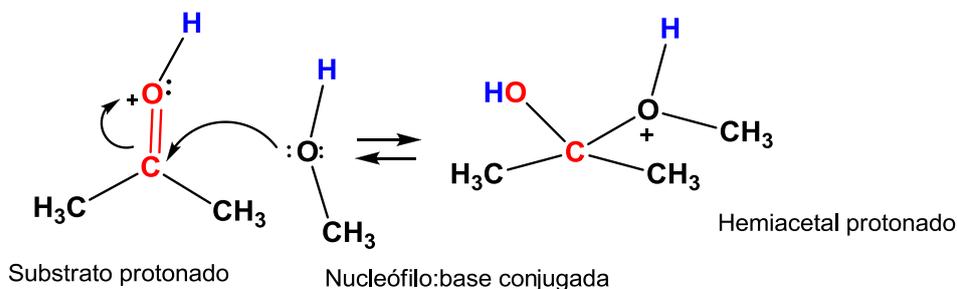
Mecanismo de formação do hemiacetal, através da catálise ácida. Na reação o substrato é a propanona e o reagente é o metanol.

Na primeira etapa ocorre a protonação da carbonila da propanona pelo ácido de Lewis. O ácido protona a carbonila para ativar o centro eletrofílico.

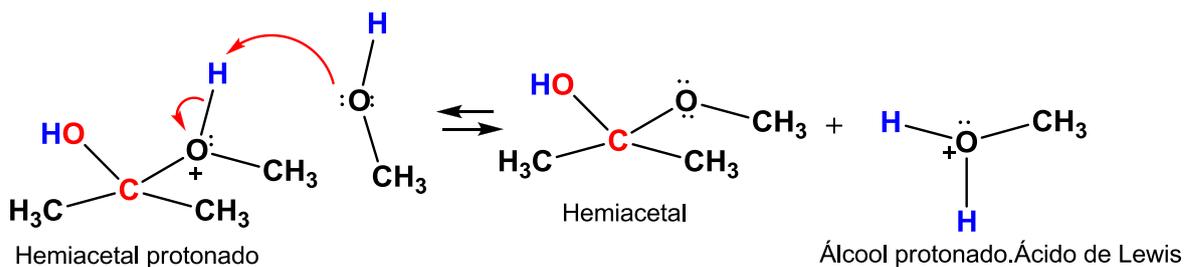


Par de elétrons do oxigênio da carbonila, captura o hidrogênio ionizável do ácido. A saída do hidrogênio ionizável do ácido, permite o deslocamento do par de elétrons para o oxigênio do álcool, gerando para o produto a base conjugada.

O nucleófilo metanol, ao doar seu par de elétrons para o centro eletrofílico do substrato protonado, gera para o produto um hemiacetal protonado.



A última reação realiza a desprotonação do hemiacetal, pela ação da base presente no meio reacional. Desprotonação do hemiacetal.



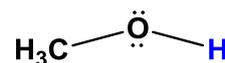
A base representada pelo metanol, doa um par de elétrons do oxigênio para capturar o hidrogênio ionizável do hemiacetal, formando o hemiacetal e o álcool protonado, que é um ácido de Lewis.

Uma outra forma de proceder esta reação, é utilizando a catálise básica para efetuar o mecanismo. Na catálise básica, o nucleófilo que é uma base de Lewis, ataca diretamente o centro eletrofílico do substrato, iniciando a reação. A mesma reação efetuada com catálise ácida, será desenvolvida através de catálise básica. Como já foi dito, serão utilizados na catálise básica, a metoxila e o metanol.

São utilizados na catálise básica:

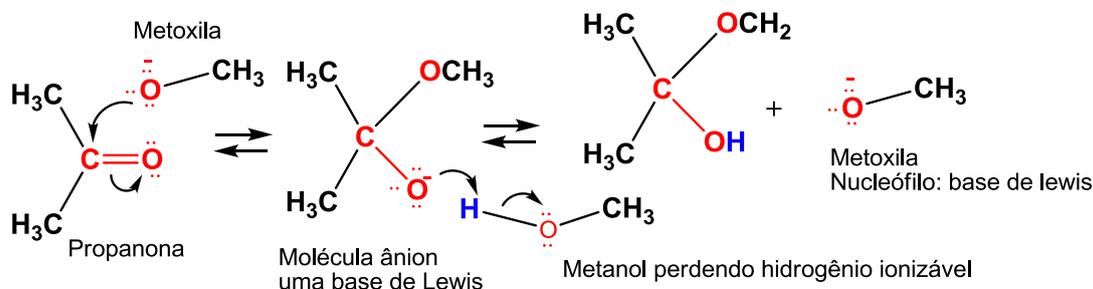


Base conjugada que ataca diretamente o centro eletrofílico do substrato localizado no carbono da carbonila.



Como ácido na função de recebe par de elétrons.

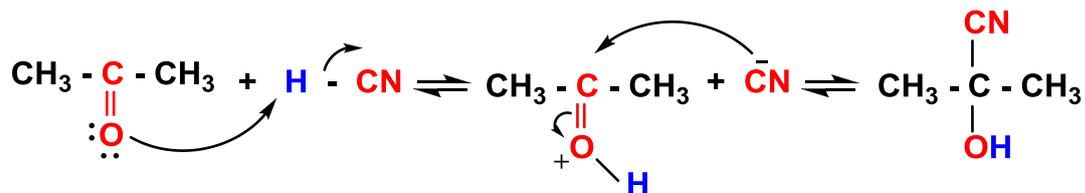
Na primeira etapa, o nucleófilo ataca diretamente o centro eletrofílico do substrato.



O par de elétrons do oxigênio da metoxila, faz conexão no centro eletrofílico localizado no carbono da carbonila do substrato. Simultaneamente, os elétrons pi formadores da dupla ligação carbono-oxigênio, são deslocados para o oxigênio, gerando uma molécula ânion, que traz a carga negativa no oxigênio.

Este composto formado é uma base de lewis, e utiliza um par de elétrons do oxigênio para capturar o hidrogênio ionizável do álcool.

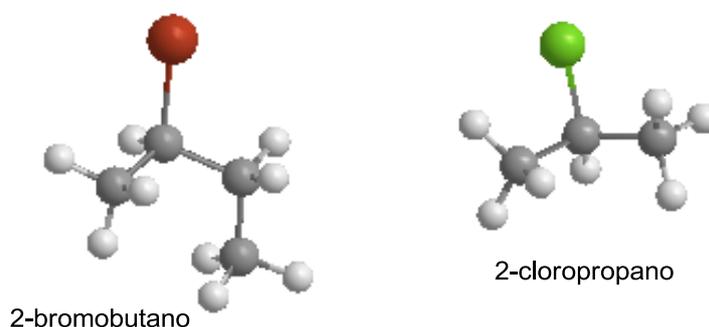
Com base, na explanação de catálise básica, será desenvolvido o mecanismo de adição nucleofílica de ácido cianídrico na propanona. Como se trata de um ácido, o mecanismo inicia com a protonação do oxigênio da carbonila, que favorece a ativação do centro eletrofílico situado no carbono da carbonila.



Nesta reação o par de elétrons do oxigênio da carbonila é deslocado com o objetivo de capturar o hidrogênio ionizável do ácido cianídrico, este processo favorece a formação da propanona protonada. O ácido cianídrico ao receber o par de elétrons, perde o hidrogênio ionizável liberando para o meio reacional o ânion cianeto.

12.3 REAÇÃO DE ELIMINAÇÃO

As reações de eliminação promovem a eliminação de átomos do substrato haloalcano, levando a formação de um alceno ou olefina. Este processo pode ocorrer em uma única etapa, e recebe a denominação de eliminação bimolecular, ou em mais de uma etapa sucessiva de reação, neste caso recebe a denominação de eliminação unimolecular. Segue alguns substratos que permitem a reação de eliminação.



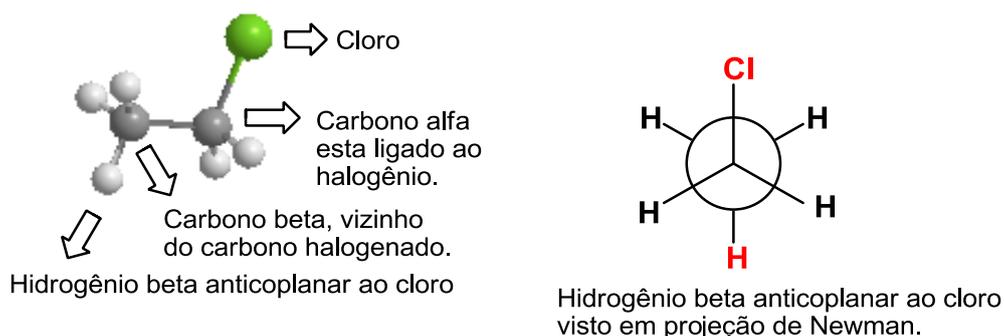
12.3.1 Eliminação bimolecular

No processo de eliminação bimolecular ocorre a captura do hidrogênio beta por uma base forte. No mesmo instante, o par de elétrons que se acomodaria no carbono é deslocado para formar a ligação pi, que ao se formar, retira o halogênio da estrutura.

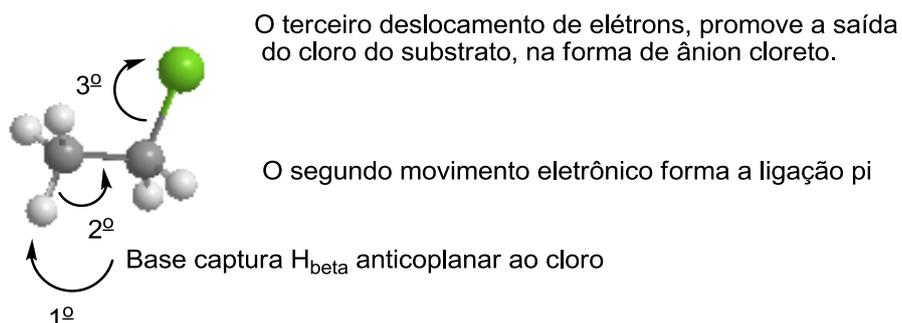
A captura do hidrogênio beta é o início do processo de formação do alceno ou olefina. Vamos observar o processo bimolecular de formação da olefina que envolve três movimentos sincronizados de elétrons.

Para começar, primeiro vamos entender o substrato, em seguida vamos observar como ocorre o deslocamento de elétrons, e por último vamos realizar a reação.

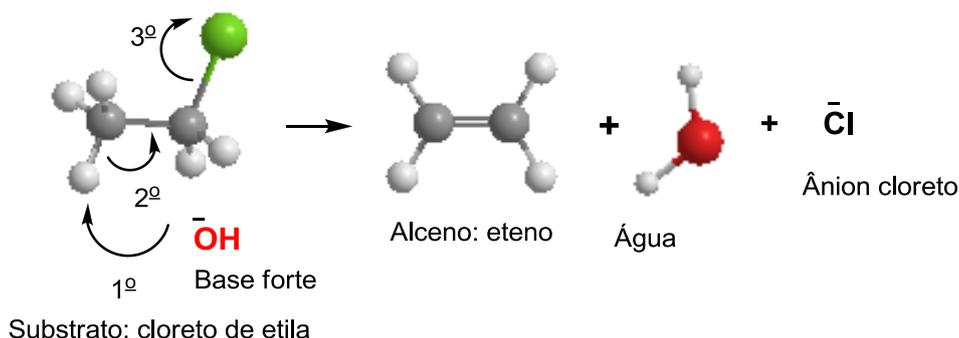
Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação



Deslocamento de elétrons promovido por base forte

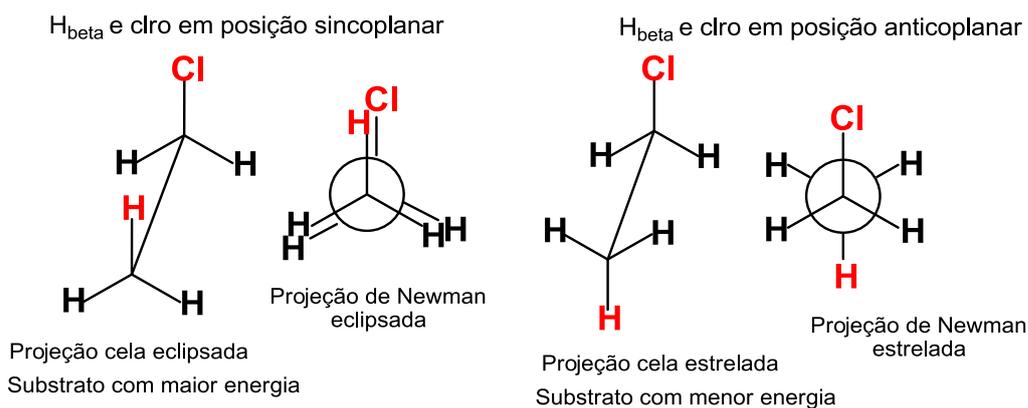


Veja como acontece a reação no modelo molecular.



No primeiro movimento, a base forte captura um hidrogênio beta anticoplanar ao bromo. O segundo movimento eletrônico refere-se a deslocalização dos elétrons que foram deixados pelo hidrogênio beta na ocasião de sua partida com a base, para a ligação $C\beta - C\alpha$, que recebe este par de elétrons para a formação da ligação pi. Em um terceiro movimento eletrônico, o halogênio é despedido do substrato na forma de íon haleto. O substrato nessa reação, **não pode** mostrar H_{β} e halogênio em posição sincoplanar, pois esta posição espacial, favorece uma reação com energia muito alta, pelo fato dos ligantes se encontrarem todos voltados para o mesmo lado do plano que contém a molécula. A posição espacial (conformação) anticoplanar, mostra os ligantes em oposição, e favorece uma reação com menor energia, portanto mais provável de acontecer. A seguir, são mostradas as projeções cila e Newman do substrato, onde é possível visualizar as disposições dos ligantes, favorecendo em alta e baixa energia para o substrato.

Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação

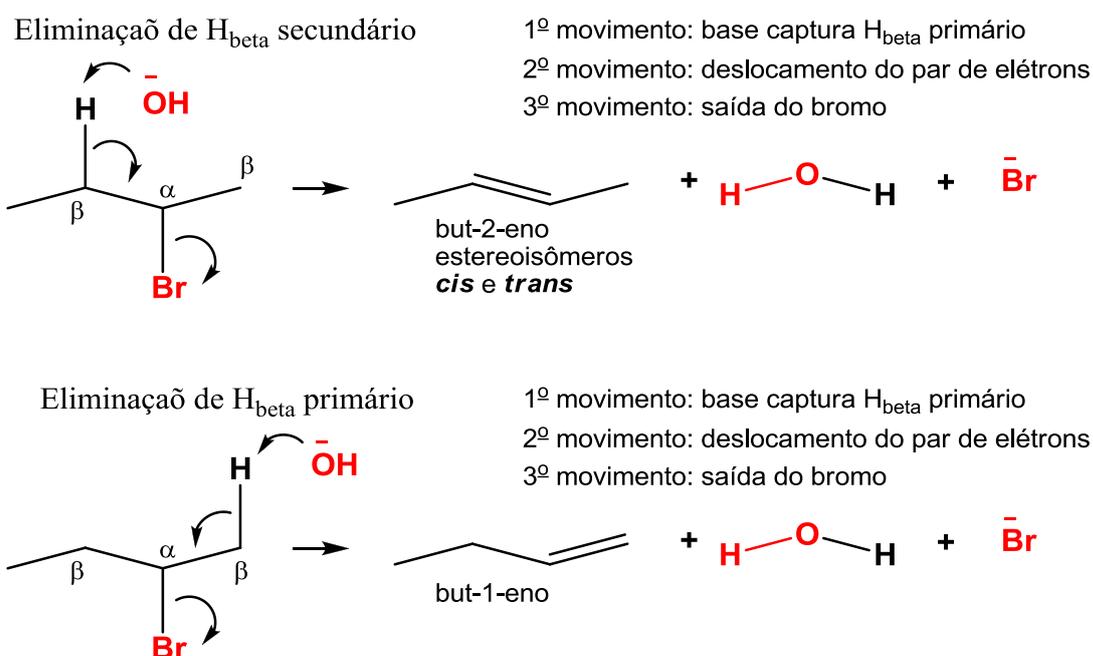


Como o processo de eliminação bimolecular ocorre em uma única etapa, a velocidade da reação vai depender da concentração do substrato e da concentração de base forte, utilizada no sistema reacional. Desta forma a equação da lei de velocidade para este mecanismo mostra uma reação de segunda ordem.

$$V = K \cdot [\text{SUBSTRATO}] \cdot [\text{BASE}]$$

12.3.1.1 Produtos Estereosseletivos e Regiosseletivos

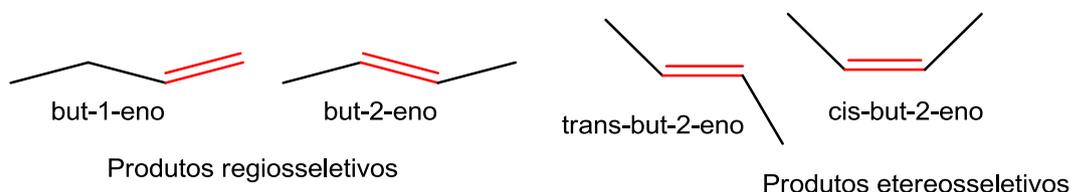
Quando o haloalcano contiver carbonos betas primários e secundários, teremos a formação de mais de uma olefina (alceno), nesta situação ocorrerá à formação de isômeros constitucionais, pelo fato de uma olefina conter ligação pi em carbono primário enquanto que a outra mostrará a ligação pi em carbono secundário.



As olefinas formadas but-1-eno (pela eliminação inicial de H_{beta} primário) e but-2-eno (pela eliminação inicial de H_{beta} secundário) são isômeros

constitucionais obtidos em quantidades diferentes, por este motivo, são denominados de produtos **regiosseletivos**.

O but-2-eno pode formar dois estereoisômeros, o **cis** e o **trans**, que se formam em quantidades diferentes devido o **trans** possuir maior estabilidade que o **cis**. Esses estereoisômeros, **cis** e **trans** são denominados de produtos **estereosseletivos**.

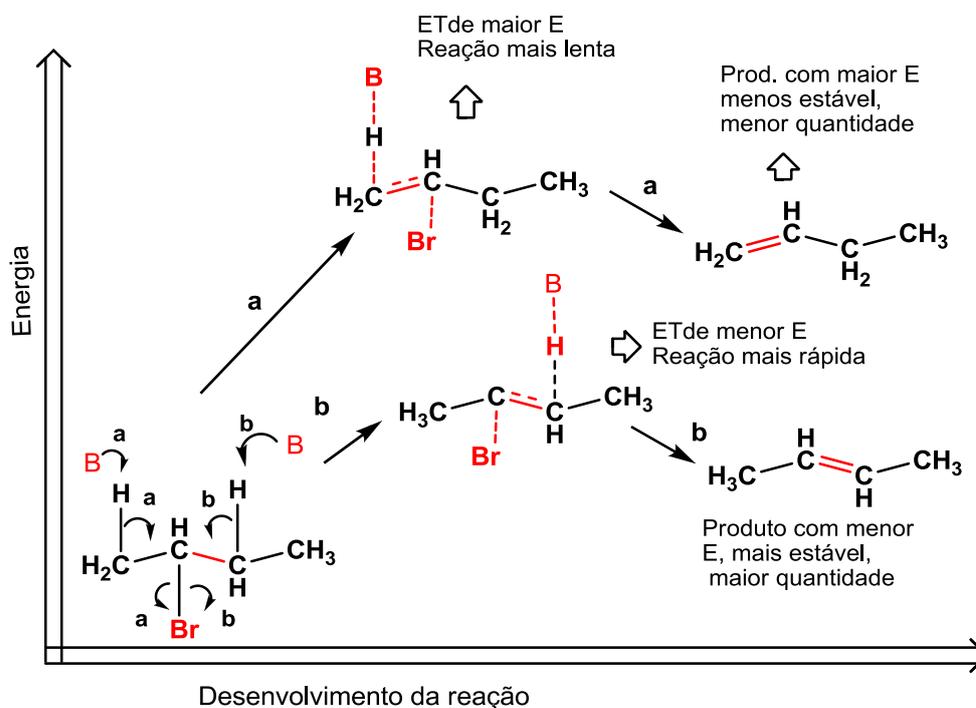


12.3.1.2 Postulado de Hammond e a Regra de Zaitsev

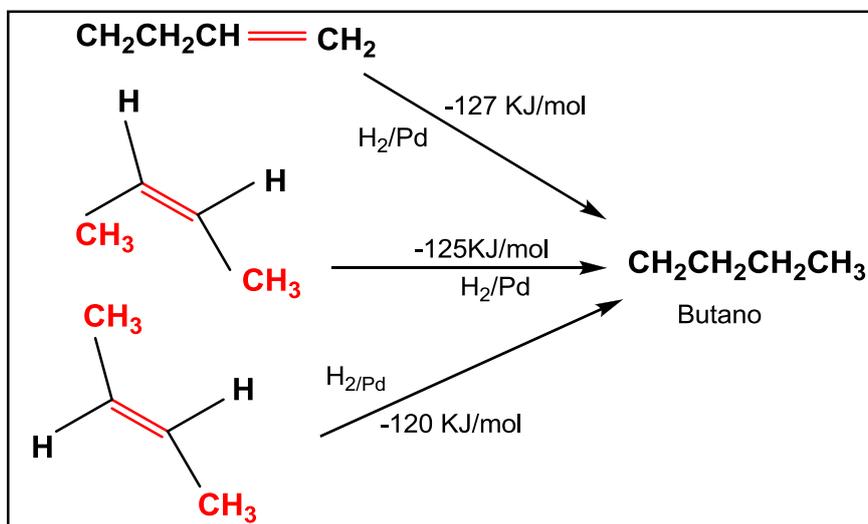
O produto majoritário é aquele que for obtido em maior quantidade em uma reação química. Para um melhor entendimento da formação do produto majoritário, vamos entender o **postulado de Hammond e a regra de Zaitsev**.

Postulado de Hammond (1921). O estado de transição se assemelha estruturalmente com a espécie mais estável a ser obtida, pelo fato da energia do estado de transição, esta mais próxima do valor de energia da espécie mais estável a ser formada.

O diagrama de energia a seguir,, mostra a ocorrência de uma reação, com a formação de produtos com estabilidades diferentes.

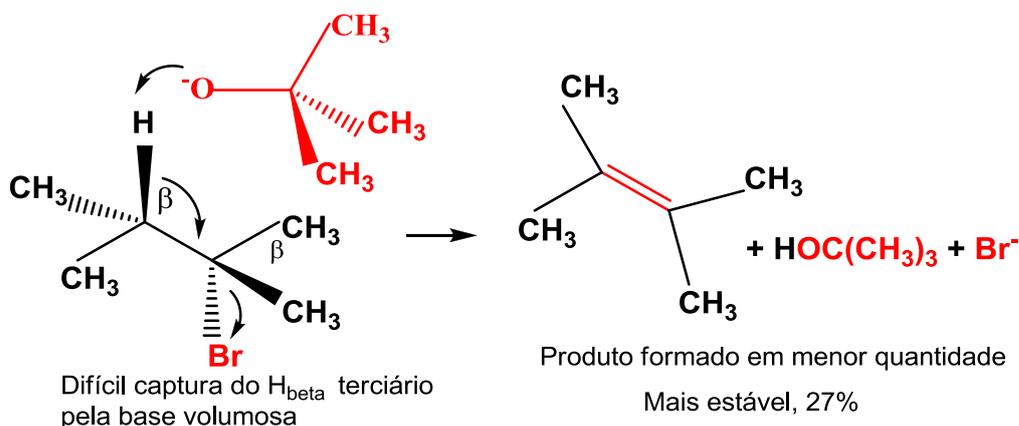


Regra de Zaitsev. A base captura hidrogênio do carbono beta menos hidrogenado e leva a formação do alceno mais substituído, portanto o mais estável, que será conhecido como produto majoritário por ser obtido em maior quantidade. A regra de Zaitsev só é aplicada se não houver impedimento espacial no processo de captura do hidrogênio beta. A estabilidade dos alcenos pode ser medida através do calor de hidrogenação ou de combustão.



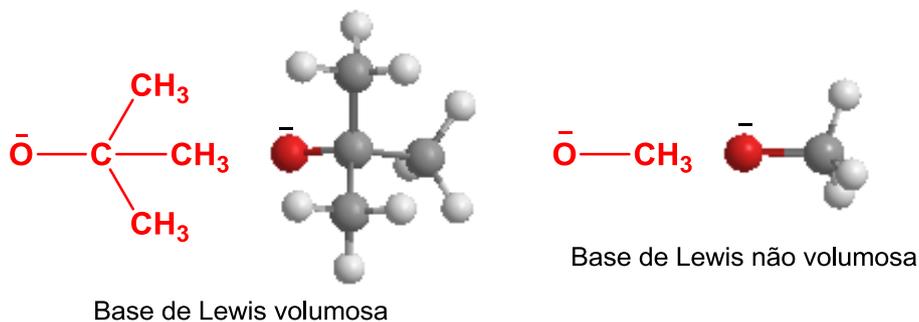
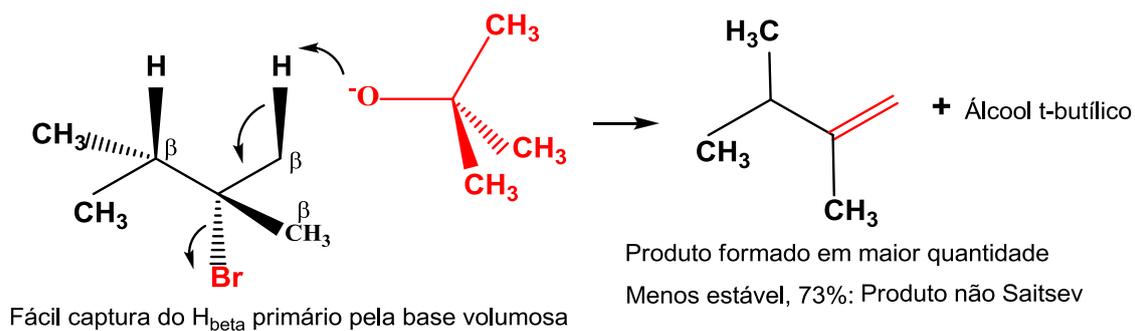
Dois parâmetros devem contribuir para a formação majoritária do alceno menos estável, isto é, do alceno com menor quantidade de substituinte:

- impedimento espacial de H_{beta}
- o grande volume da base.

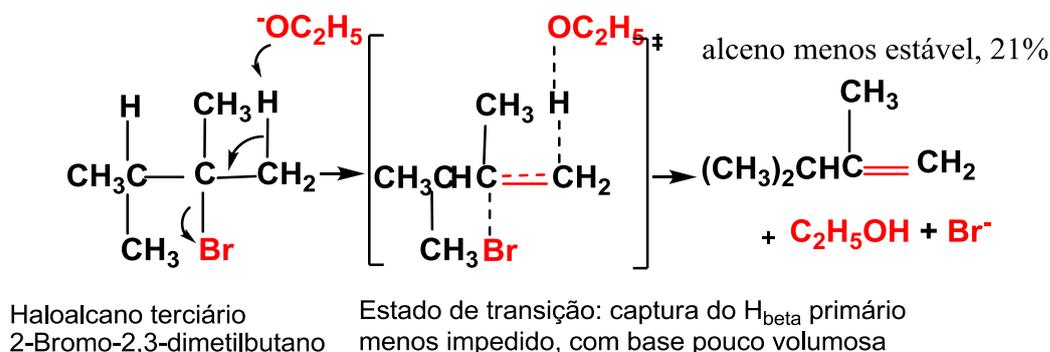
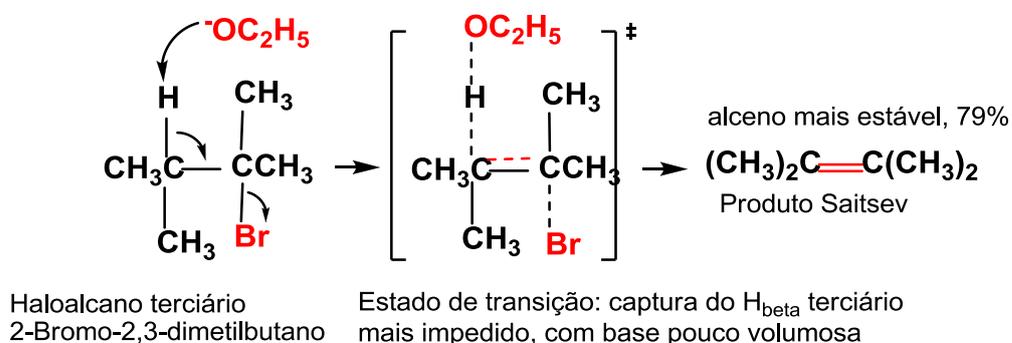


Note que o impedimento espacial em que se encontra o hidrogênio beta terciário, torna mais difícil sua captura pela base volumosa. Assim a base terá maior preferência em capturar o hidrogênio de carbono beta primário mais hidrogenado, portanto aquele menos impedido. Este processo levará a formação do alceno menos estável como produto majoritário.

Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação

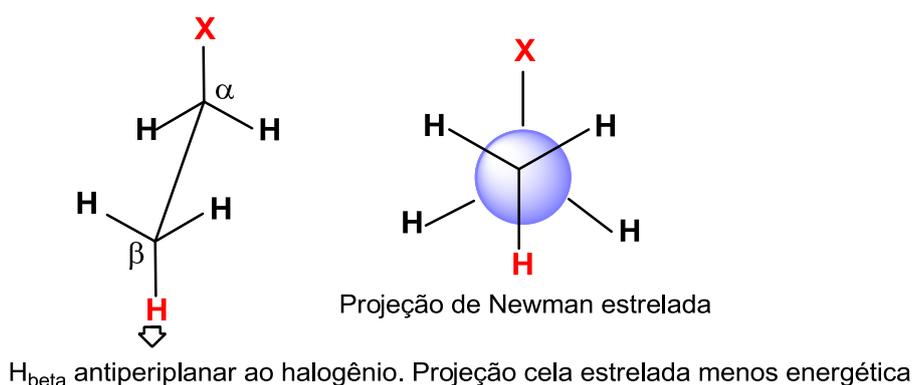


A reação a seguir levará a formação de produto Saitsev como sendo o mais estável, pois será realizada com um substrato que possui hidrogênio beta impedido, porém a base utilizada no processo é forte e de pequeno volume.

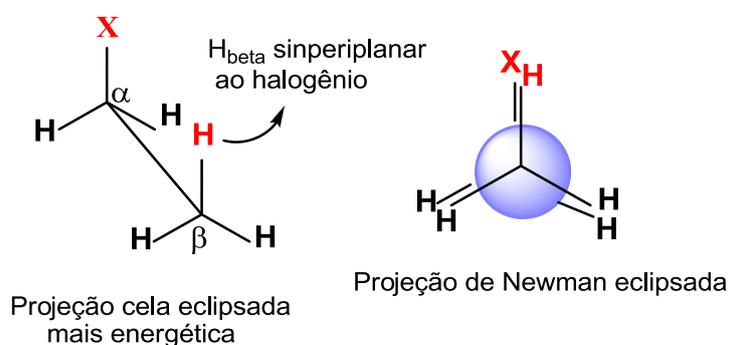


12.3.1.3 Estereoquímica para Reação

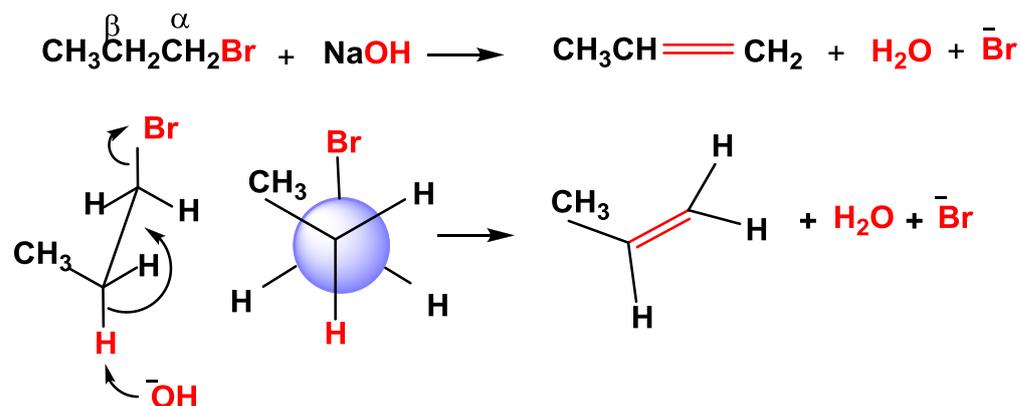
Existem duas possibilidades espaciais para o hidrogênio beta e o halogênio: a disposição anticoplanar e sinperiplanar. A posição que permite maior velocidade de reação é a antiperiplanar, pois nesta posição, a base captura o hidrogênio beta com maior rapidez, pois não existe tensão estérica ou bloqueamento espacial entre o halogênio e a base que captura o hidrogênio beta. Esta posição permite a melhor interação entre os orbitais moleculares para a formação da ligação pi.



A disposição sinperiplanar é utilizada em moléculas rígidas onde não é possível a disposição antiperiplanar.



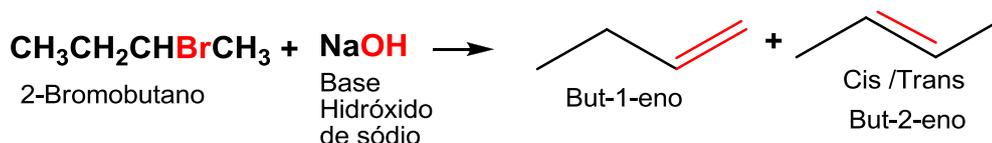
Reação em Haloalcano Primário



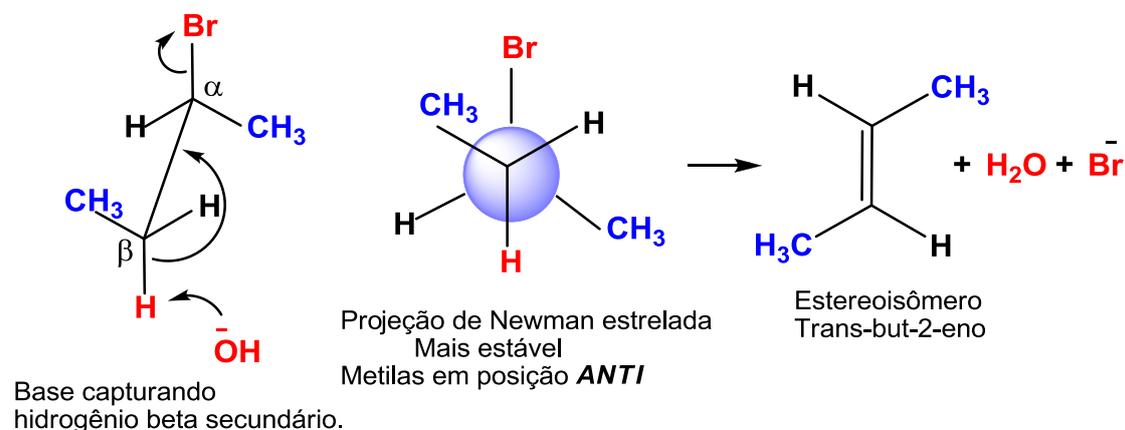
Esta reação **não** promove estereoisômeros Cis / Trans pelo fato do carbono alfa conectado ao halogênio conter dois hidrogênios como ligantes. Esta situação leva a formação de uma olefina com ligantes iguais em um dos carbonos sp^2 , não sendo, portanto permitida a formação de estereoisômeros *cis/trans*.

Reação em Haloalcano Secundário

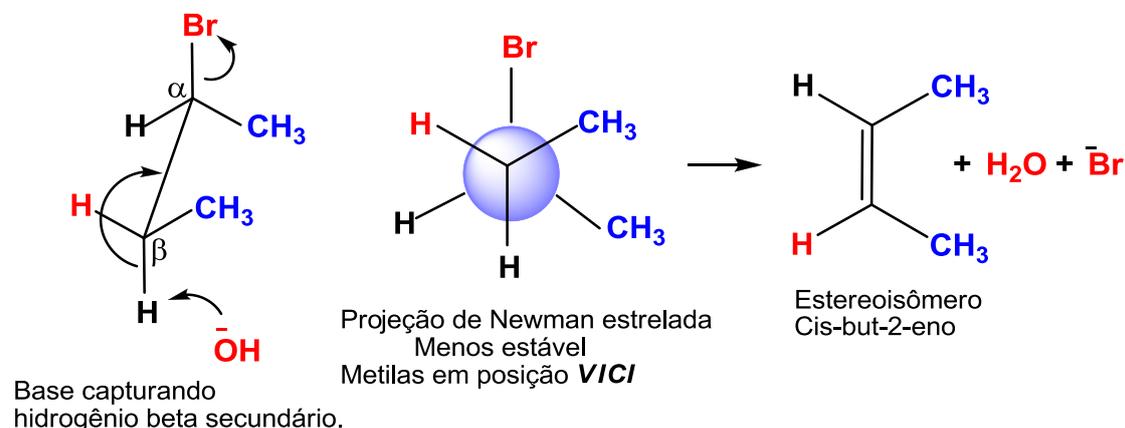
O carbono beta secundário possui dois hidrogênios betas que podem assumir posições espaciais diferentes na projeção em cela.



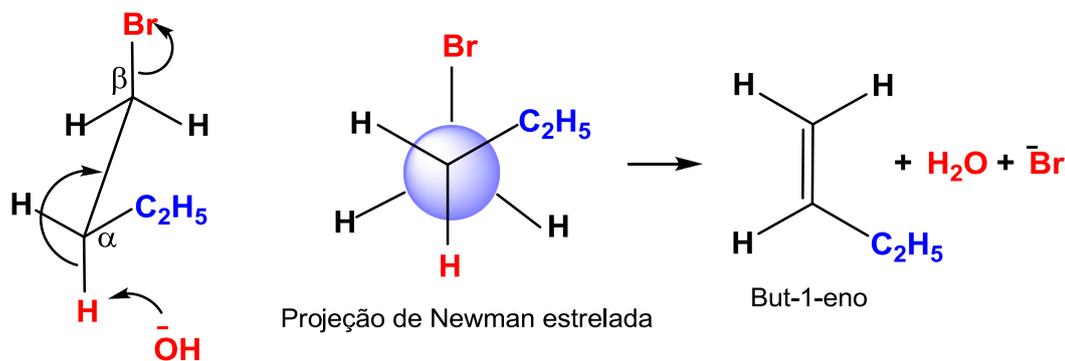
Um dos hidrogênios beta forneceu uma projeção de Newman com metilas dispostas em posição anti, enquanto que o segundo hidrogênio beta levou as metilas a uma interação vici, sendo, portanto a projeção de Newman menos estável. Formação do estereoisômero **trans**.



Formação do estereoisômero *Cis*



Formação do but-1-eno.
Eliminação de hidrogênio beta primário.



Base capturando hidrogênio beta primário.

A eliminação de hidrogênio beta primário favorece a formação de uma olefina menos substituída sendo, portanto o produto minoritário (menor quantidade) da reação.

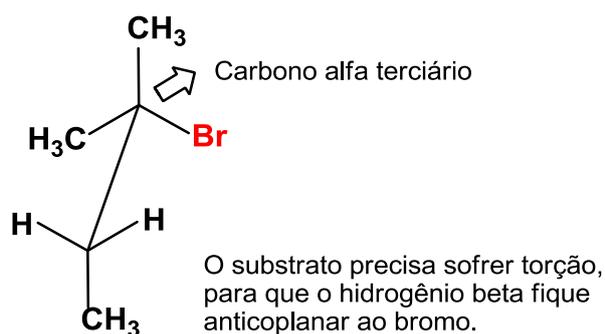
Reação em Haloalcano Terciário

Nessa reação, o substrato 2-bromo-2-metilbutano, mostra a presença de um carbono beta primário e um carbono beta secundário.

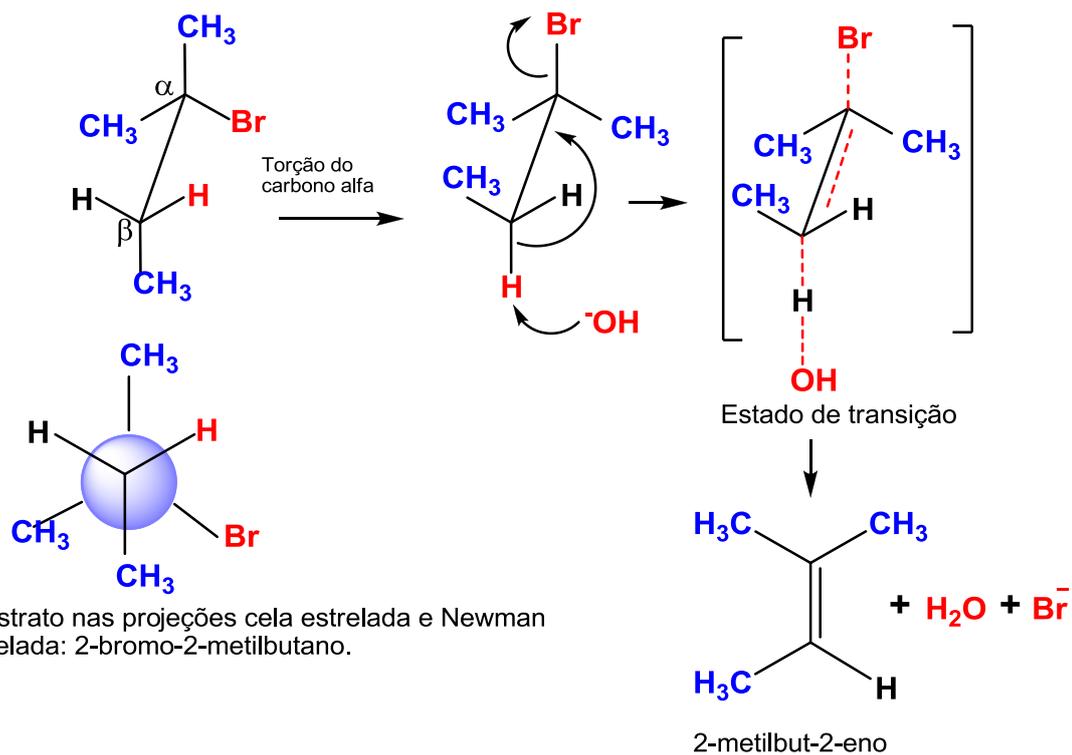
O mecanismo a seguir mostra dois produtos, que são obtidos pela eliminação de H_{beta} secundário e H_{beta} primário.

A eliminação de H_{beta} secundário forma o 2-metilbut-2-eno. Eliminação de H_{beta} primário.

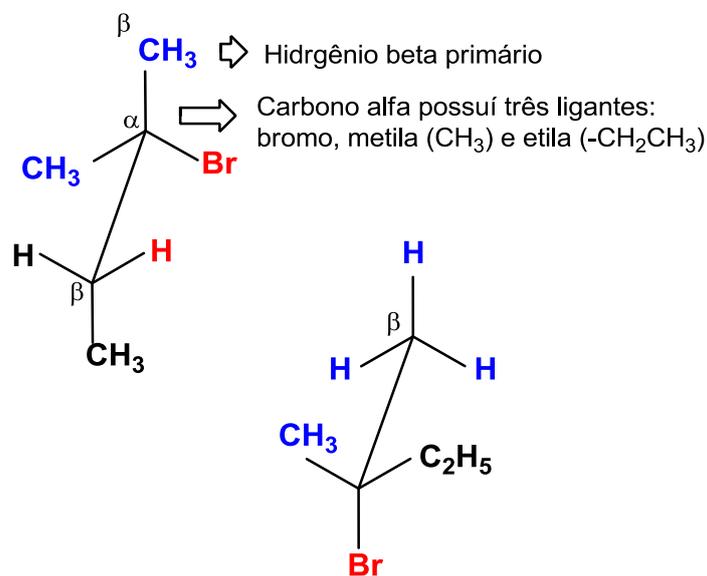
O substrato se encontra em projeção Cella estrelada.



A eliminação de hidrogênio beta secundário, se inicia com a torção dos ligantes do carbono alfa e do carbono beta, com o objetivo de colocar hidrogênio e halogênio em posição anticoplanar.

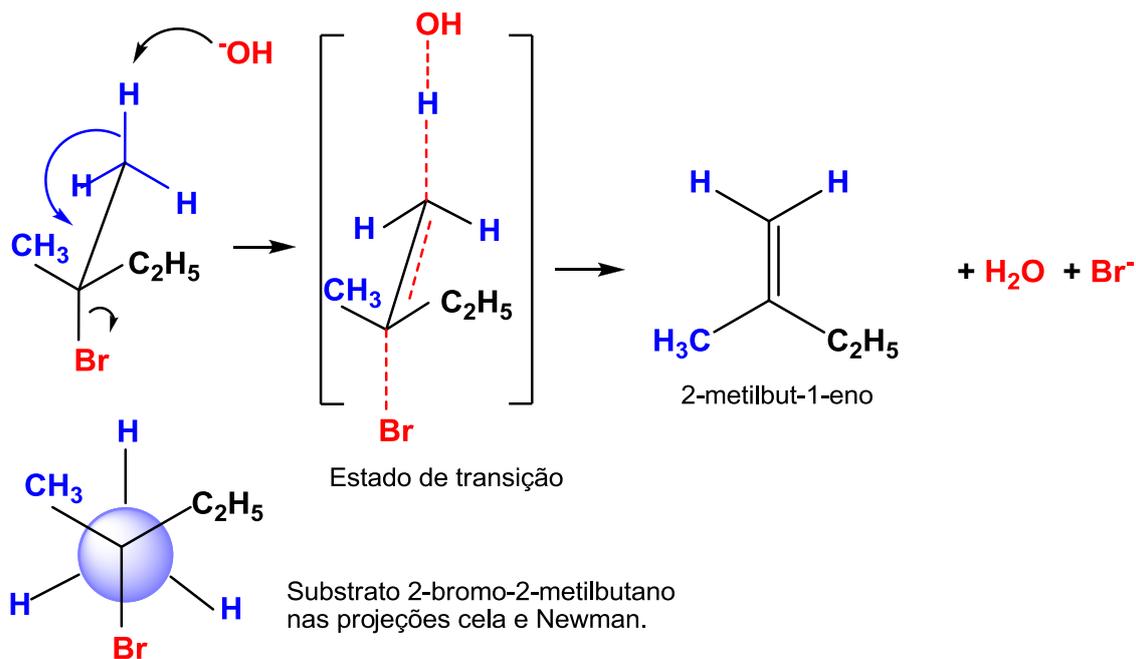


A seguir vamos descobrir o produto formado pela eliminação de hidrogênio beta primário, mostrado na próxima página. Essa eliminação leva a formação de uma olefina terminal 2-metilbut-1-eno.



Substrato preparado para a eliminação de hidrogênio beta primário

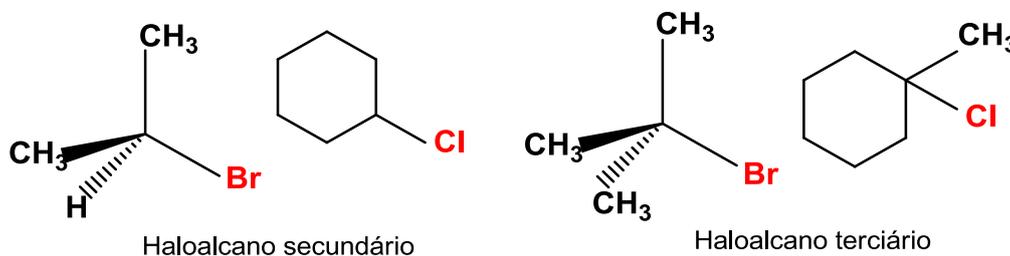
Eliminação de hidrogênio beta primário



Agora podemos dizer que o substrato 2-bromo-2-metilbutano em presença de base forte formou produtos regioseletivos, o 2-metilbut-2-eno e o 2-metilbut-1-eno. O produto formado em maior quantidade é o que representa o alceno mais substituído, portanto, o 2-metilbut-2-eno.

12.3.2 Eliminação Unimolecular

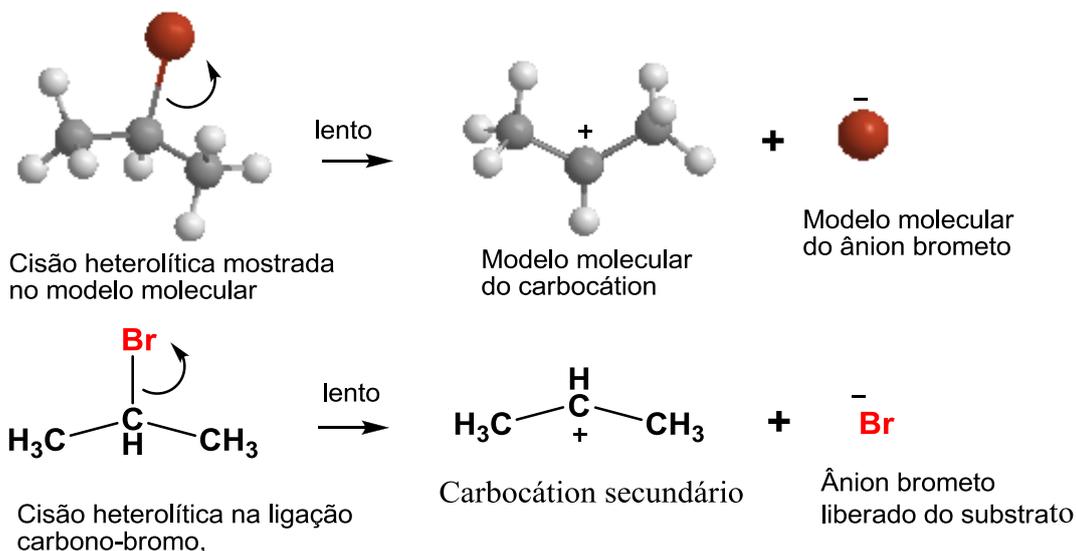
A reação de eliminação unimolecular ocorre em substratos que possuem região de retaguarda bloqueada. A reação tem um mecanismo desenvolvido em mais de uma reação sucessiva. A etapa determinante da velocidade da reação é a etapa lenta, nesta etapa forma-se o intermediário carbocátion que pode sofrer rearranjo para um carbocátion mais estável. Os substratos com região de retaguarda bloqueada, favorecem reações de substituição e eliminação unimolecular. Estes tipos de mecanismos necessitam de solventes polares próticos para um bom desempenho.



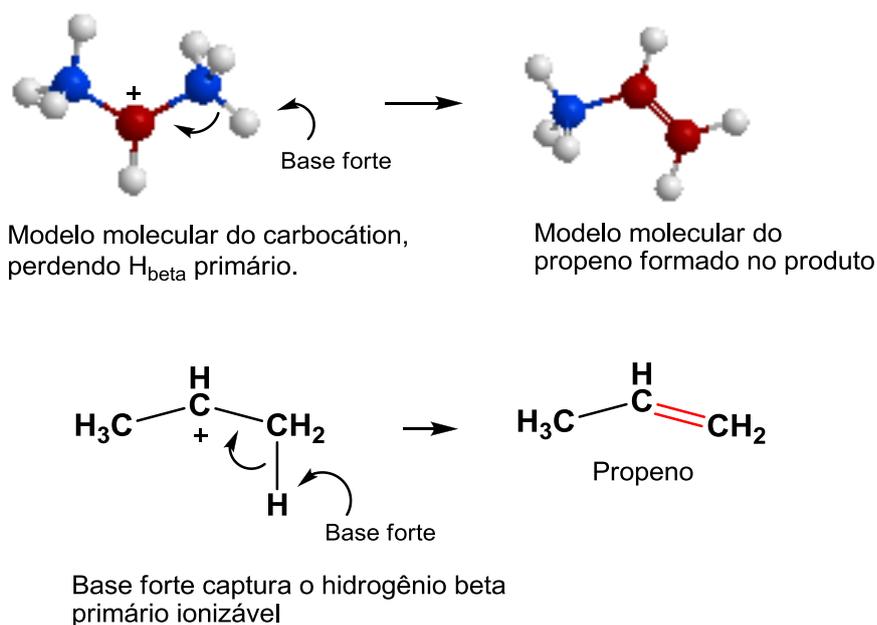
A reação de eliminação unimolecular perde hidrogênio beta após a formação do carbocátion. A retirada deste hidrogênio acontece com a ajuda de uma base. Dois movimentos sincronizados de elétrons, são necessários para a formação da olefina. No primeiro movimento eletrônico, o par de elétrons da

base captura hidrogênio beta ao carbocátion, imediatamente após, ocorre o deslocamento do par de elétrons deixado pelo hidrogênio para o centro catiônico, formando assim a ligação pi.

Primeiro forma-se o carbocátion

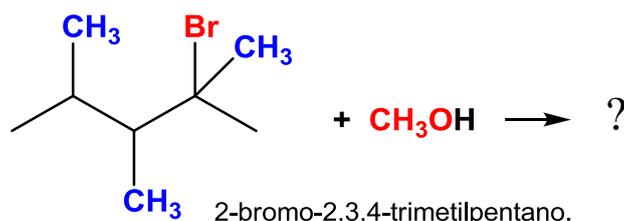


Segunda etapa: base captura hidrogênio beta ionizável, formando o alceno

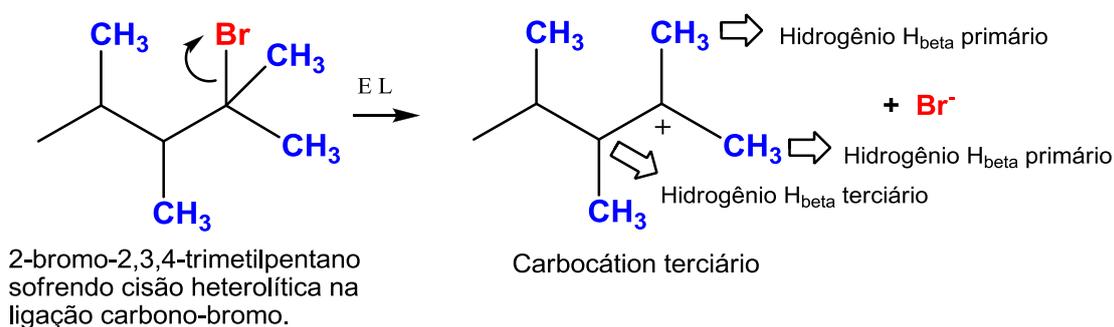


A reação entre 2-bromo-2,3,4-trimetilpentano e o metanol mostra o mecanismo de eliminação unimolecular em um haloalcano terciário.

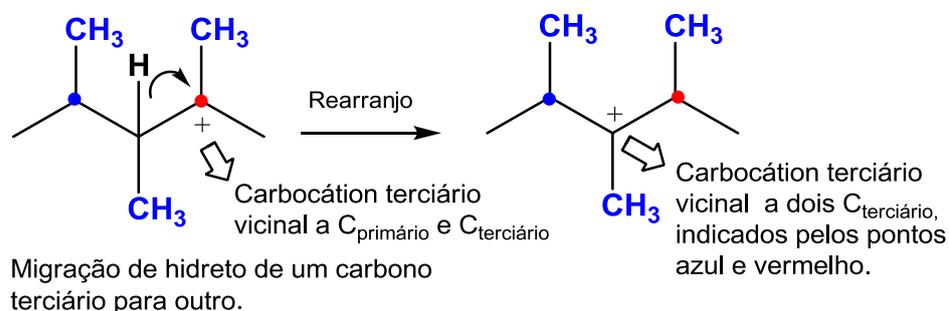
No processo o metanol terá a função de nucleófilo e de solvente, e por este motivo, a reação é chamada de metanólise.



A primeira etapa é a lenta e a determinante da velocidade da reação. Ocorre a formação do intermediário carbocátion.



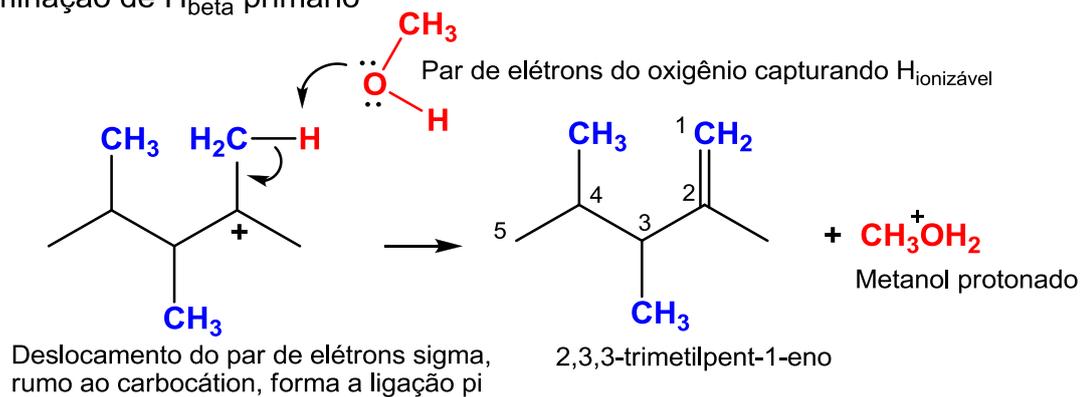
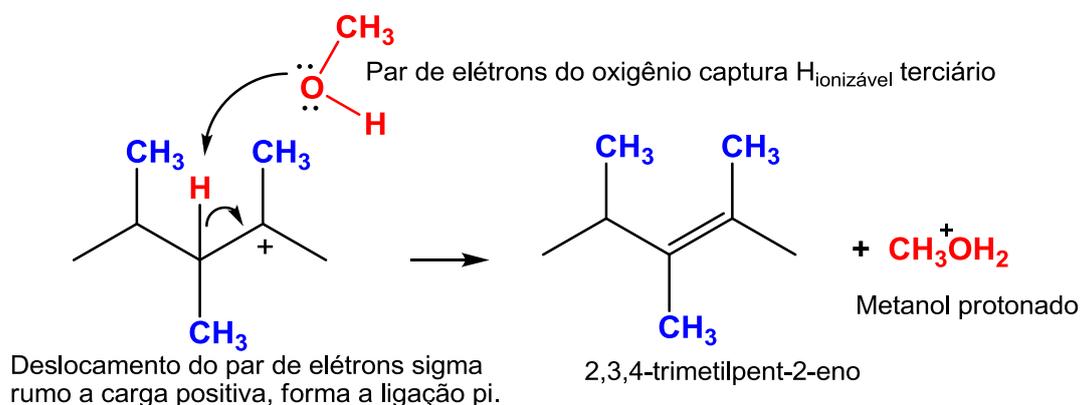
Rearranjo leva a formação de carbocátion terciário, vicinal a dois C-terciários.



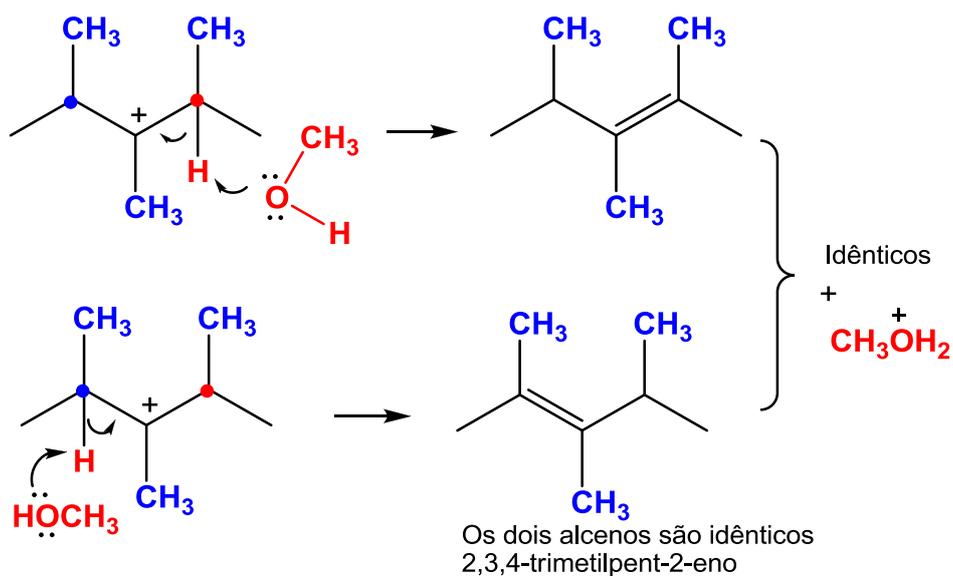
A segunda etapa é rápida, e o metanol promove a eliminação de hidrogênio de carbono vicinal ao carbocátion, formando assim as olefinas.

Na primeira reação ocorre a eliminação de H_{BETA} primário, enquanto que na segunda acontece a eliminação do H_{BETA} terciário.

Observe que este intermediário, possui dois carbonos primários terminais, sendo ambos conectados no carbono terciário, por esse motivo, é realizada a eliminação de hidrogênio beta primário em apenas um dos carbonos.

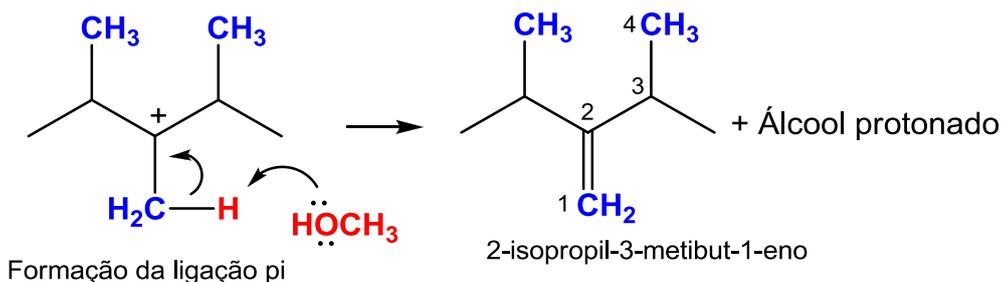
Eliminação de H_{beta} primárioEliminação de H_{beta} terciário

A eliminação realizada no carbocátion rearranjado (carbocátion que tem como vizinhos, dois carbonos terciários) leva a formação dos seguintes produtos.

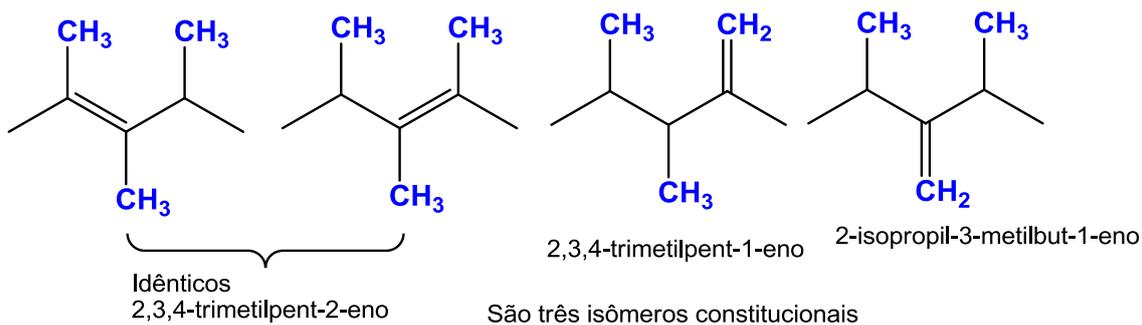


Eliminação de hidrogênio beta primário.

Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação

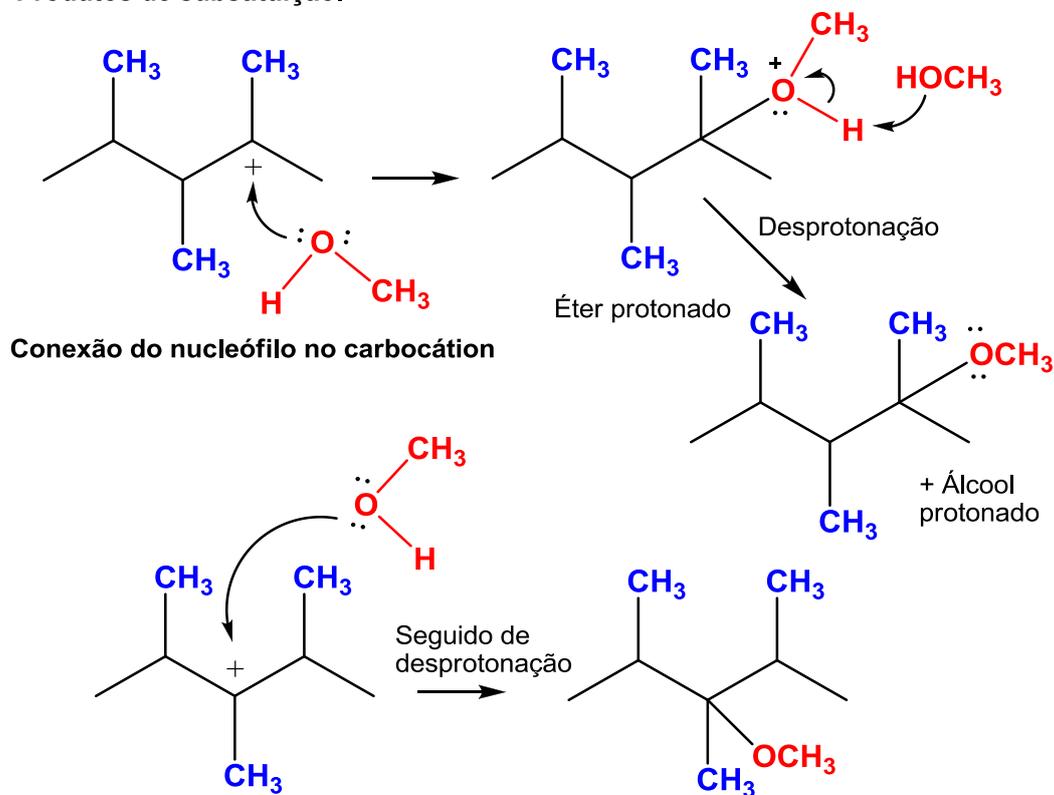


Produtos de eliminação obtidos.

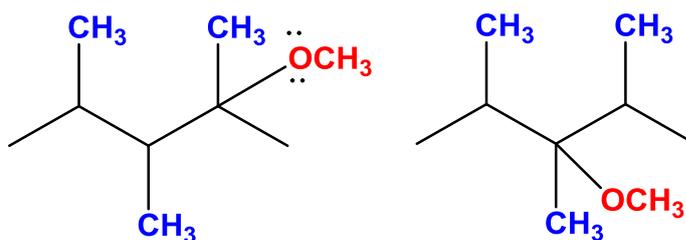


Para obter produto de substituição o metanol participa como nucleófilo e faz a conexão nos carbocátions obtidos ao longo do mecanismo.

Produtos de substituição.



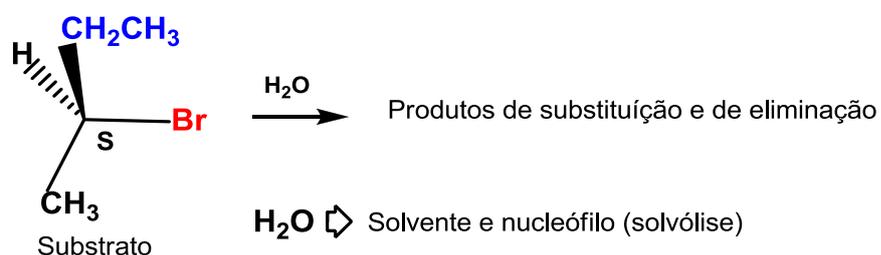
Produtos de substituição obtidos ao longo do processo.



2-metóxi-2,3,4-trimetilpentano

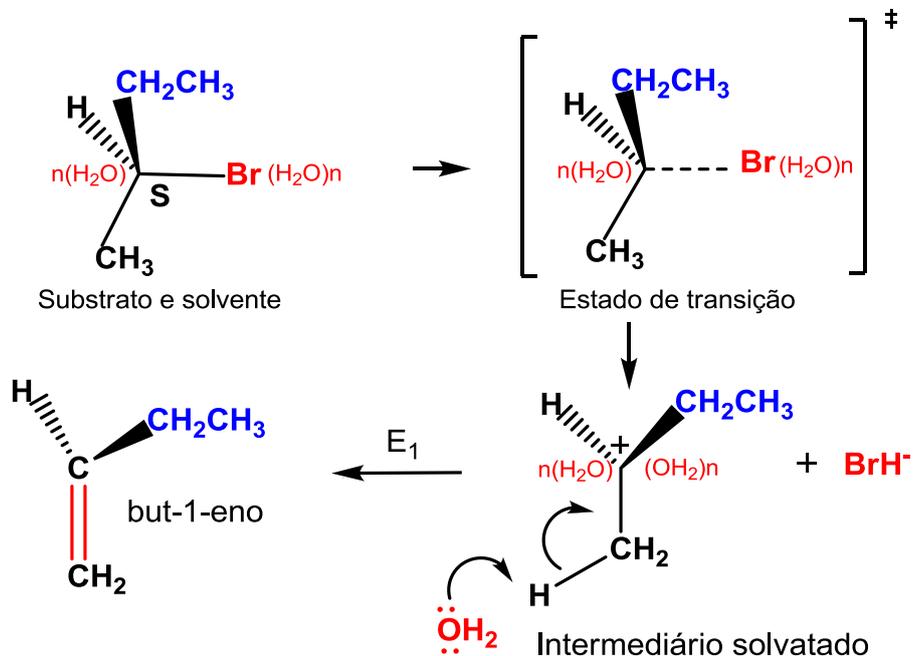
3-metóxi-2,3,4-trimetilpentano

A reação a seguir apresenta um substrato quiral de configuração S, que através da reação de solvólise é transformado em duas funções diferentes um álcool e um hidrocarboneto olefínico.

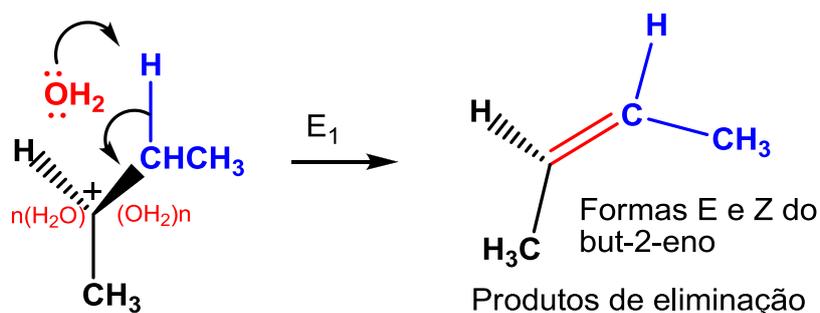


Desenvolvimento do mecanismo.

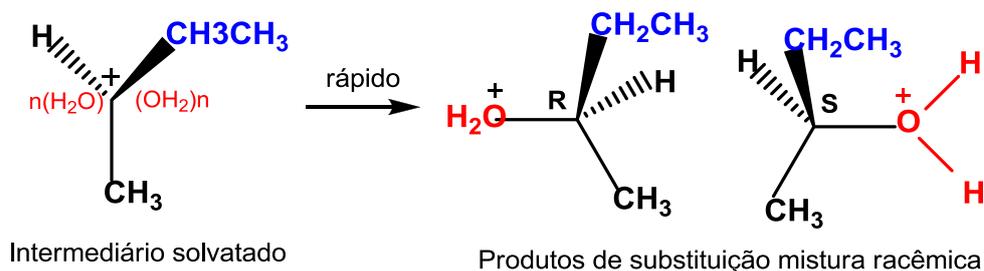
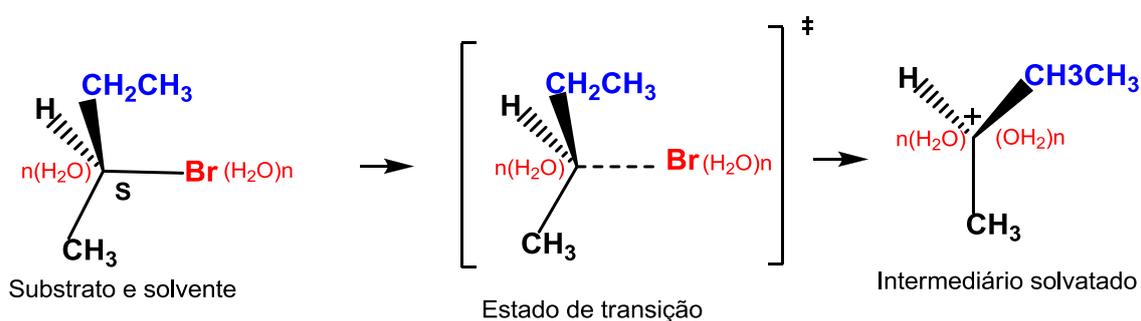
Produtos de eliminação



Mecanismos de Substituição e Adição Nucleofílica e Eliminação



Produtos de substituição

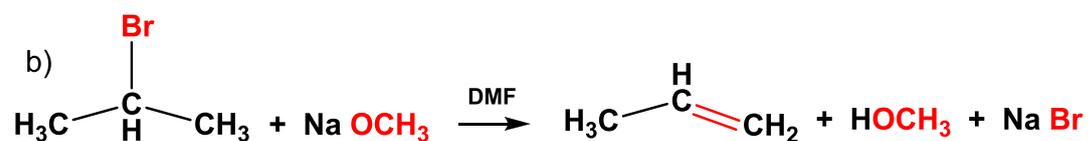


$\text{S}_{\text{N}}1$: nucleófilo água faz conexão no carbocátion

Este mecanismo formou produtos de eliminação regioseletivos e estereosseletivos.

12.4 QUESTÕES RESOLVIDAS

12.4.1 Identificar e desenvolver o mecanismo das reações orgânicas.

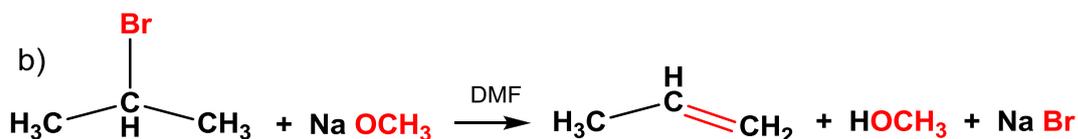
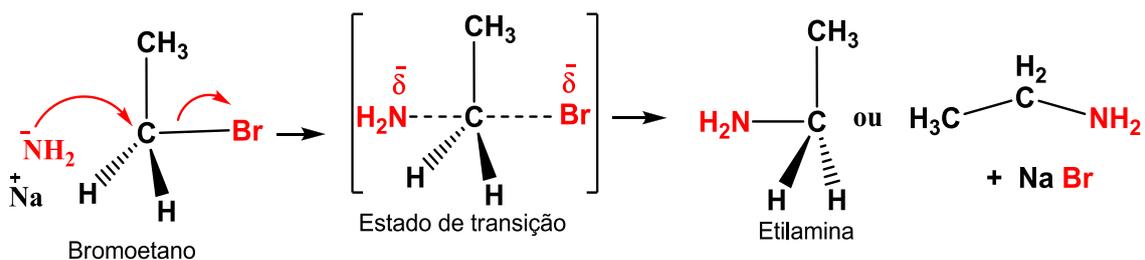


Resolução.

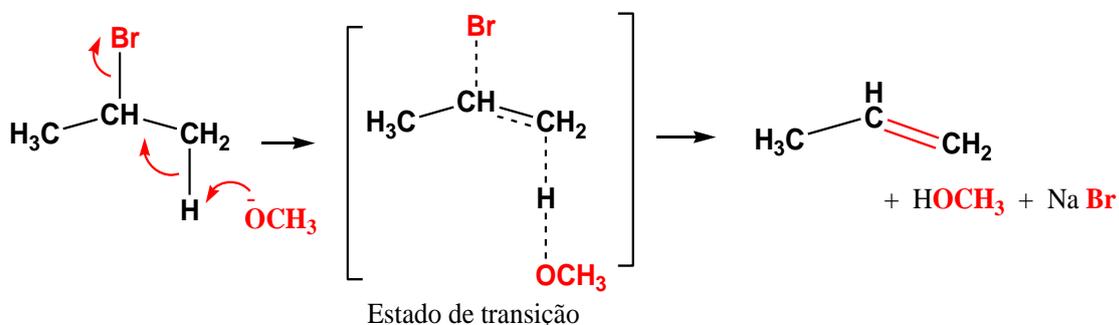


A reação mostra a substituição do Br pelo NH₂, indicando uma reação de substituição nucleofílica. Como o bromo se encontra conectado em carbono primário, o melhor mecanismo será o de substituição nucleofílica bimolecular.

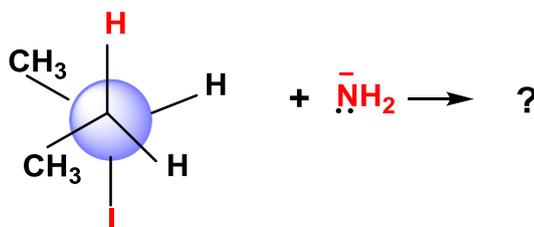
Escrevendo o substrato em três dimensões, é possível perceber o ataque do nucleófilo na retaguarda do substrato.



Como o produto da reação é um alceno, se trata de uma reação de eliminação. O solvente polar aprótico, dimetilformamida (DMF) facilita o mecanismo de eliminação bimolecular.



12.4.2 Desenvolver o mecanismo em busca dos produtos de substituição e eliminação bimolecular



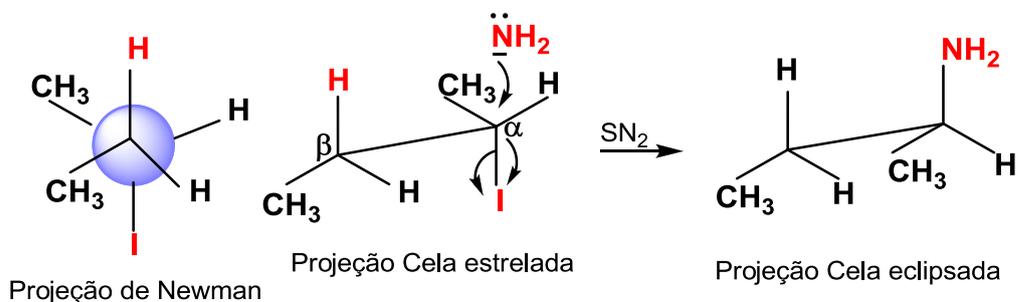
Neste mecanismo, vamos trabalhar com um haloalcano secundário.

Este substrato permite produtos de eliminação e de substituição, sendo que o produto de substituição vai ser formado em menor quantidade, pois já

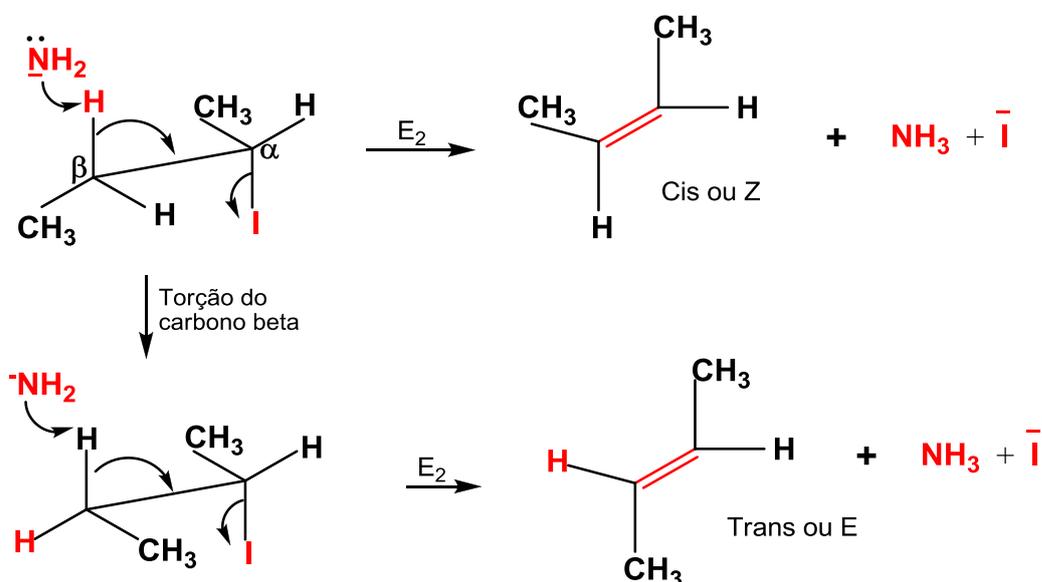
estudamos que a velocidade da reação S_N2 em haloalcanos secundário é muito lenta, em decorrência do impedimento espacial, ocasionado pelos ligantes alquílias, conectados no carbono portador de halogênio.

A reação de eliminação será, portanto mais favorável e formará uma maior quantidade de produtos.

Desenvolvimento do mecanismo S_N2 .



Desenvolvimento do mecanismo E_2 .

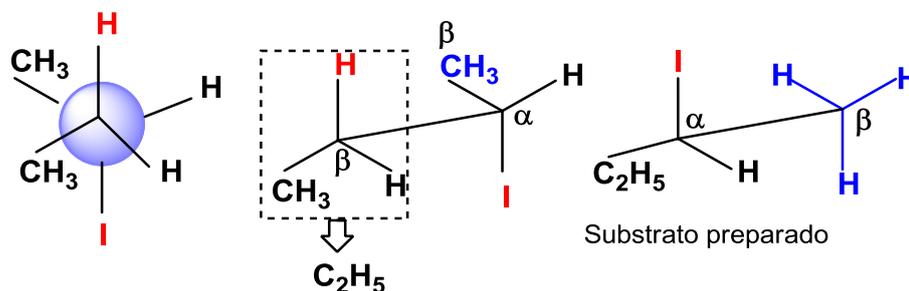


O substrato colocado em projeção de Newman oposição, é passado para a projeção em cela, que mostra o hidrogênio e o halogênio em posição antiperiplanar. Esta disposição espacial permite a reação S_N2 e E_2 , sendo que, podemos torcer o carbono beta e colocar o segundo hidrogênio que a ele se encontra ligado, em posição antiperiplanar ao halogênio, isto pode ser executado sempre que o carbono beta contiver dois hidrogênios, pois nesta situação, ocorrem duas possibilidades de eliminação, uma para cada hidrogênio. Perceba que a projeção de Newman do substrato que foi transferida para cela, já posiciona o sítio reacional para uma reação S_N2 , pelo fato de permitir o ataque do nucleófilo pela retaguarda no eixo da ligação carbono-halogênio. No momento da conexão do nucleófilo o halogênio abandona o substrato na forma de ânion halogeneto.

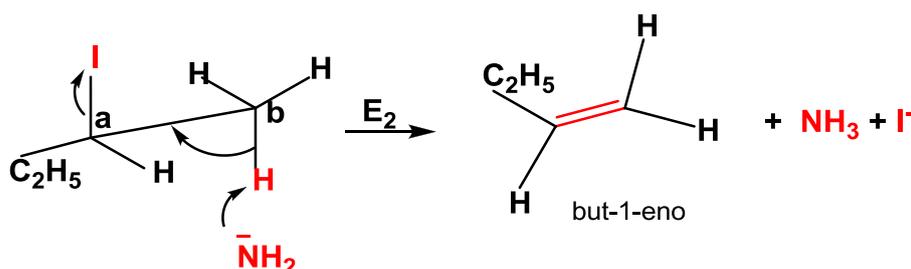
O produto formado é uma nova função orgânica denominada de amina e se encontra na projeção em cela eclipsada. O carbono do sítio reacional é um carbono quiral, por este motivo, a reação ocorre com inversão de configuração.

Prosseguindo o mecanismo, vamos efetuar a eliminação no carbono beta primário, este mecanismo leva a formação de uma olefina terminal, isto é, um alceno com ligação pi no carbono 1.

Preparando o substrato para a eliminação em carbono beta primário

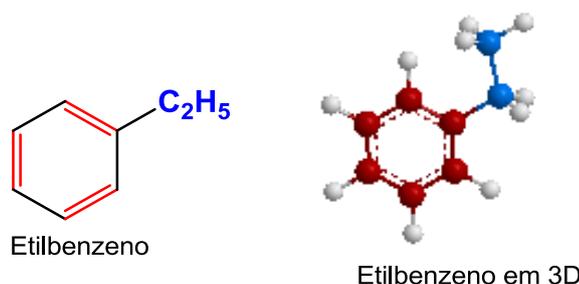


A projeção cila, mostra o carbono beta primário, com um de seus hidrogênios betas em posição antiperiplanar ao iodo, desta forma, o ataque da base amideto, que é o veículo de retirada de H_{beta} , favorece a deslocalização do par de elétrons, que são utilizados imediatamente na formação da ligação pi, que uma vez formada, despede o iodo do substrato, que se retira na forma de ânion iodeto.



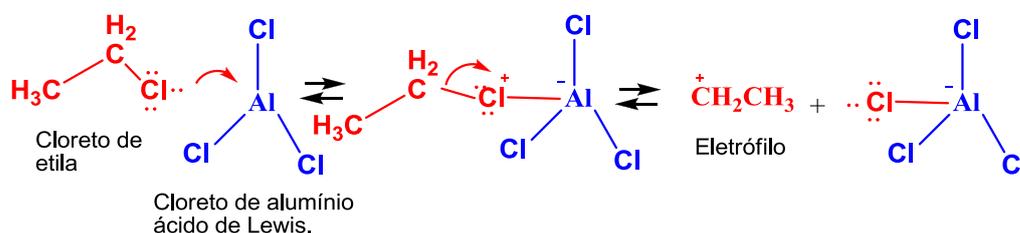
O mecanismo de reação levou a formação de quatro produtos, um de substituição, a 2-butilamina, e três de eliminação, o but-1-eno, o cis-but-2-eno e o trans-but-2-eno. O but-1-eno e o but-2-eno são considerados produtos **regiosseletivos**. Nesta reação, o but-2-eno é formado em maior quantidade por ser o mais estável. O cis-but-2-eno e o trans-but=2-eno são produtos **estereosseletivos**, sendo o trans-but-2-eno formado em maior quantidade por ser o estereoisômero mais estável.

12.4.3 Desenvolver o mecanismo de substituição eletrofílica aromática usado na preparação do etilbenzeno.



Resolução.

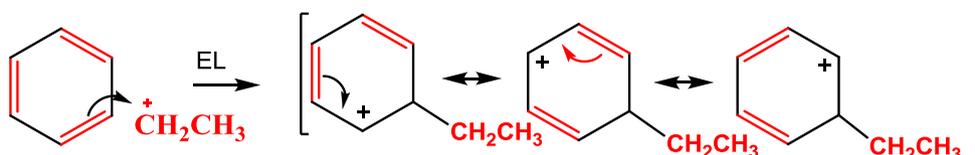
Primeira etapa. Preparação do eletrófilo com a ajuda do catalisador.



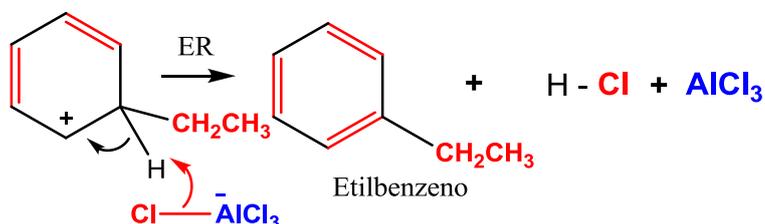
Na estrutura formada o alumínio fica negativo porque recebe um par de elétrons e o cloro fica positivo pelo fato de doar um par de elétrons. Em seguida ocorre a cisão na ligação carbono cloro e o eletrófilo carbocátion metila se forma junto com a base conjugada $\text{Cl}-\text{AlCl}_3$.

Segunda etapa. Nesta etapa o par de elétrons do anel faz conexão com o eletrófilo carbocátion etila. .

Nesta etapa ocorre a quebra da aromaticidade do anel e forma-se o intermediário estabilizado por ressonância.



Terceira etapa. Recuperação da aromaticidade do anel.



Sugestão de Leitura

BRUICE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10ª edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

VOLLHARDT, Peter; SCHORE, Neile. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. Tradução da 4ª edição americana. Porto Alegre: Bookmam, 2004. 1112p.

REFERÊNCIAS

ALLINGER, Norman et al. **Química Orgânica**. Tradução da 2ª edição americana. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S. A, 1978. 961p.

ATKINS, Peter ; PAULA, Julio. **Físico-Química**. Tradução da 8ª edição inglesa. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 589P.

BROWN, William. **Organic Chemistry**. United States of America: Saunders College Publishing, 1995.1115p.

BRUCE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

CRAM, Donald; HENDRICKSON, James; HAMMOND, George. **Organic Chemistry**. Third edition. Tokio, Japan: McGraw- Hill LTD, Toshio Printing Co. L.T.D, 1970. 1272p.

ELIEL, Ernest. **Stereochemistry of Carbon Compounds**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1977.486p.

FESSENDEN, Ralph; FESSENDEN, Joan. **Organic Chemistry**. Third edition. California: Brooks/Cole Publishing, 1982.1129p.

GEISSMAN, Theodore. **Principles of Organic Chemistry**. Fourth edition. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1977. 1035p.

GUNSTONE, F. D. **Guidebook to Stereochemistry**. London: Longman Group Limited, 1975.112p.

LEHNINGER, Albert; NELSON, David.; COX, Michael. **Principles of Biochemistry**. Second edition. New YORK : Worth Publishers, 1997.1013p.

McMURRY, John. **Química Orgânica**. Tradução da 6ª edição norte-americana. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005. 925p.

MEISLICH, Herbert; NECHAMKIN, Howard; SHAREFKIN, Jacob. **Organic Chemistry**. Schaum`S Outline Series, 2ª edição. United States of America: McGraw-Hill, 1976. 524p.

MORRISON, Robert.; BOYD, Robert. **Química Orgânica**. Tradução da 13ª edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.1510p.

PAVIA, Donald; LAMPMAN, Gary; KRIZ, George. **Introduction to Spectroscopy**. 2ª edition. United States of América: Saunders College Publishing, 1996. 511p.

PETRUCCI, Ralph. **General Chemistry**. Third edition. New York: Macmillan Publishing Co. Inc.1982. 764p.

POTAPOV, Mockba. **Stereochemistry**. Moscow: Mir publishers, 1979. 678p.

SILVERSTEIN, Robert; BASSLER, Clayton; MORRILL, Terence. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Tradução da 3^a por Ricardo Bicca e Roberto Faria. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979. 299p.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10^a edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.

STREITWIESER, Andrew; HEATHCOCK, Clayton; KOSOWER, Edward. **Introduction to Organic Chemistry**. Fourth edition. United States of America: Macmillan Publishing Company, 1992.1256p.

SYKES, Peter. **A guidebook to mechanism in organic chemistry**. 6^a edition. New York: Longman scientific & technical, 1986. 416p.

UCKO, David. **Química: Uma Introdução à Química Geral, Orgânica e Biológica**. Tradução da 2^a edição americana por José Roberto Giglio. São Paulo: editora Manole LTDA, 1992. 645p.

VOLLHARDT, Peter; SCHORE, Neile. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. Tradução da 4^a edição americana. Porto Alegre: Bookmam, 2004.1112p.