

... Coleção UAB–UFSCar

..... Engenharia Ambiental

..... Química Orgânica

: Massami Yonashiro

: **Química Orgânica**



Química Orgânica



Reitor

Targino de Araújo Filho

Vice-Reitor

Adilson J. A. de Oliveira

Pró-Reitora de Graduação

Claudia Raimundo Reyes



Secretária de Educação a Distância - SEaD

Aline M. de M. R. Reali

Coordenação SEaD-UFSCar

Daniel Mill

Glauber Lúcio Alves Santiago

Joice Otsuka

Marcia Rozenfeld G. de Oliveira

Sandra Abib

Coordenação UAB-UFSCar

Daniel Mill

Coordenador do Curso de Engenharia Ambiental

Luiz Márcio Poiani

UAB-UFSCar

Universidade Federal de São Carlos

Rodovia Washington Luís, km 235

13565-905 - São Carlos, SP, Brasil

Telefax (16) 3351-8420

www.uab.ufscar.br

uab@ufscar.br

Massami Yonashiro

Química Orgânica

São Carlos
2014

© 2011, Massami Yonashiro

Concepção Pedagógica

Daniel Mill

Supervisão

Douglas Henrique Perez Pino

Revisão Linguística

Clarissa Galvão Bengtson

Daniel William Ferreira de Camargo

Juliana Carolina Barcelli

Kamilla Vinha Carlos

Editoração Eletrônica

Izis Cavalcanti

Ilustração

Maria Julia Barbieri Mantoanelli

Capa e Projeto Gráfico

Luís Gustavo Sousa Sguissardi

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	13
--------------------	----

UNIDADE 1: Hidrocarbonetos: alcanos, alcenos, alcinos e aromáticos

1.1 Introdução.....	17
1.1.1 Química Orgânica ou Química do Carbono	17
1.1.2 Alcanos	18
1.1.2.1 Compostos de carbono: ligações e estruturas.....	18
1.1.2.2 O que é, então, a Química Orgânica?.....	18
1.1.3 Ligação em compostos de carbono.....	19
1.1.3.1 Configuração eletrônica.....	19
1.1.4 Hidrocarbonetos simples	22
1.1.4.1 Hidrocarbonetos e suas propriedades.....	22
1.1.5 Hidrocarbonetos saturados.....	23
1.1.5.1 Alcanos	23
1.1.5.2 Ligação σ em alcanos	24
1.1.6 Isômeros conformacionais	24
1.1.7 Isômeros constitucionais ou estruturais	26
1.1.8 Alcanos cíclicos.....	27
1.1.9 Tensão no anel	28
1.1.10 Regras de nomenclatura	31
1.1.10.1 Hidrocarbonetos de Cadeia contínua ou reta.....	31
1.1.10.2 Hidrocarbonetos de Cadeia ramificada	31
1.1.11 Tipos de grupos substituintes.....	33
1.1.12 Cicloalcanos: isomeria geométrica <i>cis</i> e <i>trans</i>	33
1.1.13 Estabilidade de alcanos	34

1.1.13.1	Calor de combustão	.34
1.1.13.2	Calor de formação	.35
1.2	Alcenos, hidrocarbonetos aromáticos e alcinos	.36
1.2.1	Alcenos	.36
1.2.1.1	Propriedades físicas	.36
1.2.1.2	Estrutura dos alcenos	.36
1.2.1.3	Alcenos maiores	.37
1.2.1.4	Isomerismo em alcenos	.37
1.2.1.5	Nomenclatura de alcenos	.38
1.2.1.6	Designação E / Z para os isômeros geométricos dos alcenos	.39
1.2.1.7	Estabilidade de alcenos	.41
1.2.1.8	Calor de combustão	.41
1.2.1.9	Calor de hidrogenação	.43
1.2.1.10	Hidrogenação exaustiva	.43
1.2.1.11	Calor de formação	.44
1.2.1.12	Dienos e Polienos	.44
1.2.2	Hidrocarbonetos aromáticos	.46
1.2.2.1	Estruturas de ressonância	.46
1.2.2.2	Outras estruturas de ressonância do benzeno	.47
1.2.2.3	Estabilidade do benzeno	.48
1.2.3	Arenos	.50
1.2.4	Nomenclatura para hidrocarbonetos aromáticos	.50
1.2.5	Grupos substituintes insaturados	.51
1.3	Alcinos	.52
1.3.1	Alcinos maiores	.52
1.3.2	Nomenclatura de alcinos	.53
1.3.3	Alenos	.53
1.4	Exercícios propostos	.54

UNIDADE 2: Halogenetos de alquila e arila

2.1	Introdução.....	61
2.2	Haletos de alquila	61
2.2.1	Nomenclatura de haletos de alquila.....	62
2.2.2	Classificação de haletos de alquila	63
2.2.3	Ligações em haletos de alquila	63
2.2.4	Propriedades físicas	64
2.2.5	Haletos de alquila de alcanos	66
2.2.6	Cloração do metano	67
2.2.7	Estrutura e estabilidade de radicais livres	68
2.2.8	Mecanismo da cloração do metano.....	71
2.2.9	Halogenação de alcanos superiores: seletividade	73
2.2.10	Haletos de alquila por reação de adição	78
2.2.11	Adição de haleto de hidrogênio à ligação dupla C-C	78
2.2.12	Regioseletividade na adição de haletos de hidrogênio.....	79
2.2.13	Mecanismo da reação	81
2.2.14	Rearranjo do carbocátion intermediário durante a adição de HX.....	82
2.2.15	Adição de brometo de hidrogênio a alceno: produto anti-Markovnikov. . .	83
2.2.16	Desidroalogenação de haletos de alquila.....	85
2.3	Haletos de arila	88
2.3.1	Ligação em haletos de arila.....	88
2.3.2	Fontes de haletos de arila	89
2.3.3	Alguns haletos de arila de ocorrência natural	91
2.3.4	Propriedades físicas de haletos de arila	91
2.4	Exercícios propostos	92

UNIDADE 3: Álcoois, éteres e fenóis

3.1	Álcoois.....	97
-----	--------------	----

3.1.1	Fontes de álcool	97
3.1.2	Nomenclatura	97
3.1.3	Classificação de alcoóis	98
3.1.4	Ligação química	99
3.1.5	Propriedades físicas	99
3.1.6	Acidez de álcoois: íons alcóxidos	100
3.1.7	Preparação de alcoóis	102
	3.1.7.1 Hidratação de alcenos por catálise ácida	103
	3.1.7.2 Hidroboração-oxidação de alcenos	106
3.1.8	Estereoquímica da hidroboração-oxidação	108
3.1.9	Reações de álcool	109
3.1.10	Regioseletividade na desidratação de álcool: Regra de Zaitsev	110
3.1.11	Mecanismo de reação	113
3.1.12	Diagrama de energia potencial de uma reação em várias etapas	116
3.1.13	Outras reações de álcool: haletos de alquila	118
3.2	Éteres	120
	3.2.1 Nomenclatura de éteres	120
	3.2.2 Estrutura e ligação	121
	3.2.3 Propriedades físicas	122
	3.2.4 Preparação de éter	122
	3.2.5 Síntese de Williamson	124
	3.2.6 Reações	125
	3.2.7 Preparação de éter cíclico	127
	3.2.8 Conversão de halodrinhas vicinais	130
	3.2.9 Reações de epóxido	133
3.3	Fenóis	134
	3.3.1 Nomenclatura	135
	3.3.2 Estrutura e ligação	136
	3.3.3 Propriedades físicas	137
	3.3.4 Acidez de fenóis	138
	3.3.5 Fonte de fenóis	140
	3.3.6 Fenóis de ocorrência natural	142

3.4 Exercícios propostos	142
--------------------------------	-----

UNIDADE 4: Aldeídos e cetonas

4.1 Introdução.....	147
4.2 Nomenclatura.....	147
4.3 Estrutura e ligação	149
4.4 Propriedades físicas.....	151
4.5 Fontes de aldeídos e cetonas	152
4.6 Hidroformilação.....	153
4.7 Métodos de obtenção de aldeídos e cetonas	155
4.7.1 Ozonólise de alcenos.....	155
4.7.2 Oxidação de alcoóis.....	157
4.7.3 Processos biológicos	160
4.8 Reações de aldeídos e cetonas	160
4.8.1 Adição nucleofílica ao grupo Carbonil	160
4.8.2 Formação de cianoidrina.....	165
4.8.3 Reação de Wittig	166
4.8.4 Reação com o Reagente de Grignard	169
4.9 Condensação aldólica.....	171
4.9.1 Aldeídos	171
4.9.2 Cetonas.....	173
4.10 Exercícios propostos	174

UNIDADE 5: Ácidos carboxílicos e derivados

5.1	Ácidos carboxílicos.....	179
5.1.1	Introdução.....	179
5.1.2	Nomenclatura.....	179
5.1.3	Estrutura e ligação.....	181
5.1.4	Propriedades físicas.....	182
5.1.5	Acidez de ácidos carboxílicos.....	183
5.1.6	Sais de ácidos carboxílicos.....	185
5.1.7	Influência dos substituintes na força de ácidos.....	187
5.1.8	Fontes de ácidos carboxílicos.....	188
5.1.9	Preparação de ácidos carboxílicos.....	189
5.1.9.1	Carboxilação de Reagentes de Grignard.....	189
5.1.9.2	Preparação e hidrólise de nitrilas.....	190
5.2	Reações de ácidos carboxílicos: derivados de ácidos carboxílicos.....	191
5.2.1	Formação de cloreto de ácidos.....	191
5.2.2	Anidridos de ácidos carboxílicos.....	193
5.2.2.1	Reação de anidrido de ácido carboxílico.....	195
5.2.3	Formação de éster catalisada por ácido.....	196
5.2.3.1	Fontes de ésteres.....	200
5.2.3.2	Propriedades físicas.....	201
5.2.3.3	Reações de ésteres.....	202
5.2.4	Amidas.....	208
5.2.4.1	Preparação de amidas.....	208
5.3	Exercícios propostos.....	210

UNIDADE 6: Aminas

6.1	Introdução.....	215
6.2	Nomenclatura.....	215

6.3	Estrutura e ligações	218
6.3.1	Alquilaminas	218
6.3.2	Arilaminas	219
6.3.3	Momento de dipolo	220
6.4	Propriedades físicas	220
6.5	Basicidade de aminas	222
6.5.1	Alquilaminas	222
6.5.2	Arilaminas	224
6.5.3	Aminas Heterocíclicas	225
6.6	Aminas como produtos naturais	226
6.7	Preparação de aminas	227
6.7.1	Alquilação de amônia	227
6.7.2	Síntese de Gabriel	229
6.8	Reações de aminas	230
6.8.1	Haletos de alquila	230
6.9	Exercícios propostos	231
	REFERÊNCIAS	233

APRESENTAÇÃO

Este livro-resumo foi estruturado de forma que o estudante possa recordar os conceitos básicos aprendidos na química geral e como estão presentes na compreensão das reações em Química Orgânica ou de compostos de carbono.

Também introduz outros conceitos que influem na reatividade dos compostos de carbono e que se aplicadas de modo conveniente esses conhecimentos teóricos estudados, em situações problemas poderá ajudar a compreender melhor a função de cada classe de compostos orgânicos.

O conteúdo apresentado neste livro-resumo é uma pequena fração da complexa química dos compostos de carbono.

A Unidade 1 apresenta os conceitos fundamentais sobre a teoria atômica para a compreensão da origem da ligação química: orbital atômico, hibridização e orbital molecular. Também trata das propriedades físicas, químicas e reações das moléculas mais simples e mais complexas saturadas ou não contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio.

A Unidade 2 explora a reatividade dos haletos de alquila e eventualmente sua aplicação em indústrias química e farmacêutica.

A Unidade 3 apresenta a química dos álcoois, éteres e fenóis de grande aplicação como solventes e reagentes em indústrias química e farmacêutica.

A Unidade 4 aborda a importância de compostos carbonil em síntese orgânica na preparação de moléculas de estruturas complexas.

A Unidade 5 apresenta os ácidos carboxílicos e derivados e as reações químicas.

A Unidade 6 trata da química das aminas e da sua presença no organismo vivos.

UNIDADE 1

Hidrocarbonetos: alcanos, alcenos, alcinos
e aromáticos

1.1 Introdução

1.1.1 Química Orgânica ou Química do Carbono

Os compostos de carbono são conhecidos desde a era dos primatas, passando pelo *homo sapiens* até o homem moderno, ou seja, até os dias de hoje, a era Contemporânea. Inicialmente os compostos foram conhecidos como fonte de alimentos e para cura de males da época.

Tal evolução do conhecimento foi obtida pela observação do comportamento dos animais e aves que se alimentavam de algumas plantas, ervas e frutas. Algumas plantas eram consumidas quando o animal apresentava sinais de doenças e outras eram evitadas por serem venenosas.

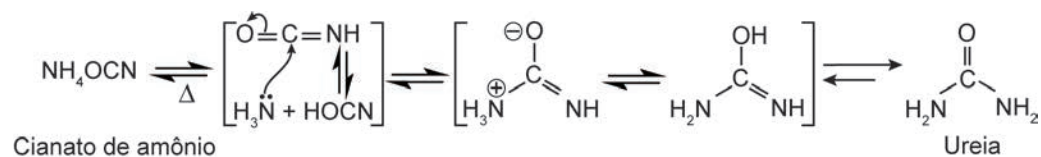
Muitos dos compostos que atualmente se conhecem como corantes orgânicos na antiguidade eram obtidos de moluscos, insetos e plantas para fins de tingimento de tecidos pelo homem.

A técnica de extração de óleos essenciais também era conhecida pelos ancestrais, tendo uma evolução significativa no período da Alquimia.

Até o século XVIII os compostos de carbono eram obtidos e identificados como componentes de poções mágicas utilizados em curandeirismo e também como produtos como o álcool obtido da fermentação da uva.

Há menção de que cerca de dois mil anos atrás os fenícios realizaram a primeira transformação de um produto orgânico, tratando-se a gordura animal com cinza de madeira (rica em carbonato de potássio) sobre aquecimento, em sabão.

No entanto, o marco do início da química orgânica como ciência foi a transformação do sal cianato de amônio (um sal inorgânico) em ureia (um composto orgânico produzido pelos seres vivos).



Essa transformação foi observada por Friedrich Wöhler (1800-1882), em 1828, quando aqueceu esse sal e obteve a uréia.

A constatação da síntese acidental da ureia derrubou toda a teoria da força vital proposta, em 1807, por Berzelius (1779-1848), ele acreditava que somente os seres vivos eram capazes de produzir tais compostos.

A evolução da química dos compostos de carbono como ciência foi intensa, pois a partir desse feito os cientistas produziram em laboratório outros compostos ou pela modificação de sua estrutura ou por meio da síntese.

Assim, sugere-se ao estudante a leitura complementar para melhor aprendizagem da Química Orgânica dos capítulos sobre Ligação Química e Teoria Ácido-Base de livros didáticos como:

BROWN, T. L.; LeMAY, Jr., H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGES, J. R. *Química: a ciência central*. 9. ed. Tradução de Robson Mendes Matos. São Paulo: Pearson & Prentice Hall, 2005. (Capítulos 8, 9 e 16); ou,

CHANG, R. *Química Geral: conceitos essenciais*. 4. ed. Tradução de Maria José Ferreira Rebelo e outros. São Paulo: McGraw Hill, 2006. (Capítulos 9, 10, 16 e 17).

1.1.2 Alcanos

1.1.2.1 Compostos de carbono: ligações e estruturas

A Química é a ciência que estuda as propriedades e transformações da matéria e historicamente esta foi dividida em duas grandes áreas de conhecimento: a Química Inorgânica e a Química Orgânica.

A separação em duas grandes áreas se deve a busca do melhor entendimento das estruturas e ligações químicas e particularmente dos compostos de carbono.

O número surpreendente e a complexidade dos compostos de carbono devem-se as características das ligações C–C em que cada átomo de carbono pode formar quatro ligações simples com outros átomos.

1.1.2.2 O que é, então, a Química Orgânica?

A Química Orgânica é uma subclasse da Química que estuda o comportamento dos compostos de carbono bem como sua reatividade. As moléculas contendo carbono podem ser constituídas somente de átomos de carbono e hidrogênio ou, então, tendo a presença de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre etc. em sua estrutura molecular.

Assim, o átomo de carbono se liga a outros átomos de carbono para formar longas cadeias compostas de dezenas, centenas ou mesmo milhares de átomos.

O átomo de carbono pode ligar-se a outro átomo de carbono formando ligações simples, dupla e tripla, ao oxigênio por ligações simples e dupla e ao nitrogênio por meio de ligações simples, dupla e tripla.

Não é surpreendente a grande variedade de compostos de carbono e isso se justifica em face das diferentes formas do carbono elementar conhecidas desde a antiguidade, como o diamante (incolor e duro) e o grafite (preto e macio), mais recentemente o fulereno (azul escuro).

Atualmente os químicos orgânicos, “devido à crença dos alquimistas de que certas substâncias só poderiam ser produzidas por organismos vivos” (BERZELIUS, 1807) conforme a teoria do vitalismo de Berzelius, atribuem à química orgânica como sendo a ciência da vida, pois as substâncias produzidas por seres vivos apresentam em comum o elemento carbono.

No planeta Terra, as espécies que formam a teia da vida são diversas, no entanto, ambas a estrutura e a energia que as governam são baseadas na química dos compostos de carbono.

Portanto, a química fundamental que opera em células simples no organismo é a mesma que ocorre em células humanas.

O estudante para melhor entender a formação de moléculas de carbono deve rever da química geral, a Teoria Atômica: orbitais atômicos em que sua forma e dimensão são determinadas por números quânticos como o número quântico principal (n), que define o tamanho dos orbitais, o número quântico do momento angular (l), que define a forma do orbital ocupado pelo elétron, o número quântico magnético (m), que define a orientação espacial de uma orbital e o número quântico de spin ($\pm\frac{1}{2}$), que define a orientação do elétron em relação ao campo magnético externo.

Também deve rever conteúdos relacionados como: princípio de exclusão de Pauli; camada de valência; raio de van der Waals e configuração eletrônica.

1.1.3 Ligação em compostos de carbono

Para saber se os tipos de ligações que o átomo de carbono pode realizar inicialmente são necessários relembrar alguns conceitos como: configuração eletrônica e hibridização de orbitais atômicos.

1.1.3.1 Configuração eletrônica

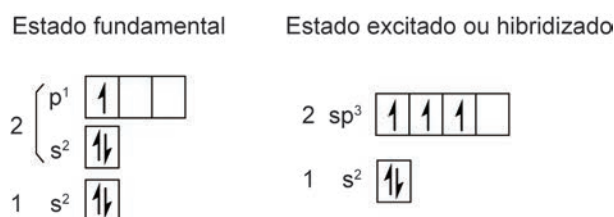
De acordo com o Princípio de Aufbau ou da Construção o preenchimento de orbitais de um átomo, por subníveis de energia, com elétrons inicia-se pelo de menor energia e em seguida os de maior energia, constituindo-se assim a configuração eletrônica do elemento considerado.

Os elétrons assim distribuídos em seus níveis de energia representam inicialmente a distribuição eletrônica de um átomo em seu estado fundamental.

Para um átomo gerar uma ligação química com outro átomo é necessário que estejam excitados e que durante a interação um deles seja o orbital molecular ocupado de maior energia (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO, sigla em inglês) e o outro o orbital molecular não ocupado de menor energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* - LUMO, sigla em inglês) para resultar em um orbital molecular do tipo ligante, ou seja, é necessário que haja simetria dos orbitais que estão interagindo para que a atração entre os núcleos dos átomos envolvidos sejam efetivos.

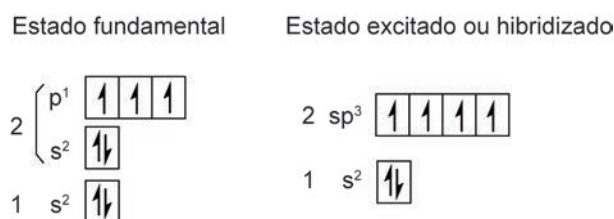
Durante a excitação de um átomo os subníveis de um mesmo nível de energia interagem-se levando a formação de orbitais híbridas que podem estar ocupadas por pares de elétrons, um elétron ou então vazia.

Por exemplo, considerando o átomo de Boro, na molécula hidreto de boro (BH_3), observa-se que a distribuição eletrônica no estado fundamental para o átomo de Boro não há interação entre os subníveis de energia, já no estado excitado teoricamente nota-se a formação de orbitais híbridas envolvendo os subníveis de energia $2s$ e $2p$.



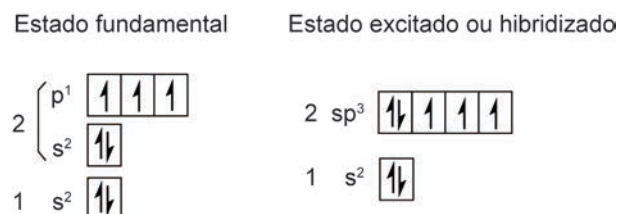
Observa-se que das quatro orbitais híbridas formadas, três apresentam um elétron, portanto, podem combinar com um elétron de outro átomo (no exemplo do átomo de hidrogênio) e permanece uma orbital híbrida vazia. Essa orbital vazia pode receber um par de elétrons livres de outro átomo, comportando-se como um ácido de Lewis.

Para formar a molécula do metano (CH_4), considera-se a distribuição eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental e para entender a formação das quatro ligações o estado hibridizado a seguir:



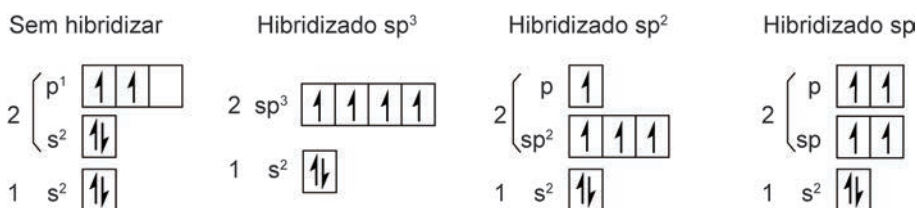
Nota-se que cada uma das quatro orbitais híbridas formadas apresenta um elétron cada e, portanto, tem a capacidade de formar quatro ligações recebendo um elétron, no caso quatro átomos de hidrogênio para satisfazer a regra do octeto, ou seja, totalizando oito elétrons no nível 2.

No composto amônia (NH_3), a distribuição eletrônica do átomo de nitrogênio no estado fundamental e hibridizado é apresentado a seguir:

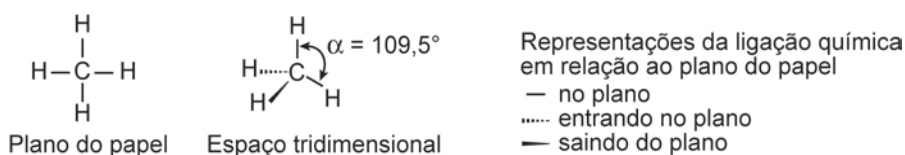


Das quatro orbitais hibridizadas formadas, três podem formar ligações com o elétron de outro átomo hibridizado e a orbital contendo o par de elétrons pode compartilhar com outro átomo que apresenta uma orbital híbrida vazia, por exemplo, o átomo de boro citado anteriormente. Quando se considera a Teoria ácido-base de Lewis conceitualmente esse par de elétrons comporta-se como uma base ou então um nucleófilo (será estudado posteriormente).

Além das orbitais hibridizadas sp^3 os átomos de carbono e/ou nitrogênio citados anteriormente, podem ser encontrados em suas formas hibridizadas sp^2 e sp como mostrado a seguir:



Uma vez entendidas as formas de hibridização do átomo de carbono é possível representar a molécula do metano, o hidrocarboneto mais simples, no plano do papel, ou no espaço tridimensional:



Observe que o ângulo formado pela ligação H–C–H é de $109,5^\circ$ conferindo uma estrutura tetragonal (figura geométrica: tetraedro regular).

Quando se substitui dois átomos de hidrogênio por dois grupos $-\text{CH}_3$ há uma variação no ângulo formado pela ligação $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$, ou seja, este ângulo aumenta devido à interação de repulsão entre os grupos metilas e o ângulo formado pelas ligações H–C–H e $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H}$ contraem (Figura 1.1).

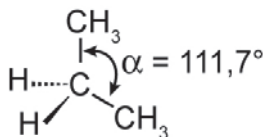


Figura 1.1 Ângulo de ligação $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$ para o propano.

1.1.4 Hidrocarbonetos simples

Os hidrocarbonetos simples são encontrados na natureza na forma de gases, líquidos e sólidos.

Esses gases são aqueles que apresentam até quatro átomos de carbono em sua estrutura: metano (um átomo de C e quatro de H), etano (dois átomos de C e seis de H), propano (três átomos de C e oito de H) e butano (quatro átomos de C e dez de H).

1.1.4.1 Hidrocarbonetos e suas propriedades

A molécula de um hidrocarboneto simples é constituída de átomos de carbono e hidrogênio.

Considerando a eletronegatividade do átomo de carbono (2,4) e do hidrogênio (2,1) observa-se uma pequena diferença e isto confere uma carga de polarização mínima, ou seja, os átomos de hidrogênio apresentam uma carga positiva mínima e os átomos de carbono uma carga negativa mínima, e assim a força de atração (força de van der Waals) entre as moléculas é fraca. Portanto, as moléculas de hidrocarbonetos são descritos como apolares.

Os hidrocarbonetos devido à baixa polaridade são classificados como quimicamente inertes, ou seja, apresentam baixa reatividade e são insolúveis em líquidos polares.

1.1.5 Hidrocarbonetos saturados

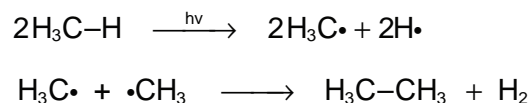
1.1.5.1 Alcanos

O mais simples da família dos alcanos é o gás metano (CH_4), que apresenta apenas ligações simples entre um átomo de carbono com quatro átomos de hidrogênio.

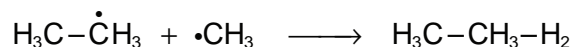
Tabela 1.1 Propriedades físicas de alguns alcanos.

Nome	Fórmula Molecular	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Metano	CH_4	- 182	-160
Etano	C_2H_6	- 183	- 89
Propano	C_3H_8	- 190	- 42
Butano	C_4H_{10}	- 139	- 0,4
2-Metil propano	C_4H_{10}	- 150,9	- 10,2
Hexano	C_6H_{14}	- 95	69
Cicloexano	C_6H_{12}	6	81
Octano	C_8H_{18}	- 57	126
2,2,4-tetrametil pentano	C_8H_{18}	- 107	99

Em seguida, tem-se o etano (C_2H_6) que teoricamente pode ter-se originado da combinação entre dois intermediários metilas originados da remoção de um átomo de hidrogênio da molécula de metano.



O propano pode ser formado da combinação do intermediário etil originado da remoção de um átomo de hidrogênio da molécula de etano com o intermediário metil.



Dessa forma a combinação do intermediário originado da remoção de um átomo de hidrogênio do hidrocarboneto gerado da combinação anterior com o intermediário metil resulta no propano e assim é possível deduzir uma fórmula molecular geral para os alcanos: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

1.1.5.2 Ligação Δ em alcanos

As ligações formadas nos alcanos é o resultado da combinação dos orbitais atômicos híbridos sp^3 do átomo de carbono com ele mesmo ou com o orbital s do átomo de hidrogênio em que a simetria desses orbitais é considerada, ou seja, a sobreposição dos orbitais atômicos híbridos deve gerar orbital molecular do tipo ligante (ver livros de química geral anteriormente citados no item 1.1.1 Química Orgânica ou Química do Carbono).

O comprimento de ligação entre os átomos de carbono-carbono e carbono-hidrogênio são aproximadamente iguais a $\sigma (sp^3 - sp^3)$ 1,54Å e $\sigma (sp^3 - s)$ 1,10Å como observado na Figura 1.2:

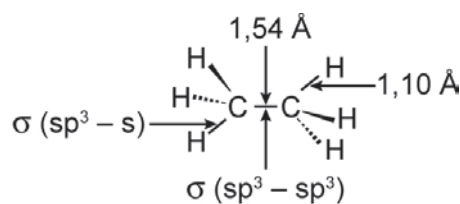


Figura 1.2 Comprimento de ligações σ C-C e C-H no etano.

1.1.6 Isômeros conformacionais

Os alcanos que apresentam dois ou mais átomos de carbono em sua cadeia apresentam diferentes conformações. As conformações diferem pela rotação em torno da ligação σ_{C-C} .

Para a molécula de etano e propano são possíveis duas conformações: a alternada e a eclipsada como ilustrada na Figura 1.3.



Figura 1.3 Conformações alternada e eclipsada para o etano.

Para melhor entender a passagem de uma conformação a outra é necessário considerar os fatores presentes como a energia torcional e estérica. Na conformação alternada a distância dos átomos de hidrogênio do C_1 e C_2 sendo equidistantes não exercem interação estérica que perturbe a sua estabilidade.

Quando da passagem da conformação alternada para a eclipsada é necessário uma energia de torcional (rotação em torno da ligação C_1-C_2) para que a barreira estérica seja superada atingindo assim a conformação eclipsada. Esta é a conformação em que a energia potencial atinge o máximo e a alternada a mínima. A representação do diagrama de energia para essas conformações é no Gráfico 1.

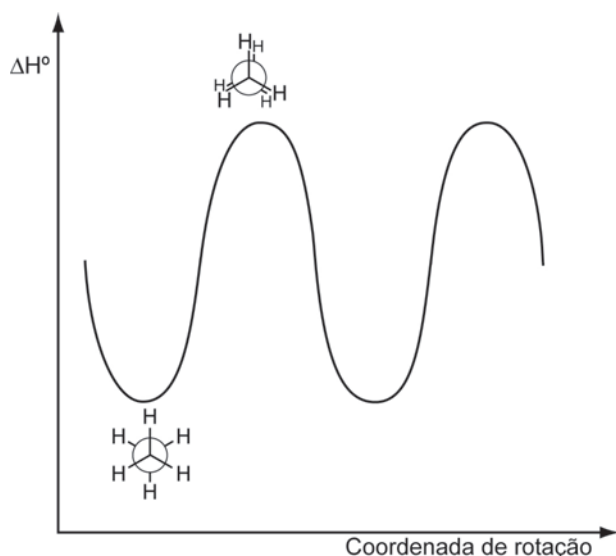


Gráfico 1 Diagrama de energia para análise das conformações do etano.

Para a molécula de n-butano a análise conformacional (Figura 1.4) está baseada na ligação C_2-C_3 e são quatro as conformações observadas. Essas conformações são obtidas fixando-se o átomo C_2 e girando-se de 60° o átomo C_3 em torno da ligação σ .

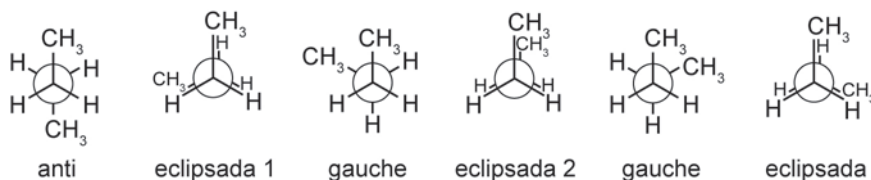


Figura 1.4 Conformações do butano em relação aos carbonos C_2 e C_3 : anti, eclipsadas, gauche.

A conformação anti é a mais estável, pois os grupos metil do átomo C_2 e C_3 não interagem, na eclipsada 1 ocorre a repulsão entre H e CH_3 e para superar esta energia a curva mostra o crescimento da energia, em seguida ocorre uma perda de energia na passagem para a conformação gauche (interação de CH_3 com CH_3 à esquerda) um pouco mais energética do que a anti.

Na conformação eclipsada 2, a interação de repulsão entre os dois CH_3 é máxima, sendo assim a conformação mais instável, e as demais conformações se repetem e pode ser observada no Gráfico 2.

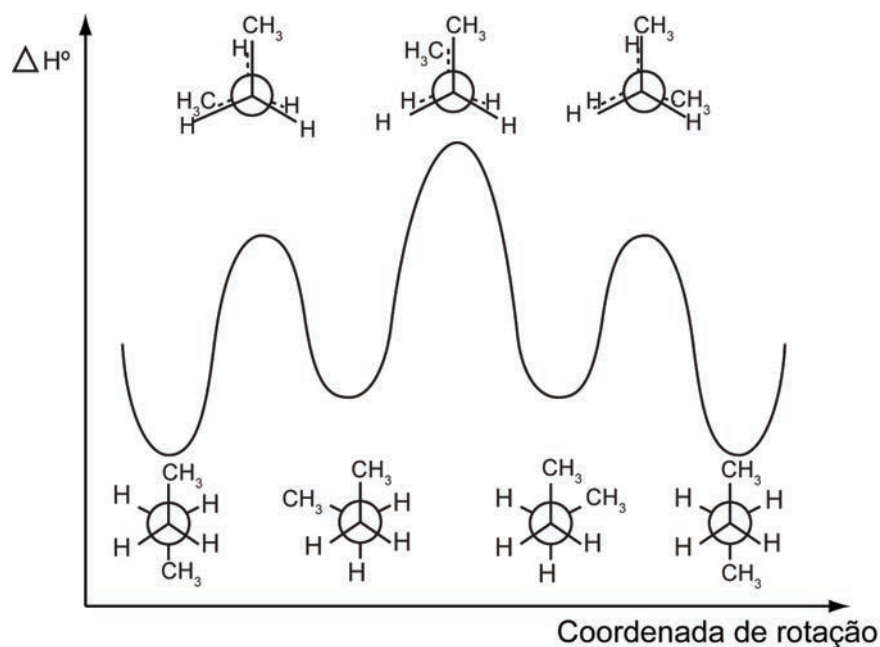
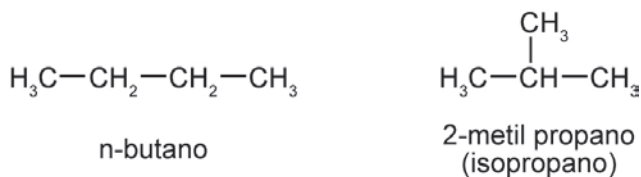


Gráfico 2 Diagrama de energia da análise das conformações do n-butano.

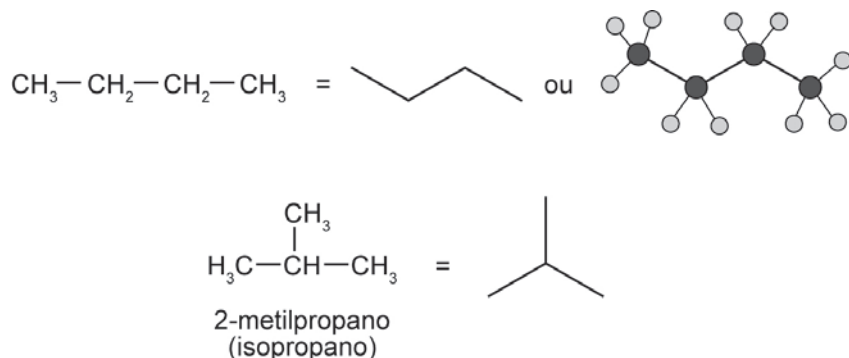
1.1.7 Isômeros constitucionais ou estruturais

Os isômeros constitucionais em alcanos são atribuídos aos alcanos maiores, ou seja, aqueles que apresentam 4 (quatro) ou mais átomos de carbono em sua fórmula molecular.

Por exemplo, considerando a fórmula molecular C_4H_{10} pode se encontrar dois isômeros estruturais que são as moléculas de butano e 2-metilpropano (isopropano) representadas a seguir:



As estruturas dos alcanos isoméricos podem também ser representadas, como citadas anteriormente, por traço ou então por bola traço bola (representado posteriormente para a molécula de butano e não será utilizada).



Na representação por traço (–) o seu início representa um átomo de carbono e o seu término outro átomo de carbono. Cada um desses átomos está ligado a quatro, três, dois ou um átomo de carbono e são classificados como carbono quaternário, terciário, secundário ou primário respectivamente. Os átomos de hidrogênios, por convenção, não são representados nesse tipo de estrutura.

O número de isômeros constitucionais tende a aumentar com o aumento do número de átomos de carbono na fórmula molecular.

1.1.8 Alcanos cíclicos

Os alcanos que apresentam 3 (três) ou mais átomos de carbono é encontrado em uma forma alternativa de estrutura, conhecidos como cicloalcanos.

Por exemplo, o ciclopentano pode ser teoricamente obtido conforme o esquema da Figura 1.5.

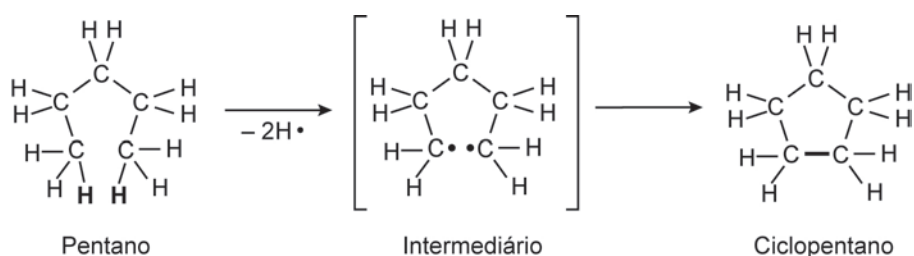


Figura 1.5 Esquema ilustrando a formação do ciclopentano pela perda de dois átomos de hidrogênio.

O ciclo de três membros ou mais pode ser assim formado e é denominado de anel. O ciclopropano é obtido do propano, o ciclobutano do butano e assim sucessivamente, segundo a figura anterior subtraindo uma ou mais unidades metilênicas (–CH₂–) ou, então, acrescentando à cadeia carbônica para obter anéis maiores.

A fórmula molecular geral para os cicloalcanos com um anel é dada por:



Considerando a fórmula molecular geral para cicloalcanos é possível determinar a quantidade de anel(is) presente(s) nos isômeros possíveis segundo a fórmula matemática:

$$NA = \frac{(2n + 2) - m}{2}$$

em que:

NA = número de anéis,

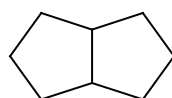
n = número de átomos de carbono,

m = número de átomos de hidrogênio.

Exemplo: Dado a fórmula molecular C_8H_{14} e utilizando a fórmula anterior se obtém o número de anéis de compostos possíveis, ou seja: n = 8 átomos de carbono e m = 14 átomos de hidrogênio,

$$NA = \frac{(2 \cdot 8 + 2) - 14}{2} = 2$$

Portanto, a estrutura de um dos compostos possíveis é:



biciclo [3.3.0]octano

A fórmula anterior também é utilizada no cálculo de índice de deficiência de hidrogênio ou grau de insaturação (ligação dupla ou tripla) presente nas estruturas isoméricas possíveis de uma determinada fórmula molecular.

1.1.9 Tensão no anel

Quando se faz uma análise detalhada da estrutura dos cicloalcanos é possível observar que apresentam algumas dificuldades de existência.

Para o ciclopropano teoricamente os três átomos de carbono devem estar coplanares, pois matematicamente por três pontos passam um plano (Figura 1.6).

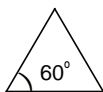


Figura 1.6 Triângulo equilátero, $\alpha = 60^\circ$, representando um ciclopropano.

Assim, observa-se que a somatória dos ângulos internos do ciclopropano é de 180° e como já visto o átomo de carbono hibridizado sp^3 , o ângulo de ligação C–C–C é de $109,5^\circ$ e no ciclo propano é de 60° , levando a uma diferença de $49,5^\circ$.

Esse desvio no ângulo confere a essa estrutura cíclica uma apreciável tensão torcional e angular do anel proporcionada pelo desvio do ângulo de ligação e assim desestabilizando-o.

Portanto, essa tensão do anel, no ciclopropano, confere uma energia potencial maior do que ele, aliás, teria.

Quando o composto ciclopropano é submetido à combustão, a energia “extra” liberada é chamada de *energia de tensão* (Tabela 1.2) e está em torno de 115 kJ/mol.

Para o ciclobutano o ângulo interno é de 90° , se for considerado que todos os quatro átomos de carbono estejam no mesmo plano e os comprimentos de ligação C–C forem iguais.

As conformações possíveis para o ciclobutano são a planar e a “pregueada” (Figura 1.7).



Figura 1.7 Representação das conformações do ciclobutano: planar e “pregueada”.

Movendo um dos carbonos para fora do plano dos outros três, o ângulo das ligações diminui aumentando a tensão angular. No entanto, outras interações desfavoráveis são diminuídas quando o ciclobutano deixa de ser planar obtendo-se uma energia mínima.

Tabela 1.2 Energia de tensão de alguns hidrocarbonetos cíclicos.

Nome	Fórmula Molecular	Energia de tensão ($\Delta H^\circ = \text{KJ/mol}$)
Ciclopropano	C_3H_6	115,40
Ciclobutano	C_4H_8	110,39
Ciclopentano	C_5H_{10}	27,18
Cicloexano	C_6H_{12}	0
Cicloheptano	C_7H_{14}	26,34
Ciclooctano	C_8H_{16}	40,14
Ciclononano	C_9H_{18}	52,68
Ciclodecano	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	50,18
Ciclododecano	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	10,04

Para o ciclopentano as conformações podem ter os cinco, quatro ou três de seus átomos de carbono coplanares (Figura 1.8).

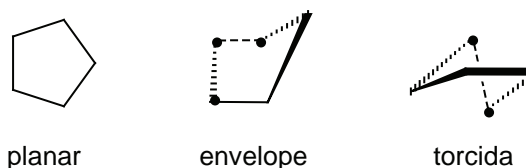


Figura 1.8 Representações das conformações do ciclopentano: planar, envelope e torcida.

Quando os cinco átomos de carbono do ciclopentano estão no mesmo plano o ângulo de ligação é de 108° , ou seja, levemente tensionado devido às ligações C–H estarem todas eclipsadas proporcionando tensão torcional. Esta tensão é aliviada quando um dos átomos de carbono está fora do plano dos outros quatro átomos de carbono, a tensão torcional é aliviada. Para a conformação torcida (*twist*) a tensão torcional é ainda menor.

O cicloexano, representado no plano do papel é a forma mais utilizada, no entanto, é a conformação em que se observa tensão torcional e angular máxima, ou seja, não existe devido a alta energia necessária para manter os seis átomos de carbono no mesmo plano. A forma estrutural mais estável do cicloexano é aquela em que todas as ligações C–H estão alternadas formando ângulo de $109,5^\circ$, ou seja, é a conformação cadeira. No total são quatro as conformações possíveis (Figura 1.9) para o cicloexano: a cadeira, meia-cadeira, torcida (*twist*) e barco.

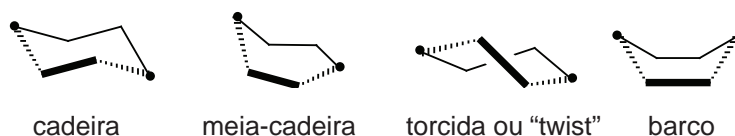


Figura 1.9 Representações das conformações do cicloexano: cadeira, meia-cadeira, torcida e barco.

1.1.10 Regras de nomenclatura

A regra para nomear os compostos de carbono segue aquela recomendada pela União Internacional da Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure Apply Chemistry* - IUPAC, sigla em inglês).

Para nomear o composto de carbono, em geral, se identifica a sua cadeia contínua mais longa; sequência de átomos de carbono denominada cadeia de origem ou raiz; e um *sufixo* que descreve a espécie de ligações presente. Por exemplo: *ano*, para alcano; *eno*, para alceno e *ino*, para alcino.

Quando se observa a presença de mais de uma insaturação ou grupo substituinte igual, prefixo grego ou latino é usado para indicar a quantidade destes que se encontram na cadeia contínua mais longa.

1.1.10.1 Hidrocarbonetos de Cadeia contínua ou reta

Quando um composto de carbono, todos os átomos encontram-se hibridizados sp^3 (ligação simples), é classificado como *alcano*, e designado pelo sufixo *ano*.

Se for observado no composto átomos de carbono hibridizados sp^2 (ligação dupla), classifica-se como *alceno* e este é designado pelo sufixo *eno*.

Em composto de carbono em que se encontram átomos de carbono hibridizados sp (ligação tripla), este é classificado como um alcino e o sufixo que o designa é *ino*.

Os quatro primeiros alcanos recebem nomes especiais como metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}) e todos à temperatura ambiente (25 °C) estão na forma gasosa. Os demais são líquidos ou sólidos e os nomes são iniciados pelos prefixos gregos ou latinos seguido da terminação *ano*.

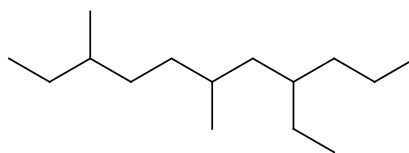
1.1.10.2 Hidrocarbonetos de Cadeia ramificada

No caso de alcanos de cadeia longa em que se encontra ligado alguns grupos substituintes, ou seja, ramificações na cadeia, o nome do composto segue a ordem:

- a) primeiro determina-se a cadeia contínua mais longa que contenha o maior número de grupos substituintes;
- b) numera-se a cadeia mais longa pelo lado mais próximo ao primeiro substituinte, ou seja, a localização do substituinte deve receber o menor número;

- c) a somatória dos números que localizam ou identificam a posição dos substituintes deve ser a menor possível;
- d) quando grupos idênticos estão presentes, são utilizados os prefixos gregos ou latinos de quantidade: di-, tri-, tetra-, penta-, hexa- etc...
- e) a nomenclatura é iniciada, então, segundo a ordem alfabética dos nomes dos grupos substituintes. Os prefixos gregos ou latinos não são considerados para efeito de nomenclatura. O nome do grupo ou grupos é precedido do(s) número(s) que o(s) localiza(m).

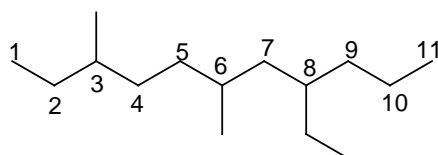
Por exemplo, dê o nome para o composto com a estrutura a seguir:



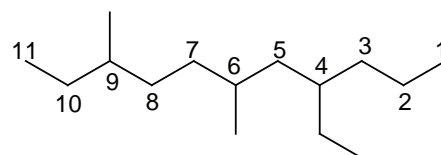
Solução:

Inicia-se, então, pela determinação da cadeia contínua mais longa.

Em seguida, cada átomo de carbono da cadeia é numerado com algarismo arábico e esta numeração deve obedecer a ordem (b), como a seguir:



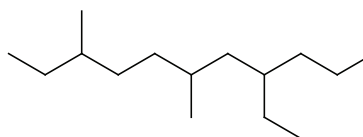
$$\Sigma = 3 + 6 + 8 = 17$$



$$\Sigma = 4 + 6 + 9 = 19$$

Considerando a ordem (c) da regra, deve-se tomar a menor somatória dos números que localizam os substituintes que é o 17 (dezessete).

Portanto, uma vez definida a ordem de numeração da cadeia contínua mais longa, nomeia-se o composto:



8-etil-3,6-dimetil undecano

1.1.11 Tipos de grupos substituintes

Um grupo substituinte qualquer é representado por R- (onde o R é o grupo substituinte seguido de traço) e os R mais frequentes estão apresentados na Tabela 1.3 em que a terminação *ano* do nome do hidrocarboneto de origem é substituído pela terminação *il*. Por exemplo: metano → metil; etano → etil etc.

Tabela 1.3 Grupos substituintes mais comuns.

Estrutura	Nome	Estrutura	Nome
$\text{CH}_3\text{—}$	metil = Me	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CHCH}_2\text{—} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	isobutil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$	etil = Et	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH—} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	sec-butil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	n-propil	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \cdots \text{C—} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	terc-butil ou t-butil
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \text{—} \text{CH—} \end{array}$	isopropil	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \cdots \text{C—CH}_2\text{—} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	neopentil
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	n-butil		

1.1.12 Cicloalcanos: isomeria geométrica *cis* e *trans*

No anel de um cicloalcano, a presença de dois grupos substituintes em carbonos diferentes se observa configurações geométricas, pois estes podem encontrar-se de um mesmo lado ou lados opostos em relação a um plano traçado passando por três ou mais átomos de carbono do ciclo contendo os substituintes. Quando os dois grupos substituintes estão do mesmo lado do plano é denominado de configuração *cis* e quando se encontram em lados opostos denomina-se *trans*.

Por exemplo, para o composto 1,2-dimetil-ciclopentano é possível duas configurações geométricas, ou seja, os isômeros *cis* e *trans* (Figura 1.10).

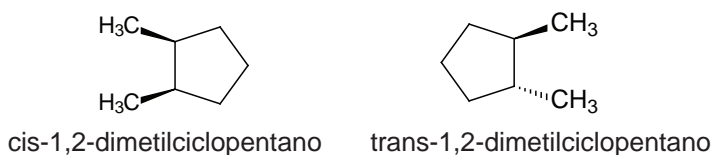


Figura 1.10 Representações dos isômeros geométricos *cis*- e *trans*-1,2-dimetilciclopentano.

Estes isômeros podem também ser observados em anéis de três, quatro e seis membros.

1.1.13 Estabilidade de alcanos

Em reações em equilíbrio, a formação do composto mais estável predomina e naquelas em que podem produzir mais do que um produto, geralmente (mas nem sempre) o produto mais estável é formado em maior rendimento. Desta forma é importante entender a estabilidade relativa de compostos orgânicos.

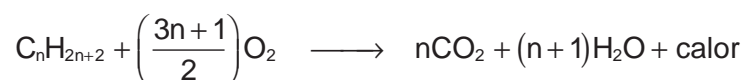
Para determinar a estabilidade de compostos de carbono é utilizada a medida do calor liberado na combustão de um mol de molécula.

1.1.13.1 Calor de combustão

Os alcanos isoméricos em geral apresentam energias ligeiramente diferentes. Essas energias são as energias livres de cada isômero.

O método mais utilizado para determinar a ordem de estabilidade de isômeros é conhecido como a medida de calor de combustão (ΔH_c°), que é a quantidade de energia liberada quando um isômero é convertido em produtos comuns.

Os alcanos queimam na presença do ar produzindo água e dióxido de carbono. A equação química para essa reação é a seguinte:








A quantidade de energia liberada durante a combustão é medida em um calorímetro.

Os isômeros constitucionais mais ramificados apresentam estabilidade maior do que os menos ramificados e isto se deve a dificuldade do oxigênio de reagir com o carbono mais substituído.

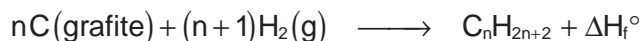
Nos cicloalcanos as tensões torcionais e angulares são minimizadas quando se aumenta o número de grupos metilênicos ($-CH_2-$) na cadeia (Tabela 1.4).

Tabela 1.4 Calor de combustão de alguns alcanos e cicloalcanos.

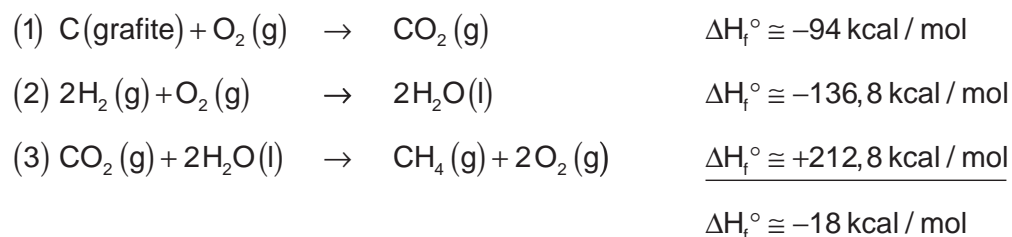
Alcano	ΔH_c° (kJ/mol)	Cicloalcano	ΔH_c° (kJ/mol)
Metano	- 879		- 2064
Etano	- 1540		- 2710
Propano	- 2190		- 3278
n-Butano	- 2840		- 3902
n-Pentano	- 3490		- 4577
2-metil butano	- 3483		
2,2-dimetil propano	- 3469		

1.1.13.2 Calor de formação

O calor de formação é um número teórico que descreve a energia que servia liberada se uma molécula fosse formada a partir de seus componentes elementares no seu estado fundamental.



Pode-se imaginar a seguinte reação de formação do gás metano:



Portanto, o cálculo do calor de formação teórico para o gás metano é de - 18 kcal/mol.

1.2 Alcenos, hidrocarbonetos aromáticos e alcinos

1.2.1 Alcenos

Em alcenos, a camada de valência exigida por pelo menos dois átomos de carbono adjacentes é satisfeita pela formação de três ligações σ , mais uma π entre estes (Figura 1.11).

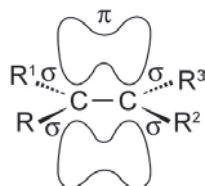


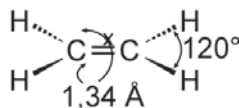
Figura 1.11 Representação da nuvem eletrônica de um orbital ligante π de um alceno qualquer.

1.2.1.1 Propriedades físicas

Os alcenos são ligeiramente mais polares e são quimicamente mais reativos que os alcanos (Tabela 1.5).

1.2.1.2 Estrutura dos alcenos

A estrutura dos alcenos difere da dos alcanos em três aspectos importantes: ângulo de ligação, comprimento de ligação e rotação impedida em torno da ligação dupla mostrado para a molécula de alceno mais simples (Figura 1.12).



eteno ou etileno

Figura 1.12 Representação da estrutura molecular rígida do eteno, o comprimento da ligação C=C e o ângulo de ligação H – C – H.

Tabela 1.5 Propriedades físicas de alguns hidrocarbonetos insaturados.

Nome	Fórmula	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)
Eteno	C ₂ H ₄	- 104	- 169
Etino (acetileno)	C ₂ H ₂	- 84	- 81
Propeno	C ₃ H ₆	- 148	- 185
Propino	C ₃ H ₄	- 23	- 105
1-Buteno	C ₄ H ₈	- 6	- 185
<i>trans</i> -2-Buteno	C ₄ H ₈	1	- 105
<i>cis</i> -2-Buteno	C ₄ H ₈	4	- 139
1-Butino	C ₄ H ₆	8	- 126
2-Butino	C ₄ H ₆	27	- 32
Benzeno	C ₆ H ₆	80	5,5

1.2.1.3 Alcenos maiores

Para os alcenos maiores pode se observar uma pequena alteração no comprimento de ligação da ligação $\sigma_{sp^2-sp^3}$ como mostrado para o propeno (Figura 1.13).

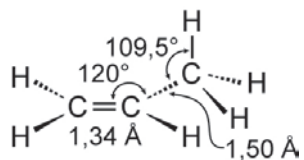


Figura 1.13 Estrutura molecular do propeno, os ângulos de ligação e comprimento de ligações.

1.2.1.4 Isomerismo em alcenos

Para hidrocarbonetos com 4 (quatro) ou mais átomos de carbono e contendo uma ligação dupla há duas opções de isomeria: a *constitucional* e a *geométrica*.

Os isômeros constitucionais de alcenos diferem na posição da ligação dupla na cadeia carbônica e nos isômeros geométricos a molécula diferencia na disposição relativa de um ou mais grupos ligados a cada um dos carbonos da ligação dupla.

Nos isômeros de C₄H₈ têm-se dois isômeros constitucionais que são o 1-buteno e o 2-buteno e dois geométricos, os isômeros *cis*- e *trans*-2-butenos.

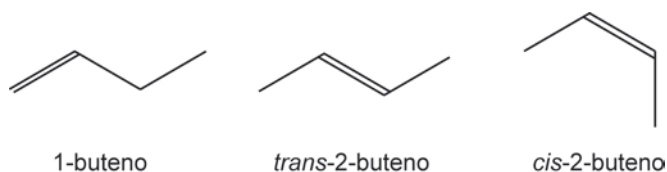


Figura 1.14 Isômeros constitucionais do buteno.

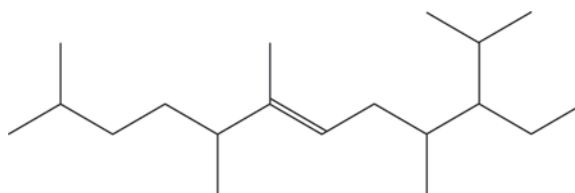
A barreira de interconversão do *cis*- para o *trans*-2-buteno ou vice-versa é da ordem de 260 kJ/mol. Portanto, à temperatura ambiente as duas formas isoméricas existem como entidades químicas distintas.

1.2.1.5 Nomenclatura de alcenos

As regras são semelhantes ao dos alcanos e diferem no sufixo da cadeia de origem, onde a terminação *ano* é substituída pelo *eno*.

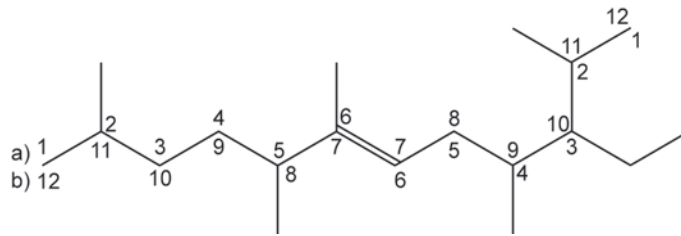
1. Determinar a cadeia carbônica contínua mais longa que contenha a ligação dupla e nomeie de acordo com a origem;
2. Atribua ao primeiro átomo de carbono da ligação dupla o menor número possível;
3. Nomeie os grupos substituintes indicando suas posições com números (localizadores);
4. A Σ dos localizadores dos grupos substituintes deve ser a menor possível;
5. Indique a multiplicidade dos grupos substituintes com os prefixos gregos apropriados.

Por exemplo: considere a estrutura do alceno a seguir e dê o seu nome segundo a IUPAC.



Aplicando o item 2 da regra de nomenclatura se observa que a posição da ligação dupla na cadeia pela numeração a partir dos carbonos terminais é igual.

Desta forma para decidir por qual carbono terminal será numerada a cadeia aplica-se o item 4 da regra:



Efetuada a Σ dos localizadores se obtêm:

$$\Sigma_a = 2 + 5 + 6 + 9 + 10 + 11 = 43$$

$$\Sigma_b = 2 + 3 + 4 + 7 + 8 + 11 = 35$$

Assim a numeração da cadeia para indicar a posição dos grupos substituintes segue o caminho (b).

Portanto, a Figura 1.15 apresenta a nomenclatura da estrutura molecular inicial.

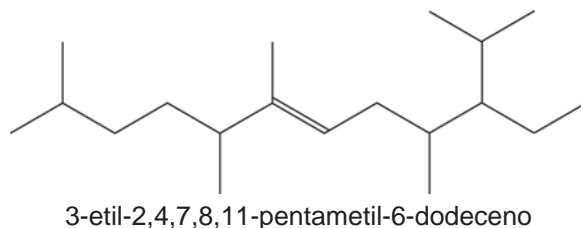


Figura 1.15 Nome do esqueleto molécula problema, após aplicação das regras.

1.2.1.6 Designação E / Z para os isômeros geométricos dos alcenos

Qual é o isômero *cis* e qual é o *trans* quando se tem grupos substituintes alquilas diferentes ligados aos carbonos da ligação dupla?

Para solucionar esse impasse foi proposta por Cahn-Ingold-Prelog, em 1966, a regra da preferência em que se utilizam as designações *E* / *Z* para diferenciar os grupos atribuindo-lhes prioridade em cada carbono da ligação dupla.

O que determina a prioridade de cada grupo ligante em cada átomo da ligação dupla é o número atômico do átomo diretamente ligado a este.

Se o número atômico dos átomos for o mesmo, o que diferenciará um do outro será os substituintes do átomo que encontrar-se ligado a átomos de número atômico maior, sendo este o de prioridade 1 e o outro 2 do mesmo carbono da ligação dupla.

Quando os substituintes de maior prioridade em cada átomo de carbono da ligação dupla estiverem do mesmo lado receberá a designação *Z*, e se estiverem de lados opostos receberá a designação *E*.

A designação *E* é de origem alemã: *entgegen* e indica que os ligantes estão de lados opostos e *Z*, também de origem alemã: *zusammen* e indica que estes estão do mesmo lado de um plano.

Para ilustrar a situação anterior observe as estruturas da Figura 1.16.



Figura 1.16 Isômeros geométricos do 3-metil-2-penteno.

Como definir a prioridade dos substituintes do átomo de carbono 2 (dois) e assim nomear qual é *E*, e qual é *Z*?

No átomo de carbono 2 os dois átomos diretamente ligados a este apresentam o mesmo número atômico 6 o que dificulta para se definir a prioridade.

Então, para se definir o substituinte de maior prioridade é feita a análise dos ligantes de cada átomo (no caso carbono) diretamente ligado ao átomo de carbono da ligação dupla.

Constata-se que um dos grupos ligantes está ligado a três átomos de hidrogênio e o outro a dois átomos de hidrogênio e um de carbono.

Portanto, o ligante que está ligado a outro átomo de carbono tem prioridade maior (Figura 1.17).

Definida a prioridade nomeia-se o composto analisado.

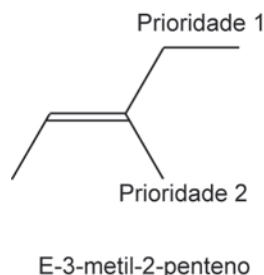


Figura 1.17 Prioridade dos substituintes ligados no carbono 3 do 3-metil-2-penteno.

Em alguns alcenos não há a necessidade de designadores estereoquímico, ou seja, não têm isômeros *E* ou *Z*.

A estrutura do alceno da Figura 1.18 ilustra essa não necessidade de designadores estereoquímico, pois no carbono 1 (um) ou 2 (dois) da ligação dupla os dois grupos ligados a cada um desses são iguais não sendo possível atribuir prioridades.

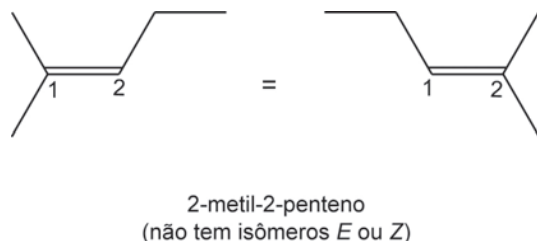


Figura 1.18 Estruturas geométricas idênticas do 2-metil-2-penteno.

1.2.1.7 Estabilidade de alcenos

Para se determinar a estabilidade de alcenos considera-se a formação de produtos comuns quando ocorre uma reação química.

Em uma reação química sempre ocorre rompimento de ligações (energia potencial fornecida) e formação de ligação (energia potencial liberada).

A energia final liberada em processos exotérmicos é uma somatória de energias fornecidas para quebra de ligações mais as liberadas na formação de ligações e essas energias podem ser obtidas durante o processo de combustão (calor de combustão), hidrogenação (calor de hidrogenação) e formação (calor de formação).

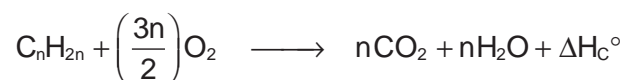
1.2.1.8 Calor de combustão

Na combustão de alcenos isoméricos que apresentam quatro átomos ou mais de carbono, pode se comparar a estabilidade de seus isômeros estruturais medindo-se o calor de combustão (Tabela 1.6).

Tabela 1.6 Calor de combustão (ΔH_c°) e hidrogenação (ΔH_h°) de vários hidrocarbonetos.

Hydrocarboneto	ΔH_c° (kJ/mol)	ΔH_h° (kJ/mol)
eteno	–	– 135,5
propeno	–	– 124,3
1-buteno	– 2682,4	– 125,1
3-metil-1-buteno	– 3325,5	– 125,1
3,3-dimetil-1-buteno	–	– 125,1
<i>cis</i> -2-buteno	– 2675,4	–118,1
<i>trans</i> -2-buteno	– 2671,3	–114,0
2-metil propeno	– 2665,5	– 117,3
2-metil-1-buteno	– 3318,0	– 122,6
2-metil-2-buteno	– 3311,4	– 111,1
2,3-dimetil-2buteno	–	– 109,8
Cicloexeno	–	– 118,1
Ciclododeceno	–	– 85,5
1,3-butadieno	– 2508,6	– 235,8
1,3-pentadieno	– 3145,8	– 223,4
1,4-pentadieno	– 3175,1	– 251,1
1,5-hexadieno	–	– 249,9

A equação geral para a combustão dos alcenos é dada por:



Quando os isômeros de buteno ao serem queimados isoladamente, o 1-buteno libera maior quantidade de energia do que o *cis*-2-buteno e o *trans*-2-buteno.

Entre o *cis*- e o *trans*-2-buteno, o primeiro libera maior quantidade de energia na combustão e esta diferença se deve a repulsão estérica presente na estrutura do *cis*-2-buteno, mas não no *trans*-2-buteno, como se observa na Figura 1.19.

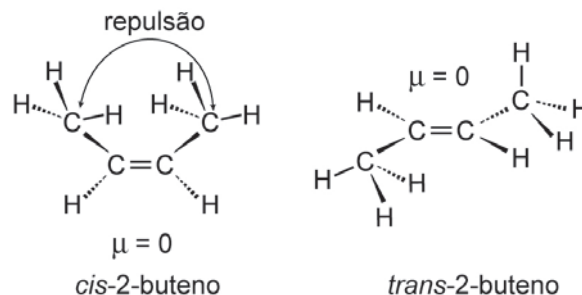


Figura 1.19 Interação de repulsão entre os grupos CH₃ em *cis* e a ausência na estrutura *trans* do 2-metilbutano.

Para evitar essa interação de repulsão, os grupos metilas se movem ou afastam um do outro, resultando na distorção do ângulo $> 120^\circ$, que aumenta a energia desse isômero.

1.2.1.9 Calor de hidrogenação

Os alcenos isoméricos podem ser colocados em ordem de estabilidade medindo o calor liberado na adição de hidrogênio à ligação dupla para produzir um alcano comum (Tabela 1.6).

Na hidrogenação catalítica dos isômeros constitucionais e geométricos de butenos a ordem de estabilidade do menos estável para o mais estável é: 1-buteno, *cis*-2-buteno e *trans*-2-buteno como apresentado no diagrama de energia (Gráfico 3).

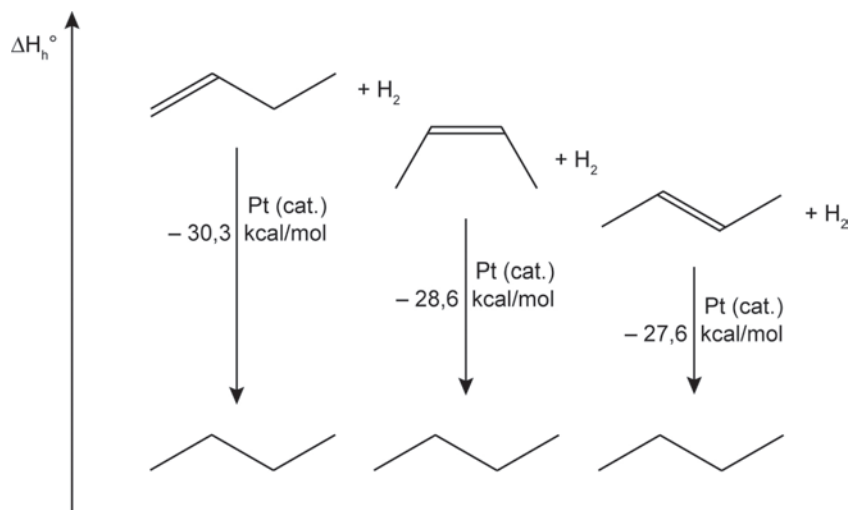


Gráfico 3 Diagrama de calores de hidrogenação para a redução de derivados de buteno a butano.

A platina na reação tem o papel de catalisar a reação, ou seja, auxilia na velocidade de reação minimizando a energia de ativação para que a reação de adição de hidrogênio à ligação dupla do alceno seja minimizada.

1.2.1.10 Hidrogenação exaustiva

A hidrogenação catalítica exaustiva permite ao químico determinar a contribuição relativa de ligações duplas e anéis ao índice de deficiência de hidrogênio.

Na hidrogenação exaustiva de 1-buteno e ciclobutano é possível distinguir um do outro pelo consumo de hidrogênio mesmo apresentando o mesmo índice de deficiência ou grau de insaturação.

No entanto, para o 1-propeno e ciclopropano em condições mais energéticas e em presença de catalisador não é possível distingui-los, pois o ciclopropano também sofre hidrogenação.

Outro fator que pode ser utilizado para justificar a estabilidade de alcenos é o efeito de hiperconjugação (Figura 1.20). Esse efeito se deve a interação do sistema de orbital molecular π com a orbital molecular σ da ligação C–H adjacente.

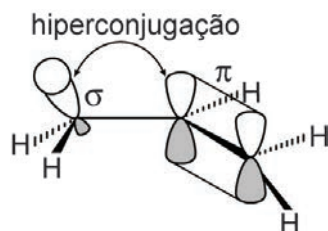
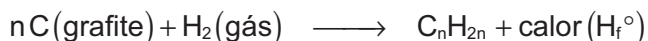


Figura 1.20 Interação da orbital híbrida sp^3 da ligação C–H com o orbital molecular π da ligação dupla C=C (efeito de hiperconjugação).

1.2.1.11 Calor de formação

A estabilidade relativa de alcenos isoméricos pode ser ordenada de acordo com o seu calor de formação. Como definido inicialmente, o calor de formação é um número teórico que descreve a energia que seria liberada se uma molécula fosse formada a partir de seus átomos elementares em seus estados fundamentais.



Como uma maneira de ordenar a estabilidade de alcenos, o calor de formação proporciona a mesma informação como faz o calor de combustão.

O calor de formação pode ser obtido indiretamente a partir da medida de calores de combustão e de calores de formação de água e dióxido de carbono. Em qualquer caso os químicos estão interessados na diferença entre os calores de combustão (ou hidrogenação ou formação) de isômeros e não nos valores absolutos.

1.2.1.12 Dienos e Polienos

Hidrocarbonetos contendo duas ligações duplas são chamados de *dienos*. A sua reatividade varia em relação a posição das ligações duplas que podem ser *conjugadas*, *isoladas* ou *condensadas*.

No 1,3-butadieno as orbitais p nos quatro átomos de carbonos adjacentes são simétricos e assim interagem diretamente formando uma nuvem eletrônica contínua, ou seja, conjugam ou estão em ressonância.

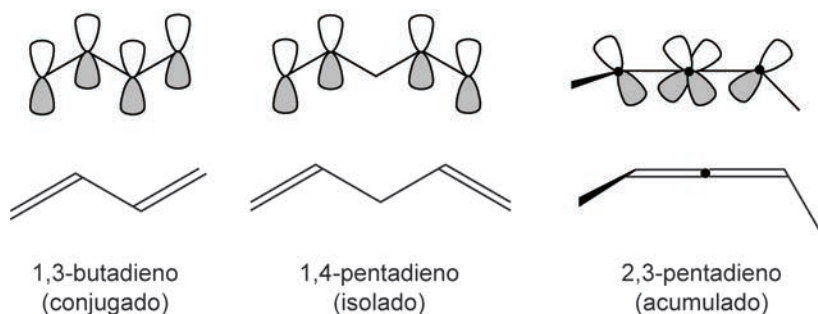


Figura 1.21 Tipos de dienos: conjugado, isolado e acumulado.

Das três formas de dienos o mais estável é o conjugado devido a energia de ressonância, em seguida o isolado e o menos estável, o acumulado devido ao carbono sp .

No dieno conjugado o comprimento das ligações simples e dupla estão indicadas na Figura 1.22.

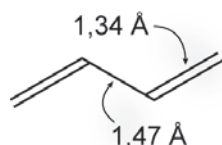


Figura 1.22 Comprimento das ligações simples e dupla no 1,3-butadieno.

Os hidrocarbonetos contendo mais de duas ligações duplas na cadeia carbônica são denominados de *polienos* (“poly”, do grego, significa “muito”).

Por exemplo, o β -caroteno, um polieno, é extraído de várias leguminosas, é o precursor da vitamina A; e apresenta em sua estrutura molecular 11 (onze) ligações duplas, sendo que a ligação dupla entre C_9-C_{10} da cadeia acíclica quando seletivamente clivada resultaria no esqueleto para a síntese da vitamina.

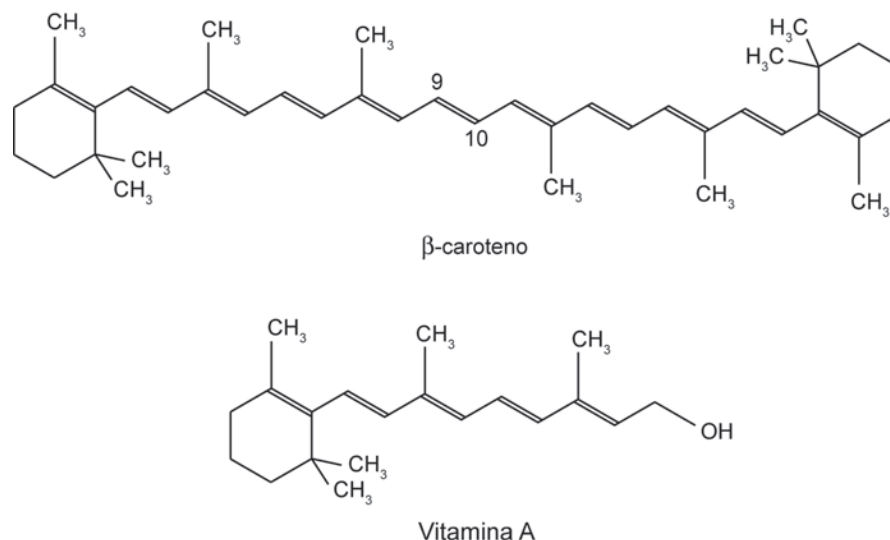


Figura 1.23 Estruturas moleculares do β-caroteno e vitamina A

1.2.2 Hidrocarbonetos aromáticos

As moléculas planares insaturadas, conjugadas e cíclicas, constitui outra classe importante de hidrocarbonetos em que os átomos estão hibridizados sp^2 .

Alguns destes compostos apresentam estabilidade extraordinária e são classificados como *hidrocarbonetos aromáticos*, originalmente devido a seus odores característicos.

A molécula de origem é o benzeno (C_6H_6), obtido da queima da gordura de baleia, e a estória da elucidação de sua estrutura foi imaginado em um dia de sonho, em 1865, pelo químico alemão August Kekulé. Neste sonho ele teve a imagem de uma cobra mordendo o seu próprio rabo, assim propondo as formas canônicas no anel benzênico.

1.2.2.1 Estruturas de ressonância

Inicialmente a descrição do benzeno foi proposta como sendo a do cicloexatrieno hipotético.

Se benzeno existisse como cicloexatrieno, a ligação dupla seria mais curta do que a ligação simples, ou seja, com mudança no comprimento da ligação de um átomo para o próximo ao longo do anel.

Hoje, sabe-se que o comprimento entre as ligações C–C é equivalente em cada posição ao redor do anel.

Por convenção, os químicos adotam uma seta de cabeça dupla entre as estruturas do benzeno para indicar que são contribuidores de ressonância ou

estruturas de ressonância, que diferem apenas em relação à localização formal de elétrons e não com relação à posição dos átomos.



Figura 1.24 Estruturas de ressonância da nuvem eletrônica do benzeno.

O comprimento das ligações C–H e C–C no anel benzênico é dado na Figura 1.25.

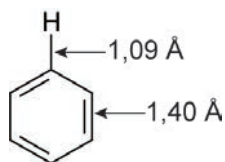


Figura 1.25 Comprimentos da ligação simples C-H e ligação dupla C=C no benzeno.

1.2.2.2 Outras estruturas de ressonância do benzeno

Muitas outras contribuições possíveis de ressonância podem ser desenhadas para representar as distribuições de elétrons no benzeno.

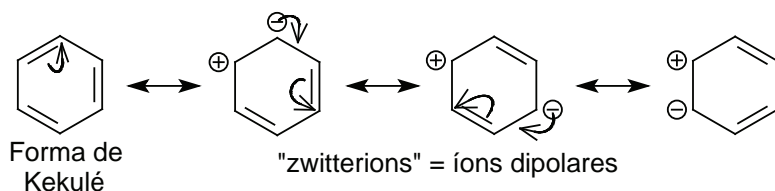


Figura 1.26 Estruturas de ressonância envolvendo formação de íons no anel benzeno.

As formas canônicas resultantes da conjugação de elétrons resultam em intermediários reativos conhecidos como *zwitterions* (*zwitter*, significa “híbrido”) ou íons dipolares ou estruturas de birradicais que são mais energéticas.

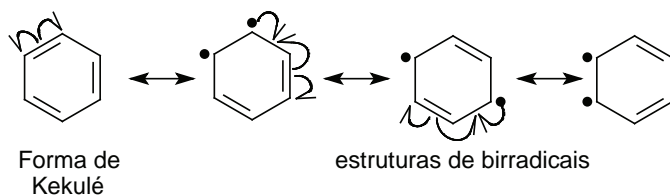


Figura 1.27 Estrutura de ressonância envolvendo diradical para o anel benzeno

Empurrando elétrons: na conversão de uma estrutura de ressonância do benzeno para outra, seta curva cheia ou meia seta mostram o fluxo de elétrons quando algumas ligações desaparecem e outras aparecem.

Estas setas têm significados específicos e devem ser desenhadas com cuidado. A seta inicia-se na fonte de elétrons e a ponta da cabeça da seta cheia ou meia indica o destino destes.

Por exemplo, no equilíbrio do íon hidrônio com a água observa-se a mudança na localização de elétrons que são representados claramente por duas setas curvas cheias.

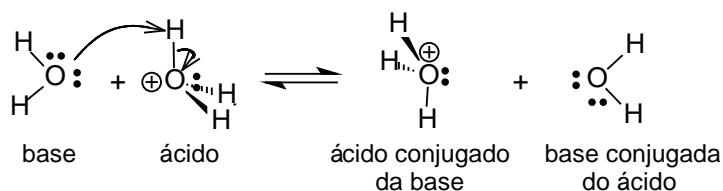


Figura 1.28 Equilíbrio ácido-base entre a molécula de água e o íon hidrônio.

1.2.2.3 Estabilidade do benzeno

A estabilidade rara do benzeno e estruturas relacionadas é observada em ambos seu calor de hidrogenação e sua reatividade química, o qual difere apreciavelmente daquelas em geral observadas em alcenos conjugados, dienos e trienos.

Na adição de hidrogênio ao benzeno catalisada por platina (Pt) para produzir cicloexano é necessária condição mais severa de temperatura e pressão do que aos análogos alcenos.

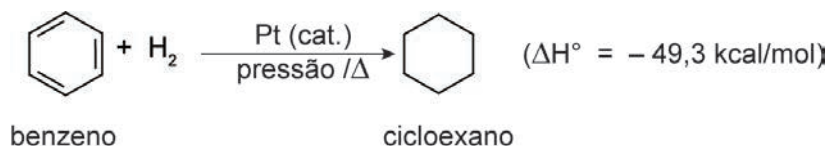


Figura 1.29 Hidrogenação catalítica do benzeno ao cicloexano e a energia resultante.

Como se observa, na estequiometria da reação são necessários três mols de hidrogênio por mol de benzeno para produzir um mol de cicloexano.

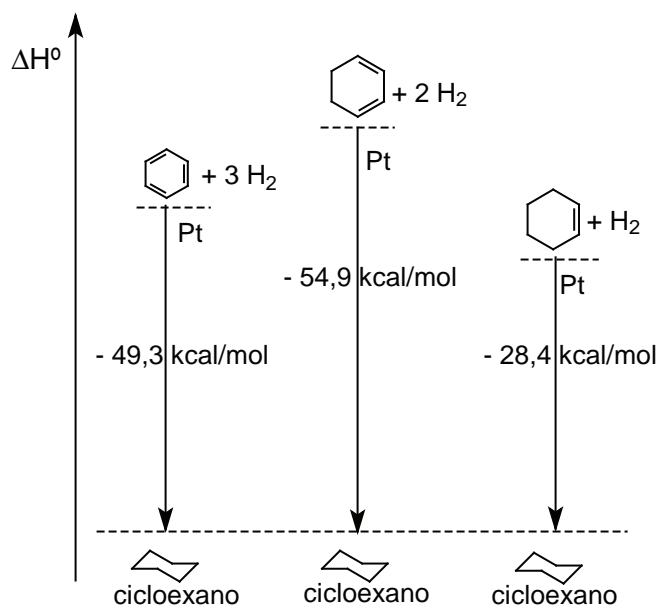


Gráfico 4 Diagrama de calores de hidrogenação para a redução de benzeno, 1,3-cicloexadieno e cicloexeno na formação de cicloexano.

Se as ligações duplas não interagissem (como em uma molécula de cicloexatrieno hipotético), o calor de hidrogenação do benzeno seria aproximadamente três vezes a do cicloexeno (ΔH° hipotético = $3 \times 28,4 = 85,2$ kcal/mol). A diferença entre o calor de hidrogenação do benzeno ($\Delta H^\circ - 49,3$ kcal/mol) e do cicloexatrieno hipotético ($\Delta H^\circ - 85,2$ kcal/mol) é 35,9, ou aproximadamente 36,0 kcal/mol (Gráfico 4).

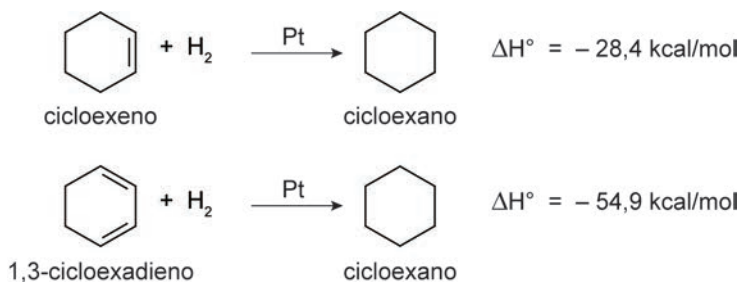


Figura 1.30 Entalpia de hidrogenação do cicloexeno e 1,3-cicloexadieno catalisadas por platina.

A grande diferença de energia observada na hidrogenação do benzeno deve, portanto, ter uma origem diferente e a estabilidade proporcionada pela ordem planar cíclica de orbitais p contendo seis elétrons é conhecida como *aromaticidade*.

1.2.3 Arenos

Os derivados de benzeno obtidos pela substituição de um átomo de hidrogênio por outro grupo ou pela fusão de anéis adicionais são chamados de *arenos*. Por exemplo: clorobenzeno e metilbenzeno ou tolueno.



Figura 1.31 Estruturas moleculares do clorobenzeno e metilbenzeno (tolueno).

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos: a estabilidade observada no anel benzênico também é encontrada em hidrocarbonetos cíclicos fundidos aromáticos. Esses hidrocarbonetos policíclicos apresentam estabilidade similar ao do benzeno.

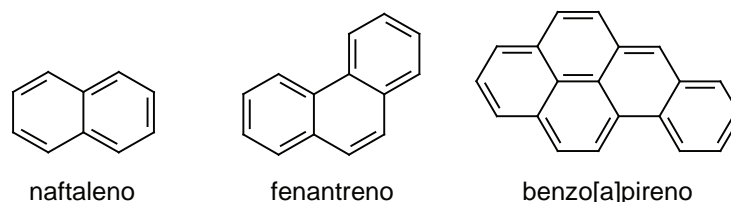


Figura 1.32 Exemplos de arenos policíclicos e suas nomenclaturas.

1.2.4 Nomenclatura para hidrocarbonetos aromáticos

O sistema IUPAC para nomenclatura de hidrocarbonetos aromáticos mantém muito dos nomes comuns que eram utilizados antes da formação dessa entidade. Assim, embora cada um dos seguintes compostos seja chamado como benzeno substituído (por exemplo: hidroxibenzeno ou fenol), o nome comum é usado quase universalmente.



Figura 1.33 Nomes comuns de anel benzênico monossustituído: fenol, tolueno, anilina, anisol e estireno.

Para qualquer benzeno dissustituído há três isômeros constitucionais e há dois métodos aceitáveis de descrever a orientação relativa dos substituintes: usando a

posição relativa por números e a designação *orto* (*o*), *meta* (*m*) e *para* (*p*).



Figura 1.34 Exemplos de nomenclatura de anel benzeno dissustituído aceitos pela IUPAC.

Se possível, os hidrocarbonetos aromáticos são nomeados como um derivado de um dos compostos aromáticos comuns monossustituídos.

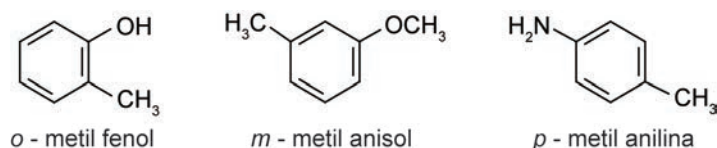


Figura 1.35 Nomes de benzeno dissustituído tendo como base o nome comum de origem.

Quando o anel benzeno apresentar três ou mais substituintes utiliza-se números para indicar a posição relativa do substituinte no anel. A somatória dos números das posições relativas dos substituintes deve ser o menor possível.



Figura 1.36 Exemplos de nomes de benzeno trissustituídos tendo como base o nome comum.

1.2.5 Grupos substituintes insaturados

O anel benzeno pode ser um substituinte em uma cadeia carbônica, assim, chamada de grupo *fenil* e um areno (genérico) como um grupo *aril*.

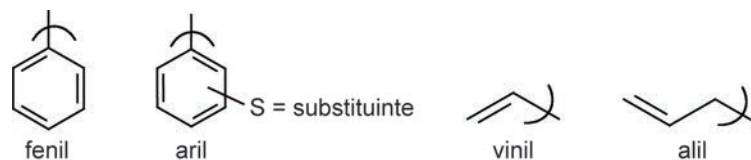


Figura 1.37 Tipos de grupos substituintes insaturados.

1.3 Alcinos

Como discutido anteriormente a presença do átomo de carbono hibridizado *sp* em uma cadeia carbônica de um hidrocarboneto resulta na formação de moléculas em que se troca o sufixo do hidrocarboneto de origem por *ino*.

O alcino mais simples é o etino ou acetileno (um gás) e sua chama é utilizada na soldagem de metal, devido a sua elevada temperatura.

A estrutura do acetileno é linear e o ângulo formado pela ligação H-C-C é de 180°.

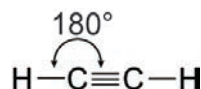


Figura 1.38 Estrutura molecular linear do acetileno.

O comprimento das ligações H-C≡, C≡C e ≡C-CH₃ são 1,06Å, 1,20Å e 1,46Å respectivamente.

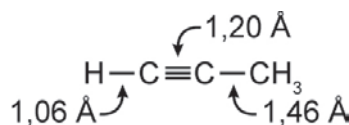
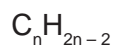


Figura 1.39 Estrutura do propino e os comprimentos de ligação.

1.3.1 Alcinos maiores

Um hidrocarboneto contendo uma ligação tripla em sua cadeia é denominada de *alcino* e sua fórmula molecular geral é dada por:



A presença de uma ligação tripla é equivalente a duas unidades de insaturação ou de deficiência de hidrogênio na estrutura molecular.

Como para a ligação dupla C=C, a ligação tripla é um grupo funcional para os compostos de carbono.

De forma similar à estrutura de dienos é possível ter *diinos* conjugados e isolados, *eninos* conjugados e isolados.

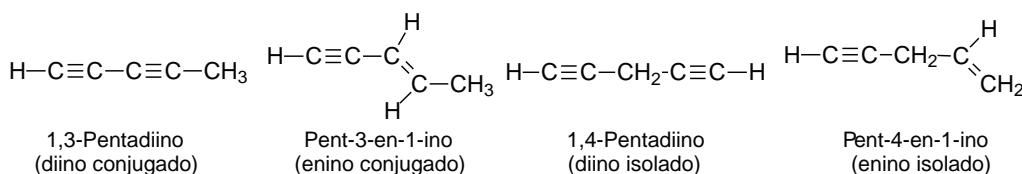


Figura 1.40 Exemplos de diinos e dieninos conjugados e isolados.

Como os alcanos e alcenos, os alcinos também podem ser classificados em ordem de estabilidade determinando-se seus calores de combustão ou hidrogenação.

1.3.2 Nomenclatura de alcinos

Os alcinos são nomeados conforme a regra IUPAC apresentada para os alcenos (ver regra de nomenclatura para alcenos), exceto o sufixo usado para a cadeia de origem passa a ser *ino* para indicar a presença da ligação tripla.

1.3.3 Alenos

São hidrocarbonetos em que as ligações duplas estão acumuladas em um mesmo carbono, ou seja, esse carbono (hibridizado *sp*) se liga a dois outros átomos de carbono por duas ligações duplas.

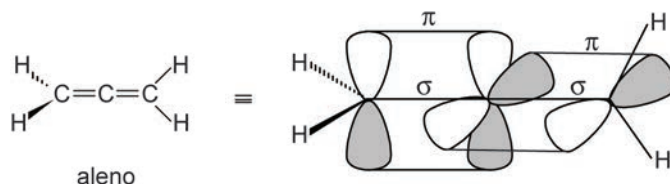


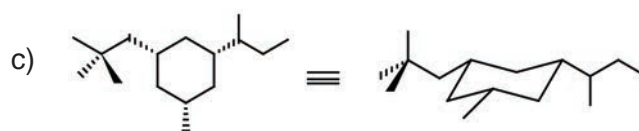
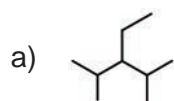
Figura 1.41 Representação da estrutura molecular do aleno por traço e por orbitais atômicos *p*.

1.4 Exercícios propostos

1. Dê a estrutura que corresponda a cada um dos seguintes nomes:

- a) 5-s-butil nonano. c) 4-isopropil octano.
b) *trans*-1,3-dietil cicloeptano. d) *cis*-1-*t*-butil-3-metil ciclopentano.

2. Dê o nome, segundo a IUPAC, para cada uma das seguintes estruturas:

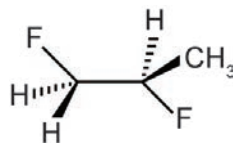


3. É possível substituir átomos de hidrogênio individuais em um alcano por átomos de halogênios. Se átomos de hidrogênio não equivalentes são substituídos dessa forma, isômeros são formados. A equivalência ou não equivalência de vários hidrogênios em um alcano pode ser acessado considerando se suas substituições por átomos de halogênio resultam na formação de isômeros. Dê as três estruturas isoméricas possíveis para C_5H_{12} , e determine qual dos esqueletos tem exatamente um derivado monoclorado, três derivados monoclorados diferentes e quatro derivados monoclorados diferentes.

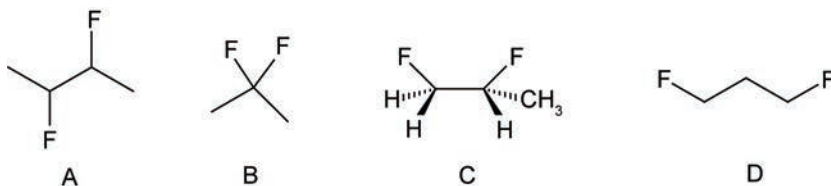
4. Nos pares a seguir, qual isômero apresenta maior calor de combustão? Justifique.

- a) 2-metil hexano ou heptano.
b) 2,2-dimetil propano ou 2-metil butano.
c) octano ou *cis*-1,2-dimetil cicloexano.

5. Compare a seguinte estrutura molecular com cada um dos compostos de A-D:



Para você, as estruturas a seguir são isoméricas? São os mesmos compostos (em que difere apenas pela rotação em torno de uma ligação simples)? Ou são composicionalmente compostos diferentes? Justifique.



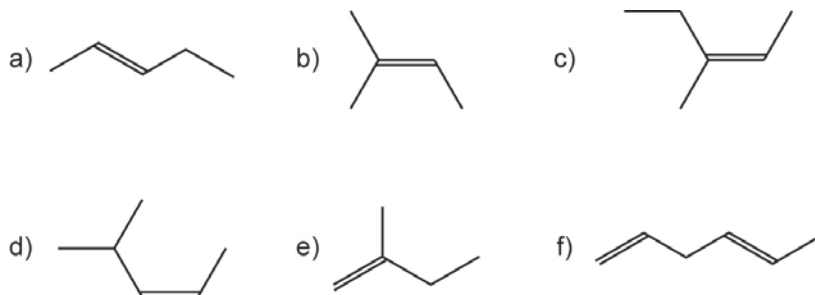
6. Dê a estrutura molecular para cada um dos seguintes nomes:

- (a) (Z)-1,3-pentadieno. (d) *m*-bromo tolueno.
 (b) 4-metil ciclopenteno. (e) oct-1-en-4-ino.
 (c) 3-*t*-butil-1-hexeno.

7. Para cada um dos seguintes pares, determine se a hidrogenação catalítica (1 mol de hidrogênio) pode ser usada para distinguir um composto do outro.

- (a) cicloexano e 1-hexeno. (d) cicloexano e cicloexeno.
 (b) 1-hexeno e (Z)-2-hexeno. (e) 1-buteno e 1-butino.
 (c) cicloexano e metil ciclopentano. (f) 1-buteno e 1-penteno.

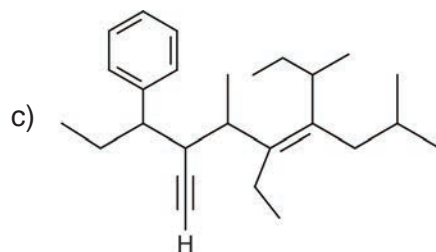
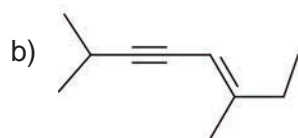
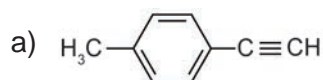
8. Onde for possível utilize a designação *E* ou *Z* e dê o nome de acordo com a IUPAC para os seguintes alcenos:



9. Calcule o índice de deficiência de hidrogênio para cada um dos seguintes hidrocarbonetos naturais. A partir do número de anéis indicado para cada composto, calcule o número de ligações duplas (grau de insaturação).

- a) Limoneno (responsável pelo odor de *citrus*), $C_{10}H_{16}$, um anel.

- b) Acenafteno (em alcatrão de carvão), $C_{12}H_{10}$, três anéis.
10. Determine se o isomerismo *cis-trans* ou *E/Z* é possível para cada um dos compostos e dê a estrutura dos isômeros geométricos quando for o caso.
- a) 1,2-dicloro cicloexano. c) 2-metil-1-buteno.
 b) 2-penteno. d) 2-metil-2-buteno.
11. Coloque os seguintes alcenos em ordem de estabilidade relativa e justifique: (*E*)-3-hepteno; 1-hepteno; 2-metil-2-hexeno; (*Z*)-2-hepteno; 2,3-dimetil-2-penteno.
12. Para que pares de compostos da questão anterior podem ser determinadas as estabilidades relativas comparando-se os calores de hidrogenação? Justifique.
13. Qual composto você esperaria obter maior calor de hidrogenação? Explique.
- a) *cis*-cicloocteno ou *trans*-cicloocteno.
 b) *cis*-2-hexeno ou *trans*-2-hexeno.
14. 1-Metil cicloexeno e metileno cicloexano existem em equilíbrio quando dissolvido em ácido forte aquoso. Assumindo que a estabilidade do alceno controla o equilíbrio, qual alceno está presente em maior concentração no equilíbrio? Justifique.
15. Dê as fórmulas estruturais para os compostos:
- a) Vinilbenzeno. c) *o*-Xileno ou 1,2-dimetilbenzeno.
 b) 1,3,5-Trimetilbenzeno. d) naftaleno.
16. Para as fórmulas estruturais a seguir, dê o nome segundo IUPAC.



17. Dê todos os isômeros aromáticos possíveis para os compostos cuja fórmula molecular é: C_9H_{12} . Dê também o nome a cada uma das estruturas moleculares obtidas.

UNIDADE 2

Halogenetos de alquila e arila

2.1 Introdução

Neste capítulo será iniciada uma discussão de reações orgânicas dirigindo a atenção a halogenetos (ou haletos) de alquila. Esta classe de compostos orgânicos está entre a mais útil porque serve como material de partida para a preparação de numerosas famílias de funções.

As duas reações que levam a haletos de alquila apresentadas nas Figuras 2.1 e 2.2 ilustram as transformações de grupos funcionais.

Na primeira, o grupo hidroxila de um álcool é substituído pelo halogênio quando tratado com um halogeneto de hidrogênio (será tratada na Unidade 3).

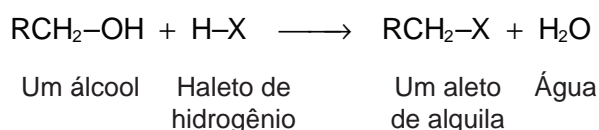


Figura 2.1 Equação geral da reação de um álcool com haletos de hidrogênio para preparação de um haletos de alquila.

Na segunda, objeto da unidade, a reação com cloro ou bromo proporciona a substituição de um substituinte hidrogênio de um alcano pelo halogênio.

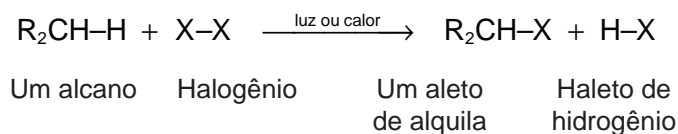


Figura 2.2 Equação geral da reação de um alcano com halogênio catalisada por luz ou calor para a preparação de um haletos de alquila.

As duas reações são classificadas como de substituição onde um termo descreve a relação entre reagentes e produtos – um grupo funcional substitui outro.

Nesta unidade, além da relação de reagentes e produtos será considerado o mecanismo de reação.

O *mecanismo* de reação tenta mostrar como materiais de partida são transformados em produtos em uma reação química.

2.2 Haletos de alquila

Haletos de alquila, uma função orgânica, pode ser obtido de alcanos pela substituição de um átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono por um átomo de halogênio X (F, Cl, Br ou I).

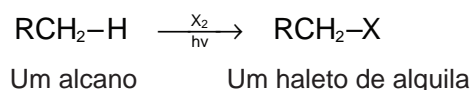


Figura 2.3 Representação de uma reação geral de halogenação de um alcano catalisada por luz.

2.2.1 Nomenclatura de haletos de alquila

A regra IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, sigla em inglês, a qual tem significado em português de “União Internacional de Química Pura e Aplicada”) permite que haletos de alquila sejam nomeados de duas maneiras diferentes: a nomenclatura *radicofuncional* e a *substitutiva*.

Na nomenclatura *radicofuncional* o grupo alquila e o haleto (grupo fluoreto, cloreto, brometo ou iodeto) são designados como palavras separadas.

O grupo alquila é nomeado com base na sua cadeia contínua mais longa iniciando-se no átomo de carbono no qual o halogênio está ligado.

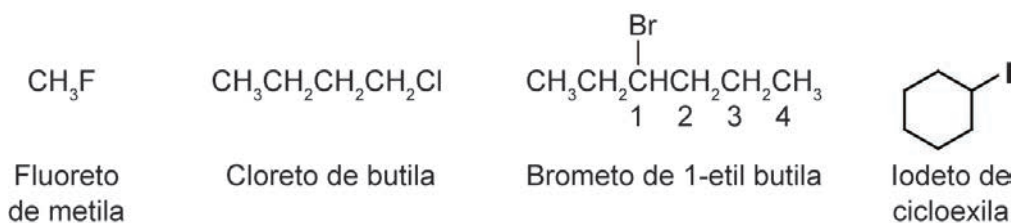


Figura 2.4 Exemplos de haletos de alquila monossustituídos.

A nomenclatura *substitutiva* de haletos de alquila trata o halogênio como um substituinte halo- (flúor, cloro, bromo ou iodo) em uma cadeia do alcano. A cadeia carbônica é numerada em direção àquela em que dá ao carbono substituído o menor número.

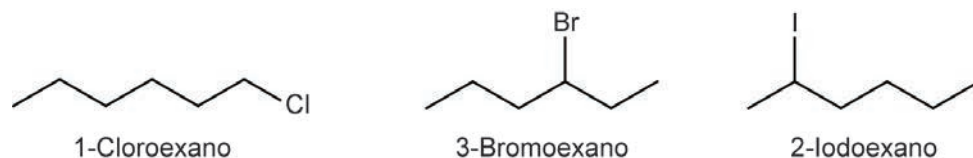


Figura 2.5 Exemplos de nomenclatura *substitutiva* de haletos de alquila.

Quando a cadeia carbônica tem a presença de ambos os substituintes halogênio e alquila, os dois são considerados de igual categoria, sendo numerada para dar o menor número ao substituinte mais próximo do final (ou início) da cadeia.

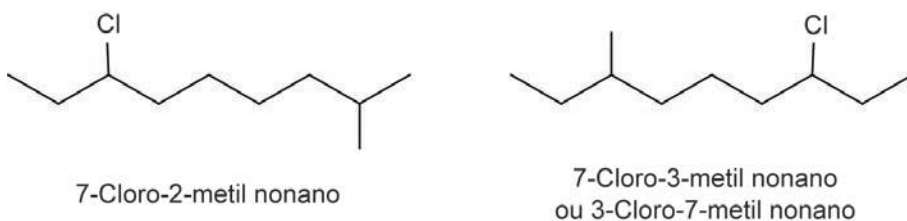


Figura 2.6 Exemplos nomenclatura de haletos de alquila ramificada.

A nomenclatura substitutiva é a recomendada pela IUPAC, no entanto, a radicofuncional às vezes é mais conveniente ou mais familiar e frequentemente encontrada em literaturas de química orgânica.

2.2.2 Classificação de haletos de alquila

Os haletos de alquila são classificados como primário, secundário ou terciário, de acordo com o átomo de carbono em que o grupo substituinte se encontra ligado.

Assim, o haleto de alquila primário é um composto do tipo RCH_2-X (onde X é o halogênio) independente do grau de ramificação do R. O haleto de alquila secundário é do tipo R_2CH-X e o haleto terciário R_3C-X .



Figura 2.7 Exemplos de haletos de alquila primário, secundário e terciário.

Muitas das propriedades dos haletos de alquila são afetadas se seu grupo funcional estiver ligado a carbono primário, secundário ou terciário.

Em outras unidades serão encontradas numerosos exemplos em que o grupo funcional ligado a um carbono primário é mais reativo do que se estivesse ligado a um carbono secundário ou terciário e outros exemplos em que o inverso é verdadeiro.

2.2.3 Ligações em haletos de alquila

O carbono em que se liga o grupo funcional está hibridizado sp^3 em haletos de alquila. O substituinte halogênio está conectado ao carbono hibridizado sp^3

por uma ligação σ . A distância da ligação carbono-halogênio em haletos de alquila aumenta na ordem C-F (1,40Å) < C-Cl (1,79Å) < C-Br (1,97Å) < C-I (2,16Å).

O substituinte halogênio é mais eletronegativo do que o carbono e assim os elétrons da ligação carbono-halogênio são atraídos em direção ao átomo mais eletronegativo. A ligação carbono-halogênio é polar e os haletos de alquila são moléculas polares. Seu momento de dipolo é tipicamente da ordem de 2 D e assim comparável com o da água.

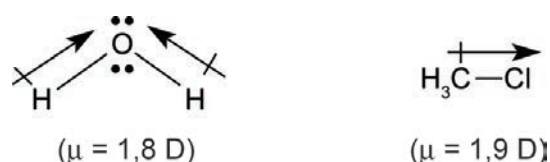


Figura 2.8 Momento dipolar da molécula de água e clorometano.

2.2.4 Propriedades físicas

Ponto de Ebulição: os haletos de alquila têm ponto de ebulição maior do que os alcanos de massa molar similares, como por exemplo: propano (-42°C) e fluoretano (-32°C).

O principal determinante do ponto de ebulição de substâncias é a intensidade das forças de atração entre moléculas, como visto na Unidade 1 (força de atração de van der Waals).

Quando as moléculas contêm ligações polares, dois tipos de forças atrativas, dipolo-dipolo induzido e dipolo-dipolo, contribuem nas interações.

Assim, as moléculas de fluoretano no estado líquido não só experimenta a atração dipolo induzido-dipolo induzido, comum para todas as substâncias, mas também devido ao $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$ apresentar um momento de dipolo, emprega atrações dipolo-dipolo induzido que aumenta a sua tendência para associar.

As forças dipolo-dipolo em fluoretano são caracterizadas pela atração simultânea do flúor de uma molécula polarizada negativamente e o carbono positivamente da ligação C-F da outra.

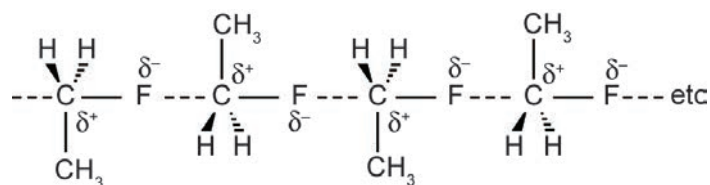


Figura 2.9 Interação de atração dipolo-dipolo entre moléculas de fluoretano.

A Tabela 2.1 lista o ponto de ebulição de alguns haletos de alquila representativos. Quando se compara o ponto de ebulição de haletos de alquila como uma função do grupo alquila ou halogênio encontra-se que este aumenta com a massa molar. Em relação ao grupo alquila, este é fundamentalmente o resultado do aumento no tamanho da dispersão associado com a maior área superficial de um grupo alquila menos ou mais volumoso.

Tabela 2.1 Pontos de ebulição de alguns haletos de alquila.

Fórmula	X = Halogênio e ponto de ebulição, °C (1 atm)			
	F	Cl	Br	I
CH ₃ X	- 78	- 24	3	42
CH ₃ CH ₂ X	- 21	12	38	72
CH ₃ CH ₂ CH ₂ X	- 3	47	71	103
(CH ₃) ₂ CHX	- 11	35	59	90
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ X	65	108	129	157
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ X	92	134	155	180

Com respeito aos halogênios, sua polarizabilidade (facilidade com que a distribuição de elétrons em torno do átomo é distorcida pelo campo elétrico adjacente) aumenta na ordem F < Cl < Br < I. Visto que as intensidades das atrações dipolo induzido-dipolo induzido e dipolo-dipolo induzido aumentam com o aumento da polarizabilidade do átomo, o ponto de ebulição diminui na ordem RI > RBr > RCl > RF.

O ponto de ebulição de derivados de metano clorados aumenta com o número de átomos de cloro devido ao aumento da força atrativa dipolo induzido-dipolo induzido.

	CH ₃ Cl	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CCl ₄
	Clorometano (Cloro de metila)	Diclorometano (Dicloro de metileno)	Triclorometano (Cloroformio)	Tetraclorometano (Tetracloro de carbono)
Ponto de ebulição	-24°	40°	61°	77°

Figura 2.10 Pontos de ebulição de mono-, di-, tri- e tetraclorometano.

Flúor é o único entre os halogênios em que o acúmulo deste, como substituinte, não ocasiona sucessivamente pontos de ebulição maiores.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$	CH_3CHF_2	CH_3CF_3	CF_3CF_3
	Fluoretano (Fluoreto de etila)	1,1-Difluoretano (1,1-Difluoreto de etila)	1,1,1-Trifluoretano (1,1,1-Trifluoreto de etila)	Hexafluoretano (Hexafluoreto de etila)
Ponto de ebulição	-32°	-25°	-47°	-78°

Figura 2.11 Pontos de ebulição mono-, 1,1-di-, 1,1,1-tri- e hexafluoretano.

Dessa forma, enquanto o difluoreto de etila (CH_3CHF_2) entra em ebulição a temperatura maior do que fluoreto de etila ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$), para o trifluoreto de etila a temperatura é menor do que ambos. Mais surpreendente é a observação de que hexafluoreto de etila (CF_3CF_3) é o de menor ponto de ebulição de qualquer dos derivados fluorados do etano. O ponto de ebulição do CF_3CF_3 é, de fato, somente 11°C maior do que do etano.

A razão para esse comportamento tem a ver com a polarizabilidade muito baixa do flúor e um decréscimo nas forças dipolo induzido-dipolo induzido que acompanham a incorporação de substituinte flúor na molécula. Sua fraca força de atração intermolecular proporciona aos hidrocarbonetos fluorados (fluorcarbonos) a apresentar certas propriedades físicas desejáveis tais como a fricção reduzida que caracteriza o revestimento de Teflon de frigideiras. Teflon é um polímero feito de cadeias longas de unidades $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$.

Solubilidade em água: os haletos de alquila são insolúveis em água.

Densidade: fluoretos e cloretos de alquila são menos densos do que a água; brometos e iodetos de alquila são mais densos.

A seguir observa-se algumas densidades representativas dos 1-halooctanos.

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{F}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{I}$
Densidade (20°C)	1-Fluorooctano 0,80 g/mL	1-Clorooctano 0,89 g/mL	1-Bromooctano 1,12 g/mL	1-Iodooctano 1,34 g/mL

2.2.5 Haletos de alquila de alcanos

A reação de halogenação de alcano envolve a substituição de um dos átomos de hidrogênio ligado ao carbono por um átomo de halogênio e pode ser representado pela equação geral:

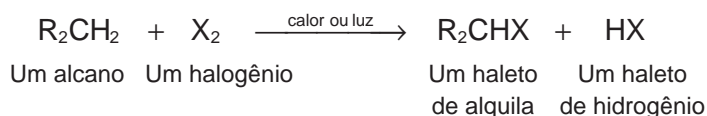


Figura 2.12 Equação geral de preparação de um haleto de alquila por halogenação de um alcano catalisada por luz ou calor.

O alcano sofre fluoração, cloração, bromação ou iodação de acordo com o X_2 se for F_2 , Cl_2 , Br_2 ou I_2 , respectivamente. O termo geral é halogenação.

A cloração e bromação são as reações de halogenação mais usadas e a fluoração é extremamente agressiva e sua reação com o alcano é fortemente exotérmica e de difícil controle. Desta forma muitos compostos orgânicos incendeiam ou explodem quando produzidos em contato com flúor. A fluoração direta de alcanos necessita de equipamentos e técnicas especiais, não é uma reação de aplicabilidade geral e não será discutida.

A reatividade dos halogênios decresce na ordem $F > Cl > Br > I$. A cloração de alcanos é menos exotérmico do que a fluoração e a bromação é menos do que cloração. Iodação é o único entre os halogênios em que a reação com alcanos é endotérmico e não será abordada.

A reação endotérmica tem a constante de equilíbrio maior do que 1 (um) somente quando o termo $T\Delta S^\circ$ na expressão;

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

exceder aquele do termo ΔH° . Esse não é o caso, ΔS° é próximo de zero para a iodação de um alcano. Assim, iodetos de alquila nunca são preparados por iodação de alcanos, ou seja, a reação não se processa.

2.2.6 Cloração do metano

A reação de cloração do metano é de importância industrial e leva a clorometano (CH_3Cl), diclorometano (CH_2Cl_2), triclorometano ($CHCl_3$) e tetraclorometano (CCl_4) por substituição sequencial dos substituintes hidrogênio.

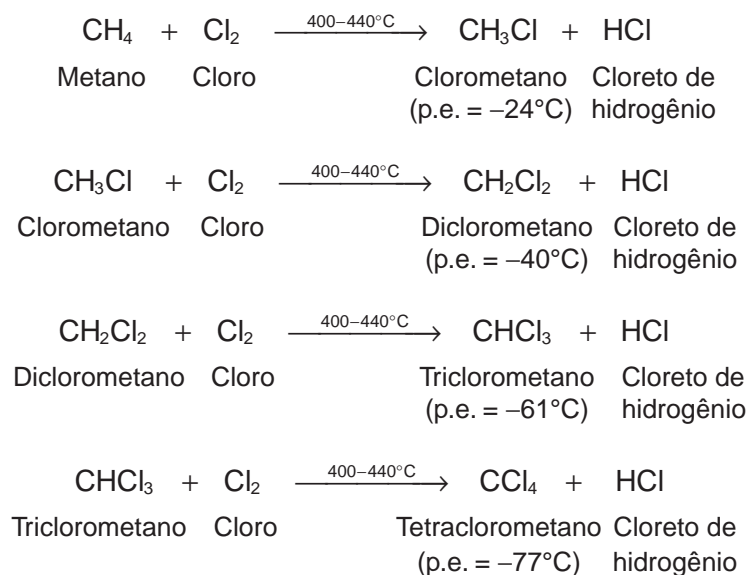


Figura 2.13 Métodos de preparação de mono-, di-, tri- e tetraclorometano.

A mistura de derivados clorados de metano é obtida e vários componentes são, então, separados por destilação. Di-, tri- e tetraclorometano são importantes industrialmente como solventes, removedores de pintura e agentes desengordurantes.

O diclorometano tem sido utilizado para extrair cafeína de café e como um propelente em latas de aerossóis, mas recentes preocupações com sua toxicidade têm levado a sua troca por outros compostos para esses propósitos.

As reações são exotérmicas, mas, como as equações indicam, são conduzidas a altas temperaturas (400 – 440°C). Isso é devido ao cloro e o metano não reagirem em misturas simples. A energia deve ser adicionada para iniciar a reação.

2.2.7 Estrutura e estabilidade de radicais livres

O mecanismo de cloração de alcano será apresentado no próximo tópico e envolve a formação de intermediários e estes são espécies neutras (apolar) chamada de *radicais livres*.

Radicais livres são espécies que contêm elétrons não emparelhados. O radical alquila é classificado como primário, secundário ou terciário de acordo com o número de átomos de carbono diretamente ligados ao carbono contendo o elétron desemparelhado (no orbital atômico $2p$).

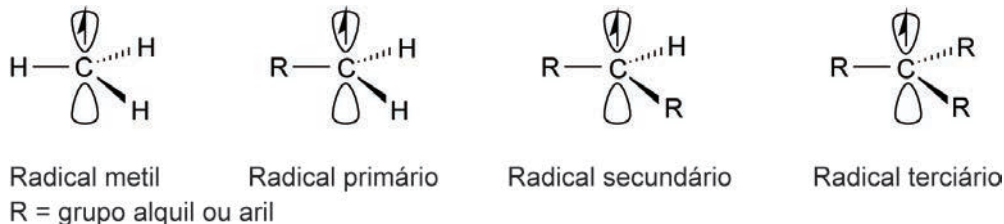


Figura 2.14 Tipos de radicais livres: metil, primário, secundário, terciário e benzílico.

O resultado experimental e os estudos teóricos revelam que o radical metil é planar ou quase planar. Aparentemente a forte ligação dos elétrons da orbital molecular σ , quando o carbono está hibridizado sp^2 , é mais importante do que a ligação do elétron desemparelhado. Os análogos mais substituídos, tal como o radical terc-butil, são pirâmides achatadas em que o estado de hibridização do radical carbono está mais próximo de sp^2 do que sp^3 .

Os radicais livres têm um orbital $2p$ não preenchido e são estabilizados por substituintes, tais como o grupo alquila, que induzem elétrons ao radical carbono. Conseqüentemente, o radical terciário é mais estável do que o secundário, este mais do que o primário e este do que o metil (Figura 2.15).

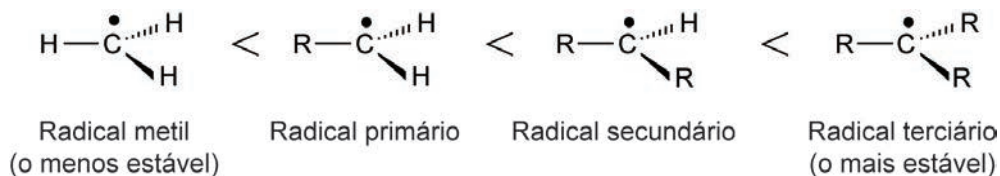


Figura 2.15 Ordem de estabilidade crescente de radicais livres.

Algumas das evidências indicam que o substituinte alquila estabilizam os derivados de radicais livres a partir de medidas da intensidade da ligação (efeito indutivo) e efeito de hiperconjugação (visto na Unidade 1).

A quebra homolítica de uma ligação é definida como a clivagem de uma ligação covalente entre dois átomos de tal modo que cada um dos átomos inicialmente ligados retenha um dos elétrons da ligação. A seta curva de meia cabeça indica que apenas um elétron está se dirigindo para a camada de valência do átomo.

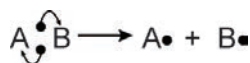


Figura 2.16 Quebra homolítica de uma ligação simples em que cada um dos elétrons da ligação simples se dirige ao núcleo de cada um dos átomos que os compartilhavam formando os radicais correspondentes.

Em contraste, na clivagem heterolítica da ligação um fragmento retém ambos os elétrons quando a ligação é quebrada. A seta curva de cabeça cheia indica que o par de elétrons está se dirigindo a uma das camadas de valência do átomo.

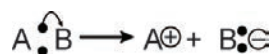


Figura 2.17 Quebra heterolítica de uma ligação simples em que o par de elétrons se dirige a um dos núcleos dos átomos que os compartilhavam formando um cátion e um ânion.

A clivagem homolítica de uma ligação C–H em um alcano forma um átomo de hidrogênio e um radical alquila. Pode-se obter uma apreciação da estabilidade relativa de radicais alquilas por medida de variação de entalpia (ΔH°) para o processo.

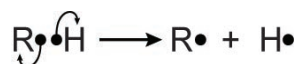


Figura 2.18 Quebra homolítica da ligação C–H originando um radical alquil e o átomo de hidrogênio.

Quanto mais estável o radical, menor será a energia necessária para gerá-lo pela homólise da ligação carbono-hidrogênio.

A energia necessária para a quebra homolítica da ligação é chamada de *Energia de Dissociação da Ligação* (EDL). Uma lista de energia de dissociação de ligação é dada na Tabela 8.

Como indicada na Tabela 8, a energia de dissociação da ligação C-H em alcanos varia entre 105 a 90 kcal/mol. A homólise das ligações C-H para a formação de radicais livres é facilitada pelo grau de substituição do carbono ligado a X, ou seja, se o carbono for primário, secundário, terciário, alílico ou benzílico pode minimizar a falta de elétrons na camada de valência por efeito indutivo, hiperconjugação ou ressonância.

Tabela 2.2 Energia de Dissociação de Ligação de Alguns Compostos (Kcal/mol).

Ligação	H	F	Cl	Br	I	OH	NH ₂	CH ₃
C ₆ H ₅ –X	111	126	96	81	66	111	102	101
CH ₃ –X	104	108	84	70	56	92	85	89
CH ₃ CH ₂ –X	98	108	80	68	53	91	84	85
(CH ₃) ₂ CH–X	95	105	81	68	54	92	84	84
(CH ₃) ₃ C–X	91	-	79	63	51	91	82	80
C ₆ H ₅ CH ₂ –X	88	-	72	58	48	81	-	75
H ₂ C=CH ₂ –X	86	-	68	54	41	78	-	74
H–X	104	136	103	87	71	119	107	103
X–X	104	38	58	46	36	51	66	90

A energia de dissociação da ligação C–H do anel benzênico é o que apresenta maior dificuldade por estar o H mais firmemente ligado ao carbono hibridizado $2sp^2$ de maior caráter s consequentemente mais eletronegativo.

2.2.8 Mecanismo da cloração do metano

O mecanismo geral aceito para a cloração do metano é apresentado no esquema a seguir. Como visto anteriormente a reação é normalmente conduzida à alta temperatura. A reação é altamente exotérmica, mas deve ser adicionada energia ao sistema para a reação iniciar. Essa energia irá quebrar a ligação mais fraca no sistema, que foi vista na Tabela 2.1 de energia de dissociação, que é a ligação Cl–Cl cuja energia de ligação é de 58 kcal/mol.

A etapa em que a homólise da ligação Cl – Cl ocorre é chamada de *etapa de iniciação*.

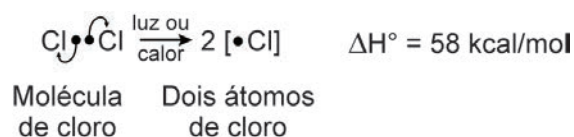
Cada átomo de cloro formado na etapa de iniciação tem sete elétrons de valência e é uma espécie muito reativa. Uma vez formada, o átomo de cloro abstrai um átomo de hidrogênio do metano como mostra a sequência 2 da etapa de propagação. O cloreto de hidrogênio é formado nessa etapa e um radical metila também, o qual então reage com uma molécula de Cl_2 na sequência 3. O ataque do radical metila sobre Cl_2 produz clorometano, o outro produto da reação global. O processo retorna à sequência 2 seguida da 3 até o consumo total do reagente limite.

As sequências 2 e 3 são denominadas de *etapa de propagação* da reação em cadeia e onde se pode determinar a entalpia da reação, ou seja, se o processo é endergônico ou exergônico.

As sequências 2 e 3 quando somadas fornecem a equação geral para a reação. Tal etapa de iniciação pode resultar em um grande ciclo de muitas propagações, o processo geral é chamado de *reação em cadeia de radical livre*.

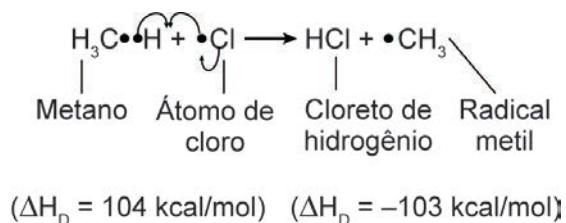
a) *Etapa de Iniciação*.

Sequência 1: Dissociação de uma molécula de cloro em dois átomos de cloro.

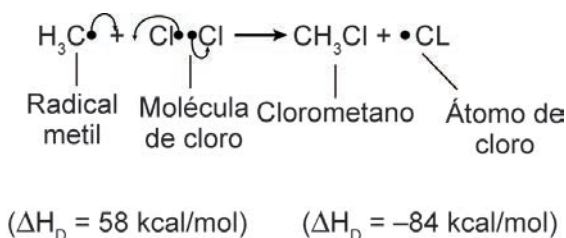


b) *Etapa de Propagação da cadeia.*

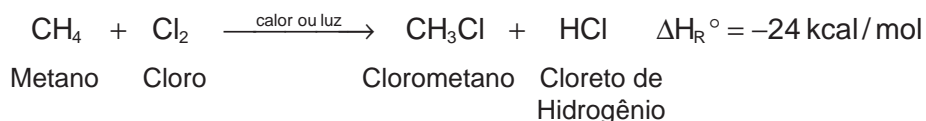
Sequência 2: Abstração do átomo de hidrogênio do metano pelo átomo de cloro.



Sequência 3: Reação do radical metil com a molécula de cloro.



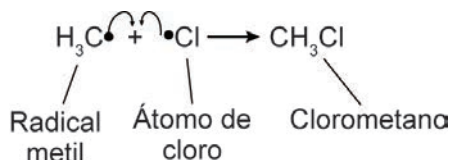
c) *Soma das etapas 2 e 3.*



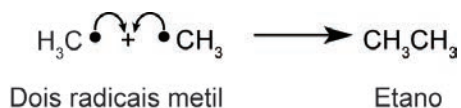
Na prática as reações secundárias intervêm para reduzir a eficiência da etapa de propagação. As sequências das reações em cadeia são interrompidas quando duas espécies contendo um elétron se combinam para dar o produto com um par de elétrons. Reações desse tipo são chamadas de *etapa de terminação* da cadeia.

Os passos da etapa de terminação mais comumente observadas na cloração de metano estão apresentadas nas equações seguintes:

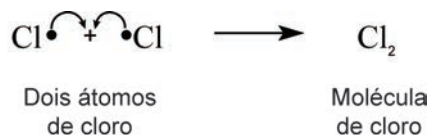
- combinação de radical metil com átomo de cloro;



- combinação de dois radicais metil;



- combinação de dois átomos de cloro.



Os passos da etapa de terminação são, em geral, menos prováveis de ocorrer do que as sequências da etapa de propagação. Cada um dos passos da etapa de terminação necessita de dois radicais muito reativos para encontrar um ao outro em um meio que contém grande quantidade de outros materiais com os quais podem reagir (por exemplo: moléculas de metano e cloro). Enquanto alguns cloro metanos indubitavelmente aparecem via combinação direta de radicais metil com átomos de cloro, muitos deles são formados pelas sequências de propagação apresentada anteriormente.

2.2.9 Halogenação de alcanos superiores: seletividade

Como na cloração do metano, a cloração do etano é realizada em escala industrial sobre altas temperaturas.

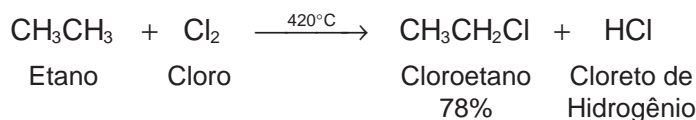


Figura 2.19 Reação de monocloração do etano sobre aquecimento.

No entanto, como na cloração do metano é frequentemente difícil limitar a reação em monoclorados, quantidades significativas de derivados tendo mais do que um átomo de cloro é também formado (por exemplo: 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano etc.).

No laboratório é mais conveniente o uso da luz ou visível ou ultravioleta, como fonte de energia para iniciar a reação. As reações que ocorrem quando a energia de luz é absorvida por uma molécula são chamadas de *reações fotoquímicas*. Técnicas fotoquímicas permitem a reação de alcano com cloro ocorrerem à temperatura ambiente.

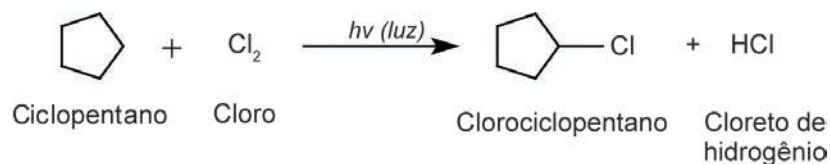


Figura 2.20 Reação de monocloração do ciclopentano catalisada por luz.

Metano, etano e ciclopentano compartilham características comuns de que cada um pode formar apenas um derivado monoclorado. Todos os hidrogênios do ciclopentano, por exemplo, são equivalentes e a substituição de qualquer um produz o mesmo produto como substituição de qualquer outro.

A cloração de alcanos em que todos os átomos de hidrogênio não são equivalentes é mais complicada de modo que uma mistura de possíveis produtos monoclorado é formada, como apresentado na cloração de butano.

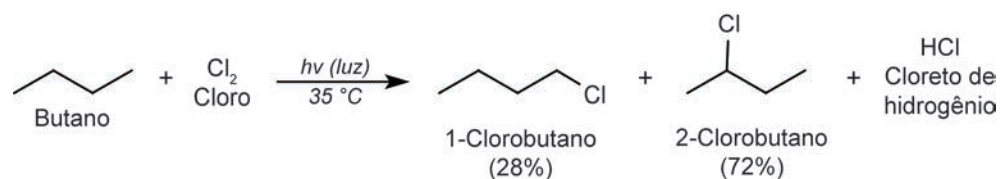
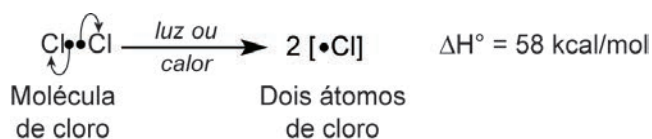


Figura 2.21 Monocloração do butano catalisada forma o 2-clorobutano e o 1-clorobutano.

Esses dois produtos formam porque em uma das sequências da etapa de propagação um átomo de cloro pode abstrair um átomo de hidrogênio ou do grupo metil ($-\text{CH}_3$) ou metileno ($-\text{CH}_2-$) do butano na etapa de propagação.

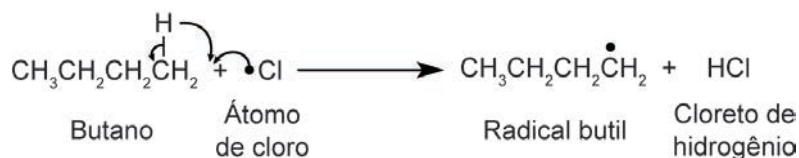
a) *Etapa de iniciação:*

Sequência 1: Homólise da ligação Cl-Cl formando dois átomos de cloro:

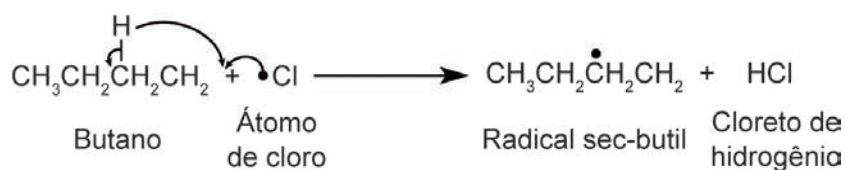


b) *Etapa de propagação:*

Sequência 2: Abstração do átomo de hidrogênio do grupo metil.

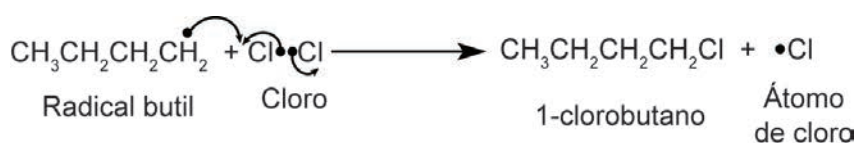


Sequência 2': Abstração do átomo de hidrogênio do grupo metileno.

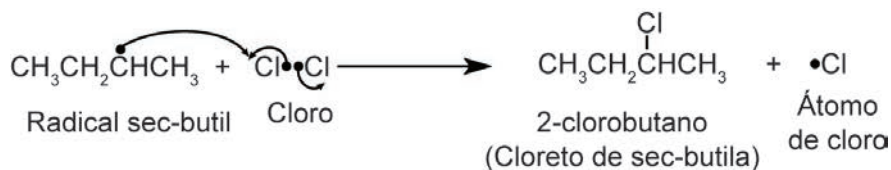


Os respectivos radicais livres reagem com cloro na etapa de propagação posterior para formar os cloretos de alquila correspondentes.

Sequência 3: Reação do radical butil com a molécula de cloro.



Sequência 3': Reação do radical sec-butil com a molécula de cloro.



A distribuição do produto esperado com base em estatística seria de 60% de 1-clorobutano e 40% de 2-clorobutano. No entanto, a distribuição do produto observado experimentalmente foi de 28% de 1-clorobutano e 72% de 2-clorobutano.

Portanto, o radical sec-butil deve ser formado em quantidade maior e o radical n-butil em menor do que o esperado estatisticamente.

A razão desse comportamento se origina da maior estabilidade do radical secundário comparado com o primário, proporcionado pelos efeitos indutivo e de hiperconjugação.

É possível calcular quão mais rápido um hidrogênio secundário é removido quando comparado com um hidrogênio primário utilizando a distribuição do produto observado experimentalmente.

$$\frac{\text{veloc. de abstração de Hsec.} \times 4\text{H sec.}}{\text{veloc. de abstração de Hprim.} \times 6\text{H prim.}} = \frac{\% \text{ de 2-clorobutano}}{\% \text{ de 1-clorobutano}}$$

$$\frac{\text{veloc. de abstração de Hsec.}}{\text{veloc. de abstração de Hprim.}} = \frac{72 \times 6}{28 \times 4} = \frac{3,9}{1} \approx 4 : 1$$

Figura 2.22 Equação para calcular a velocidade de abstração do átomo de hidrogênio secundário em relação ao primário.

Um hidrogênio secundário no butano é abstraído por um átomo de cloro aproximadamente 4 (quatro) vezes mais rápido do que um hidrogênio primário.

Um estudo similar da cloração de 2-metil propano estabelece que um hidrogênio terciário é abstraído 5 (cinco) vezes mais rápido do que o primário.

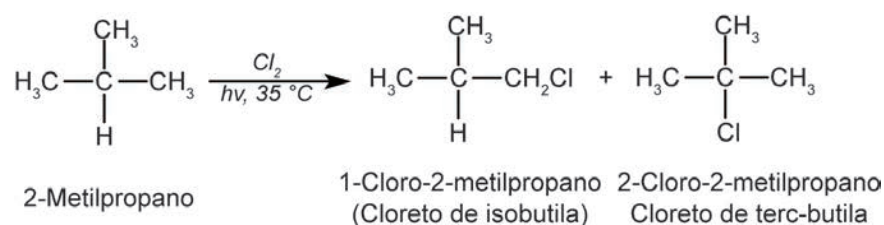


Figura 2.23 Produtos de monocloração do 2-metilbutano.

As reações em que mais de um isômero constitucional pode ser formado de reagentes simples, mas onde um isômero predomina, são denominadas de régio-seletivas.

A cloração de alcanos não é régiosseletiva e misturas de isômeros correspondentes à substituição de cada um dos vários hidrogênios na molécula são formados. A ordem de reatividade por hidrogênio corresponde a um fator de apenas 5 (cinco) na velocidade.

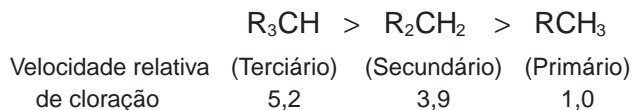


Figura 2.24 Velocidade decrescente de monocloração de carbono: terciário, secundário e primário.

O bromo reage com alcanos pelo mecanismo de radical livre em cadeia análogo ao do cloro. No entanto, há uma diferença importante entre cloração e bromação.

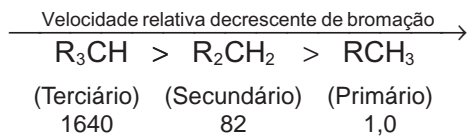


Figura 2.25 Ordem de velocidade relativa decrescente de bromação.

A bromação é altamente *regiosseletiva* para a substituição de hidrogênio terciário. A extensão em reatividade entre hidrogênios primário, secundário e terciário é maior do que 10^3 vezes.

Na prática, isso significa que quando um alcano contendo hidrogênios primário, secundário e terciário, em geral é só o hidrogênio terciário que é substituído por bromo.

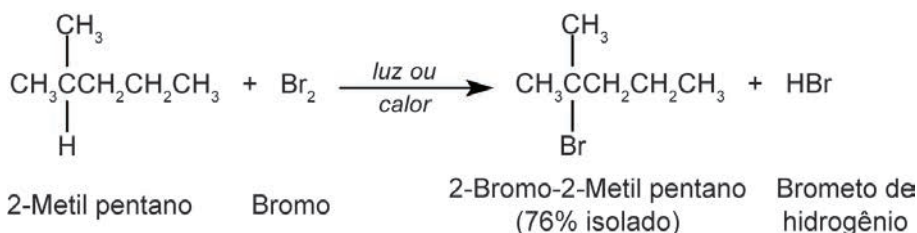


Figura 2.26 Produto majoritário de monobromação do 2-metil pentano.

Essas diferenças na *regiosseletividade* entre cloração e bromação de alcanos têm algumas consequências práticas quando se deseja preparar um haleto de alquila de um alcano.

1. Como a cloração de um alcano produz todos os possíveis produtos monoclorado, este é usado somente quando todos os hidrogênios são equivalentes.
2. A bromação é normalmente usada somente para preparar brometo de alquila terciário a partir de alcano.

A energia de dissociação da ligação Br–Br ($\Delta H^\circ_D = 46$ kcal/mol) é menor do que a da ligação Cl–Cl ($\Delta H^\circ_D = 58$ kcal/mol), portanto, menos energético e menos reativo e assim mais seletivo na abstração do hidrogênio ligado ao carbono terciário de um alcano cuja energia de dissociação é menor do que um hidrogênio ligado ao carbono secundário ou primário.

2.2.10 Haletos de alquila por reação de adição

Como já visto na Unidade 1, o alceno e alcino são ricos em elétrons e, portanto, podem sofrer reação de adição à ligação dupla ou tripla além daquela de adição de hidrogênio (hidrogenação catalítica).

2.2.11 Adição de haleto de hidrogênio à ligação dupla C-C

Haletos de hidrogênio, os quais são polarizados $H^{\delta+}X^{\delta-}$, estão entre os exemplos mais simples de substâncias polares que adicionam a alcenos. A adição ocorre rapidamente em uma variedade de solventes, tais como: pentano, benzeno, diclorometano, clorofórmio e ácido acético. A equação geral, descrevendo o processo, e um exemplo específico está apresentada a seguir.

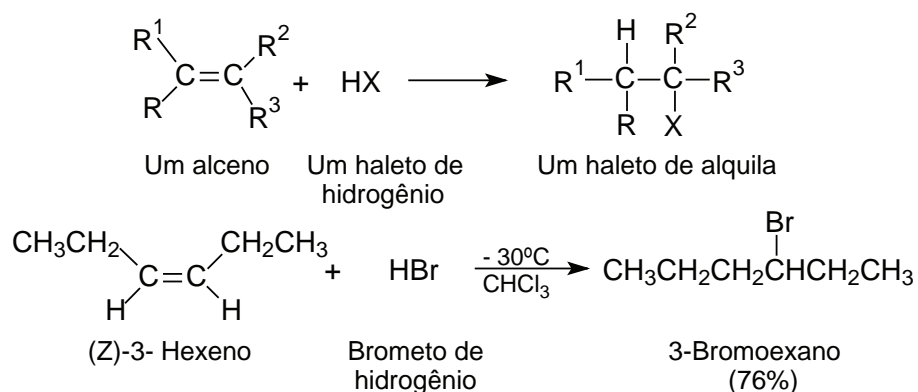


Figura 2.27 Equação geral de adição de haleto de hidrogenio a alceno e um exemplo de adição.

A ordem de reatividade dos haletos de hidrogênio reflete suas habilidades para doar um próton. Iodeto de hidrogênio é o ácido mais forte dos haletos de hidrogênio e reage com alceno em maior velocidade e o fluoreto de hidrogênio mais lentamente.

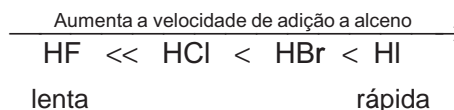
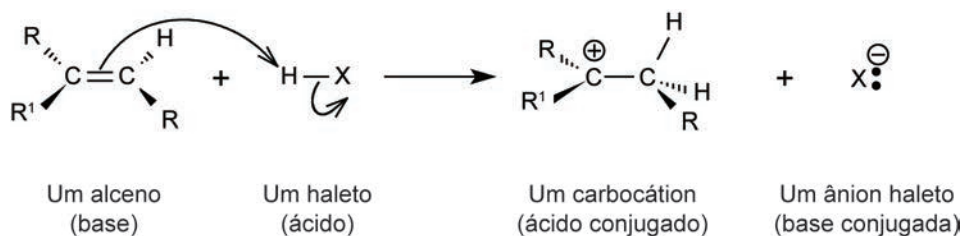


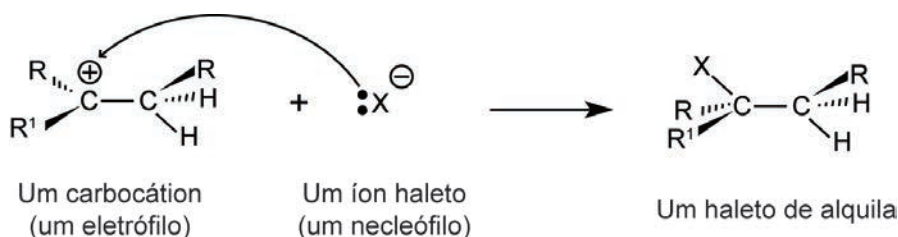
Figura 2.28 Ordem de velocidade crescente de adição de haletos de hidrogênio a alceno.

O mecanismo geral para a adição de haleto de hidrogênio a alceno pode ser entendido como uma reação entre um ácido e uma base, onde o alceno é a base (nucleófilo) e o hidrogênio ligado ao halogênio o ácido (eletrófilo).

Quando o hidrogênio (próton) adiciona-se ao alceno (base) forma um carbocátion (ácido conjugado da base) e o íon haleto (base conjugada do ácido).



A combinação do carbocátion (agora denominado eletrófilo) com o ânion haleto (denominado nucleófilo) forma o haleto de alquila.



As duas etapas nesse mecanismo geral são chamadas de *adição eletrofílica* devido à reação ser iniciada pelo ataque dos elétrons π (nucleófilo) da ligação dupla carbono-carbono ao eletrófilo (hidrogênio ácido do haleto).

Os alcenos são bases fracas e o sítio de sua basicidade é o componente π da ligação dupla. A transferência dos dois elétrons π para um eletrófilo gera um carbocátion como intermediário reativo, normalmente essa etapa é a determinante da reação.

O mecanismo geral pode ser elaborado considerando a regioseletividade da adição eletrofílica.

2.2.12 Regioseletividade na adição de haletos de hidrogênio

Regra de Markovnikov

A princípio um haleto de hidrogênio pode adicionar a um alceno assimétrico (um alceno em que os dois átomos de carbono da ligação dupla não estão equivalentemente substituídos) em qualquer um dos dois caminhos possíveis. Na prática, a adição é altamente regioseletiva bem como pode ser considerada regioespecífica.

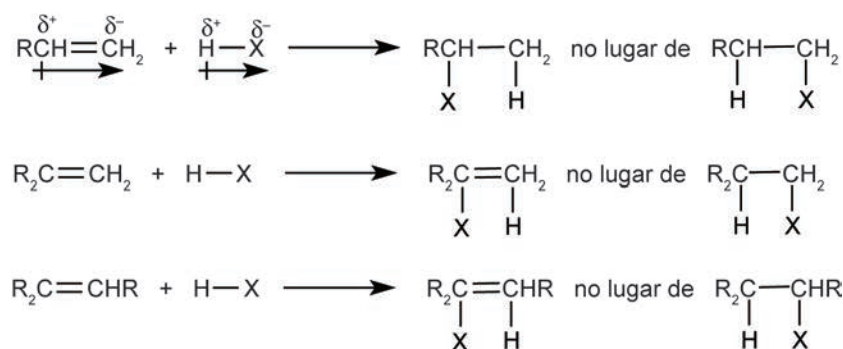


Figura 2.29 Regiosseletividade da adição de haleto de hidrogênio a diferentes alcenos.

Em 1870, Vladimir Markovnikov, na Universidade de Kazar, observou um padrão de adição de haleto de hidrogênio a alcenos, construindo suas observações em uma declaração simples.

A *Regra de Markovnikov* pode ser redigida como segue; quando um alceno substituído assimetricamente reage com um haleto de hidrogênio, o hidrogênio se adiciona ao carbono tendo o maior número de substituinte hidrogênio e o haleto se adiciona ao carbono tendo o de menor substituinte hidrogênio.

As equações gerais precedentes ilustram a adição régiosseletiva em concordância com a Regra de Markovnikov, enquanto que as equações seguintes proporcionam alguns exemplos específicos.

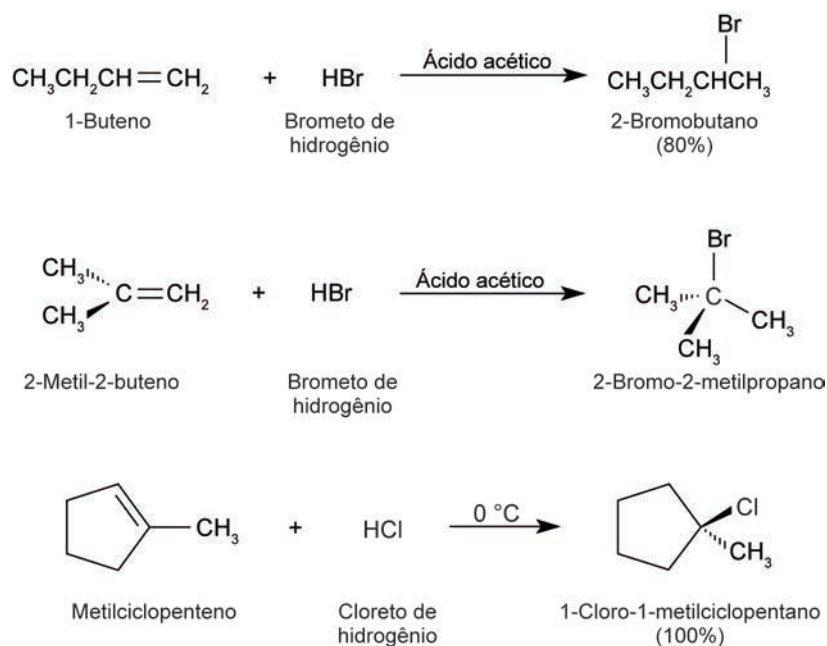


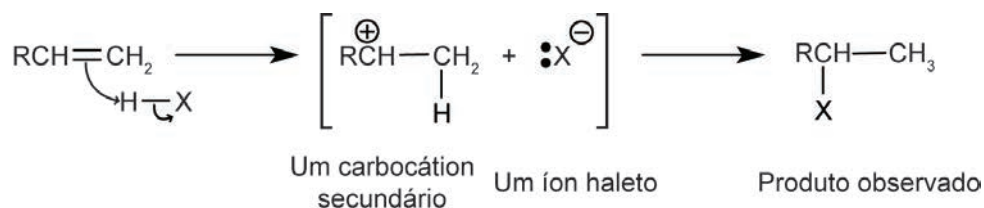
Figura 2.30 Exemplos de reação de adição de brometo de hidrogênio a alcenos mono-, di- e trissubstituídos.

A Regra de Markovnikov é empírica e organiza as observações experimentais de uma forma conveniente predizendo o produto majoritário de uma reação.

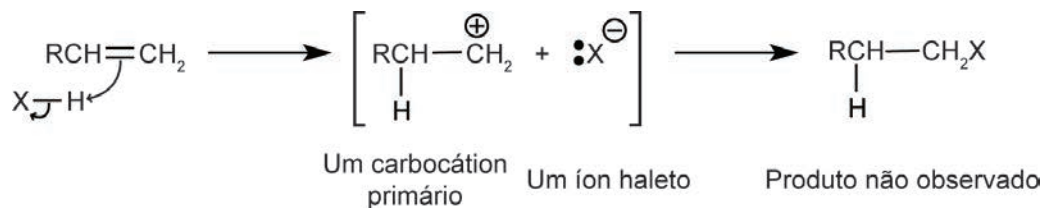
2.2.13 Mecanismo da reação

Na reação de haletos de hidrogênio (HX) com alcenos assimetricamente substituídos ($\text{RCH}=\text{CH}_2$) leva a uma análise da formação de carbocátion como intermediários, segundo a Regra de Markovnikov e oposta a mesma.

- De acordo com a regra:



- Oposta a regra:



O estado de transição para a transferência do próton à ligação dupla tem muito do caráter de um carbocátion e a energia de ativação para a formação do carbocátion mais estável (secundário) é menor do que para a formação do menos estável (carbocátion primário). O Gráfico 5 mostra o diagrama de energia potencial ilustrando esses dois modos de adição de haleto de hidrogênio competindo em um alceno assimétrico. Ambos os carbocátions são rapidamente capturados por X^- para formar um haleto de alquila, com o produto majoritário derivado do carbocátion que é formado mais rápido.

A diferença de energia entre um carbocátion primário e secundário é tão grande e suas velocidades de formação também, que essencialmente todo produto é derivado do carbocátion secundário (Gráfico 5).

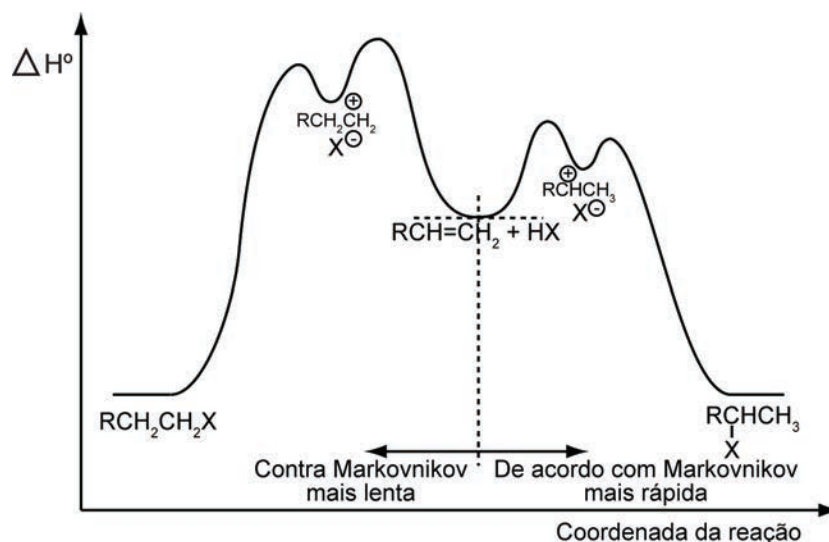


Gráfico 5 Diagrama de energia comparando a reação de adição de um haleto de hidrogênio a um alceno.

2.2.14 Rearranjo do carbocátion intermediário durante a adição de HX

Quando da adição de próton à ligação dupla carbono-carbono forma o carbocátion como intermediário antes de ocorrer à adição do íon halogênio, se este carbocátion formado for secundário e se houver possibilidade de migrar, do carbono vicinal (vizinho), um hidrogênio ou grupo alquila para formar outro cátion de carbono mais substituído, isto ocorrerá devido à maior estabilidade deste, e assim levando a formação de mistura de produtos, como mostra a Figura 2.30.

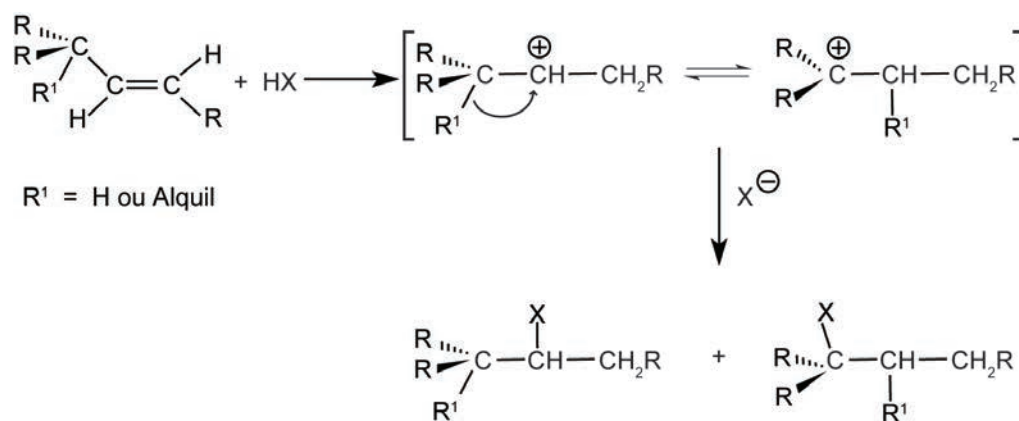


Figura 2.31 Adição de haleto de hidrogênio a um alceno, formando um intermediário catiônico o qual sofre rearranjo molecular proporcionando mistura de produtos.

2.2.15 Adição de brometo de hidrogênio ao alceno: produto anti-Markovnikov

Por longo tempo as reações de brometo de hidrogênio com alcenos foram imprevisíveis em que às vezes a adição ocorria de acordo com a Regra de Markovnikov enquanto que outras, aparentemente sobre as mesmas condições, a regioselectividade oposta (anti-Markovnikov) foi observada.

Em 1924, Karashi (Universidade de Chicago) observou que a adição anti-Markovnikov era promovida quando peróxidos, isto é, compostos orgânicos do tipo ROOR, estavam presentes na mistura da reação. Ele e seus colegas constataram, por exemplo, que 1-buteno cuidadosamente purificado reagiu com brometo de hidrogênio para formar 2-bromo butano (produto esperado com base na Regra de Markovnikov).

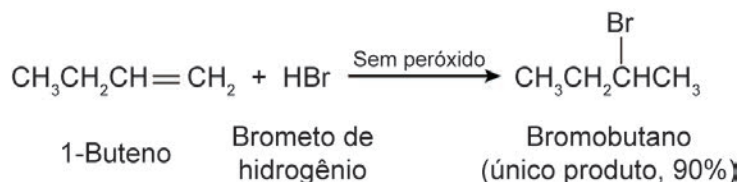


Figura 2.32 Adição de brometo de hidrogênio a 1-buteno segundo Regra de Markovnikov.

Por outro lado, quando em outra reação com os mesmos reagentes foi adicionado peróxido, somente o 1-bromo butano foi observado como produto.

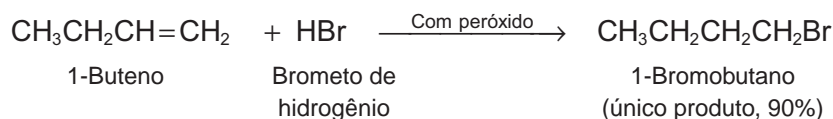


Figura 2.33 Reação de 1-buteno com brometo de hidrogênio em presença de peróxido e a formação do produto anti-Markovnikov.

Os peróxidos (ROOR ou ROOH) são iniciadores da reação nesse processo. Eles são incorporados ao produto, mas age como uma fonte de radicais necessários para iniciar a reação em cadeia.

A energia de dissociação da ligação oxigênio-oxigênio de muitos peróxidos está entre 35 a 50 kcal/mol e a adição de radical livre de brometo de hidrogênio a alcenos se inicia quando uma molécula de peróxido sofre quebra homolítica e produz dois radicais alcóxi (descrito na *Etapa 1* do esquema seguinte). Um átomo de bromo é gerado na *Etapa 2* quando um desses radicais alcóxi abstrai

um átomo de hidrogênio do brometo de hidrogênio. Uma vez que um átomo de bromo se torna disponível, a fase de propagação da reação em cadeia se inicia. Na etapa de propagação, como apresentado na *Etapa 3*, um átomo de bromo adiciona-se ao alceno de modo a produzir o radical alquila mais estável.

A adição de um átomo de bromo ao carbono 1 é representado por:

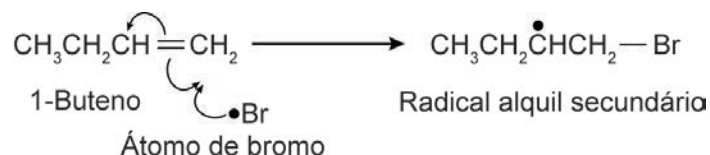


Figura 2.34 Mecanismo de adição do átomo de bromo ao alceno gerando um radical livre.

Reação geral:

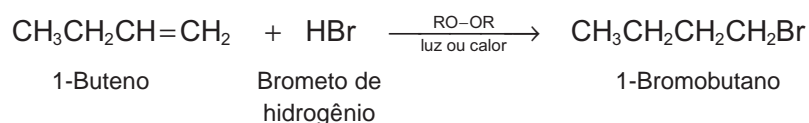


Figura 2.35 Equação geral de adição de brometo de hidrogênio a 1-buteno produzindo o 1-bromobutano (produto anti-Markovnikov).

Mecanismo da reação:

a) *Iniciação:*

Etapa 1: Dissociação de um peróxido em dois radicais alcóxi.

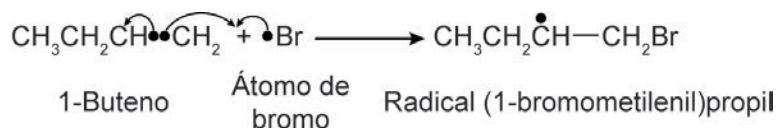


Etapa 2: Abstração do átomo de hidrogênio do brometo de hidrogênio por um radical alcóxi.

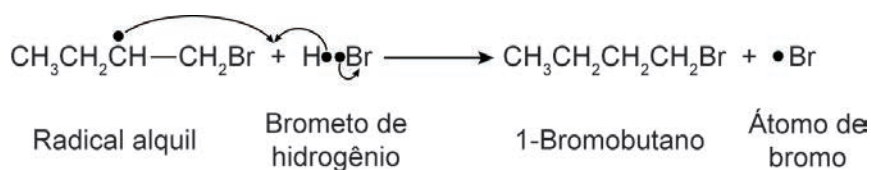


b) *Propagação da cadeia:*

Etapa 3: Adição de um átomo de bromo ao alceno.



- *Etapa 4:* Abstração de um átomo de hidrogênio do brometo de hidrogênio pelo radical livre formado na *Etapa 3*.



A adição de um átomo de bromo ao C-2 é representada por:

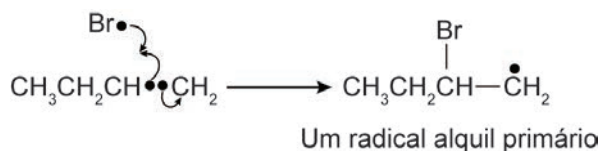


Figura 2.36 Reação de adição do átomo de bromo ao alceno formando o radical primário que é energeticamente desfavorável.

Um radical alquila secundário é mais estável do que um primário por efeito indutivo e de hiperconjugação. O átomo de bromo se adiciona ao carbono primário do 1-buteno para formar um radical secundário do que se adicionar em C-2 para formar um radical primário. Uma vez que o átomo de bromo tenha se adicionado à ligação dupla, a regioselectividade da adição está estabelecida. O radical alquila então abstrai um átomo de hidrogênio do brometo de hidrogênio para produzir o radical brometo de alquila como apresentado na *Etapa 3*.

2.2.16 Desidroalogenação de haletos de alquila

Entende-se por desidroalogenação a remoção de um haleto de hidrogênio (HX) de um haleto de alquila.

A desidroalogenação de um haleto de alquila é um dos métodos mais úteis para preparar alcenos por eliminação do tipo β e os átomos de hidrogênio e halogênio devem estar antiperiplanar (em planos opostos).

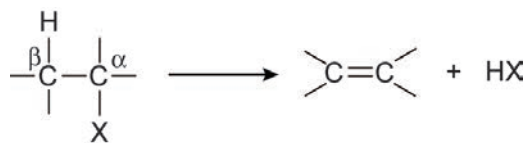


Figura 2.37 Designa os carbonos α e β que levará ao produto de eliminação de HX.

Quando aplicado para a preparação de alcenos, a reação é conduzida na presença de uma base forte, como etóxido de sódio em etanol como solvente.

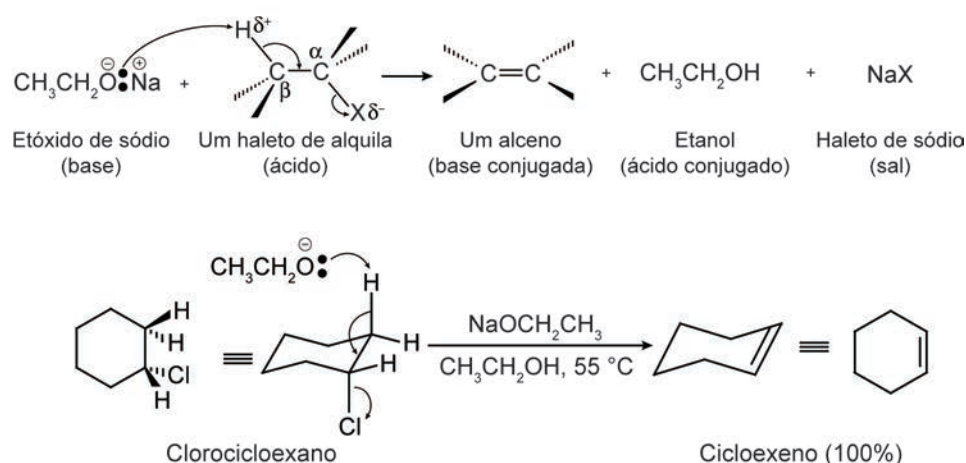


Figura 2.38 Mecanismo geral de eliminação β e exemplo de reação.

Do mesmo modo, o metóxido de sódio é uma base conveniente e é usado em metanol como solvente. O hidróxido de sódio em metanol é outra combinação de base-solvente frequentemente utilizada na desidroalogenação de haleto de alquila.

O *terc*-butóxido de sódio ou potássio é a base preferida quando o haleto de alquila é primário, ele é usado ou em *terc*-butanol ou sulfóxido de dimetila (DMSO) como solvente. A razão da utilização de base volumosa é para evitar a reação de substituição (será estudada na próxima unidade).

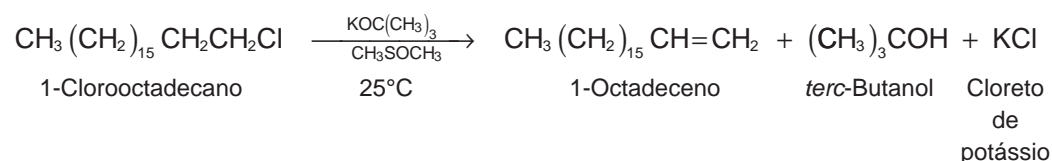


Figura 2.39 Base volumosa favorece eliminação em relação a substituição nucleofílica quando o substrato é primário ou secundário.

A regioseletividade de desidroalogenação de haletos de alquila sugere a Regra de Zaitsev e a eliminação β predomina na direção que leva ao alceno mais substituído e este é o majoritário e normalmente o mais estável. O alceno é formado removendo um próton do carbono β que tem o menor número de substituinte hidrogênio.

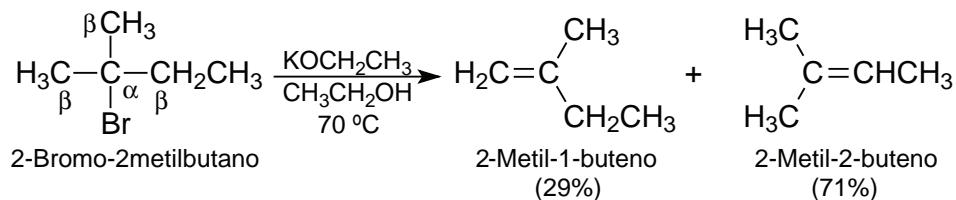


Figura 2.40 O alceno isomérico mais substituído é majoritário segundo orientação de Zaitsev.

Observação: Alexander M. Zaitsev, em 1875, disse que “o alceno formado em maior quantidade é aquele que corresponde à remoção do hidrogênio do carbono β tendo menos substituinte hidrogênio” (ZAITSEV, 1875).

Além da regioseletividade, a desidroalogenação de haletos de alquila é estereo-seletiva e favorece a formação do estereo-isômero mais estável. Em geral, como no caso do 5-bromononano da Figura 82, o alceno *E* (ou *trans*) é formado em maior quantidade do que seu estereo-isômero *Z* (ou *cis*).

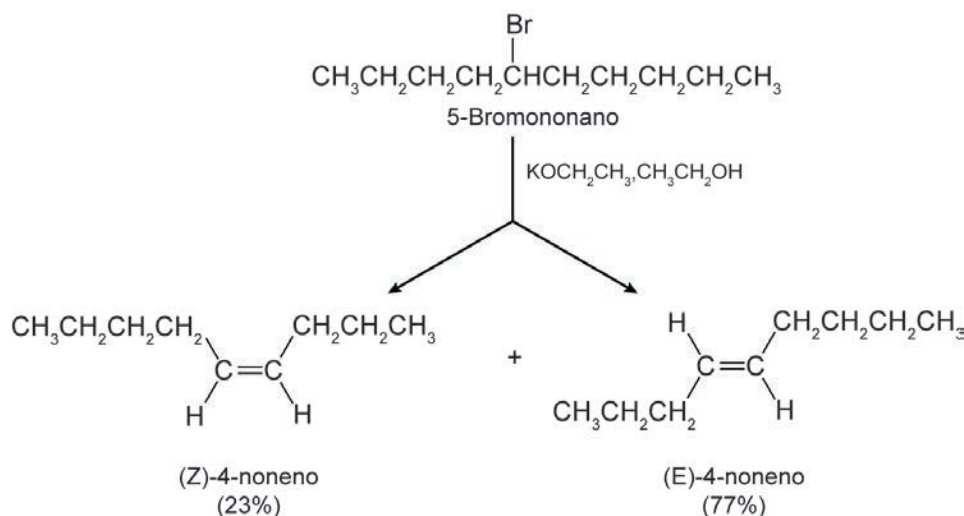


Figura 2.41 Formação de isômeros geométricos na reação de eliminação.

A reação de eliminação de haletos de cicloalquila leva exclusivamente a *cis*-cicloalceno quando o anel tem menos de 10 (dez) átomos de carbono. Quando o anel se torna maior, ele pode acomodar ou uma ligação dupla *cis* ou uma *trans* e haletos de alquila de anel maior produz uma mistura de cicloalcenos *cis* e *trans*.

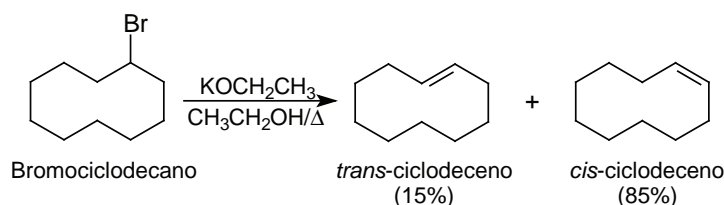


Figura 2.42 Reação de eliminação do bromociclodecano com base proporciona mistura de isômeros geométricos *cis*- e *trans*-ciclodeceno.

2.3 Haletos de arila

Os haletos de arila são normalmente menos reativos do que os haletos de alquila em reações que envolvem a quebra de ligação carbono-halogênio.

2.3.1 Ligação em haletos de arila

Os haletos de arila são compostos em que um substituinte halogênio está ligado diretamente a um anel aromático.

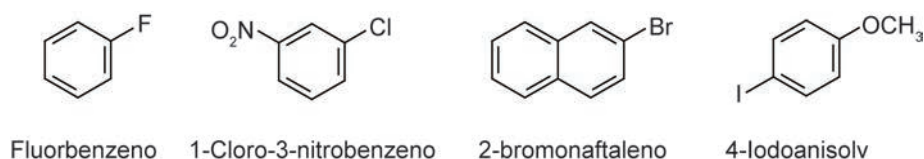


Figura 2.43 Exemplos de haletos de arila.

Os compostos orgânicos contendo halogênio em que o substituinte halogênio não está diretamente ligado a um anel aromático, mesmo que um anel aromático esteja presente, não são haletos de arila. O cloreto de benzila ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$), por exemplo, não é um haleto de arila.

A ligação carbono-halogênio de haletos de arila é mais curta e mais forte do que em haletos de alquila e, a esse respeito bem como em seu comportamento químico, eles assemelham-se a haletos de vinila, mais do que a haletos de alquila. Um efeito de hibridização parece ser responsável devido a padrões similares observados para ambas as ligações carbono-hidrogênio e carbono-halogênio, como indicam os dados da Tabela 2.3

Um aumento no caráter *s* de 25% (hibridização sp^3) para 33,3% de caráter *s* (hibridização sp^2) aumenta a tendência do carbono em atrair elétrons e ligar os substituintes mais fortemente.

Exemplo específico:



Figura 2.47 Preparação de iodobenzeno a partir de anilina “via” sal de diazônio como intermediário.

2.3.3 Alguns haletos de arila de ocorrência natural

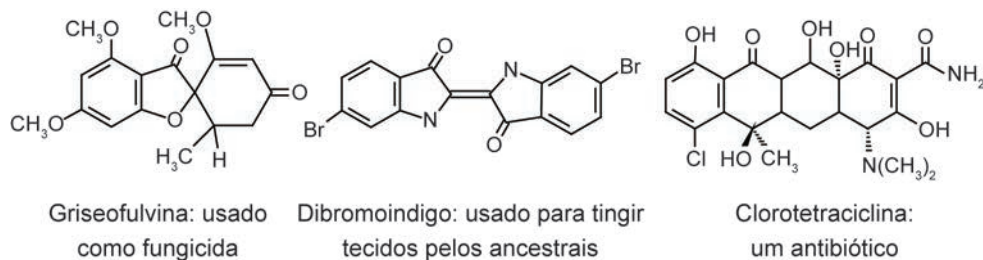


Figura 2.48 Exemplos de produtos naturais contendo halogênio como substituintes.

2.3.4 Propriedades físicas de haletos de arila

Os haletos de arila assemelham-se aos haletos de alquila em muitas de suas propriedades físicas. Todos são praticamente insolúveis em água e mais densos.

Os haletos de arila são moléculas polares, mas menos do que haletos de alquila.

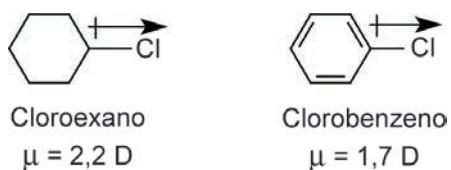


Figura 2.49 Influência do efeito do substituinte alquil e aril sobre a polaridade da molécula.

Como o carbono está hibridizado sp^2 em clorobenzeno, este é mais eletronegativo do que o carbono hibridizado sp^3 do clorocicloexano. Consequentemente a distorção da densidade de elétrons do carbono para com o cloro é menos pronunciado em haletos de arila do que em haletos de alquila e o momento de dipolo molecular é menor.

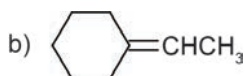
2.4 Exercícios propostos

1. Escreva todas as fórmulas estruturais dos isômeros de $C_5H_{11}Cl$ e dê o nome segundo a regra de nomenclatura radicofuncional e substitutiva. Classifique os compostos monoclorados isoméricos encontrados, se são primário, secundário ou terciário.
2. O bromo é menos eletronegativo do que o cloro, contudo bromometano e clorometano têm momento de dipolo que são muito similares. Dê uma explicação plausível que embasem essa similaridade.
3. Escreva a fórmula estrutural para o radical mais estável tendo a fórmula C_5H_{11} . Indique e justifique como acontece a estabilização do radical.
4. As energias de dissociação da ligação carbono-carbono têm sido medidas para os alcanos. Sem recorrer a tabelas identifique em cada um dos pares a seguir, qual é a ligação que tem menor energia de dissociação da ligação C-C na homólise e explique as razões que o levou a essa escolha.
 - a) Etano e propano.
 - b) Propano ou 2-metil propano.
 - c) 2-metil propano ou 2,2-dimetil propano.
5. Dê a estrutura do produto principal formado pela bromação via radical livre de cada um dos compostos a seguir. Justifique a formação desse produto e dê o mecanismo para apenas um dos itens.
 - a) Metil ciclopentano.
 - b) 1-Isopropil-1-metil ciclopentano.
 - c) 2,2,4-trimetil pentano.
6. Certo composto contendo apenas carbono e hidrogênio em sua estrutura tem a massa molar de 72. A sua cloração fotoquímica forneceu uma mistura contendo apenas um produto monoclorado e somente dois diclorados. Quais são as estruturas do material de partida e de seus produtos clorados? Justifique essa observação.
7. Dois compostos isoméricos A e B tem a fórmula molecular C_3H_7Cl . A cloração de A, fornece uma mistura de dois dicloretos de fórmula $C_3H_6Cl_2$. Já cloração de B, três compostos diferentes de fórmula $C_3H_6Cl_2$ (embora

esses produtos possam não ser todos diferentes dos diclorados de A). Quais são as fórmulas estruturais de A e B e os respectivos dicloretos obtidos?

8. Para os compostos a seguir, escreva o mecanismo para a formação dos produtos principais na adição de cloreto de hidrogênio. Justifique a preferência pela formação de um dos dois possíveis intermediários catiônicos.

a) 2-metil-2-buteno.



9. A adição de cloreto de hidrogênio a 3,3-dimetil-1-buteno forma uma mistura de dois cloretos isoméricos em quantidades aproximadamente iguais. Sugira as possíveis estruturas para esses compostos e dê uma explicação plausível, relatando e mostrando no mecanismo, para essa observação.

10. Escreva as estruturas de todos os alcenos produzidos quando cada um dos haletos a seguir sofre desidroalogenação quando tratado com: (a) etóxido de sódio e (b) terc-butóxido de potássio. Aplique a Regra de Zaitsev para prever qual o alceno formado em maior quantidade em cada caso.

a) 2-Bromo-2,3-dimetil butano.

b) 3-Cloro-3-etil pentano.

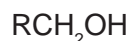
c) 1-Iodo-1-metil cicloexano.

UNIDADE 3

Álcoois, éteres e fenóis

3.1 Álcoois

Os álcoois são compostos contendo em suas estruturas moleculares um grupo hidroxil que substitui um átomo de hidrogênio de um alcano.



3.1.1 Fontes de álcool

Até 1920, a principal fonte de metanol foi seu isolamento como subproduto na preparação de carvão da madeira – por essa razão, o nome álcool da madeira. Hoje, o metanol é preparado diretamente da reação de monóxido de carbono e hidrogênio.

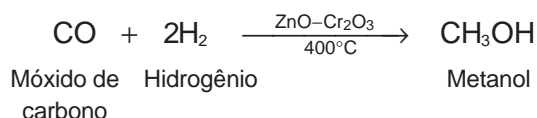


Figura 3.1 Obtenção de metanol por hidrogenação de monóxido de carbono.

O metanol é venenoso, a ingestão de 30 mL é fatal e em quantidade menor pode levar a cegueira.

O etanol é produzido da fermentação de materiais vegetais, seu carboidrato é convertido, além do etanol, ao dióxido de carbono pela presença da enzima na levedura (fermento). A fermentação da cevada produz a cerveja, da uva o vinho. O etanol sintético é derivado da hidratação de eteno do petróleo.

O *isopropanol* é produzido pela reação de hidratação do 2-metil propeno do petróleo.

3.1.2 Nomenclatura

A nomenclatura radicofuncional de álcoois é derivada do nome do grupo alquila em que está ligado o substituinte hidroxila (–OH) e, precedida da palavra álcool em separada. A cadeia é sempre numerada iniciando-se pelo carbono em que o grupo hidroxil está ligado.

A nomenclatura substitutiva de álcoois foi desenvolvida identificando-se a cadeia contínua mais longa onde está ligada o grupo hidroxila e substituindo o sufixo *o* do alcano correspondente pelo sufixo *ol*. A posição do grupo hidroxila é indicada por número, escolhendo-se a sequência que designa ao carbono em que está ligado o substituinte o menor localizador.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
<u>Nomenclatura</u>			
Radicalfuncional	Álcool etílico	Álcool metil pentílico	Álcool 1,1-dimetil butílico
Substitutiva	Etanol	2-Hexanol	2-Metil-2-pentanol

Figura 3.2 Exemplos de nomenclatura radicalfuncional e substitutiva de álcoois de cadeia linear.

O grupo hidroxila tem prioridade sobre o grupo alquila e o halogênio na determinação da direção em que a cadeia carbônica é numerada.

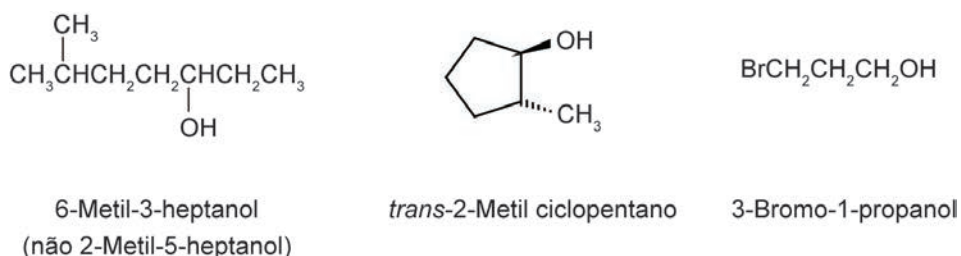


Figura 3.3 Exemplos de álcoois de cadeia ramificada e/ou contendo outra função.

3.1.3 Classificação de álcoois

Os álcoois são classificados como primário, secundário ou terciário de acordo com a classificação do carbono em que o grupo funcional está ligado. Dessa forma álcool primário é do tipo RCH_2OH , independente do grau de ramificação no R. O álcool secundário é do tipo R_2CHOH e o álcool terciário R_3COH .

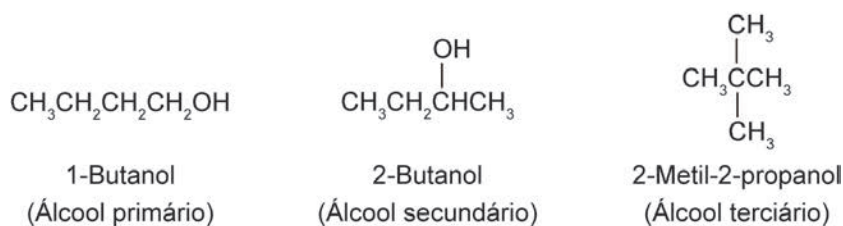


Figura 3.4 Exemplos de álcoois: primário, secundário e terciário.

Muitas das propriedades do álcool são afetadas se seus grupos funcionais estivessem ligados ao carbono primário, secundário ou terciário. Vários exemplos são encontrados, em que o grupo funcional ligado a um carbono primário é mais reativo do que se estivesse ligado a um secundário ou terciário e outros numerosos exemplos em que o inverso é verdadeiro.

3.1.4 Ligação química

O carbono em que está ligado o grupo funcional está hibridizado sp^3 em álcoois. O grupo hidroxil de um álcool está ligado ao carbono por uma ligação σ originado pela sobreposição de um orbital hibridizado sp^3 do carbono com um orbital híbrido sp^3 do oxigênio. O ângulo de ligação C–O–H, como o ângulo de ligação H–O–H (105°) da água, é ligeiramente menor do que o valor do ângulo tetraédrico de $109,5^\circ$.

O substituinte oxigênio é mais eletronegativo do que o carbono e assim os elétrons da ligação carbono-oxigênio é atraído do carbono para o átomo mais eletronegativo. A ligação carbono-oxigênio é polar e álcoois são moléculas polares. Seus momentos de dipolo estão na ordem de 2 D e assim comparáveis ao da água.

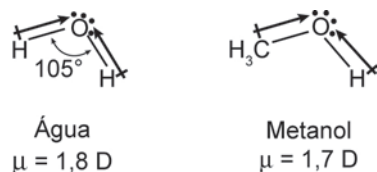


Figura 3.5 Momentos de dipolo da molécula de água e metanol.

3.1.5 Propriedades físicas

Ponto de ebulição: os álcoois têm pontos de ebulição maiores do que os alcanos de massas molares similares, como o exemplo de propano (-42°C) e etanol (78°C). O principal determinante do ponto de ebulição de uma substância é a intensidade das forças de atração entre moléculas (Tabela 3.1).

O etanol tem um momento de dipolo e as moléculas em etanol líquido experimentam ambas as atrações dipolo-dipolo induzido e dipolo-dipolo em adição as forças de dispersão. O hidrogênio polarizado positivamente de um grupo –OH é um participante especialmente efetivo na atração dipolo-dipolo e o termo ligação de hidrogênio é usado para descrever essas forças. Atribui-se, o ponto de ebulição consideravelmente maior do etanol, comparado ao propano, à cadeia de ligações de hidrogênio entre –OH de moléculas vizinhas.

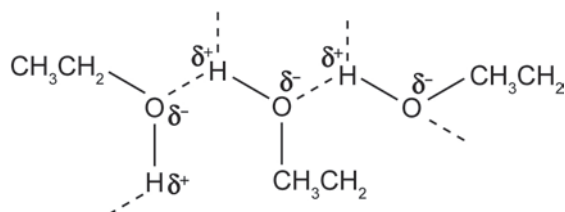


Figura 3.6 Ligações de hidrogênio entre moléculas de etanol.

As ligações de hidrogênio podem ser observadas em moléculas que apresentam grupos –OH e –NH.

Tabela 3.1 Ponto de ebulição de alguns alcoóis.

Fórmula	Composto	Ponto de Ebulição (°C)
CH ₃ OH	Metanol	65
CH ₃ CH ₂ OH	Etanol	78
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	Propanol	97
(CH ₃) ₂ CHOH	Isopropanol	82
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	1-Pentanol	138
CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	1-Hexanol	157

Solubilidade em água: os álcoois de massas molares baixas (metanol, etanol, n-propanol e isopropanol) são solúveis em água em todas as proporções. Suas habilidades para participarem de ligações de hidrogênio intermolecularmente não só afetam o ponto de ebulição dos álcoois, mas também aumentam as suas solubilidades em água.

Os álcoois maiores tornam-se mais semelhantes aos hidrocarbonetos e menos solúveis em água. O 1-octanol, por exemplo, dissolve somente 1 (uma) parte em 2.000 de água. As forças de London nas moléculas de 1-octanol não proporcionam estabilização suficiente para dissociar esses 1-octanóis agregados.

Densidade: todos os álcoois líquidos têm densidades aproximadamente de 0,8 g/mL e são, portanto, menos densos do que a água.

3.1.6 Acidez de álcoois: íons alcóxidos

A acidez de álcoois é similar um ao outro e é ligeiramente mais fraca do que a água. (ver Tabela 3.2).

Por exemplo, o metanol tem o *pKa* aproximadamente igual ao da água e a constante de equilíbrio para a remoção do próton do grupo hidroxil do metanol pelo íon hidróxido é próximo a 1(um).

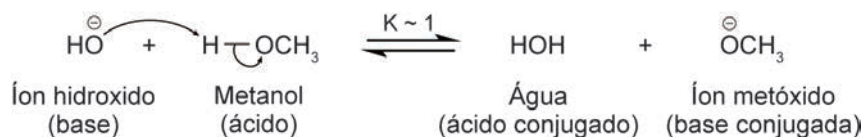


Figura 3.7 Equilíbrio ácido-base entre íon hidróxido e metanol.

Quando os álcoois forem primários e secundários, a reatividade do sódio é suficiente para ser facilmente preparada soluções relativamente concentrada de alcóxido de sódio no álcool. Quando o álcool for terciário, o potássio, metal mais reativo, é normalmente usado.

Alternativamente, alcóxidos de sódio são às vezes preparados pela reação de um álcool com hidreto de sódio.

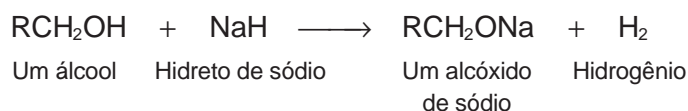


Figura 3.8 Preparação de alcóxido de sódio pela reação de um álcool com hidreto de sódio.

3.1.7 Preparação de álcoois

- **De alcenos:** adição de ácido sulfúrico seguido de hidrólise.

A combinação da adição de ácido sulfúrico concentrado a alcenos seguido de hidrólise do hidrogênio sulfato de alquila resultante é um processo industrial importante para a preparação de etanol e *isopropanol*.

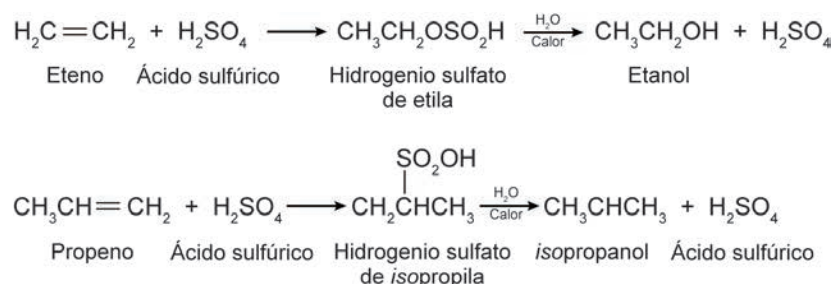


Figura 3.9 Exemplos de reação de adição de ácido sulfúrico seguido de hidrólise para a preparação de derivados de álcoois.

O eteno e o propeno sofrem reação de hidratação nesse processo. De fato uma molécula de água foi adicionada por meio da ligação dupla carbono-carbono pela combinação das reações mostradas. Do mesmo modo, cicloexanol foi preparado de cicloexeno.

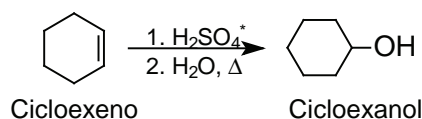


Figura 3.10 Reação de hidrólise de cicloexeno a cicloexanol por meio do hidrogenossulfato de cicloexila como intermediário

Observação: é conveniente nas transformações químicas envolvendo mais do que uma etapa simplificar toda a lista de reagentes com uma simples seta. As etapas individuais são indicadas por números. Numerar as etapas é essencial, assim como para evitar a implicação de que tudo é adicionado à mistura reacional ao mesmo tempo.

A hidratação por esse método, no entanto, está limitada a alcenos *mono-* ($RCH=CH_2$) e *di-*substituídos ($RCH=CHR$). Os alcenos *di-*substituídos do tipo $R_2C=CH_2$, juntamente com alcenos *tri-* e *tetra-*substituídos não forma hidrogênio-sulfato de alquila nessas condições.

3.1.7.1 Hidratação de alcenos por catálise ácida

Outro método em que alcenos podem ser convertidos a álcoois é por meio da adição de uma molécula de água a uma ligação dupla carbono-carbono em condições de catálise ácida.

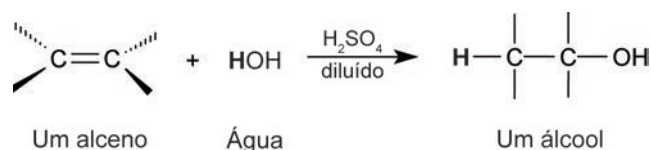


Figura 3.11 Esquema geral da reação de hidratação de um alceno catalisada por ácido.

Diferentemente da adição de ácido sulfúrico concentrado para formar hidrogênio sulfato de alquila, essa reação é conduzida em um meio de ácido diluído,

Uma solução de 50% de ácido sulfúrico em água (~ 6 mol/L) é frequentemente utilizada, produzindo diretamente o álcool sem a necessidade de uma etapa de hidrólise separada. A Regra de Markovnikov é seguida; o próton adiciona-se a um carbono da ligação dupla, contendo o maior número de hidrogênio ligado, e o grupo hidroxila ao outro mais substituído.

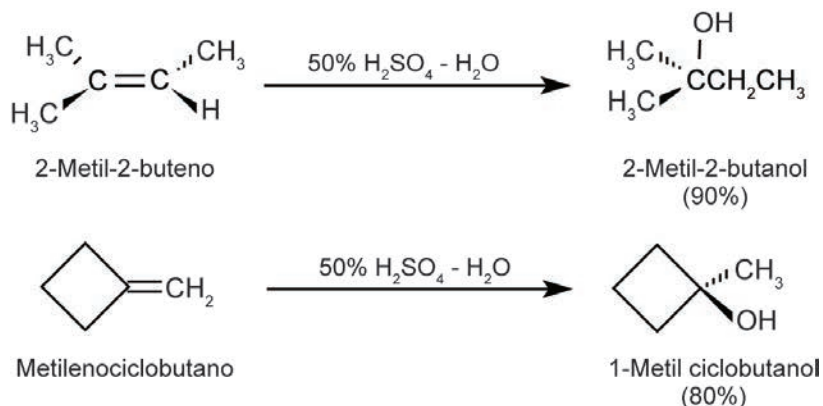
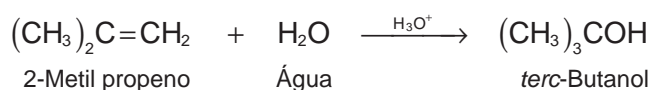


Figura 3.12 Exemplos de reação de hidratação de alcenos segundo Markovnikov.

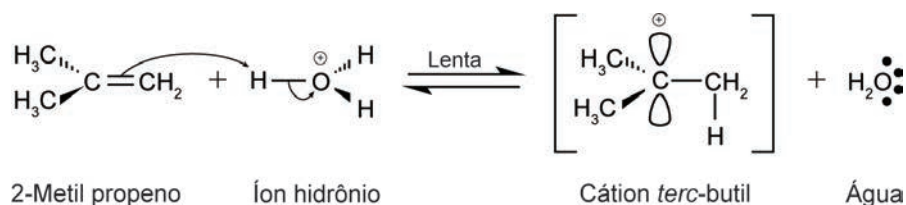
O mecanismo a seguir mostra os princípios da adição nucleofílica a alcenos para a sua hidratação por catálise ácida. No exemplo específico mostrado, a transferência do próton para o 2-metil propeno forma na primeira etapa o cátion *terc*-butil. Esse é seguido, na segunda etapa, pela reação do carbocátion intermediário com a molécula de água, agindo como um nucleófilo. O produto da captura do nucleófilo (água) pelo carbocátion é um íon oxônio (oxigênio positivo). O íon oxônio é simplesmente o ácido conjugado da base do álcool *terc*-butanol. Desprotonação do íon oxônio na Etapa 3 produz o produto álcool e regenera o catalisador (ácido).

Reação específica geral:

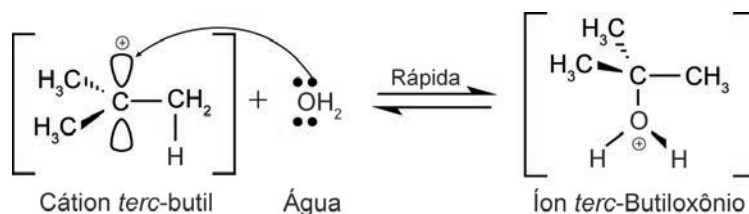


Mecanismo:

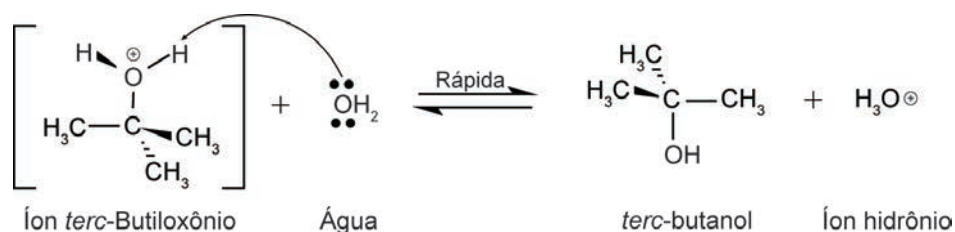
Etapa 1: Protonação da ligação dupla C – C para formação do carbocátion mais estável.



Etapa 2: A água age como nucleófilo para capturar o carbocátion formado.



Etapa 3: Desprotonação do íon *terc*-butiloxônio. A água comporta-se como uma base.



A proposta de que a formação do carbocátion seja determinante da velocidade segue a observação de que a estrutura do alceno afeta a eficiência da reação.

O alceno que produz um carbocátion relativamente estável reage mais rapidamente do que aquele que leva ao carbocátion menos estável, como mostrado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Velocidade relativa de hidratação de alcenos por catálise ácida.

Alceno	Fórmula	Velocidade
Eteno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1,0
Propeno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	$1,6 \times 10^6$
2-Metil propeno	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$2,5 \times 10^{11}$

A estabilidade do carbocátion intermediário é proporcionada pelo efeito do substituinte sobre o carbono deficiente em elétrons. Esses efeitos de estabilização pode ser por indução, hiperconjugação e/ou ressonância. Portanto, quanto mais estável for o carbocátion, mais rápida será a sua velocidade de formação.

Observa-se que a hidratação de um alceno e a desidratação de um álcool por catálise ácida é reversível.

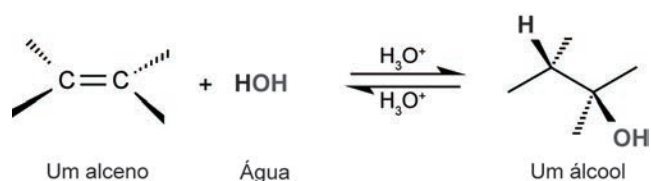


Figura 3.13 Esquema do equilíbrio ácido-base entre a forma hidratada e a desidratada do alceno.

De acordo com o *Princípio de Le Chatelier* (Henri Louis Le Chatelier, 1850-1936), um sistema em equilíbrio se ajusta assim como minimiza qualquer perturbação aplicada a ele. Quando a concentração da água é aumentada, o sistema responde consumindo água. Isso significa que proporcionalmente mais alceno é convertido em álcool e a posição do equilíbrio desloca para a direita.

Desta forma quando se deseja preparar um álcool de um alceno se utiliza um meio reacional em que a concentração molar da água seja alta, por exemplo: ácido sulfúrico diluído.

Por outro lado, a formação de alceno é favorecida quando a concentração da água é mantida baixa. O sistema responde pela ausência da água levando mais moléculas de álcool a sofrer desidratação, e quando moléculas de álcoois desidratam, formam mais alcenos. A quantidade de água na mistura de reação é mantida baixa usando ácidos fortes concentrados como catalisador.

A destilação da mistura de reação é um modo eficaz de remover água quando ela é formada fazendo o equilíbrio deslocar em direção ao produto. Se o alceno for de baixo ponto de ebulição, também pode ser removido por destilação. Isso oferece um benefício adicional para proteger o alceno de isomerização por catálise ácida após ser formado.

Em qualquer processo em equilíbrio, a sequência de intermediários e estados de transição encontrados quando os reagentes continuam em direção aos produtos devem também ser encontrados, e precisamente na ordem inversa, em direção oposta. Isso é chamado de *princípio da reversibilidade microscópica*.

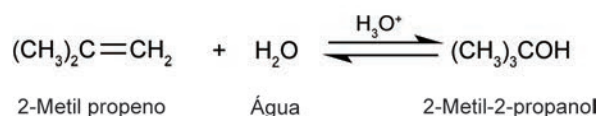


Figura 3.14 Reversibilidade microscópica da hidratação e desidratação de alceno.

Exatamente quando a reação é reversível com respeito aos reagentes e produtos, assim cada diminuto incremento do progresso ao longo da coordenada da reação é considerada reversível. Uma vez conhecido o mecanismo para a fase seguinte de uma reação particular, também se sabe qual o intermediário e estado de transição deve ser a fase inversa.

3.1.7.2 Hidroboração-oxidação de alcenos

A hidratação catalisada por ácido adiciona água a alcenos com regiosseletividade da Regra de Markovnikov. No entanto, necessita-se frequentemente de um álcool tendo a estrutura que corresponda à hidratação de um alceno com a regiosseletividade oposta àquela da Regra de Markovnikov (produto de hidratação anti-Markovnikov). A conversão de 1-deceno a 1-decanol é um exemplo de tal transformação apresentada na Figura 3.15.

A reação de hidroboração-oxidação foi desenvolvida por Herbert Charles Brown e colaboradores na Universidade de Pádua, em 1950.

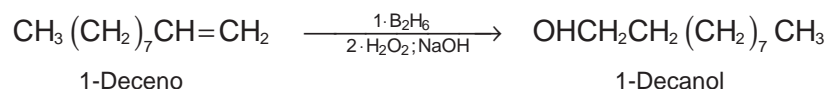


Figura 3.15 Reação de hidroboração-oxidação de 1-deceno produzindo o 1-decanol.

A hidroboração é uma reação em que um hidreto de boro, um composto do tipo R_2BH , adiciona-se a uma ligação dupla. Duas ligações novas carbono-hidrogênio e carbono-boro são formadas.

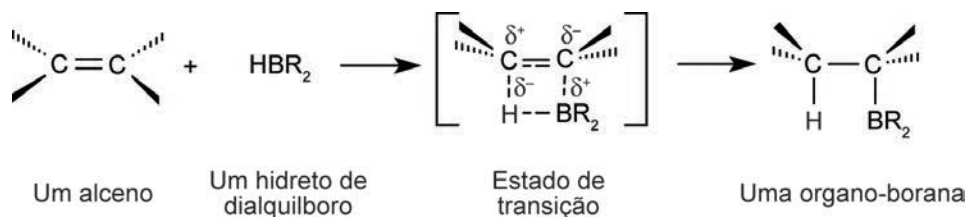


Figura 3.16 Esquema geral do mecanismo de adição da borana a um alceno formando uma alquilborana.

Continuando com a hidroboração, a organo-borana é oxidada pelo tratamento com peróxido de hidrogênio e solução básica aquosa. Nesse estágio da sequência de oxidação, o peróxido de hidrogênio é o agente oxidante e a organo-borana é convertida a um álcool.

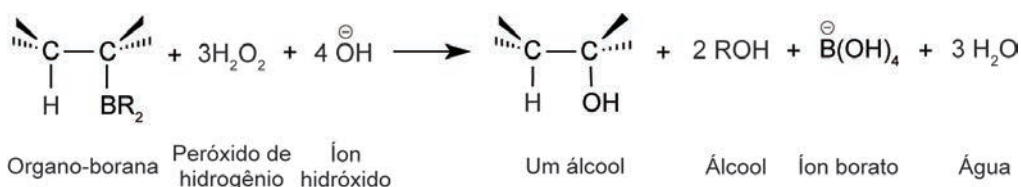


Figura 3.17 Oxidação da alquilborana com peróxido de hidrogênio em condições básicas proporciona um álcool após a neutralização do meio.

A combinação da reação de hidroboração com a oxidação leva à hidratação total de um alceno. Observe, no entanto, que água não é um reagente. O hidrogênio que se liga ao carbono é derivado da organo-borana e o grupo hidroxila vem do peróxido de hidrogênio.

O hidreto de boro frequentemente usado na hidroboração de alcenos é a diborana (B_2H_6). No exemplo específico, foi adicionado ao 1-deceno a diborana para formar a *tri*-decilborana de acordo com a equação balanceada da Figura 3.18.

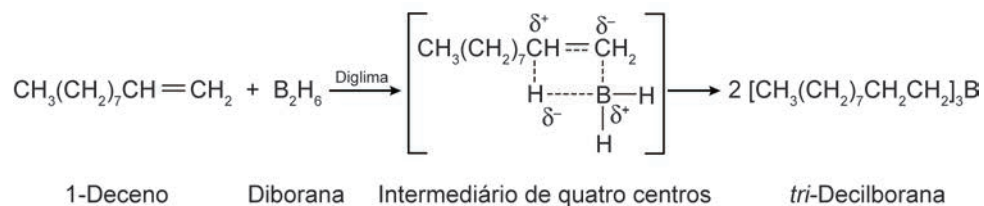


Figura 3.18 Formação do intermediário cíclico de quatro centros quando da adição da borana ao 1-deceno.

Na ligação $B^{\delta+}-H^{\delta-}$ há uma ligeira tendência de polarização da ligação devido à pequena diferença de eletronegatividade entre o boro (2,0) e o hidrogênio (2,2). Dessa maneira, o boro tende a ligar-se ao carbono menos substituído da ligação dupla e o hidrogênio ao carbono mais substituído. Acredita-se ser, esta

orientação, ao efeito estérico, mas a regioseletividade corresponde à Regra de Markovnikov pelo motivo exposto.

A oxidação da *tri*-decilborana produz 1-decanol de regioseletividade oposta àquela obtida por hidratação catalisada por ácido.

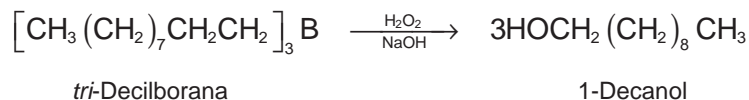


Figura 3.19 Oxidação da *tri*-decilborana com peróxido de hidrogênio produzindo o 1-decanol.

Outro agente hidroborante conveniente é o complexo borana-tetraidrofuranó (BH₃-THF), sendo muito reativo e é usado em THF como solvente ou, então, borana-sulfeto de dimetila (DMS), onde o DMS é o solvente.

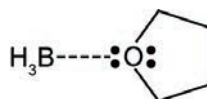


Figura 3.20 Coordenação do átomo de boro da borana (um ácido de Lewis) com os elétrons do oxigênio do THF (uma base de Lewis).

Na reação de hidroboração-oxidação não está envolvida a formação de carbocátion. A hidroboração ocorre sem rearranjo molecular, mesmo em alcenos ramificados, mostrado no exemplo.

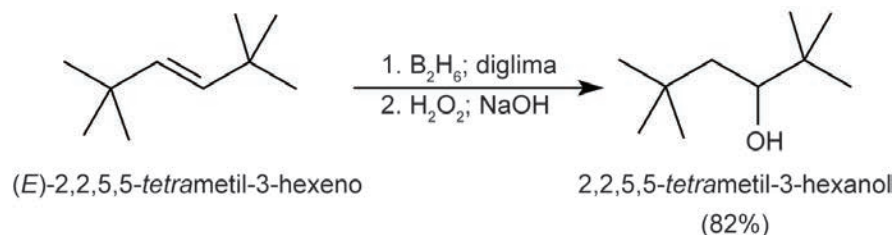


Figura 3.21 Formação do álcool por hidroboração-oxidação ocorre sem rearranjo molecular.

3.1.8 Estereoquímica da hidroboração-oxidação

Um aspecto da reação de hidroboração-oxidação que permite menção tem a ver com a estereoquímica do produto formado quando se utiliza cicloalcano, como ilustrado para o caso do 1-metil ciclopenteno, o átomo de H e o grupo OH foram adicionados na mesma face (lado) da ligação dupla.

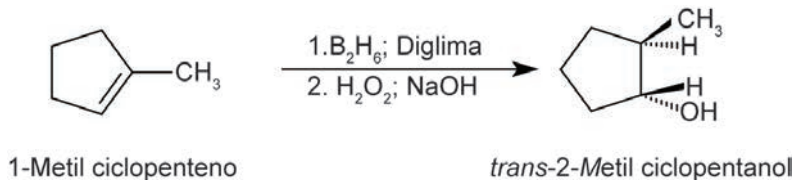


Figura 3.22 Reação da borana com metilciclopenteno ocorre de modo *syn* (mesmo lado da nuvem π) resultando no *trans*-2-metilciclopentanol.

Todas as reações de hidroboração-oxidação levam a produtos de adição *syn* (mesmo lado) à ligação dupla carbono-carbono.

3.1.9 Reações de álcool

- **Desidratação:** obtenção de alceno.

Na desidratação de um álcool, os elementos da água são eliminados de carbonos adjacentes e um catalisador ácido é necessário.

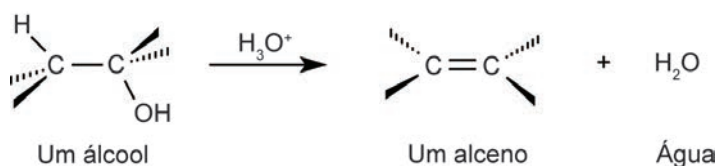


Figura 3.23 Equação geral de desidratação de um álcool produzindo um alceno e água.

Antes da desidrogenação do etano tornar-se o método dominante, o etileno era preparado por aquecimento de etanol com ácido sulfúrico.

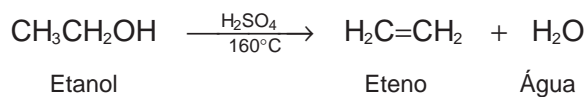


Figura 3.24 Método de preparação de eteno a partir de etanol catalisada por ácido sulfúrico concentrado e aquecimento.

Outros álcoois comportam-se similarmente.

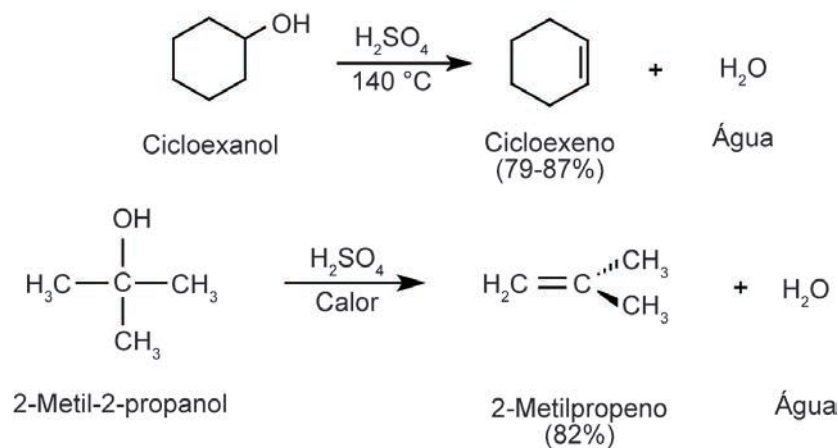


Figura 3.25 Exemplos de preparação de outros alcenos catalisada por ácido sulfúrico e aquecimento.

Ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4) frequentemente são os ácidos mais usados na reação de desidratação de álcool. Sulfato de hidrogênio e potássio (KHSO_4) é também usado.

3.1.10 Regiosseletividade na desidratação de álcool: Regra de Zaitsev

Nos exemplos precedentes somente produtos simples de alcenos poderiam ser formado de cada álcool por eliminação do tipo β .

A respeito de qual eliminação, em álcoois tais como 2-metil-2-butanol, onde a desidratação pode ocorrer por dois caminhos distintamente diferentes, produz alcenos que são isômeros constitucionais?

Neste caso uma ligação dupla pode ser formada entre C-1 e C-2 ou entre C-2 e C-3. Isso faz com que ambos os processos ocorram, mas não com a mesma intensidade. Sobre condições usuais 2-metil-2-buteno é o produto majoritário e o seu isômero 2-metil-1-buteno é o produto minoritário.

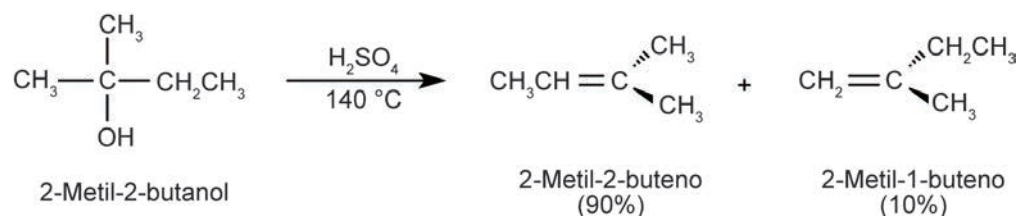


Figura 3.26 Desidratação de álcoois leva a formação de mistura de isômeros de alceno em que predomina o produto mais substituído.

Como um segundo exemplo, considere o 2-metilcicloexanol, que sofre desidratação para produzir uma mistura de 1-metilcicloexeno (majoritário) e 3-metilcicloexeno (minoritário).

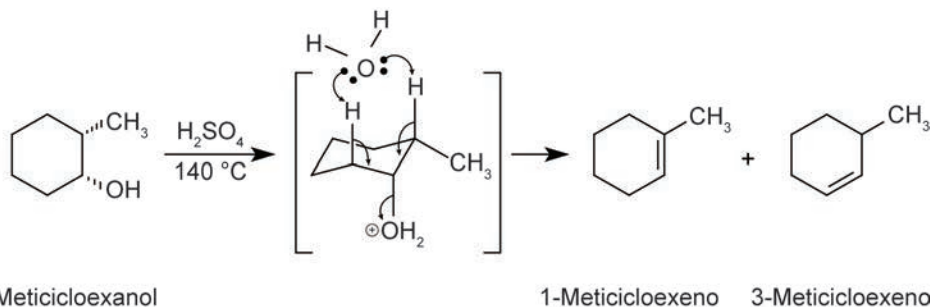


Figura 3.27 Duas possibilidades de eliminação de H, e este deve estar *antiperiplanar* ao grupo de partida (hidroxila protonada) e o alceno formado mais substituído é majoritário.

Ambas as desidratações são regioseletivas no sentido de que a eliminação do tipo β possa ocorrer em ambas às direções para produzir alcenos isoméricos, mas um alceno é formado em maior quantidade do que o outro.

Em 1875, Alexander M. Zaitsev da Universidade de Kazan (Rússia) estabeleceu uma generalização descrevendo a regioseletividade a ser esperada na reação de eliminação β . A Regra de Zaitsev é empírica e resume os resultados de numerosos experimentos em que misturas de alcenos foram produzidas por essa eliminação. Na sua forma original a Regra de Zaitsev estabelece que o alceno formado em maior quantidade será aquele que corresponde a remoção do hidrogênio do carbono β tendo menos substituintes hidrogênio.

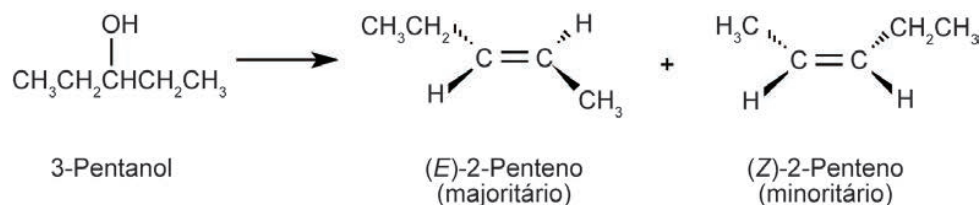


Figura 3.28 Indica a preferência pela eliminação do H_{β} do que $H_{\beta'}$ na desidratação de álcool.

A Regra de Zaitsev quando aplicada a desidratação de álcoois catalisada por ácido é expressa de modo diferente: a reação de eliminação β de álcool produz o alceno mais substituído como produto principal.

Sendo a adição em alceno regioseletiva, as reações de desidratação de álcool são estereosseletiva. Uma reação estereosseletiva é uma em que um material de partida simples pode produzir dois ou mais produtos estereoisoméricas, mas o álcool tende a produzir a forma estereoisomérica mais estável de um alceno. A desidratação de 3-pentanol, por exemplo, produz uma mistura de (E)-2-penteno e (Z)-2-penteno em que o estereoisômero mais estável predomina.

Os álcoois, secundário e primário, não reagem com cloreto de hidrogênio à velocidade rápida o suficiente para tornar a preparação dos correspondentes cloretos de alquila um método de valor prático.

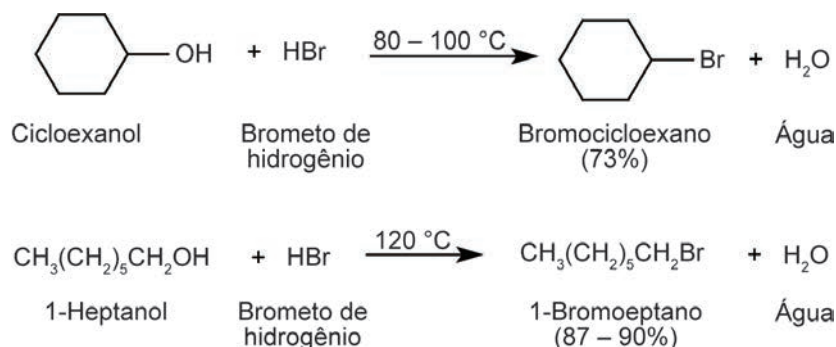
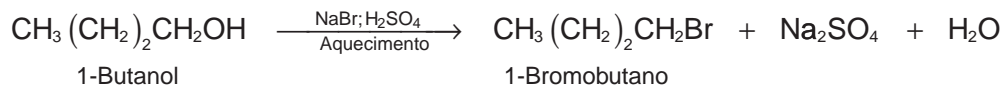


Figura 3.32 Exemplos de reação de álcoois com brometo de hidrogênio.

A mesma forma de transformação pode ser conduzida mais convenientemente aquecendo um álcool (1-butanol) com brometo de sódio e ácido sulfúrico.



3.1.11 Mecanismo de reação

A reação de um álcool com um haleto de hidrogênio é uma *substituição*. Um haleto, em geral cloro ou bromo, substitui o grupo hidroxila como um substituinte no carbono. Considere o exemplo específico da reação do *terc*-butanol com cloreto de hidrogênio.

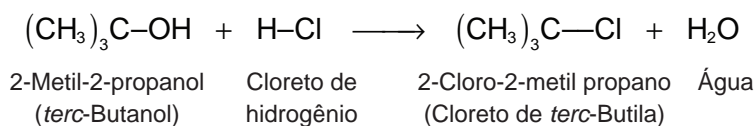


Figura 3.33 Reação de *terc*-butanol com cloreto de hidrogênio formando cloreto de *terc*-butila e água.

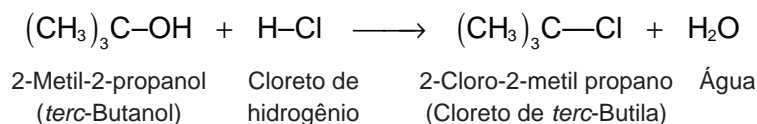
O mecanismo geralmente aceito para essa reação é apresentado como uma série de três etapas mostradas abaixo. Diz-se “geralmente aceita” porque um mecanismo de reação pode nunca ser provado como correta. Um mecanismo “geralmente aceito” é a melhor contribuição apresentada de como uma reação se processa e, deve se considerar todas as observações experimentais. Se novos dados experimentais parecem estar inconsistentes com o mecanismo,

estes devem ser modificados para acomodar esses fatos novos. Se novos dados parecem estar consistentes com o mecanismo proposto, cresce a confiança de que o mecanismo proposto é provável e correto.

Já foi comentado sobre a *Etapa 1* do mecanismo delineado a seguir. A *Etapa 2* envolve a dissociação de um íon alquiloxônio formando uma molécula de água e um carbocátion, uma espécie que contém um carbono com carga positiva (eletrófilo). Na *Etapa 3*, esse carbocátion reage com o íon cloreto (nucleófilo) para produzir o cloreto de *terc*-butila. Ambos os íons alquiloxônio e o carbocátion são intermediários na reação. Eles não são isolados, mas são formados em uma etapa e consumidos em outra durante a passagem de reagentes para produtos. Se forem somadas as equações para as *Etapas* de 1 a 3, resulta na equação do processo geral.

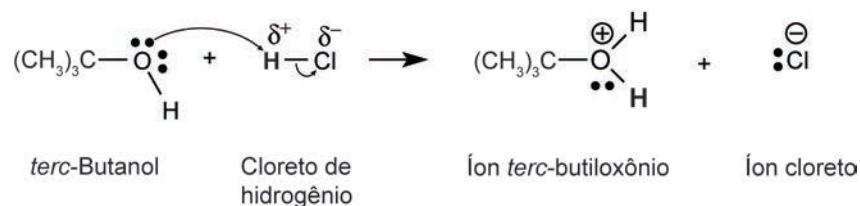
O mecanismo de reação válido deve considerar o consumo de todos os reagentes e a formação de todos os produtos, sejam eles substâncias orgânicas ou inorgânicas. Para entender melhor a química expressada nas *Etapas 2* e *3*, é necessário examinar o carbocátion em maiores detalhes.

Reação geral:

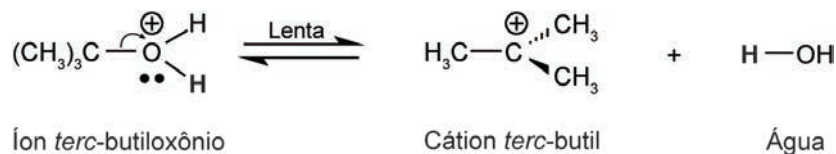


Mecanismo:

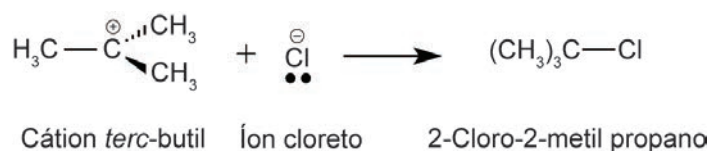
Etapa 1: Protonação do *terc*-butanol para formar o íon oxônio.



Etapa 2: Dissociação da ligação do *terc*-butiloxônio para formar um carbocátion.



Etapa 3: Captura do cátion *terc*-butil pelo íon cloreto.



O carbocátion é classificado como primário; secundário ou terciário conforme o número de substituintes alquila que está ligado diretamente ao carbono com carga positiva. Ele é nomeado usando-se a palavra cátion antes do grupo alquil apropriado.

A cadeia carbônica é numerada iniciando-se pelo carbono com carga positiva (o carbono positivo é sempre o C-1).

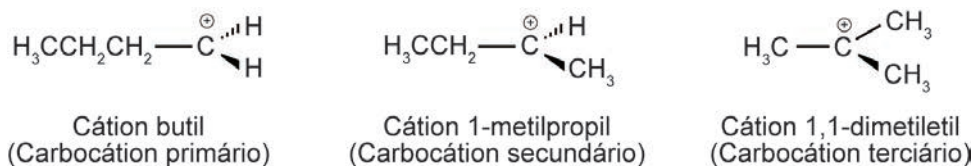


Figura 3.34 Tipos de carbocátions: primário, secundário e terciário.

Os nomes comuns que foram incorporados à nomenclatura IUPAC tais como: *isopropil*, *sec*-butil, *terc*-butil; são permitidos. Assim os cátions 1-metilpropil e 1,1-dimetiletil podem ser chamados de cátions *sec*-butil e *terc*-butil, respectivamente.

Os carbocátions são espécies de alta energia e, em geral, não são estáveis o suficiente para serem isolados. Suas existências como intermediários em reações químicas tem sido deduzidos por mecanismos de reações e confirmadas por análise espectroscópica.

Os carbocátions são estabilizados por grupos que induzem ou compartilham elétrons com o átomo de carbono com carga positiva. O grupo alquil é melhor indutor de elétrons do que o substituinte hidrogênio.

O efeito de estabilização por interação dos elétrons do orbital híbrido sp^3 -s da ligação carbono-hidrogênio do carbono vicinal quando estão alinhados é denominado de efeito de hiperconjugação. Esse efeito ocorre apenas quando o carbono vicinal ao carbocátion estiver ligado a hidrogênio.

Quanto mais grupos alquil estiverem ligados ao átomo de carbono com carga positiva, mais estável o carbocátion, devido à dispersão da carga positiva por efeito indutivo e hiperconjugação e ou ressonância. Desta forma a ordem de estabilidade será:

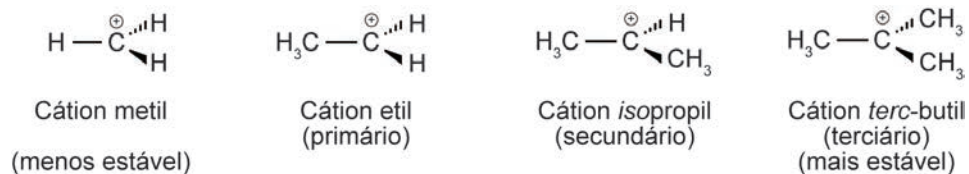


Figura 3.35 Estabilidade associada ao grau de substituição do carbocátion.

3.1.12 Diagrama de energia potencial de uma reação em várias etapas

Como abordado acima o mecanismo para a reação de *terc*-butanol com cloreto de hidrogênio envolve uma sequencia de três etapas e não é uma reação concertada. Cada uma das três etapas tem seu próprio estado de transição e o diagrama de energia potencial para as três etapas do processo é um múltiplo de diagramas de energia para as etapas sucessivas. Tal diagrama tem três energias potenciais máximas (Gráfico 6).

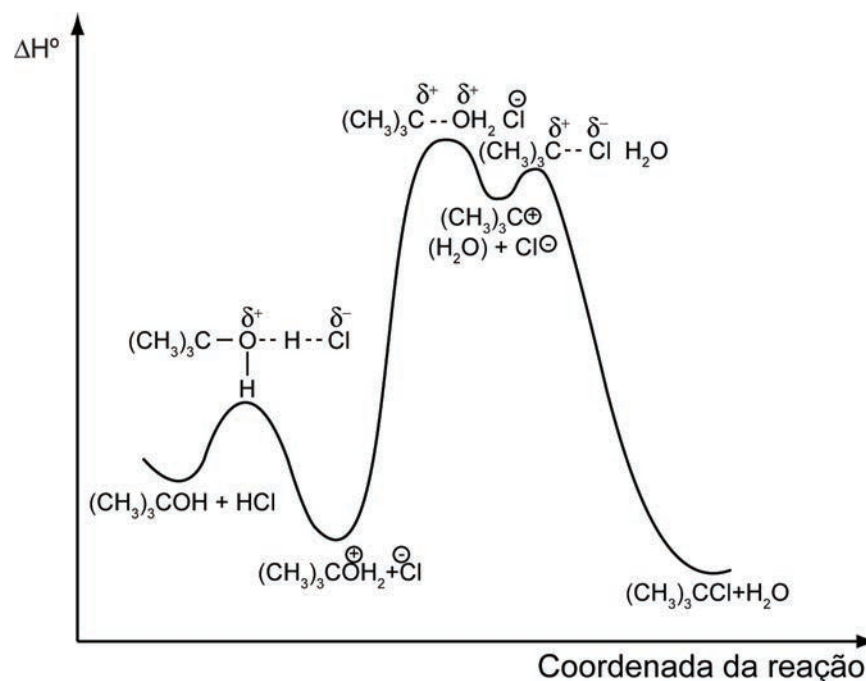


Gráfico 6 Diagrama de energia para a reação de *terc*-butanol com cloreto de hidrogênio.

Fazendo a leitura do diagrama da direita para a esquerda, o primeiro máximo encontrado corresponde ao estado de transição para a transferência do próton do cloreto de hidrogênio para o *terc*-butanol. O próton que é transferido está parcialmente ligado a ambos os cloro e oxigênio do álcool no estado de transição.

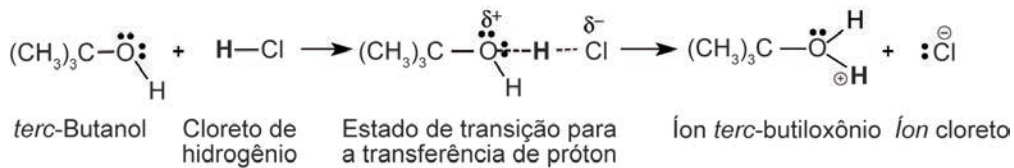


Figura 3.36 Reação ácido-base formando o ácido conjugado da base e a base conjugada do ácido

Esse é um processo rápido e a energia de ativação para a primeira etapa é relativamente baixa.

Uma vez formado, o íon alquiloxonio dissocia-se pela quebra da ligação carbono-oxigênio (oxônio), formando um carbocátion (Figura 3.37).

Somente partículas do íon alquiloxonio sofrem mudanças químicas no estado de transição e assim essa etapa é um processo *unimolecular*. A dissociação do íon alquiloxonio forma um carbocátion sem formação simultânea de uma nova ligação e a energia de ativação para essa etapa é relativamente elevada.

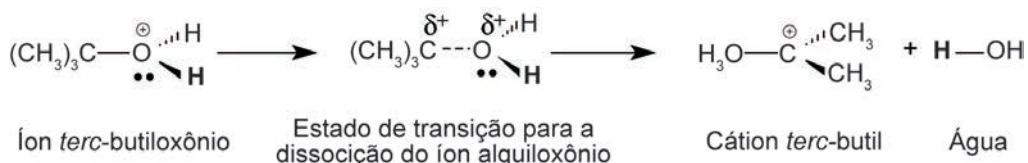


Figura 3.37 Ácido conjugado da base perde água e forma um carbocátion como intermediário.

Na terceira etapa da reação, o carbocátion intermediário é capturado pelo íon cloreto, a formação da ligação é o processo dominante, e a barreira de energia para essa rápida combinação cátion-ânion é relativamente lenta. O estado de transição é caracterizado pela formação parcial da ligação entre o nucleófilo (ânion cloreto) e o eletrófilo (cátion *terc*-butil).

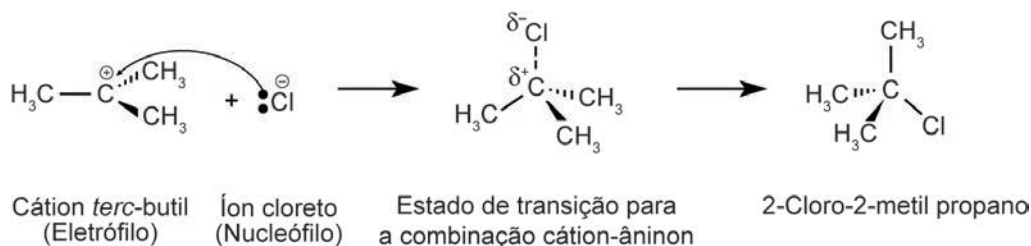


Figura 3.38 Intermediário reativo (eletrófilo) reage com o íon cloreto (nucleófilo) formando o cloreto de alquila.

Duas partículas, o carbocátion e o ânion cloreto, sofrem mudanças químicas nessa etapa e é classificada como *bimolecular*. Observe que a molecularidade refere-se apenas a etapa individual no mecanismo de várias etapas e não

à reação total. A etapa 1 do mecanismo (transferência de próton) é bimolecular, a etapa 2 (dissociação do íon alquiloxonio) é unimolecular e a etapa 3 (combinação cátion-ânion) é bimolecular.

Das três etapas no mecanismo de reação, a etapa 2 tem a maior energia de ativação e é a etapa mais lenta. A reação não pode ocorrer de forma mais rápida do que a velocidade de sua etapa mais lenta, e aquela etapa é referida como a *etapa determinante da velocidade*. Na reação de *tert*-butanol com cloreto de hidrogênio, a formação do carbocátion pela dissociação do íon alquiloxonio é a determinante da velocidade. A velocidade dessa etapa é proporcional à concentração do íon alquiloxonio e o k é a constante de proporcionalidade chamada constante de velocidade.

$$v = k [\text{íon alquiloxonio}]$$

O valor de k está relacionado à energia de ativação para a dissociação do íon alquiloxonio e é diferente para cada um dos íons alquiloxonios. Quanto maior o valor de k para um íon alquiloxonio em particular, mais rapidamente ele dissocia a um carbocátion. A menor energia de ativação para a formação de carbocátion implica em um valor de k alto e velocidade rápida de dissociação do íon alquiloxonio. Inversamente, uma maior energia de ativação é caracterizada por um valor de k baixo para a dissociação e menor a velocidade de reação.

3.1.13 Outras reações de álcool: haletos de alquila

Por serem os haletos de alquila materiais de partida úteis na preparação de um grande número de outros tipos de grupos funcionais, vários métodos de conversão de álcoois para haletos de alquila foram desenvolvidos.

Dois métodos serão discutidos, um usando o cloreto de tionila (SOCl_2) e o outro o *tri*-brometo de fósforo (PBr_3) como agentes halogenantes.

- **Cloreto de tionila (SOCl_2)**

O cloreto de tionila reage com álcoois para formar cloreto de alquila mais os produtos secundários inorgânicos, dióxido de enxofre e cloreto de hidrogênio, ambos são gases à temperatura ambiente e são facilmente removidos, facilitando assim a purificação do produto da reação.

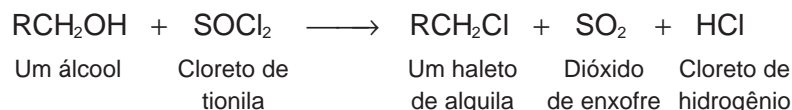


Figura 3.39 Transformação de um álcool em cloreto de alquila pela reação com cloreto de tionila.

Como um álcool terciário é facilmente convertido em cloreto de alquila com cloreto de hidrogênio, cloreto de tionila é usado principalmente para preparar cloreto de alquila primário e secundário.

As reações de cloreto de tionila são normalmente conduzidas na presença de carbonato de potássio (K_2CO_3) ou piridina (C_5H_5N), respectivamente bases inorgânica e orgânica fracas.

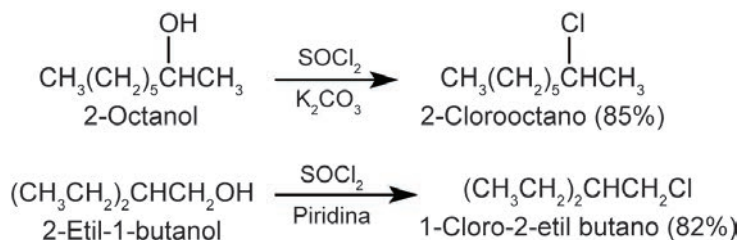


Figura 3.40 Exemplos de conversão de álcoois, pela reação com cloreto de tionila em presença de uma base fraca, em cloretos de alquila.

- **tri-Brometo de Fósforo (PBr_3)**

O *tri*-brometo de fósforo (PBr_3) reage com álcool para formar brometo de alquila e ácido fosforoso.

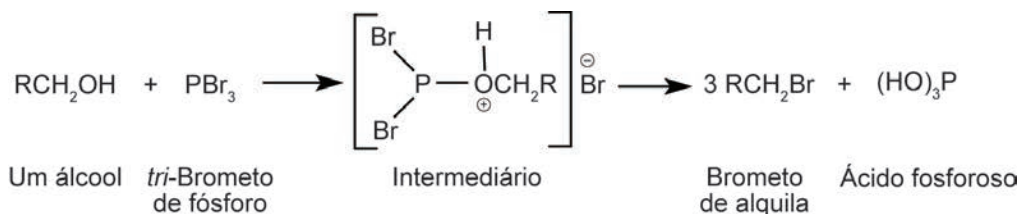


Figura 3.41 Reação de *tri*-brometo de fósforo com um álcool para a obtenção de brometo de alquila.

O ácido fosforoso é solúvel em água e pode ser removido lavando o brometo de alquila com água ou solução básica diluída.

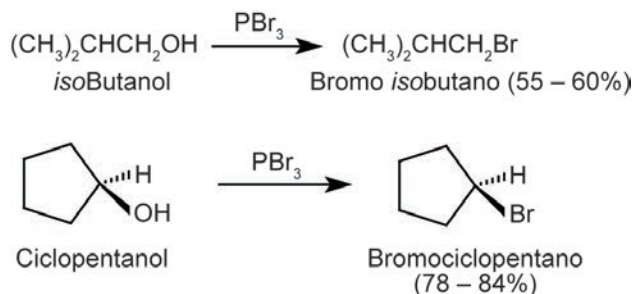


Figura 3.42 Exemplos de reação de conversão de álcoois em brometos de alquila.

3.2 Éteres

Ao contrário de álcool, com sua rica reatividade química, os éteres (compostos contendo a unidade C–O–C) sofrem relativamente poucas reações químicas. Essa falta de reatividade faz dos éteres úteis como solventes em um número de transformações sinteticamente importantes.

Neste item serão vistos as condições em que uma ligação em éter age como um grupo funcional, bem como os métodos pelos quais éteres são preparados.

Ambos os aspectos – a preparação de éteres e as suas reações – ilustram a aplicação dos princípios iniciais desenvolvidos para a química de um novo grupo funcional.

Ao contrário de muitos éteres, epóxidos (compostos em que a unidade C–O–C forma um anel de três membros) são substâncias muito reativas. Os princípios de reações de substituição nucleofílica são importantes para entender a preparação e suas propriedades.

3.2.1 Nomenclatura de éteres

Os éteres são nomeados, na nomenclatura substitutiva, como derivados alcóxi- de alcanos. A nomenclatura radicofuncional de éteres é derivada da especificação de dois grupos alquila ligado ao oxigênio na estrutura geral ROR¹ em ordem alfabética como palavras separadas e, então, adicionada a palavra éter no início. Quando ambos os grupos alquila forem os mesmos, o prefixo di- precede o nome do grupo alquila.

Nomenclatura:	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
Substitutiva:	Etóxietano	Metóxietano	1-Etoxi-3-cloropropano
Radicofuncional:	Éter dietila	Éter etil metila	Éter 3-cloropropil etila

Figura 3.43 Exemplos de nomenclaturas substitutiva e radicofuncional de éteres.

Os éteres são descritos como simétricos e não simétricos dependendo se os dois grupos ligados ao oxigênio forem os mesmos ou diferentes. Os éteres não simétricos são também chamados de éteres mistos. O éter dietila é simétrico e o éter etil metila é não simétrico.

Os éteres cíclicos têm seu oxigênio como parte de um anel – eles são compostos heterocíclicos. O oxigênio encontrado em um anel heterocíclico de tamanho variado, comumente recebe nome específico.

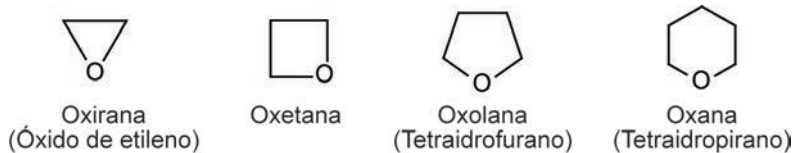


Figura 3.44 Exemplos de éteres cíclicos e suas respectivas nomenclaturas.

Em cada caso o anel é numerado iniciando-se pelo oxigênio. A regra IUPAC também permite oxirana (sem substituinte) ser chamada de óxido de etileno (epóxido). Tetraidrofurano e tetraidropirano ilustram um estilo de nomenclatura chamada de aditiva e são sinônimos aceitos para oxolana e oxana, respectivamente.

Não é incomum encontrar substâncias com mais de um éter ligado. Dois de tais compostos, frequentemente usados, são os diéteres 1,2-dimetoxietano e o 1,4-dioxano. O diglima, também usado como solvente é um *triéter*.

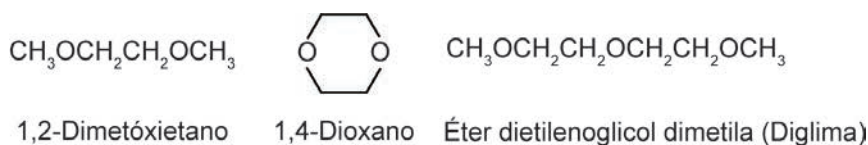


Figura 3.45 Exemplos de *di*-éteres e *tri*-éter e suas nomenclaturas.

As moléculas que contêm várias funções éteres são denominadas como poliéteres.

3.2.2 Estrutura e ligação

A ligação em éter é facilmente entendida comparando se éteres com água e álcoois. O oxigênio está hibridizado sp^3 e cada um dos seus dois substituintes estão ligados por uma ligação σ , deixando o oxigênio com dois pares de elétrons não compartilhados. A repulsão de van der Waals envolvendo grupos alquila é a razão do ângulo de ligação no oxigênio ser maior em éter do que em álcool e neste maior do que na água. Um exemplo extremo é o éter *di-terc*-butila, onde a repulsão estérica entre os grupos *terc*-butil é responsável por um aumento dramático no ângulo de ligação C–O–C.

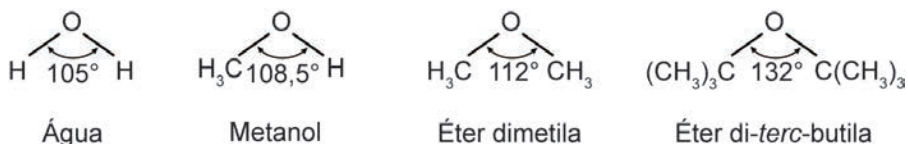


Figura 3.46 Efeito dos substituintes ligados ao oxigênio sobre os ângulos de ligação.

O comprimento da ligação carbono-oxigênio é às vezes mais curta do que a ligação carbono-carbono. O comprimento da ligação carbono-oxigênio no metoximetano (1,41Å) e metanol (1,42Å) são similares um ao outro e ambos são mais curtos do que a ligação carbono-carbono no etano (1,54Å).

Incorporando um átomo de oxigênio em um anel de três membros implica que seus ângulos de ligação sejam seriamente distorcidos do valor tetraédrico normal. No óxido de etileno, por exemplo, o ângulo de ligação no oxigênio é de 61,5°.



Figura 3.47 Comprimento de ligações C-C e C-O na estrutura molecular do óxido de etileno.

O epóxido, como o ciclopropano, é tensionado e tende a sofrer reação que abre o anel de três membros pela quebra da ligação carbono-oxigênio.

3.2.3 Propriedades físicas

O ponto de ebulição de éteres é muito similar aquele dos alcenos de cadeia de mesmo comprimento, mas é substancialmente menor do que o ponto de ebulição (p.e.) de álcoois de massa molar similar.

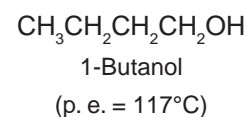
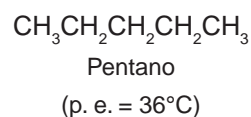
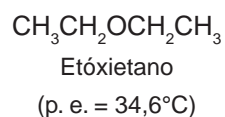


Figura 3.48 Exemplos de moléculas de massas molares comparáveis, mas que diferem em suas temperaturas de ebulição devido às diferentes forças de interação.

A solubilidade de éteres, por outro lado, se parece com aquelas dos álcoois mais do que aos alcanos. O éter dietila e o 1-butanol dissolvem em água quase exatamente na mesma proporção – 7,5 e 9,0 g/mL, respectivamente – enquanto pentano é essencialmente insolúvel em água.

O éter e o álcool por terem pares de elétrons não ligantes podem interagir com a água por ligação de hidrogênio e assim se solubilizarem parcialmente. Com aumento da cadeia carbônica essa solubilidade diminui.

3.2.4 Preparação de éter

Por serem altamente utilizados como solventes, os éteres dialquílicos estão disponíveis comercialmente.

Os álcoois primários são convertidos a éteres na presença de um catalisador ácido, em geral ácido sulfúrico.

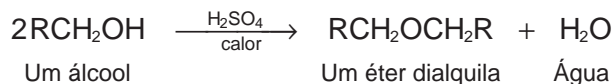


Figura 3.49 Reação geral de conversão de álcool em éter catalisada por ácido.

Esse tipo de reação é denominado de reação de condensação, pois duas moléculas se combinam para formar uma molécula maior enquanto libera uma menor. Nesse caso duas moléculas de álcool se combinam para formarem éter e água.

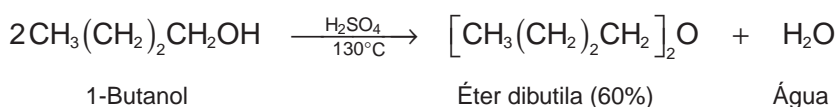
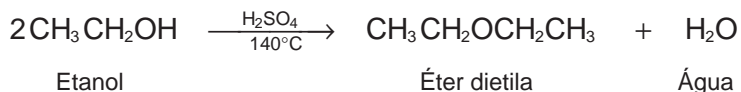


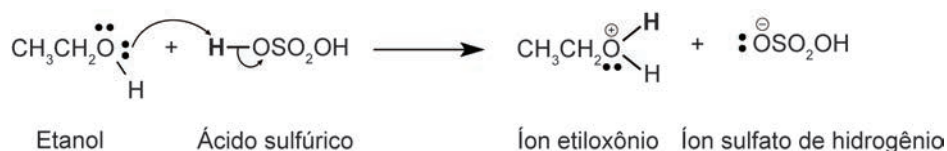
Figura 3.50 Exemplo de conversão de 1-butanol em éter *di*butila catalisada por ácido.

Reação geral:

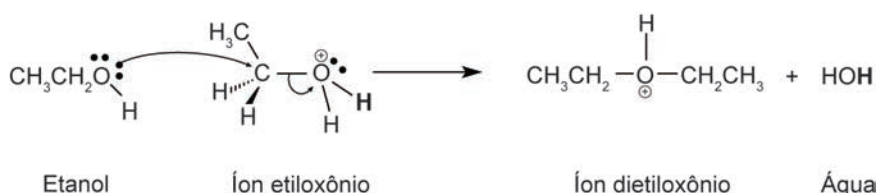


Mecanismo:

Etapa 1: Transferência do próton do catalisador ácido para o oxigênio do álcool para produzir um íon alquiloxônio.



Etapa 2: Ataque nucleofílico por uma molécula de álcool sobre o íon oxônio formado na etapa 1.



A preparação de éter pela Síntese de Williamson é bem sucedida quando o haleto de alquila é reativo em condições S_N2 . Os haletos de metila e haletos primário são os melhores substratos.

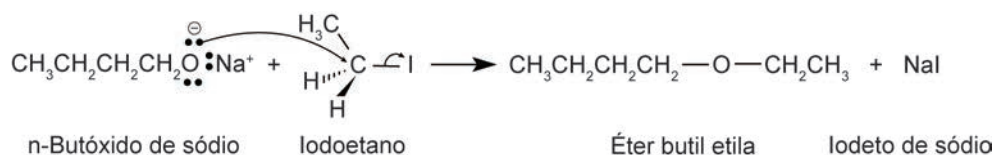


Figura 3.52 Exemplo de Síntese de Williamson, uma reação em condições S_N2 .

Haletos de alquila secundário e terciário são substratos inferiores, porque tendem a reagir com bases derivados de alcóxidos por eliminação E2 do que por substituição S_N2 . Se a base derivada de alcóxido for primário; secundário ou terciário, isso é muito menos importante do que a natureza do haleto de alquila. Desta forma o éter benzil *isopropila* é preparada em alto rendimento reagindo cloreto de benzila, um haleto primário incapaz de sofrer eliminação, e *isopropó*xido de sódio.

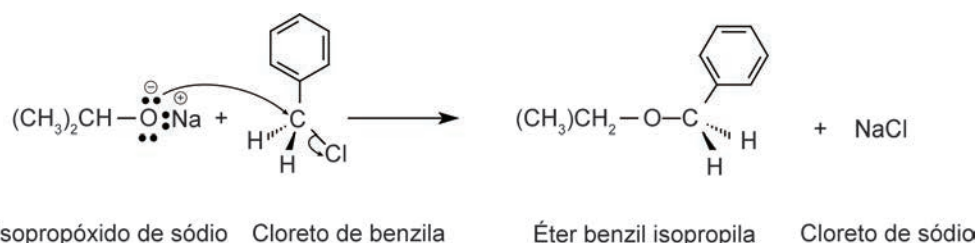


Figura 3.53 Reação entre isopropóxido de sódio com cloreto de benzila na formação do éter benzil isopropila.

Um caminho alternativo usando o sal de sódio do álcool benzílico e haleto de *isopropila* seria muito menos eficaz, devido ao aumento da competição de eliminação E2 quando o haleto de alquila torna-se estericamente mais impedido.

3.2.6 Reações

- **Clivagem de éteres por catálise ácida**

Da mesma maneira que uma ligação carbono-oxigênio de um álcool é quebrada na reação com haletos de hidrogênio, assim também ocorre com éter.

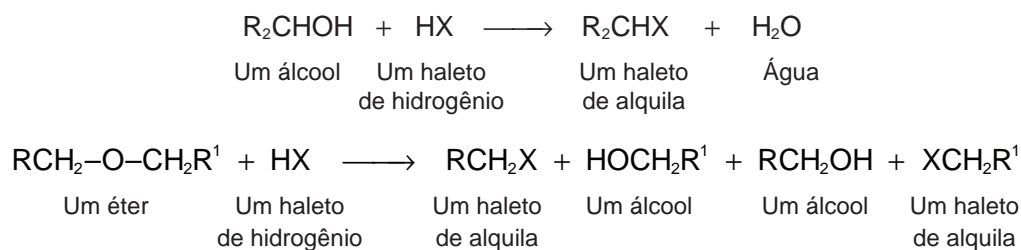


Figura 3.54 Reação geral de conversão de um álcool em um haleto de alquila e, de éter em um haleto de alquila e um álcool reagindo com um haleto de hidrogênio.

A quebra da ligação em éteres, normalmente ocorre em condições (excesso de haleto de hidrogênio, aquecimento) tais que o álcool formado como um dos produtos formado é subsequentemente convertido a um haleto de alquila. A reação tipicamente produz duas moléculas de haletos de alquila.

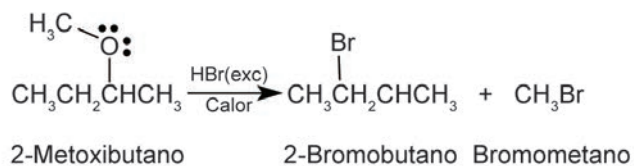
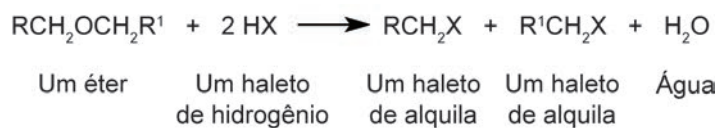
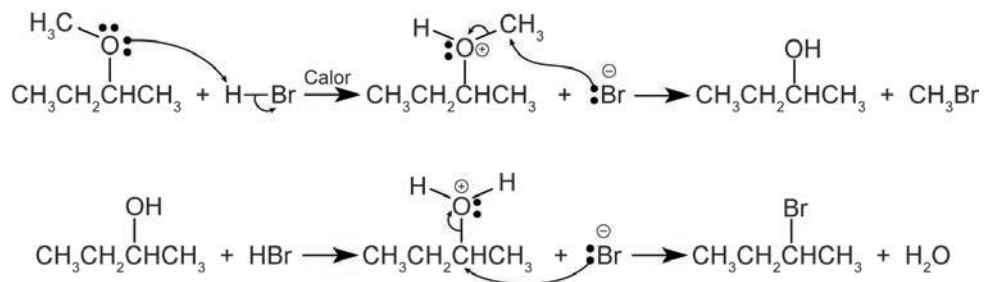


Figura 3.55 Reação geral de um éter não-simétrico com 2 equivalentes de um haleto de hidrogênio produz dois diferentes haletos de alquila e um exemplo.

Mecanismo:



Os éteres cíclicos produzem uma molécula de um dialeto de alquila.

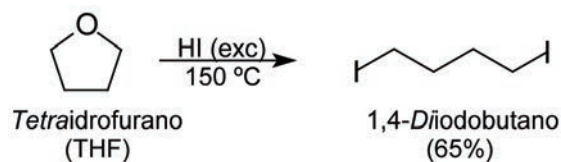


Figura 3.56 Conversão de THF (éter cíclico), em 1,4-diiodobutano, pela reação com excesso de iodeto de hidrogênio.

A ordem de reatividade do haleto de hidrogênio é $\text{HI} > \text{HBr} \gg \text{HCl}$. O fluoreto de hidrogênio não é eficaz na clivagem de éter.

3.2.7 Preparação de éter cíclico

Há dois métodos mais utilizados em laboratório para a preparação de éter cíclico (epóxido):

1. Epoxidação de alcenos por reação com peroxiácidos;
2. Fechamento de anel promovido por ácido de halodrinhas vicinais.

• Epoxidação de alcenos

Os anéis de três membros contendo oxigênio são chamados de epóxidos. De comum acordo da comunidade, epóxidos foram nomeados como óxidos de alcenos. Óxido de etileno e propileno, por exemplo, são nomes comuns de dois epóxidos de importância comercial.



Figura 3.57 Epóxidos comercialmente importantes.

A nomenclatura substitutiva da IUPAC nomeia epóxido como derivados *epóxi* de alcanos. De acordo com esse sistema, óxido de etileno torna-se epoxietano e óxido de propileno, 1,2-epoxipropano. O prefixo *epóxi* sempre precede a terminação do alcano de origem, e não é listado em ordem alfabética da maneira utilizada em outros substituintes.



Figura 3.58 Exemplos de nomenclatura de epóxidos.

Os epóxidos são muito fáceis de serem preparados. Eles são os produtos da reação entre um alceno e um peróxi-ácido (perácido) e o processo é conhecido como *epoxidação*.

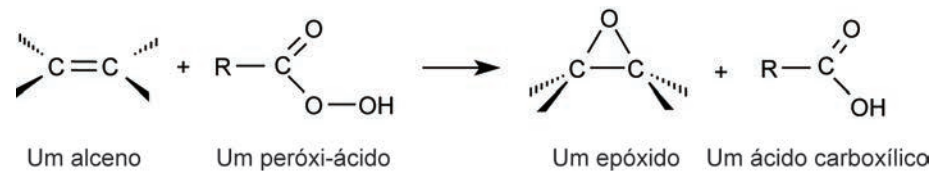


Figura 3.59 Equação geral para a epoxidação de um alceno com um perácido.

O peróxiácido usado comumente é o ácido peroxi-acético (peracético), e é normalmente usado em ácido acético, como solvente, mas reações de epoxidação toleram uma variedade de solventes e são frequentemente realizadas em diclorometano (CH_2Cl_2) ou clorofórmio (CHCl_3).

Outros peróxi-ácidos utilizados podem ser: ácido peroxi-benzóico (perbenzóico) e ácido *m*-cloro peroxi-benzóico (*m*-cloroperbenzóico).

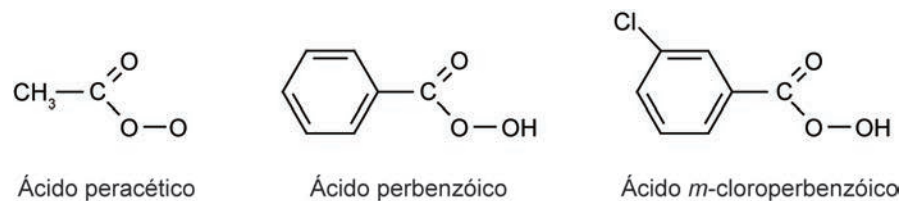


Figura 3.60 Exemplos de perácidos mais utilizados na reação de epoxidação.

A epoxidação de alcenos com peróxi-ácidos é caracterizada pela adição *syn* (mesmo lado) do oxigênio à ligação dupla.

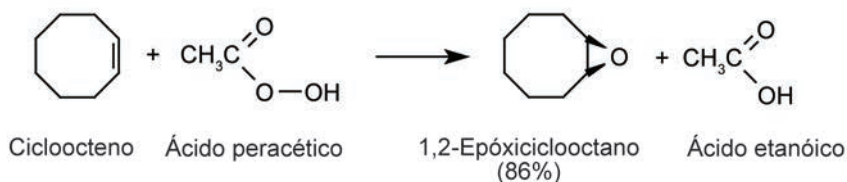
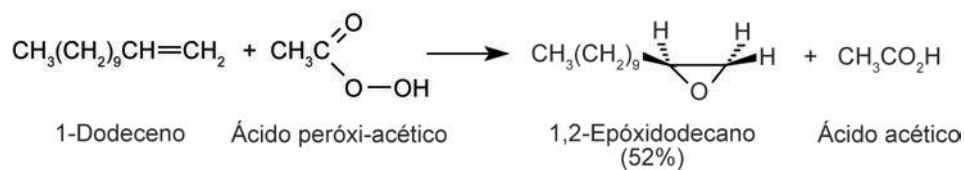


Figura 3.61 Exemplos de epoxidação de alcenos com o ácido peracético.

Os substituintes que estão em *cis* no alceno permanecem em *cis* no epóxido, e os que estão em *trans* permanecem em *trans*.

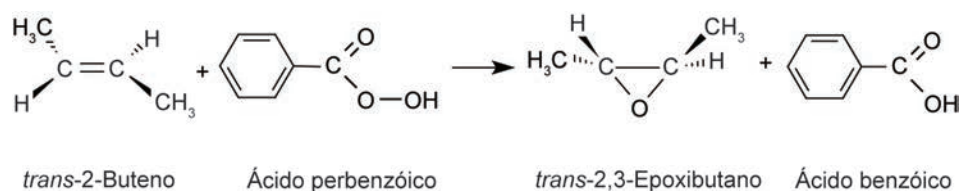


Figura 3.62 Exemplo de epoxidação de alceno com ácido perbenzóico.

Acredita-se que o mecanismo de epoxidação de alceno pelo peróxi-ácido seja um processo concertado (sincronizado) como mostrado na Figura 3.63.

- a) O perácido existe na conformação em que o próton da hidroxila está interagindo intramolecularmente por ligação de hidrogênio com o oxigênio do grupo carbonil.

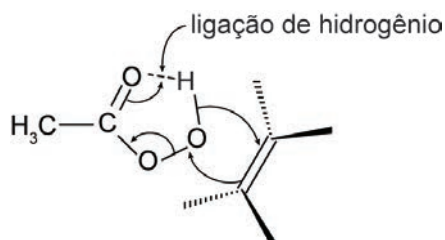


Figura 3.63 Provável mecanismo de formação do epóxido.

b) Uma ligação fraca oxigênio-oxigênio do peróxi-ácido quebra quando o oxigênio hidroxílico é transferido para o alceno.

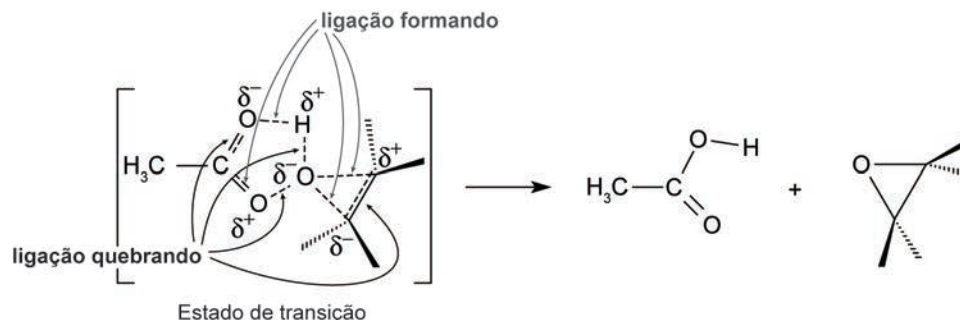


Figura 3.64 Apresenta as ligações que estão quebrando e formando no estado de transição para a formação do epóxido.

c) Acredita-se que um estado de transição simples associa os reagentes e produtos. Uma representação desse estado de transição é mostrada no qual as ligações estão quebrando e aquelas que estão formando estão representados por linhas tracejadas.

3.2.8 Conversão de halodrinhas vicinais

Em solução aquosa cloro, bromo e iodo reagem com alcenos para formar compostos conhecidos como halodrinhas vicinais, os quais têm um halogênio e um grupo hidroxila ligados em carbonos adjacentes (vizinhos).

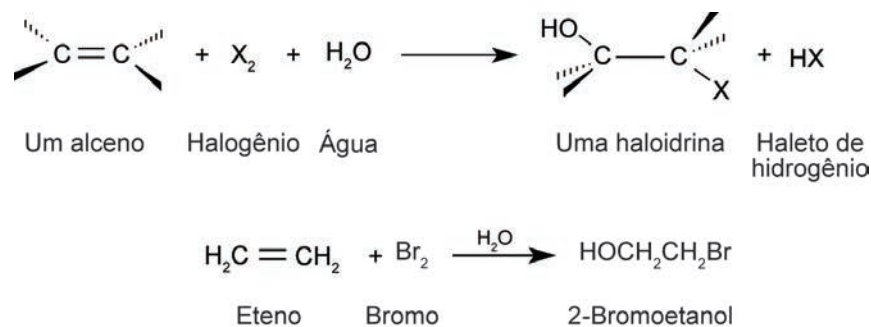


Figura 3.65 Equação geral de preparação de halodrina e, exemplo de obtenção de 2-bromoetanol (uma halodrina) da reação de eteno com bromo molecular e água.

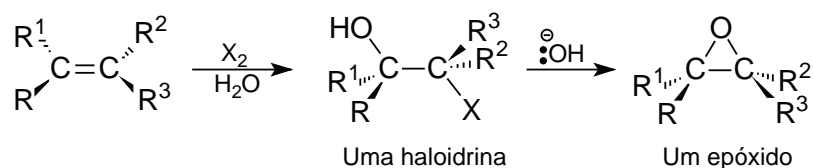


Figura 3.69 Haloidrina tratada com base forma um epóxido como produto.

A reação com base produz o álcool da haloidrina em equilíbrio com seu correspondente alcóxido.

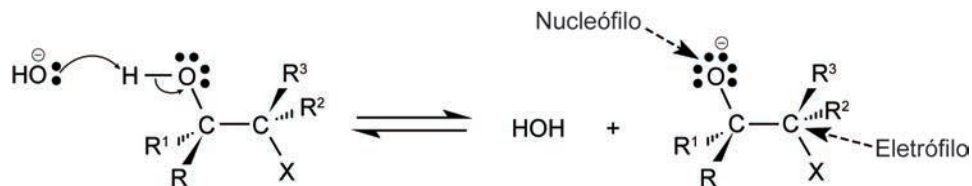


Figura 3.70 Equilíbrio ácido-base entre o álcool e o íon alcóxido.

Em seguida, o oxigênio do alcóxido ataca o carbono eletrofílico, ligado ao halogênio, este é o grupo a ser substituído, para formar o epóxido. Como em outras reações de substituição nucleofílica, o nucleófilo aproxima-se do carbono eletrofílico pelo lado oposto à ligação carbono-halogênio.

O halogênio é tratado como grupo de partida ou grupo que dá lugar a uma nova ligação química, no caso carbono-oxigênio.

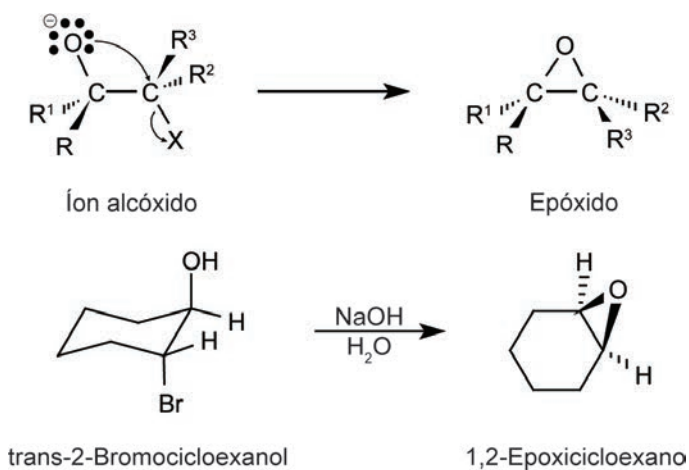


Figura 3.71 Mecanismo de formação do epóxido pela substituição do halogênio pelo oxigênio e, um exemplo de preparação.

A estereoespecificidade desse método para a preparação de epóxidos é a mesma daquela observada na epoxidação de alcenos com peróxi-ácidos.

3.2.9 Reações de epóxido

A propriedade química que distingue muitos epóxidos é a sua reatividade muito maior por reagentes nucleofílico comparado com aquela mostrada pelos éteres simples. Epóxidos reagem rapidamente com nucleófilos em condições em que outros éteres são inertes. Essa reatividade resulta da tensão do anel do epóxido e a reação que leva a abertura do anel alivia o sistema formando produto estável.

A reação de um epóxido (epóxietano) com um haleto de alquilmagnésio (RMgX) também conhecido como Reagente de Grignard (Victor Grignard, 1871-1935, apresentou sua tese sobre o tema em 1901), é utilizada para preparação de álcoois primário.

O Reagente de Grignard é obtido pela reação de um haleto de alquila com magnésio em éter anidro como solvente.

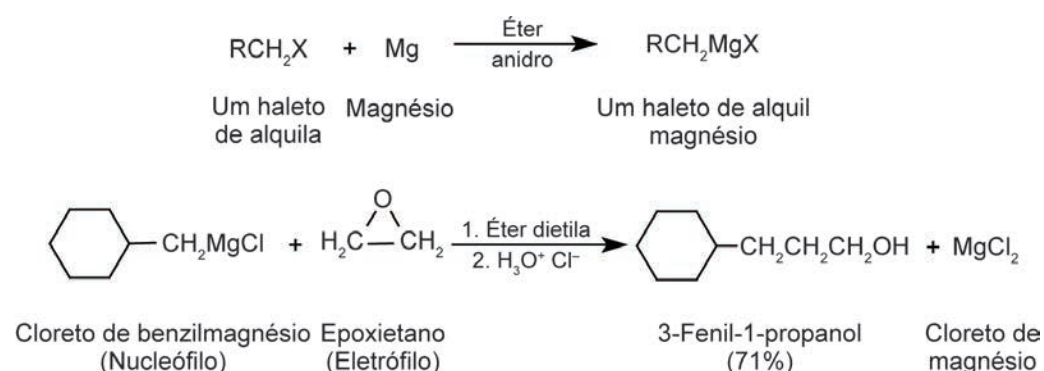


Figura 3.72 Equação geral de preparação de um Reagente de Grignard e, exemplo de reação deste com um epóxido formando um álcool de cadeia carbônica maior.

Os nucleófilos, algo que não seja o reagente de Grignard, também levam a abertura do anel do epóxido. Há dois caminhos em que essas reações são conduzidas, ou seja, por abertura de epóxido:

- com nucleófilos aniônicos;
- por catálise ácida.

Essas reações são em geral efetuadas em água ou álcool como solventes e o intermediário, íon alcóxido, é rapidamente protonado a um álcool pela transferência de próton. Nessa reação o nucleófilo ataca o carbono ligado ao maior número de hidrogênio, ou seja, o carbono mais eletrofílico (mais polarizado).

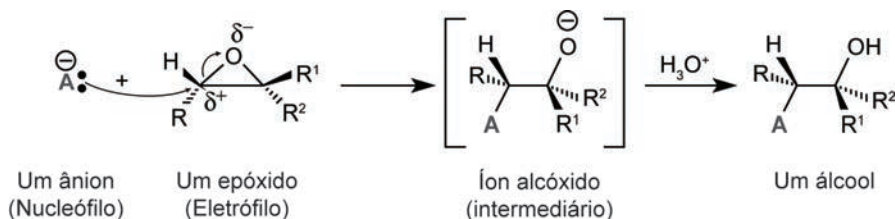


Figura 3.73 Ataque nucleofílico de um ânion ao carbono do epóxido mais polarizado produzindo um álcool, após hidrólise ácida.

A abertura nucleofílica do anel do epóxido pode também ser realizada em condições de catálise ácida. Neste caso o nucleófilo não é um ânion, mas uma molécula do solvente.

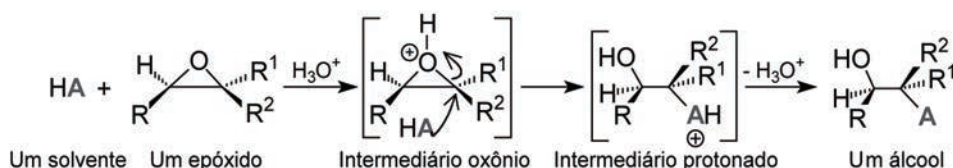


Figura 3.74 Reação de um epóxido em condições ácidas e o nucleófilo se adiciona ao carbono do epóxido mais substituído formando um álcool.

Há uma diferença importante na regioquímica da reação de abertura do anel epóxi dependendo das condições de reação.

Os epóxidos substituídos de forma não simétrica tendem a reagir com nucleófilos no átomo de carbono menos impedido. Em condições de catálise ácida, no entanto, o carbono mais substituído do anel é que sofre o ataque nucleofílico. Nesse caso, a ligação do carbono mais substituído do anel é mais fraca ou o carbono apresenta maior caráter de carbocátion.

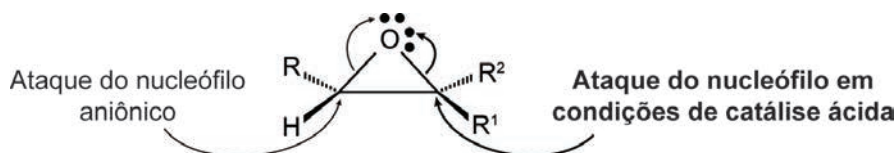


Figura 3.75 Centros eletrofílicos do epóxido em condições aniônicas e catálise ácida.

3.3 Fenóis

Neste assunto será considerado como álcool aromático derivados do anel benzênico tendo como um dos substituintes um grupo hidroxila, e particularmente o composto fenol.

Fenóis são compostos que tem um grupo hidroxila ligado diretamente a um anel benzeno ou benzenóide. O composto de origem desse grupo, C_6H_5OH ,

chamado simplesmente de fenol, é um produto químico importante. Muito das propriedades dos fenóis são análogos àqueles dos álcoois, mas essa similaridade é algo super simplificada. Semelhante as arilaminas, fenóis são compostos difuncionais; o grupo hidroxila e o anel aromático interagem fortemente, afetando mutuamente nas reações de ou álcoois ou arenos. Com lembranças periódicas dos modos que fenóis se assemelham a álcoois e arenos, nesse item será enfatizado os caminhos em que fenóis são únicos.

3.3.1 Nomenclatura

O nome antigo do benzeno era feno, seu derivado de hidroxila veio a ser chamado de fenol. Esse, como outros nomes comuns, é um nome aceito pela IUPAC. Igualmente aceitável *o*-; *m*- e *p*-cresol são nomes para vários anéis substituídos com hidroxila derivados de tolueno. Compostos mais substituídos são nomeados como derivados do composto fenol. A numeração do anel inicia-se no carbono ligado ao grupo hidroxila e segue em direção aquele que recebe o menor número para o próximo átomo de carbono contendo o substituinte. Os substituintes são citados em ordem alfabética.



Figura 3.76 Exemplos de álcoois aromáticos: fenol, *m*-cresol e 5-cloro-2-metilfenol.

Os três hidroxil-derivados do benzeno podem ser nomeados como 1,2-; 1,3- e 1,4-benzenodiol, respectivamente, mas cada um é mais conhecido pelo nome comum indicado abaixo em parênteses. Esses nomes comuns são permitidos pela IUPAC.



Figura 3.77 Exemplos de dióis aromáticos.

Os nomes comuns para os dois hidroxil-derivados de naftaleno são 1-naftol e 2-naftol, também aceitáveis pela IUPAC.

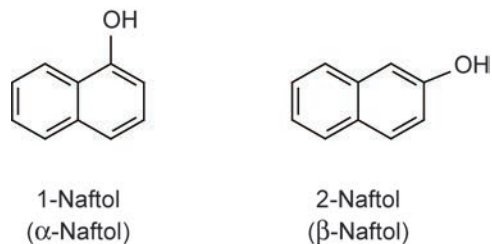


Figura 3.78 Álcoois aromáticos derivados do naftaleno.

Os grupos carboxila ($-\text{CO}_2\text{H}$) e acil ($\text{RCO}-$) requerem prioridade sobre o grupo hidroxila na determinação do nome de base. O grupo hidroxila é tratado como um substituinte nesse caso.

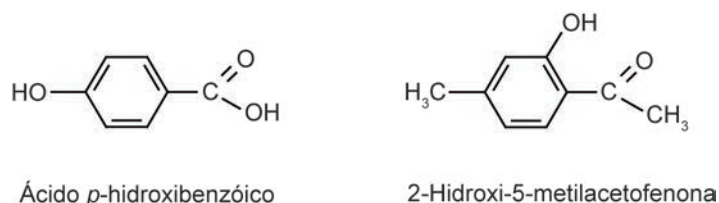


Figura 3.79 Exemplos de prioridade de grupos como função ou substituinte na nomenclatura.

3.3.2 Estrutura e ligação

O composto fenol é planar, com ângulo de ligação $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ de 109° , quase a mesma do ângulo tetraédrico e não muito diferente do ângulo de $108,5^\circ$ do metanol.

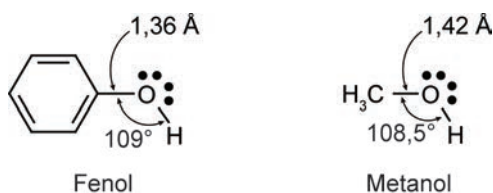


Figura 3.80 Efeito dos ligantes sobre o ângulo de ligação em álcoois.

Como observado em várias oportunidades, ligações a carbono hibridizado sp^2 são mais curtas do que aquelas do carbono hibridizado sp^3 e, no caso do fenol, não é exceção. A distância da ligação carbono-oxigênio no fenol é ligeiramente menor do que no metanol.

Em termos de ressonância, a distância da ligação carbono-oxigênio mais curta em fenol é atribuída ao caráter parcial de ligação dupla que resulta da conjugação do par de elétrons não compartilhados do oxigênio com o anel aromático.

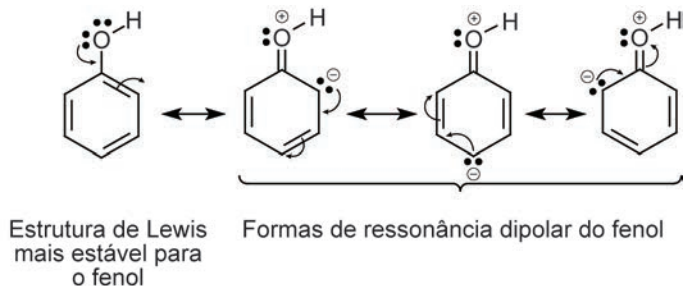


Figura 3.81 Efeito do substituinte sobre as estruturas de ressonância no anel benzeno.

O substituinte hidroxila é um doador de elétrons com respeito ao anel. Enquanto, por exemplo, o momento de dipolo de fenol tem quase a mesma magnitude daquela do metanol, mas este é em direção oposta. Em metanol, o oxigênio retira elétrons do carbono, no fenol, oxigênio doa elétrons ao anel.

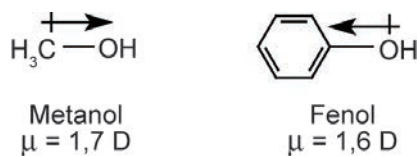


Figura 3.82 Efeito do substituinte sobre a polaridade de álcoois.

Fenol assemelha-se a anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) em relação à direção do seu momento de dipolo. Como na anilina, o sentido da polarização de elétrons é deduzido pela análise do efeito do substituinte sobre a grandeza do momento de dipolo.

Muito das diferenças entre álcoois e fenóis refletem os contrastes da polarização de elétrons nas duas classes de compostos. O oxigênio da hidroxila é mais básico em álcoois; e o próton hidroxílico é mais ácido em fenóis.

3.3.3 Propriedades físicas

As propriedades físicas dos fenóis são fortemente influenciadas pela sua natureza polar e pela presença do grupo hidroxila, que permite formar ligações de hidrogênio intermolecularmente e com a água. Desta forma fenóis têm pontos de fusão e ebulição altos e são mais solúveis em água do que arenos e haletos de arila de massa molar comparável (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 Comparação de Propriedades Físicas de areno, fenol e haleto de alquila.

Propriedade Física	Composto		
	Tolueno (C ₆ H ₅ CH ₃)	Fenol (C ₆ H ₅ OH)	Fluorbenzeno (C ₆ H ₅ F)
Massa molar	92	94	96
Ponto de fusão	- 95 °C	43 °C	- 41 °C
Ponto de ebulição	111 °C	132 °C	85 °C
Solubilidade em água (25 °C)	0,05g/100mL	8,2g/100mL	0,2g/100mL

Alguns fenóis *orto*-substituídos, tais como nitrofenol, tem o ponto de ebulição que é significativamente menor do que o dos isômeros *meta*- e *para*-. Isso é porque uma ligação de hidrogênio intramolecular entre o H do grupo hidroxila e o oxigênio do grupo nitro à custa de ligação de hidrogênio intermolecular e decresce o grau de associação entre moléculas.

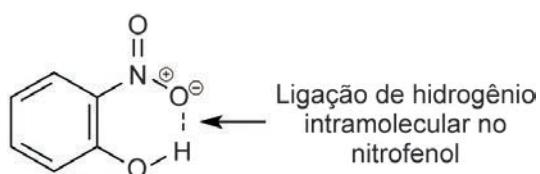


Figura 3.83 Ligação de hidrogênio intramolecular que afeta as propriedades físicas de um álcool.

3.3.4 Acidez de fenóis

A propriedade mais característica de fenóis é sua acidez (Tabela 3.5). Fenóis são mais ácidos do que álcoois alifáticos, mas menos do que os ácidos carboxílicos.

Para entender os fatores que proporcionam ao fenol mais acidez do que ao álcoois não aromáticos compare o equilíbrio de fenol e etanol. Em particular, considere a diferença na deslocalização da carga no íon etóxido e no íon fenóxido.

Tabela 3.5 Acidez de alguns fenóis.

Nome	Constante de Ionização	pK_a
Fenol	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
<i>o</i> -Cresol	$4,7 \times 10^{-11}$	10,3
<i>m</i> -Cresol	$8,0 \times 10^{-11}$	10,1
<i>p</i> -Cresol	$5,2 \times 10^{-11}$	10,3
<i>o</i> -Clorofenol	$2,7 \times 10^{-9}$	8,1
<i>m</i> -Clorofenol	$7,6 \times 10^{-9}$	9,1
<i>p</i> -Clorofenol	$3,9 \times 10^{-9}$	9,4
<i>o</i> -Metóxfenol	$1,0 \times 10^{-10}$	10,0
<i>m</i> -Metóxfenol	$2,2 \times 10^{-10}$	9,6
<i>p</i> -Metóxfenol	$6,3 \times 10^{-11}$	10,2
<i>o</i> -Nitrofenol	$5,9 \times 10^{-8}$	7,2
<i>m</i> -Nitrofenol	$4,4 \times 10^{-9}$	8,4
<i>p</i> -Nitrofenol	$6,9 \times 10^{-8}$	7,2

A carga negativa no íon etóxido está localizada no oxigênio e é estabilizado somente por forças de solvatação.

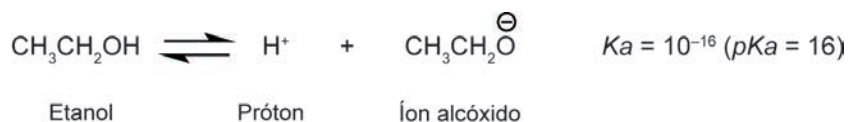


Figura 3.84 Efeito de solvatação influi na constante de acidez de um álcool.

A carga negativa no íon fenóxido é estabilizada por ambos a solvatação e a deslocalização para dentro do anel.

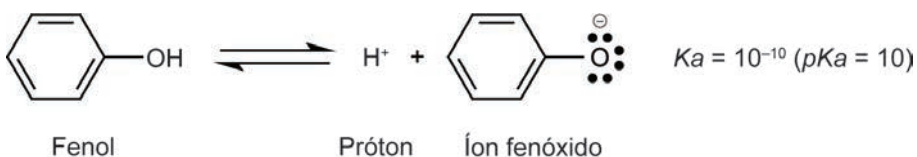


Figura 3.85 Efeitos de ressonância e solvatação afetam a constante de acidez de álcoois aromáticos.

A deslocalização de elétrons no fenóxido está representada por ressonância entre as estruturas:

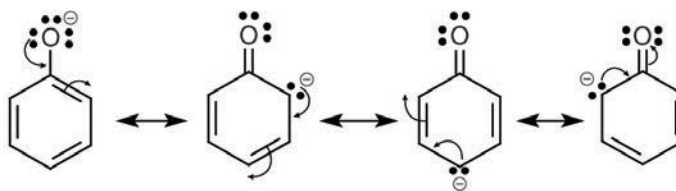


Figura 3.86 Estruturas de ressonância do íon fenóxido.

A carga negativa no íon fenóxido é compartilhada pelo oxigênio e os carbonos que estão *orto*- e *para*- a ele. Desta forma, fenóis podem ser separados de álcoois porque são mais ácidos. Sobre agitação, uma solução etérea de um álcool e um fenol com solução diluída de hidróxido de sódio, o fenol é convertido quantitativamente para seu sal de sódio, o qual é extraído na fase aquosa. O álcool permanece na fase etérea.

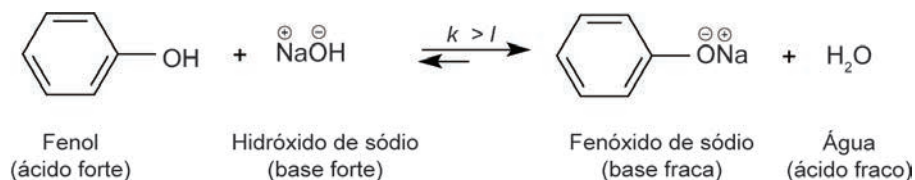


Figura 3.87 Equilíbrio ácido-base entre o fenol e o íon hidróxido.

É necessário manter a acidez do fenol em mente quando sua preparação e reação são discutidas. A reação que produz fenóis, quando conduzida em solução básica, necessita de uma etapa de acidificação para converter o íon fenóxido à sua forma neutra de fenol.

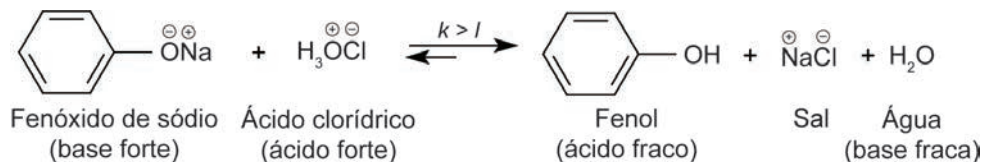


Figura 3.88 Equilíbrio ácido-base entre o íon fenóxido e o íon hidrônio.

3.3.5 Fonte de fenóis

O fenol foi primeiro isolado no início do século XIX de alcatrão, e uma pequena porção dos mais de 900 mil toneladas de fenol produzidos nos EUA cada ano vem dessa fonte. Enquanto quantidades significativas de fenol são usadas

para preparar aspirina e tintas, muito dele é convertido a resinas fenólicas utilizadas em adesivos e plásticos. Quase todo fenol produzido comercialmente é sintético, com vários processos diferentes de uso corrente.

A reação de ácido benzenossulfônico com hidróxido de sódio ocorre pelo mecanismo de adição-eliminação de substituição nucleofílica aromática. Hidróxido substitui o íon sulfato (SO_3^{2-}) no átomo de carbono que está ligado o grupo de partida. Assim, o ácido *p*-toluenossulfônico é convertido exclusivamente a *p*-cresol por uma reação análoga.

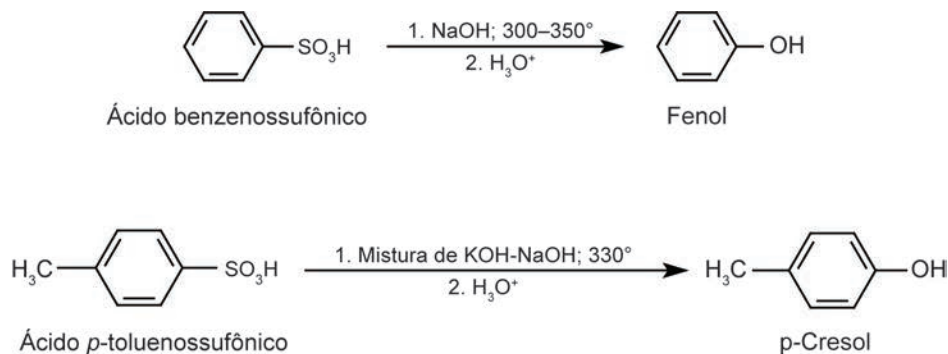


Figura 3.89 Exemplos de preparação de álcoois aromáticos pela reação de derivados de ácidos alquilssulfônios com íon hidroxila.

Por outro lado, estudo de ^{14}C tem mostrado que a hidrólise de clorobenzeno promovida por base processa-se pelo mecanismo de eliminação-adição e envolve a benzina como um intermediário.

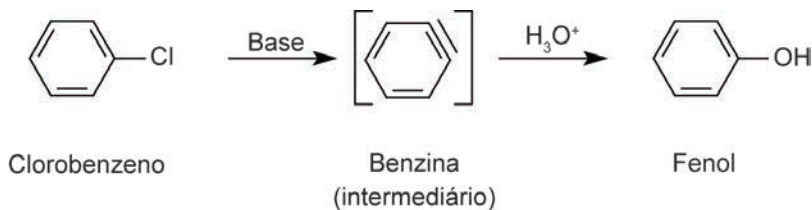


Figura 3.90 Obtenção de fenol de halobenzeno via intermediário benzina.

A síntese mais importante de fenóis no laboratório é a partir de aminas pela hidrólise de seus correspondentes sais de diazônio.



Figura 3.91 Derivados de fenol através do intermediário sal de diazônio.

3.3.6 Fenóis de ocorrência natural

Os compostos fenólicos são produtos naturais triviais. Os produtos fenólicos naturais podem surgir de um número diferente de caminhos biossintéticos. Em mamíferos, anéis aromáticos são hidroxilados pelo caminho do intermediário óxido de areno formado pela reação catalisada por enzima entre um anel aromático e oxigênio molecular.

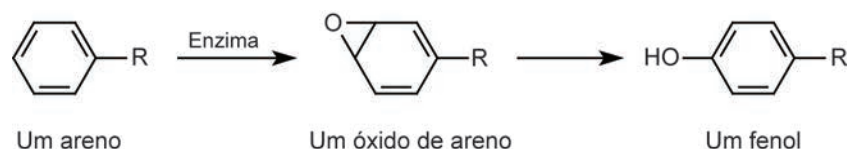


Figura 3.92 Preparação de derivados de fenol pelo processo de epoxidação do anel benzênico catalisado por enzima.

Em plantas, a biossíntese de fenol ocorre pela construção de anéis aromáticos dos carboidratos precursores que já contém o grupo hidroxila necessário.

3.4 Exercícios propostos

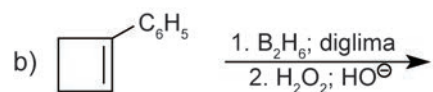
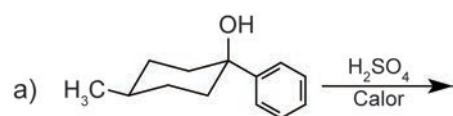
1. Escreva as fórmulas estruturais de todos os álcoois constitucionalmente isoméricos de fórmula molecular $C_5H_{12}O$. Dê a cada uma das estruturas obtidas a nomenclatura: substitutiva e radicofuncional, e especifique se é um álcool primário secundário ou terciário.
2. Selecione o composto, em cada um dos seguintes pares, que será convertido ao correspondente brometo de alquila mais rapidamente quando tratado com brometo de hidrogênio. Justifique as razões da sua escolha.
 - a) 2-Metil-1-butanol ou 2-butanol.
 - b) 1-Metilciclopentanol ou cicloexanol.
 - c) 1-Ciclopentiletanol ou 1-etilciclopentanol.
3. Avalie a possibilidade das propostas a) e b) como método para se preparar:



- a) 1-Butanol a partir de butano;
- b) Álcool benzílico a partir de tolueno;

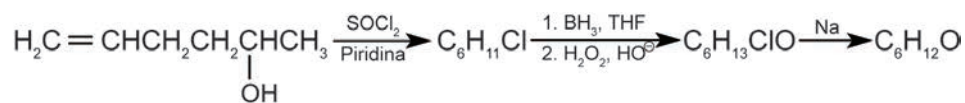
Se as duas propostas forem viáveis ou não, justifique.

4. Cada uma das seguintes reações abaixo foi descrita na literatura química. Prediga o(s) produto(s) em cada caso, mostrando a estereoquímica onde for apropriado.



5. Delineie uma síntese prática do 1-hexanol a partir de um álcool contendo não mais do que 4 (quatro) átomos de carbono e qualquer outro reagente orgânico ou inorgânico necessário. Em ambos os casos o composto desejado pode ser preparado de outro já preparado nos capítulos estudados.

6. Complete a seguinte série de equação escrevendo as fórmulas estruturais para os compostos de A - C.



7. Escreva as equações químicas mostrando todos os reagentes necessários para a preparação de 1-butanol por cada um dos seguintes métodos:

a) Hidroboração-oxidação de um alceno.

b) Use um Reagente de Grignard.

8. O momento de dipolo de *p*-nitrofenol ($\mu = 5,0$ D) é maior do que do fenol ($\mu = 1,6$ D) ou nitrobenzeno ($\mu = 4,0$ D). Explique.

UNIDADE 4

Aldeídos e cetonas

4.1 Introdução

Os aldeídos e cetonas são caracterizados pela presença de um grupo acil (RCO–) ligado ou a hidrogênio ou a outro ligante alquila. O grupo –CO– é conhecido como grupo carbonil.

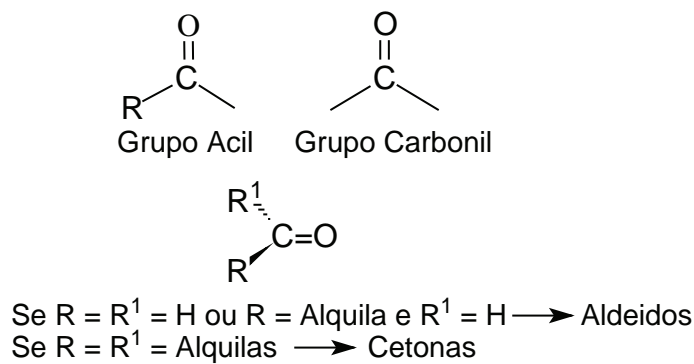


Figura 4.1 Formas de representações de grupos acil e carbonil de aldeídos e cetonas.

4.2 Nomenclatura

Para nomear um aldeído, primeiro identifique a cadeia contínua mais longa que contenha o grupo carbonil. A terminação -o do correspondente nome do alcano é substituído por -al e os substituintes são especificados de modo usual.

Não é necessário especificar a posição do grupo carbonil no nome do aldeído, visto que a cadeia deve ser numerada iniciando-se por esse grupo como o C-1. O sufixo -dial é adicionado ao nome do alcano apropriado quando o composto apresentar duas funções aldeídicas na estrutura molecular.

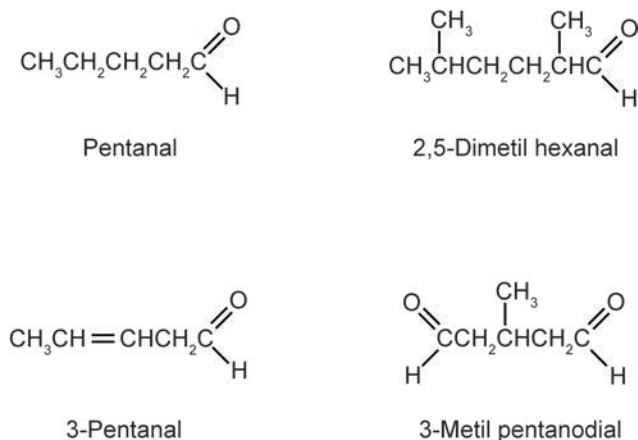
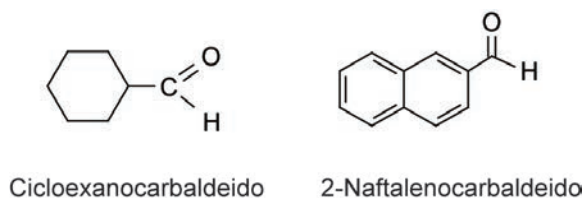


Figura 4.2 Exemplos de aldeídos e sua nomenclatura.

Quando o grupo carbonil está ligado a um anel, o nome do anel é seguido do sufixo *carbaldeído*. (O sufixo *caboxaldeído* é sinônimo de *carbaldeído*).



Certos nomes comuns de aldeídos familiares são aceitáveis como nome IUPAC. Alguns exemplos incluem:



Figura 4.3 Nomes comum e oficial de aldeídos mais conhecidos.

Com cetonas, a terminação *o* de um alcano é substituída por *ona* da cadeia contínua mais longa contendo o grupo carbonil. A localização do grupo carbonil é especificada pela numeração da cadeia na direção daquele que proporciona o menor número para esse grupo.

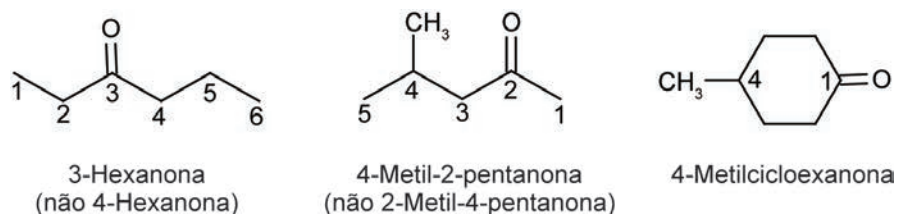


Figura 4.4 Exemplos de cetonas e suas nomenclaturas.

Embora a nomenclatura substitutiva do tipo descrito seja preferida a regra IUPAC também permite nomear cetonas por radicofuncional. Os grupos ligados ao grupo carbonil são nomeados como palavras separadas seguido da palavra *cetona*. Os grupos são listados alfabeticamente.

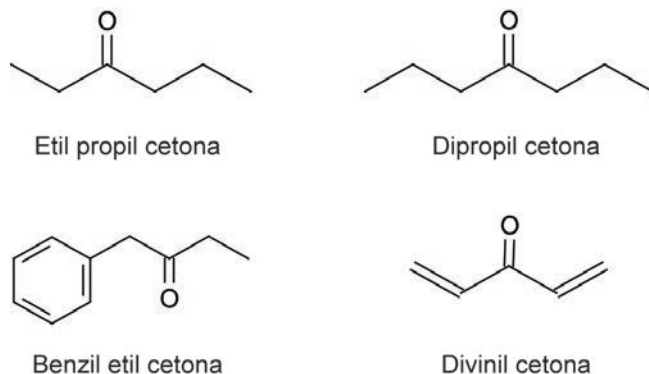


Figura 4.5 Nomenclatura radicofuncional de algumas cetonas.

Alguns dos nomes comuns aceitáveis para cetonas no sistema IUPAC são:

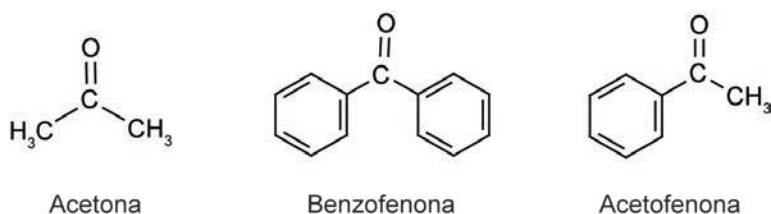


Figura 4.6 Nomenclatura comuns de algumas cetonas.

No caso de benzofenona e acetofenona o sufixo *fenona* indica que o grupo acil está ligado ao anel benzeno.

4.3 Estrutura e ligação

Dois dos aspectos mais notáveis do grupo carbonil são a geometria e a polaridade. O grupo carbonil e os átomos ligados encontram-se no mesmo plano. Formaldeído (metanal), por exemplo, é uma molécula planar e os ângulos envolvendo o grupo carbonil são próximos de 120° e não varia muito entre aldeídos simples e cetonas.

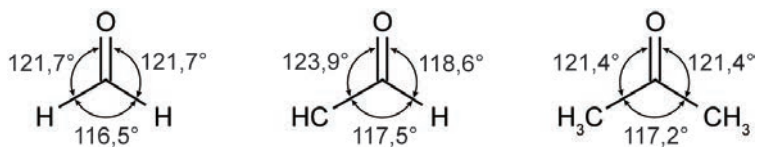


Figura 4.7 Influência dos ligantes sobre os ângulos de ligação em aldeídos e cetona.

A medida da distância da ligação dupla carbono-oxigênio de $1,22\text{Å}$ no aldeído e cetona é significativamente mais curta do que a típica distância da ligação simples carbono-oxigênio de $1,41\text{Å}$ em álcoois e éteres.

A presença de um grupo carbonil faz do aldeído e cetona moléculas polares. Seus momentos de dipolo, por exemplo, são substancialmente maiores do que daqueles hidrocarbonetos de massas molares comparáveis que contêm ligações duplas carbono-carbono.

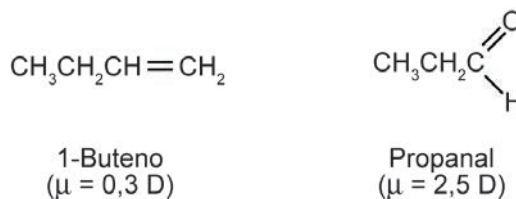


Figura 4.8 Maior polaridade de composto contendo carbonil em relação ao alceno terminal.

Devido à alta eletronegatividade do oxigênio, a densidade de elétrons em ambos os componentes σ e π da ligação dupla carbono-oxigênio, está deslocada em direção ao oxigênio. O grupo carbonil está polarizado para que o carbono esteja parcialmente positivo e o oxigênio parcialmente negativo.

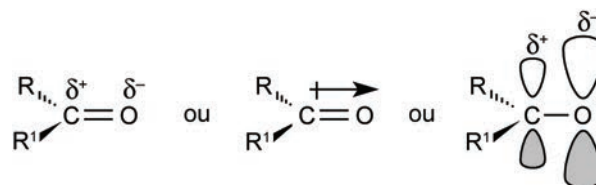


Figura 4.9 Representação da polaridade do grupo carbonil.

Em termos de ressonância, a deslocalização de elétrons no grupo carbonil está representado por contribuições de duas principais formas:

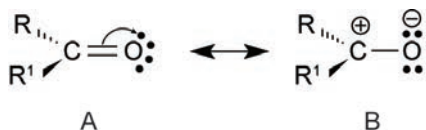


Figura 4.10 Estruturas de ressonância do grupo carbonil.

Dessas duas formas, A, tendo uma ligação covalente a mais e evitando a separação de cargas positiva e negativa que caracteriza B, é a que melhor se aproxima da ligação em um grupo carbonil. Todavia, a contribuição da forma de ressonância B é significativa, e grupos carbonil são apreciavelmente estabilizados por ressonância.

Os substituintes alquil estabilizam grupos carbonil e em muito a mesma maneira que estabilizam uma ligação dupla e carbocátion, principalmente, por indução de elétrons ao carbono hibridizado sp^2 . Assim, quando medido por seu

calor de combustão, a cetona 2-butanona é mais estável do que o seu isômero aldeído, o butanal.

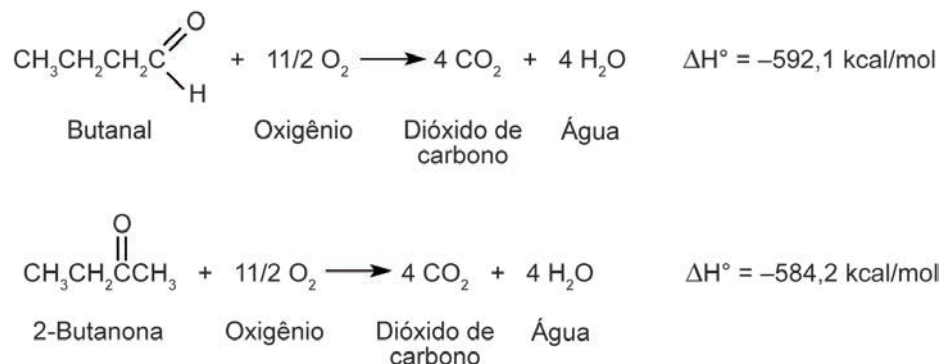


Figura 4.11 Estabilidade maior da cetona que do aldeído observada pelo calor de combustão.

A menor quantidade de calor é liberada quando 2-butanona é queimada, porque este apresenta menor energia potencial. Um grupo carbonil de cetona tem dois grupos indutores de elétrons que contribuem para a estabilização, enquanto o aldeído tem apenas um. O efeito estrutural sobre a *estabilidade* do grupo carbonil é fator importante na *reatividade relativa* de aldeído e cetona, mostrada adiante.

4.4 Propriedades físicas

As propriedades físicas tais como: ponto de fusão, ponto de ebulição e solubilidade em água estão delineadas para uma variedade de aldeídos (Tabela 4.1) e cetonas (Tabela 4.2).

Em geral aldeídos e cetonas têm ponto de ebulição mais alto do que hidrocarbonetos de massa molar análogo por serem mais polares e as forças atrativas dipolo-dipolo entre as moléculas são mais fortes. Eles apresentam menores pontos de ebulição do que álcoois devido ao grupo carbonil não formar ligação de hidrogênio um com o outro.

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
	1-Buteno	Propanal	Propanol
Ponto de ebulição:	-6 °C	49 °C	97 °C
Solubilidade:	Desprezível	20	Todas as proporções
(g/mL H ₂ O)			


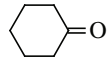
Figura 4.12 Compostos de massas molares comparáveis com diferentes propriedades físicas.

Os aldeídos e cetonas podem formar ligações de hidrogênio com os hidrogênios da água e são mais solúveis do que hidrocarbonetos, mas menos solúveis do que os álcoois em água.

Tabela 4.1 Propriedades físicas de alguns aldeídos.

Composto Aldeído	Fórmula Estrutural	Ponto de fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade (g/100 mL H ₂ O)
Metanal	HCOH	- 92	- 21	Muito solúvel
Etanal	CH ₃ CHO	- 123,5	20,2	∞
Propanal	CH ₃ CH ₂ CHO	- 81	49,5	20
Butanal	CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	- 99	75,7	4
Pentanal	CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	- 92	103,4	Levemente
Benzaldeído	C ₆ H ₅ CHO	- 26	178	0,3

Tabela 4.2 Propriedades físicas de algumas cetonas.

Composto Cetona	Fórmula Estrutural	Ponto de fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade (g/100 mL H ₂ O)
Acetona	CH ₃ COCH ₃	- 94,8	56,2	∞
2-Butanona	CH ₃ COCH ₂ CH ₃	- 86,9	79,6	37
2-Pentanona	CH ₃ COCH ₂ CH ₂ CH ₃	- 77,8	102,4	Levemente
3-Pentanona	CH ₃ CH ₂ COCH ₂ CH ₃	- 39,9	102	4,7
Ciclopentanona		- 51,3	130,7	43,3
Ciclohexanona		- 45	155	
Acetofenona	C ₆ H ₅ COCH ₃	21	202	Insolúvel
Benzofenona	C ₆ H ₅ COC ₆ H ₅	48	306	Insolúvel

4.5 Fontes de aldeídos e cetonas

Os aldeídos e cetonas de baixa massa molar são produtos químicos de importância industrial. Enquanto procedimentos especializados têm sido desenvolvidos para preparar muito deles, muitos podem ser obtidos por oxidação (ou desidrogenação) de correspondentes álcoois. O formaldeído (metanal), um material de partida para vários tipos de plásticos, é preparado por oxidação de metanol por um catalisador, prata ou óxido de ferro – óxido de molibdênio, à temperatura elevada.

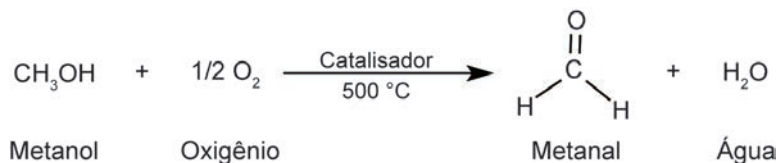


Figura 4.13 Oxidação de metanol a metanal por um processo catalítico.

Processos similares são usados para converter etanol a etanal (acetaldeído) e isopropanol a 2-propanona (acetona).

O etanal pode ser preparado por hidratação de etino (acetileno), no entanto, o procedimento mais econômico é a oxidação de eteno (etileno) com oxigênio na presença de cloreto de paládio e cloreto de cobre (II) como catalisador.

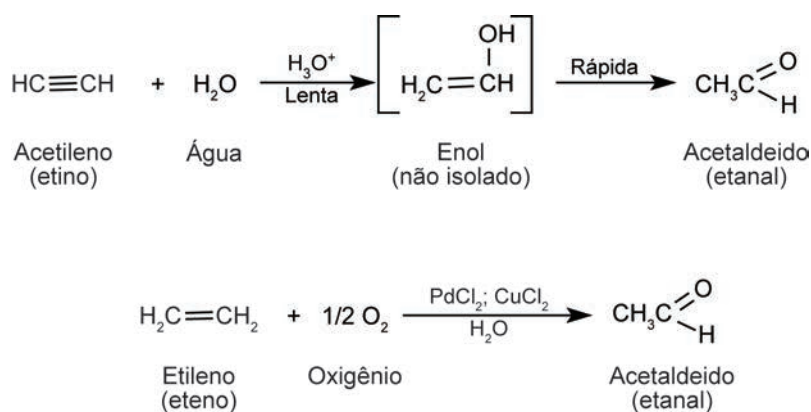


Figura 4.14 Métodos de obtenção de etanal.

Este último procedimento é conhecido como o Processo Wacker, desenvolvido entre 1957 e 1959, e um organopaládio é formado como intermediário.

4.6 Hidroformilação

A hidroformilação é uma reação em que alcenos são convertidos a aldeídos contendo um átomo de carbono adicional na cadeia por uma reação com monóxido de carbono e hidrogênio na presença de um conveniente catalisador básico de cobalto ou ródio.

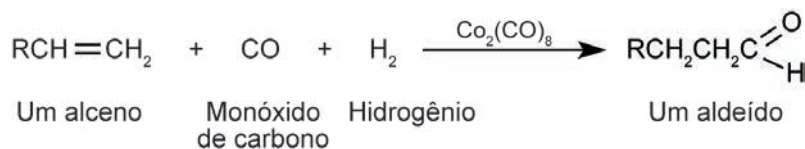


Figura 4.15 Reação geral de hidroformilação de um alceno para produzir um aldeído.

Um excesso de hidrogênio leva a hidrogenação do aldeído e permite que o processo seja adaptado à preparação de álcoois primários.

O benzaldeído (benzenocarbaldeído) é preparado industrialmente por hidrólise de (diclorometil) benzeno, também conhecido como dicloreto de benzal. Este é preparado por cloração fotoquímica do tolueno.



Figura 4.16 Preparação de benzaldeído por processo industrial.

Vários aldeídos e cetonas são preparados industrialmente e no laboratório bem como por reações conhecidos como condensação aldólica, discutida no final da unidade.

Muitos aldeídos e cetonas ocorrem naturalmente e alguns deles estão mostrados na Figura 4.17.

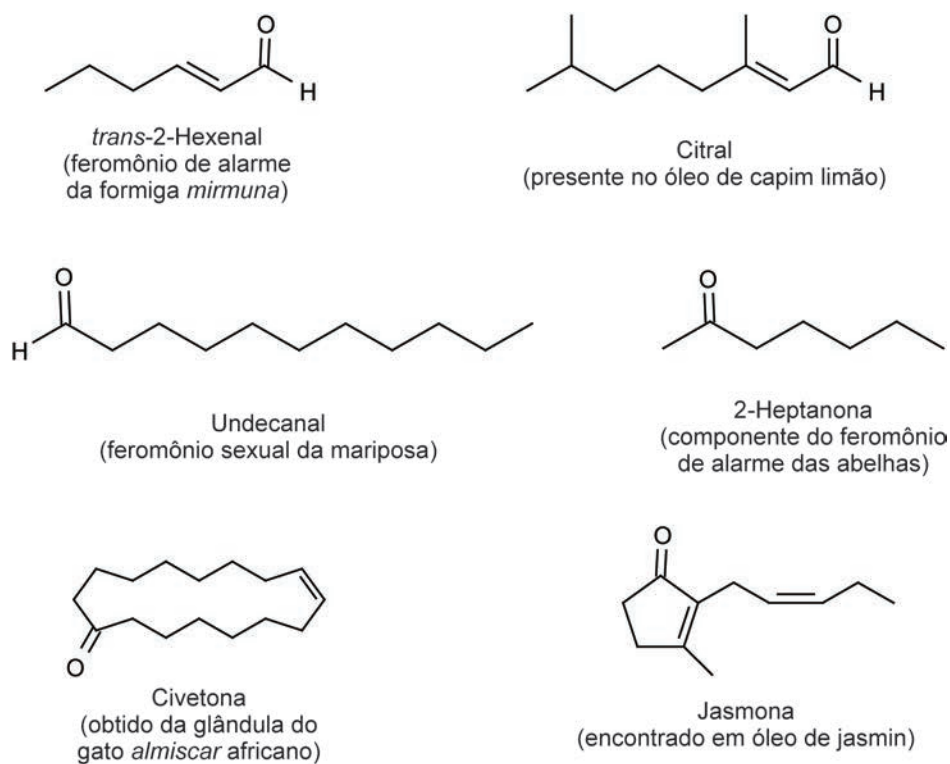


Figura 4.17 Exemplos de alguns aldeídos e cetonas naturais.

4.7 Métodos de obtenção de aldeídos e cetonas

4.7.1 Ozonólise de alcenos

Ozônio (O_3) é a forma tri-atômico do oxigênio, que pode ser representado como uma combinação de suas duas Estruturas de Lewis mais estáveis.

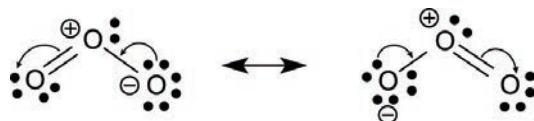


Figura 4.18 Estruturas de ressonância da molécula de ozônio.

O ozônio é uma molécula neutra, mas polar, pois a alta eletronegatividade do oxigênio torna-o um eletrófilo poderoso. Ele sofre uma notável reação com alcenos em que ambos os componentes da ligação dupla σ e π carbono-carbono são quebrados. Essa reação é conhecida como *ozonólise*, e seu produto é denominado como um *ozonídeo*. (O nome sistemático IUPAC para o ozonídeo é 1,2,3-trioxolano).

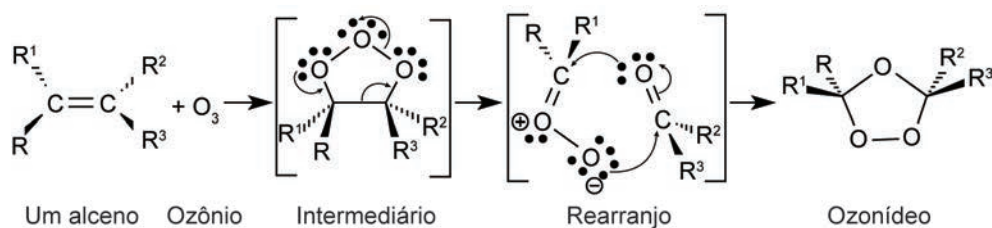


Figura 4.19 Mecanismo de ozonólise de um alceno ao intermediário ozonídeo.

O ozonídeo em presença de zinco e água sofre hidrólise redutiva, formando compostos carbonílicos.

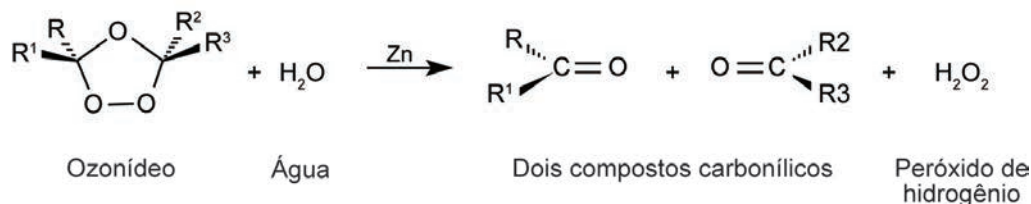
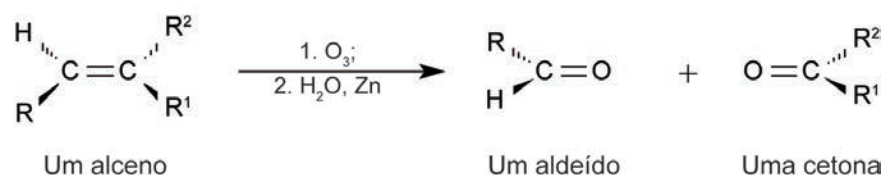


Figura 4.20 Redução do intermediário ozonídeo a dois compostos carbonílicos.

Dois tipos de compostos carbonílicos, aldeído e cetona, podem ser formados sobre hidrólise do derivado ozonídeo de alcenos.

Como os aldeídos são facilmente oxidados a ácidos carboxílicos nas condições de hidrólise do ozonídeo, um agente redutor como zinco (Zn) é adicionado durante a etapa de hidrólise para evitar essa oxidação. O zinco reage com o oxidante presente (excesso de ozônio e peróxido de hidrogênio) prevenindo a oxidação de qualquer aldeído formado. Uma alternativa técnica mais moderna segue a ozonização do alceno em metanol com redução por sulfeto de dimetila (CH_3SCH_3).

A sequência de reação em dois estágios é chamada de *ozonólise* e é representada pela equação geral:



Cada carbono da ligação dupla torna-se o carbono de um grupo carbonil. A ozonólise tem aplicação sintética e analítica em química orgânica. Na síntese, a ozonólise proporciona um método para a preparação de aldeídos e cetonas.

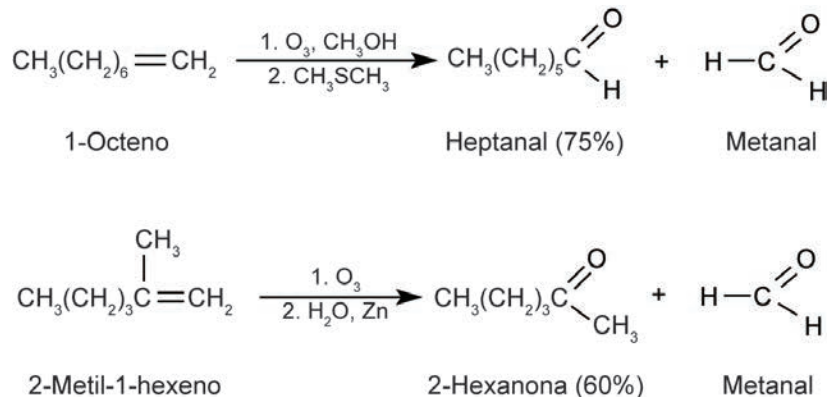


Figura 4.21 Exemplos de ozonólise de alcenos na preparação de aldeído e cetona.

Quando o objetivo for analítico, os produtos de ozonólise são isolados e identificados, desse modo permite que a estrutura do alceno seja deduzida.

Um exemplo, que ilustra essa situação, é o tratamento de um alceno tendo a fórmula molecular C_8H_{16} , que em condições de ozonólise, proporciona a formação da acetona e 2,2-dimetilpropanal como produtos.

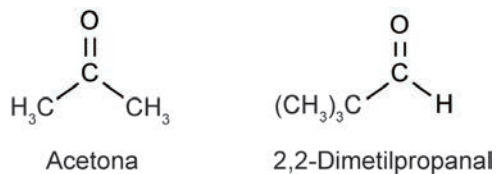


Figura 4.22 Produtos da ozonólise de C_8H_{16} (um alceno).

Esses dois produtos juntos contêm ao todo 8 (oito) átomos de carbono do alceno de partida. Os dois compostos carbonílicos correspondem a aqueles que estavam ligados ao alceno original. Portanto, um dos carbonos da ligação dupla está ligado a dois grupos metila e o outro a um hidrogênio e um substituinte *terc*-butil. O alceno é identificado como o 2,4,4-trimetil-2-penteno, $(CH_3)_2C=CHC(CH_3)_3$, como mostrado na Figura 4.23.

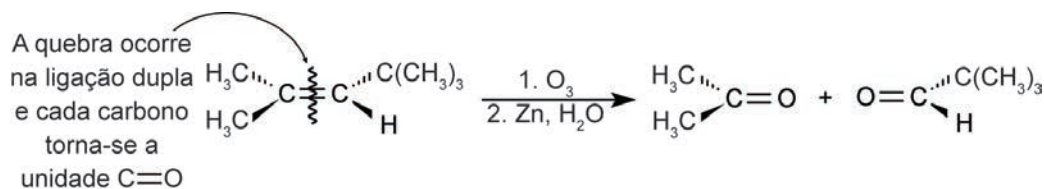


Figura 4.23 Ozonólise de C_8H_{16} (2,4,4-trimetil-2-penteno).

4.7.2 Oxidação de álcoois

Os álcoois estão entre os mais versáteis materiais de partida para a preparação de uma variedade de grupos funcionais orgânicos. Um tipo de reação que álcoois sofrem é a oxidação a um composto carbonílico. Se a oxidação leva para um aldeído, uma cetona ou ácido carboxílico depende do álcool e do agente oxidante.

Os álcoois primários ou levam à formação de um aldeído ou de um ácido carboxílico (próximo capítulo) em condições vigorosas, mas há vários métodos que permitem parar a oxidação no estágio do intermediário aldeído.

Os reagentes que são mais usados para a oxidação de álcoois são baseados em metais de transição de alto estado de oxidação, particularmente o cromo (VI).

O ácido crômico (H_2CrO_4) é um bom agente oxidante e é formado quando soluções contendo cromato (CrO_4^{2-}) ou dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$) são acidificadas. Às vezes é possível obter aldeídos em rendimentos satisfatórios antes de serem oxidados, mas em muitos casos ácidos carboxílicos são os produtos principais isolados no tratamento de álcoois primários com ácido crômico.

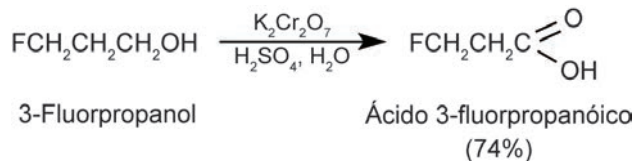


Figura 4.24 Método de oxidação de álcool primário a ácido carboxílico.

As condições que permitem o fácil isolamento de aldeídos em bom rendimento por oxidação de álcool primário emprega várias espécies de Cr (VI) como o oxidante em meio anidro. Uma dessa combinação é o complexo trióxido de cromo-piridina, tendo a fórmula $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{CrO}_3$, em diclorometano como solvente. Essa combinação é mencionada como reagente de Collins.

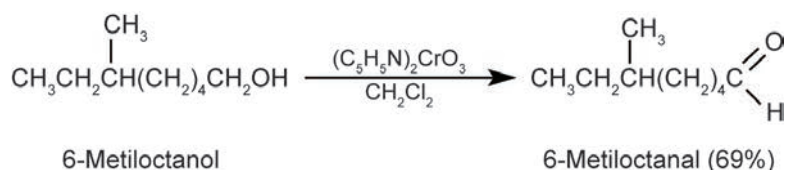


Figura 4.25 Método de oxidação de álcool primário a aldeído.

Dois oxidantes relacionados são clorocromato de piridínio (PCC); $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{HClCrO}_3^{2-}$; e dicromato de piridínio (PDC); $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Como o reagente de Collins, ambos PCC e PDC são fontes de Cr(VI) e são usados em diclorometano.

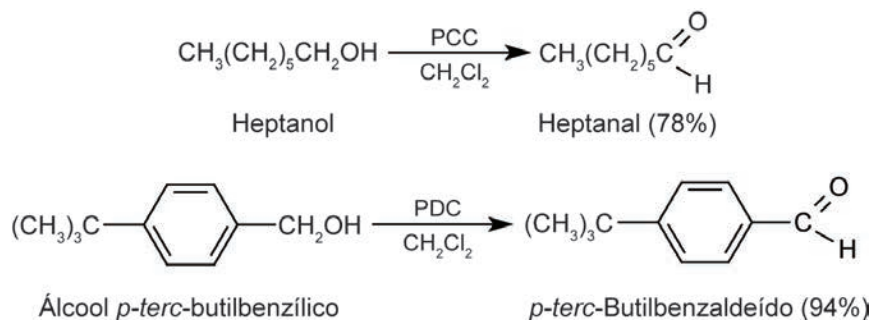
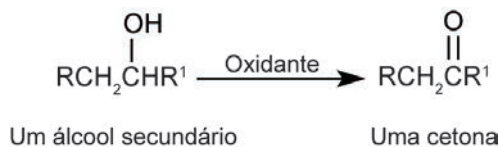


Figura 4.26 Métodos de oxidação de álcoois primários a aldeídos.

Os álcoois secundários são oxidados a cetonas pelos mesmos reagentes que oxidam álcoois primários.

Equação geral:



Exemplos específicos:

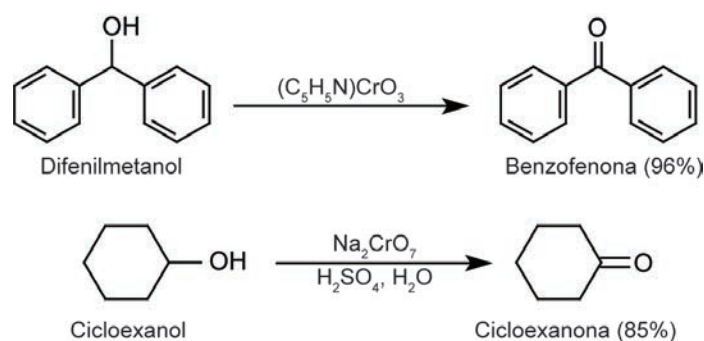


Figura 4.27 Métodos de oxidação de álcoois secundários a cetonas.

Os álcoois terciários não possuem hidrogênio ligado ao carbono da hidroxila e não sofre oxidação facilmente.

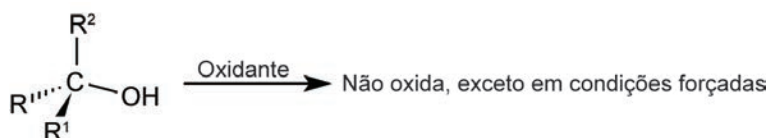


Figura 4.28 Estrutura de um álcool terciário que não oxida a cetona.

Na presença de agente oxidante forte e à temperatura elevada, a oxidação de álcool terciário leva a clivagem de várias ligações carbono-carbono do átomo de carbono ligado à hidroxila, e uma mistura complexa de produtos é formada.

O mecanismo pelo qual o agente, metal de transição, oxidante converte álcoois a aldeídos e cetonas são um tanto complicados e não será tratado em detalhe. Em um esboço grosseiro, a oxidação com ácido crômico envolve a formação inicial de um cromato de alquila:

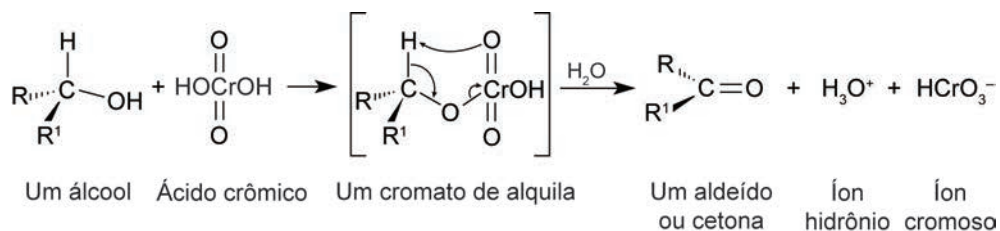


Figura 4.29 Mecanismo de oxidação de um álcool a um composto carbonil.

Esse cromato de alquila então sofre uma reação de eliminação para formar a ligação dupla carbono-oxigênio. A Figura 4.30 ilustra outro mecanismo possível.

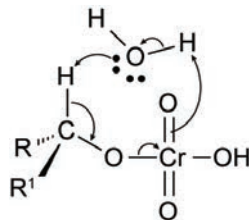


Figura 4.30 Mecanismo possível de oxidação de um álcool a composto carbonil.

Na etapa de eliminação, o cromo é reduzido de Cr(VI) a Cr(IV), visto que o produto eventual é Cr(III), além disso etapas de transferência de elétrons também estão envolvidos.

4.7.3 Processos biológicos

Muitos processos biológicos envolvem a oxidação de álcoois a compostos carbonílicos ou o inverso, redução de compostos carbonílicos a álcoois. Etanol, por exemplo, é metabolizado no fígado a aldeído. Tais processos são catalisados por *enzimas*, a enzima que catalisa a oxidação de etanol é chamada de desidrogenase de álcool.

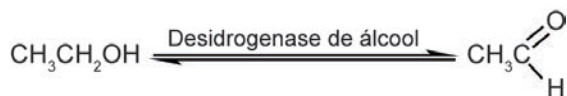


Figura 4.31 Oxidação de álcool a aldeído por um processo biológico.

Em acréscimo a enzimas, a oxidação biológica requer substâncias conhecidas como *coenzimas* (por exemplo: Nicotinamida Adenina Dinucleotídeo – NAD). Coenzimas são substâncias orgânicas que, em sincronia com uma enzima, agem sobre um substrato para produzir alterações químicas. Muitas das substâncias que se chamam vitaminas são coenzimas.

4.8 Reações de aldeídos e cetonas

4.8.1 Adição nucleofílica ao grupo Carbonil

Os aldeídos e cetonas reagem com água em um processo de equilíbrio reversível rápido.

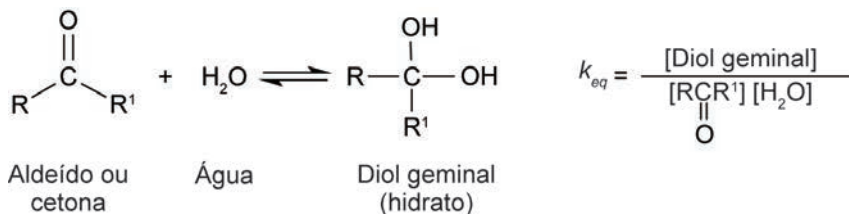


Figura 4.32 Hidratação de um composto carbonil formando um diol geminal.

A reação é classificada como uma reação de adição. Os elementos da água adicionam-se ao grupo carbonil onde o hidrogênio se liga ao oxigênio carbonílico negativamente polarizado e a hidroxila ao carbono positivamente polarizado.

A posição de equilíbrio depende fortemente da natureza do grupo carbonil e é influenciada pela combinação dos efeitos eletrônico e estérico.

Primeiro, considere o efeito eletrônico dos substituintes na estabilização do grupo carbonil. Quando o material de partida tornar-se mais estável, menor será a sua constante de equilíbrio para a hidratação. Formaldeído não tem substituinte alquila para estabilizar seu grupo carbonil e é convertido quase completamente ao seu hidrato em solução aquosa. O grupo carbonil do etanal é estabilizado por um substituinte alquila e o da cetona por dois, ou seja, o carbono carbonílico torna-se menos polarizado positivamente pelo efeito elétron indutor do grupo alquila bem como estérico. Portanto, a proporção do hidrato presente em uma solução aquosa de um aldeído típico é muito menor do que aquela da solução de formaldeído (metanal), enquanto cetonas são convertidas ao seu hidrato em extensão ainda menor.

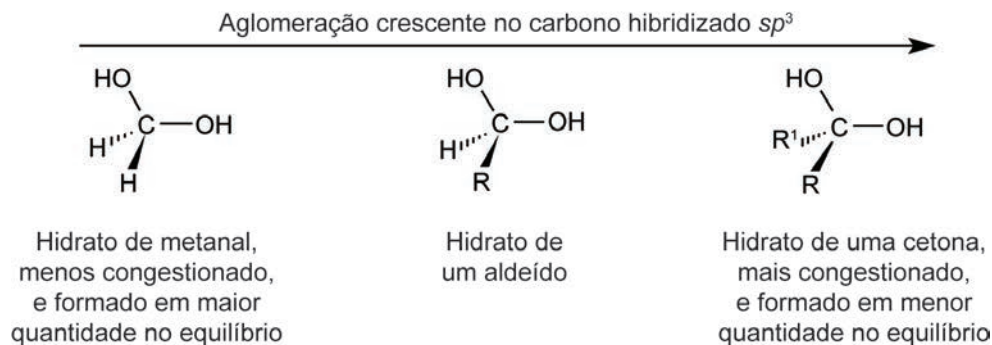


Figura 4.33 Apresenta o grau de hidratação de compostos carbonil no equilíbrio.

Para entender o efeito estérico, observe o produto diol geminado (hidrato). O carbono em que está ligado os dois grupos hidroxilas está hibridizado sp^3 . Seus substituintes estão mais aglomerados do que estão no aldeído ou cetona de partida. O aumento da aglomeração pode ser tolerado melhor quando os substituintes são hidrogênios do que grupos alquila.

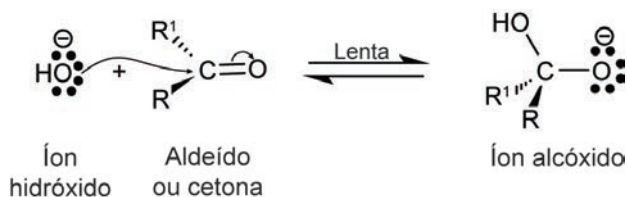
Os efeitos, eletrônico e estérico, atuam no mesmo sentido para tornar a constante de equilíbrio da hidratação de aldeídos mais favoráveis do que das cetonas.

Considere agora os efeitos estruturais e de catalisadores sobre a velocidade de hidratação. Enquanto o equilíbrio para a hidratação de aldeídos e cetonas é rapidamente estabelecido, mesmo em condições neutras, esse é marcadamente catalisado por ácidos e bases.

O mecanismo da catálise básica ocorre em duas etapas. Na primeira etapa o nucleófilo, um íon hidróxido, adiciona-se ao grupo carbonil formando uma ligação ao carbono carbonílico e o produto da etapa de adição nucleofílica é um íon alcóxido. Este abstrai um próton da água na segunda etapa para produzir o diol geminal e o íon hidróxido regenerado. A etapa de transferência do próton, bem como outras transferências de próton entre oxigênio já observado, é rápida. A primeira etapa é a determinante da velocidade da reação (Gráfico 7).

Mecanismo:

Etapa 1: Adição nucleofílica do íon hidróxido ao grupo carbonil.



Etapa 2: Transferência do próton da água ao intermediário formado na etapa 1.



O papel do catalisador básico (HO^-) é aumentar a velocidade da etapa de adição nucleofílica. O íon hidróxido, o nucleófilo da reação catalisada por base, é muito mais poderoso do que uma molécula de água (o nucleófilo em meio neutro).

Os aldeídos reagem mais rápido do que cetonas por quase todas as razões que suas constantes de equilíbrio, para a hidratação, são mais favoráveis. A mudança de hibridização do carbono de $sp^2 \rightarrow sp^3$ que o grupo carbonil sofre durante o processo de hidratação é parcialmente desenvolvido no estado de transição para a etapa determinante da velocidade de adição nucleofílica. Os grupos

alquila, no ambiente da reação, aumentam a energia de ativação diminuindo simultaneamente a energia do estado inicial (cetona tem o grupo carbonil mais estabilizado do que aldeído) e aumentando a energia do estado de transição (aglomerando o efeito estérico).

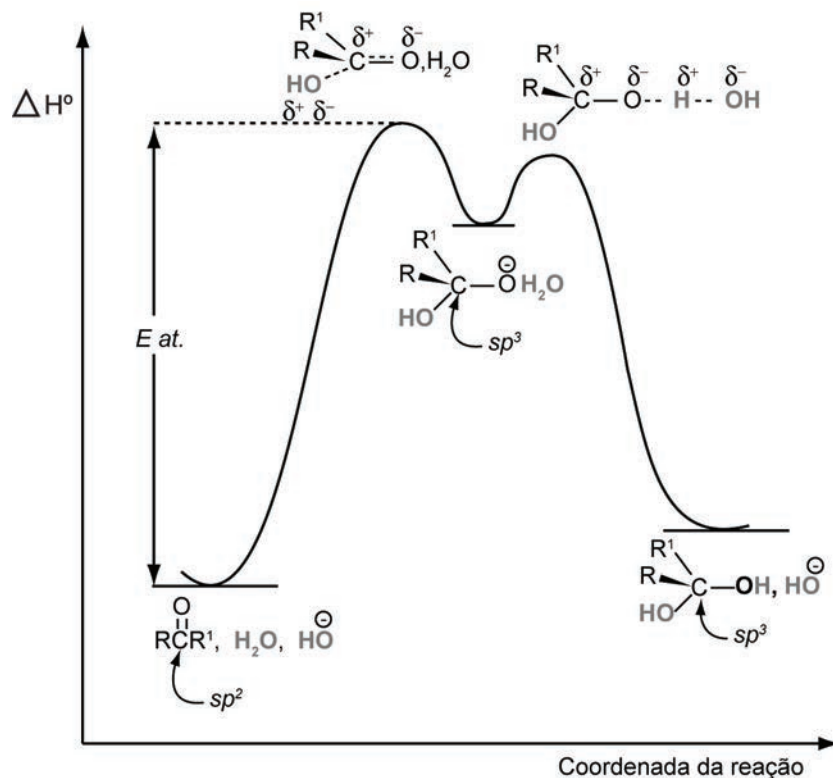


Gráfico 7 Diagrama de energia da reação de adição de água catalisada por base.

A reação de hidratação catalisada por ácido envolve três etapas, desenvolvidas a seguir. A primeira e a última etapas são processos rápidos de transferência de prótons. A segunda é a etapa de adição nucleofílica da água. O papel do catalisador ácido é para ativar o grupo carbonil favorecendo o ataque de uma molécula de água fracamente nucleofílica. A protonação do oxigênio torna o carbono carbonílico de um aldeído ou cetona mais eletrofílico. Representado em termos de ressonância, o carbonil protonado tem um grau maior de caráter de carbocátion do que seu equivalente neutro.

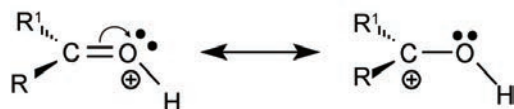
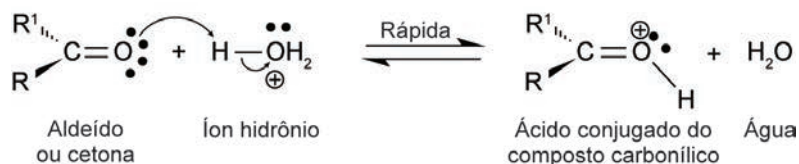


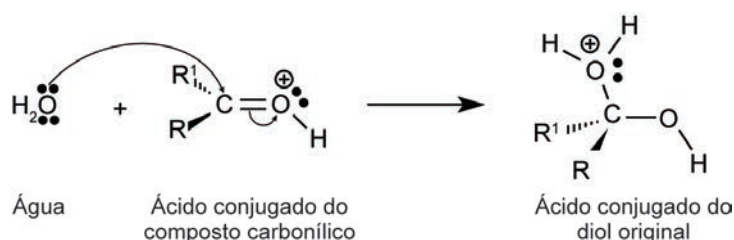
Figura 4.34 Estruturas de ressonância do grupo carbonil protonado.

Mecanismo:

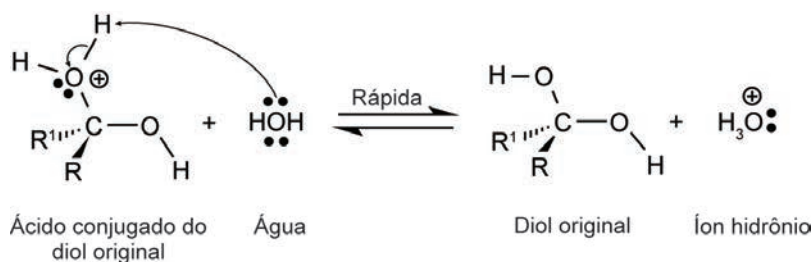
Etapa 1: Protonação do oxigênio carbonílico.



Etapa 2: Adição nucleofílica ao aldeído ou cetona protonado.



Etapa 3: Transferência de próton do ácido conjugado do diol geminal para uma molécula de água.



A deslocalização de elétrons no grupo carbonil neutro envolve uma forma de ressonância de carga dipolar separada. A deslocalização de elétrons no grupo carbonil protonado é mais pronunciado porque não há separação de cargas opostas em outra forma de ressonância.

Os efeitos estérico e eletrônico influenciam a velocidade de adição nucleofílica ao grupo carbonil protonado e aldeídos protonado reagem mais rápido do que cetonas. Tendo isso como conhecimento será examinado como os princípios das adições nucleofílica se aplicam às reações características de aldeídos e cetonas.

4.8.2 Formação de cianoidrina

O produto de adição do cianeto de hidrogênio a um aldeído ou cetona contém ambos os grupos hidroxila e ciano ligados ao mesmo carbono. Compostos desse tipo são chamados de *cianoidrinas*.

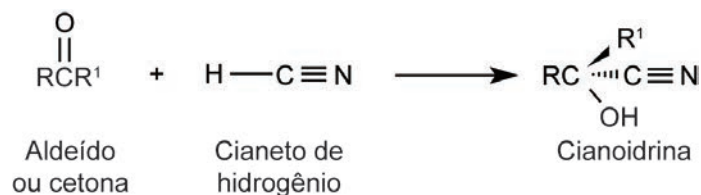


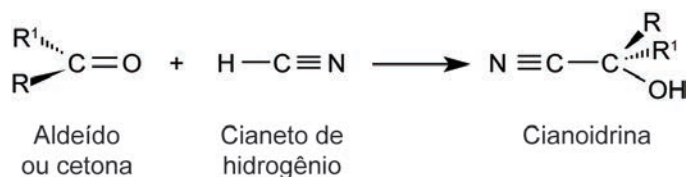
Figura 4.35 Cianoidrina como produto de reação de um composto carbonil com cianeto de hidrogênio.

O mecanismo dessa reação é análogo ao da hidratação catalisada por base em que o nucleófilo (íon cianeto) se liga ao grupo carbonil na primeira etapa da reação, depois na segunda etapa ocorre a transferência do próton para o oxigênio do carbonil.

A adição de cianeto de hidrogênio é catalisada pelo íon cianeto, mas HCN é também um ácido fraco para proporcionar suficiente íon $\text{C}\equiv\text{N}^-$ para a reação prosseguir a uma velocidade razoável. Portanto, cianoidrinas são normalmente preparados pela adição de um ácido a uma solução contendo o composto carbonílico e o cianeto de sódio ou potássio. Esse procedimento assegura que o íon cianeto está sempre presente em quantidade suficiente para acelerar a velocidade da reação.

A formação da cianoidrina é reversível e a posição do equilíbrio depende de fatores estérico e eletrônico controlando a adição nucleofílica ao grupo carbonil descrito na seção anterior.

Reação geral:

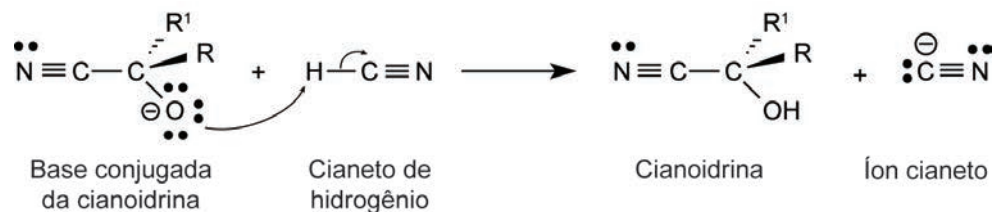


Mecanismo:

Etapa 1: Ataque nucleofílico do carbono com carga negativa do íon cianeto ao grupo carbonil do aldeído ou cetona. O cianeto de hidrogênio não ioniza para formar íon cianeto em quantidade significativa além de ser um nucleófilo fraco.



Etapa 2: O íon alcóxido formado na primeira etapa abstrai um próton do cianeto de hidrogênio. Essa etapa produz o produto cianoidrina e regenera o íon cianeto.



Os aldeídos e cetonas que não apresentam impedimento estérico proporcionam bons rendimentos de cianoidrina.

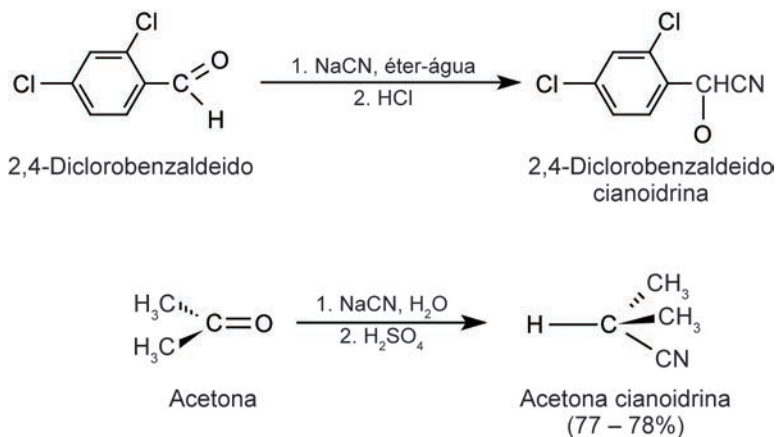


Figura 4.36 Exemplos de preparação de cianoidrinas.

A formação da cianoidrina é uma reação de valor sintético em que uma nova ligação carbono-carbono é produzida por esse processo e um grupo ciano pode ser convertido a função ácido carboxílico (por hidrólise a ser descrito no tópico de ácidos carboxílicos) ou uma amina (por redução, no tópico de amina).

4.8.3 Reação de Wittig

Um método sintético de uso amplo utiliza a ilida de fósforo para converter aldeído e cetona em alcenos:

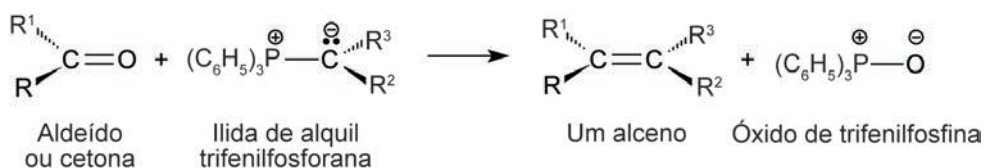


Figura 4.37 Método de conversão de composto carbonil em alceno.

O potencial sintético dessa reação foi demonstrado pelo químico alemão Georg Wittig (prêmio Nobel de Química em 1979). Essa é chamada de *Reação de Wittig* e é um método padrão para preparação de alcenos.

A Reação de Wittig pode ser conduzida em vários solventes diferentes; essa escolha frequentemente é o tetraidrofurano (THF) e o sulfóxido de dimetila (DMSO).



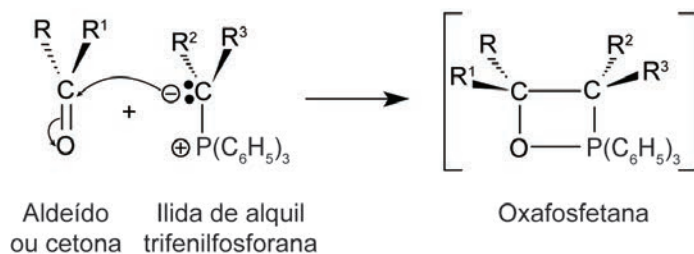
Figura 4.38 Preparação de alceno pela reação composto carbonil com Reagente de Wittig.

Uma característica da Reação de Wittig que a torna um procedimento sintético particularmente atrativo é a sua regioespecificidade. A ligação dupla é formada entre o carbono carbonil do aldeído ou cetona e o carbono negativamente carregado da ílida.

As ílidas são moléculas neutras que têm dois átomos opostamente carregados, cada um com o octeto de elétrons diretamente ligados um ao outro. Na ílida usada na reação de Wittig, o fósforo tem oito elétrons e está positivamente carregado; o carbono ligado a ele tem oito elétrons e está negativamente carregado. O carbono com carga negativa de uma ílida tem caráter carbaniónico (de carbanion) e pode agir como um nucleófilo em um grupo carbonil.

Mecanismo:

Etapa 1: A ílida e o aldeído ou cetona combina para formar uma oxafosfetana.



Etapa 2: A oxafosfetana dissocia a um alceno e óxido de trifenilfosfina.

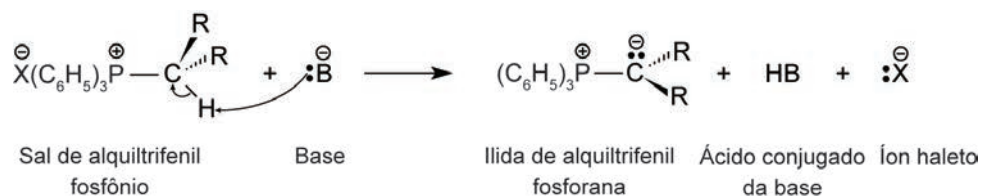


Figura 4.41 Preparação da ilida de fósforo por uma reação ácido-base.

As bases fortes apropriadas incluem o sal de sódio de sulfóxido de dimetila (em DMSO como solvente) e reagentes organo-lítio (THF ou éter dietila como solventes).

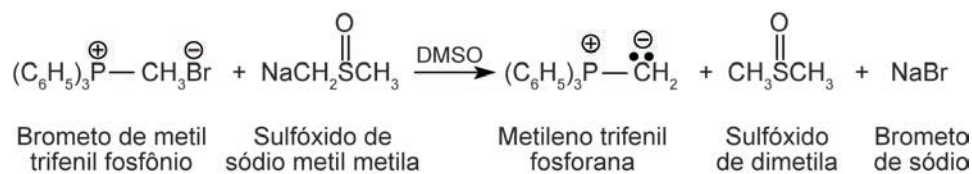


Figura 4.42 Método de preparação de uma ilida de fósforo

Normalmente as ilidas não são isoladas. Em vez disso, o aldeído ou a cetona apropriada é adicionado diretamente à solução em que a ilida foi preparada.

4.8.4 Reação com o Reagente de Grignard

O reagente organometálico mais importante em química orgânica são os compostos organomagnésio. Estes são chamados de Reagentes de Grignard em homenagem ao químico francês Victor Grignard (co-recebedor do prêmio Nobel em 1912).

Os reagentes de Grignard são preparados diretamente de haletos orgânicos por reação com magnésio, um metal do grupo II.

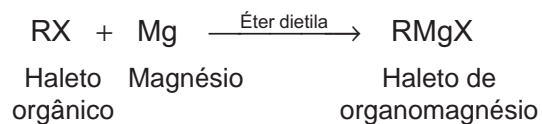


Figura 4.43 Equação geral de preparação do Reagente de Grignard.

Na reação geral o grupo R pode ser um substituinte metil; primário; secundário ou terciário; também pode ser um grupo cicloalquil; alcenil ou aril.

O tipo de álcool produzido depende do composto contendo o grupo carbonil utilizado, pois os grupos ligados ao carbono carbonílico de origem passam a serem os substituintes do carbono que está ligado o novo grupo funcional formado (álcool).

O formaldeído (metanal) quando reage com o Reagente de Grignard produz um álcool primário e os demais aldeídos um álcool secundário. Cetonas proporcionam álcoois terciários, quando tratados com reagentes de Grignard.

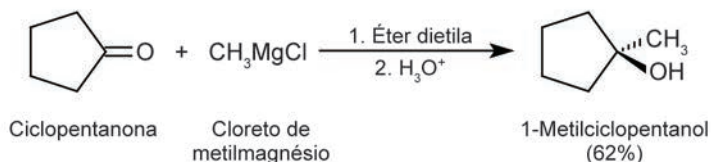
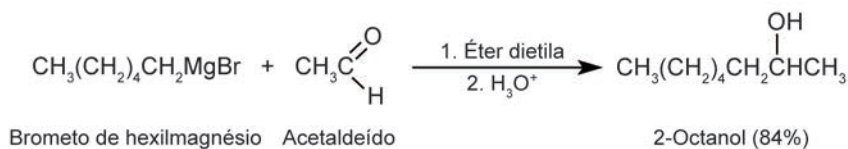
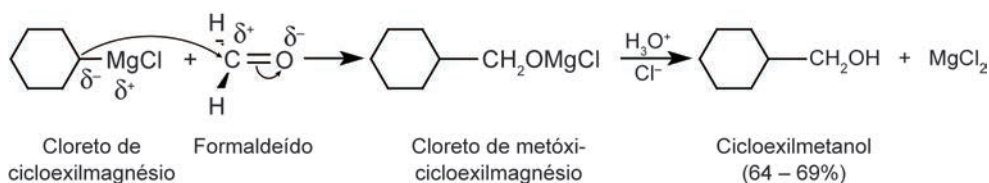


Figura 4.48 Exemplos de reação entre Reagentes de Grignard e compostos carbonil.

4.9 Condensação aldólica

4.9.1 Aldeídos

Um aldeído é parcialmente convertido ao seu ânion enolato por bases tais como íon hidróxido e íons alcóxidos.

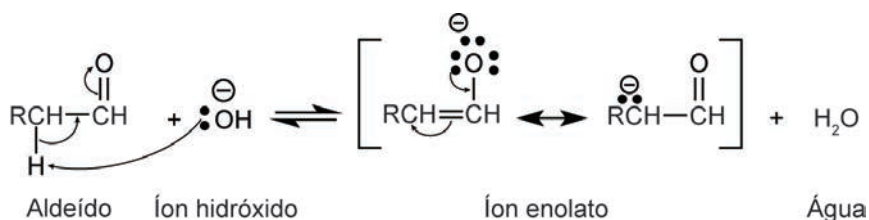


Figura 4.49 Mecanismo de reação ácido-base e a formação do íon enolato.

Em uma solução que contém ambos um aldeído e seu íon enolato ocorre a adição nucleofílica do íon enolato ao grupo carbonil do aldeído. Essa adição é exatamente análoga à reação de adição de outros reagentes nucleofílicos a aldeídos e cetonas descritas.

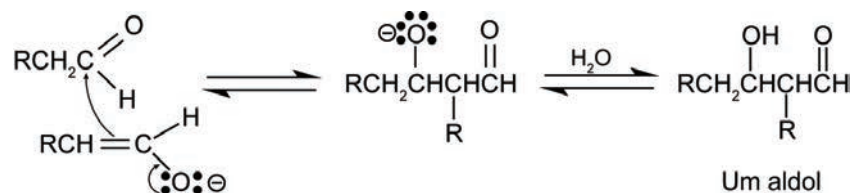


Figura 4.50 Mecanismo de adição do íon enolato ao aldeído e a formação de um aldol.

O alcóxido formado na etapa de adição nucleofílica então abstrai um próton do solvente (em geral água ou etanol) para formar o produto de adição aldólica. Esse produto é conhecido como um *aldol* porque contém ambas as funções: aldeído e álcool, caracterizado pela hidroxila (*ald* + *ol* = *aldol*).

Uma característica importante da adição aldólica é que a formação da ligação carbono-carbono ocorre entre o átomo de carbono α de um aldeído e o grupo carbonil do outro. Isso é porque a geração do carbânion (enolato) pode envolver a abstração do próton *apenas* do átomo de carbono α ao carbonil.

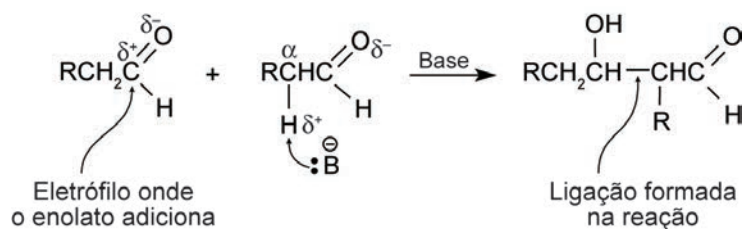


Figura 4.51 Centros reativos dos reagentes em uma reação e a ligação resultante.

A adição aldólica ocorre rapidamente com o aldeído:

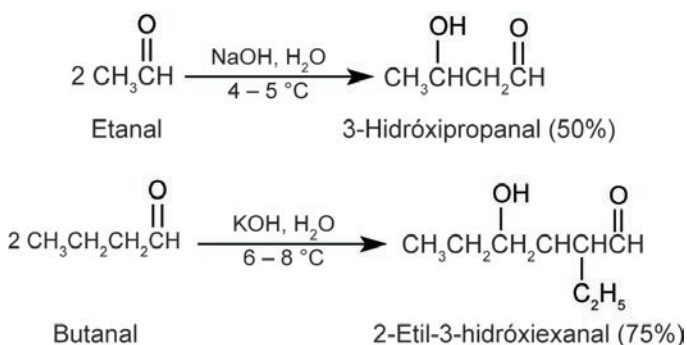


Figura 4.52 Reação aldólica entre os mesmos aldeídos catalisada por base e a formação do aldol.

O produto β-hidroxialdeído da adição aldólica sofre desidratação sobre aquecimento para produzir aldeído α,β-insaturado no meio reacional.

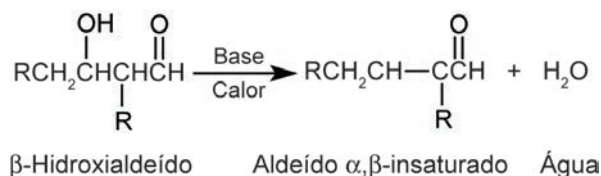


Figura 4.53 Desidratação de β-hidroxialdeído e a formação de um aldeído α,β-insaturado.

A conjugação da nova ligação dupla com o grupo carbonil estabiliza o aldeído α,β-insaturado proporcionando a força dirigente para o processo de desidratação e controla sua regioseletividade. A desidratação pode ser efetuada aquecendo o aldol com ácido ou base. Normalmente, se o aldeído α,β-insaturado for o produto desejado, o processo todo é conduzido em condições de catálise básica à temperatura elevada. Sobre essas condições, uma vez formado o produto de adição aldólica, este rapidamente perde água para formar o aldeído α,β-insaturado.

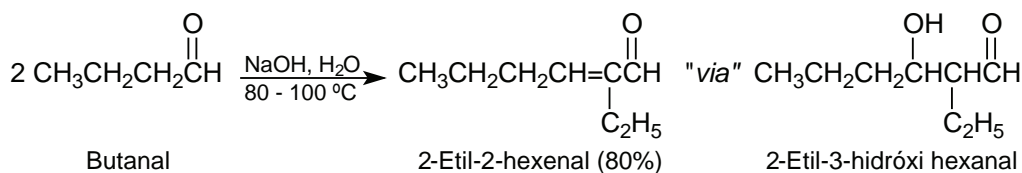


Figura 4.54 Preparação direta de aldeído α,β-insaturado via aldol.

A reação em que duas moléculas de aldeído combinam para formar um aldeído α,β-insaturado e uma molécula de álcool é chamada de *condensação aldólica*.

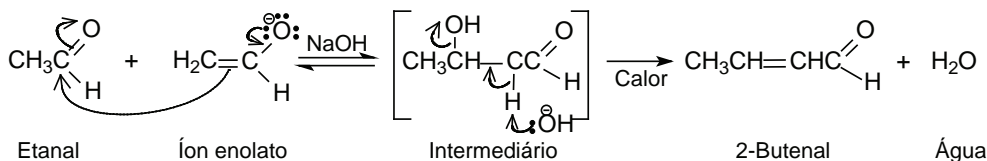


Figura 4.55 Mecanismo de condensação aldólica.

4.9.2 Cetonas

Com outras reações de adição nucleofílica reversíveis, o equilíbrio para a adição aldólica são menos favoráveis para cetonas do que para aldeídos. Por exemplo, somente 2% do produto de adição aldólica da cetona está presente no equilíbrio.

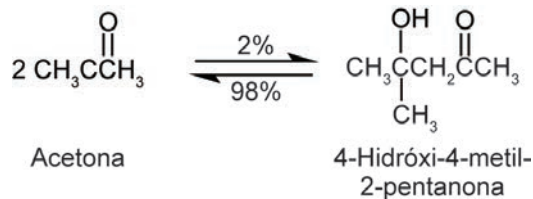


Figura 4.56 Equilíbrio químico entre o produto de condensação aldólica e o reagente.

Essa situação é similar para a reação de adição aldólica de outras cetonas.

Quando as condições são escolhidas a fim de que favoreçam a desidratação do produto de adição aldólica, a posição de equilíbrio desloca para a direita e resulta em cetonas α,β -insaturadas. Um método se utiliza tri-terc-butóxido de alumínio a elevada temperatura quando um reagente promove a condensação aldólica.

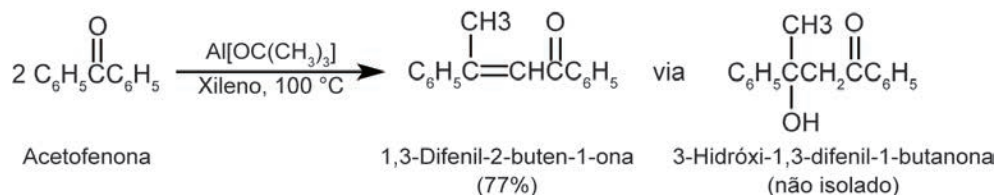
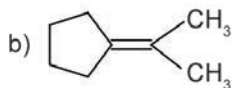
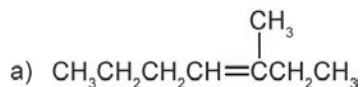


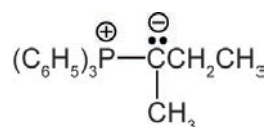
Figura 4.57 Condensação aldólica forçada de cetona e a formação de cetona α,β -insaturada.

4.10 Exercícios propostos

- O grupo hidroxila de uma cianidrina é também uma espécie potencialmente reativa. Metaacrilato é um reagente industrial usado na produção de plásticos e fibras. Um método para a sua produção é a desidratação catalisada por ácido da acetona cianidrina. Dê o mecanismo de formação da acetona cianidrina e o produto de desidratação a metaacrilonitrila.
- Qual a combinação de compostos carbonílicos e ilidas de fósforo você poderia usar para preparar cada um dos seguintes alcenos? Justifique.



3. A substância para a solução do item a (3-metil-3-hepteno) da questão acima pela Reação de Wittig envolve a ilida de fósforo abaixo. Escreva o mecanismo de formação da ilida iniciando-se pela preparação do brometo de partida (2-bromobutano), obtido da reação do butano com bromo em condição fotoquímica.

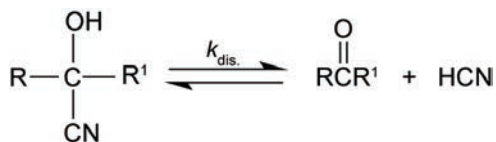


Ilida de fósforo

4. Escolha qual membro em cada um dos seguintes pares reage mais rápido ou tem a constante de equilíbrio mais favorável para a reação com o reagente indicado. Explique suas razões pela escolha?

- a) Cl_3CCHO ou CH_3CHO (constante de equilíbrio para a hidratação).
 b) Acetona ou 3,3-dimetil-2-butanona (constante de equilíbrio para a formação da cianidrina).

5. A constante de equilíbrio para a dissociação ($K_{dis.}$) de cianoidrinas de acordo com a equação abaixo foi medida para uma quantidade de cianoidrinas.



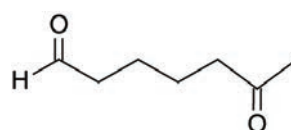
Qual cianidrina em cada um dos seguintes pares tem maior constante de dissociação? Justifique.

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HC}\equiv\text{N}$ ou $(\text{CH}_3)_2\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{C}\equiv\text{N}$

- b) $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HC}\equiv\text{N}$ ou $\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{C}\equiv\text{N}$

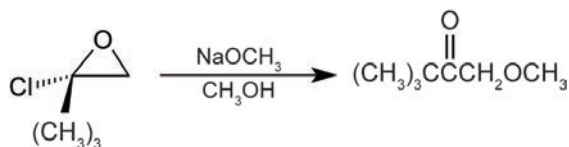
6. A desidratação de 2,2,3,4,4-pentametil-3-pentanol produz dois alcenos *A* e *B*. A ozonólise do alceno *A*, de menor ponto de ebulição, forma o formaldeído (HCOH) e o 2,2,4,4-tetrametil-3-pentanona. A ozonólise de *B* produz o formaldeído e 3,3,4,4-tetrametil-2-pentanona. Identifique *A* e *B* e dê uma explicação para a formação de *B* na reação de desidratação do álcool.

7. Um composto de fórmula molecular $C_7H_{13}Br$ é um brometo terciário. Quando tratado com etóxido de sódio em etanol é transformado em C_7H_{12} . Este em condições de ozonólise proporciona o 6-oxoheptanal a seguir. Deduza as estruturas de $C_7H_{13}Br$ e C_7H_{12} e dê o mecanismo da reação de ozonólise para a formação do composto a seguir.

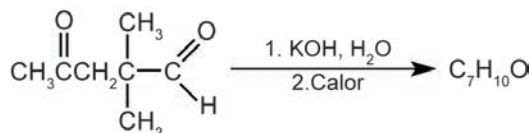


6-oxoheptanal

8. Proponha um mecanismo plausível para a seguinte reação. Justifique.



9. Dê a estrutura do produto derivado da condensação aldólica intramolecular envolvendo o ceto-aldeído mostrado. Dê o mecanismo para a formação de $C_7H_{10}O$.



10. Dê duas maneiras para produzir cada um dos álcoois a seguir usando Reagentes de Grignard e justifique a viabilidade da sua proposta.

a) 1-Fenil-1-propanol [$C_6H_5CH(OH)CH_2CH_3$]

b) 2-Fenil-2-propanol [$C_6H_5C(OH)(CH_3)_2$]

UNIDADE 5

Ácidos carboxílicos e derivados

5.1 Ácidos carboxílicos

5.1.1 Introdução

Os ácidos carboxílicos são compostos do tipo RCO_2H e constam como uma das classes de compostos orgânicos mais frequentemente encontrados. Inúmeros produtos naturais são ácidos carboxílicos ou seus derivados. Alguns ácidos, tal como ácido acético, foram encontrados há séculos e outros, como as prostaglandinas, foram isoladas apenas recentemente, e os cientistas continuam a descobrir mais e mais funções que essas substâncias desempenham como reguladoras de processos biológicos.

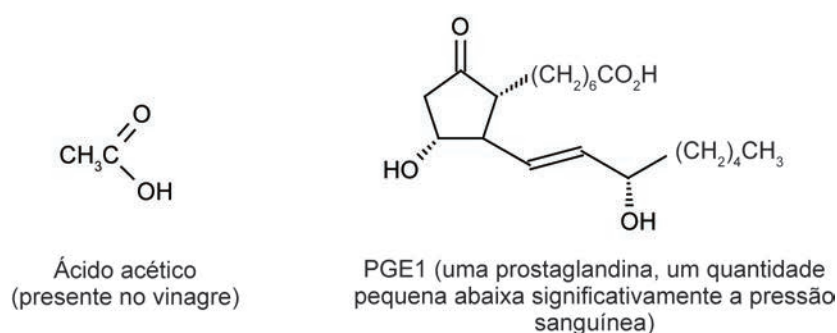


Figura 5.1 Exemplos de ácidos carboxílicos.

A química dos ácidos carboxílicos é o tema central desta unidade. A importância dos ácidos carboxílicos é encontrada quando se compreende que estes são compostos que dão origem a um grande grupo de derivados, os quais incluem cloretos de ácidos, anidridos de ácidos, ésteres e amidas.

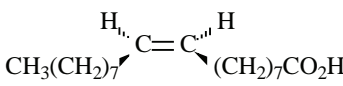
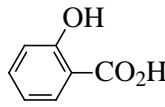
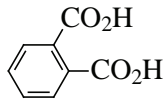
5.1.2 Nomenclatura

Em parte alguma da química orgânica os nomes comuns são tão predominante quanto são entre os ácidos carboxílicos. Muitos ácidos carboxílicos são melhores conhecidos por nomes comuns do que por seus nomes sistemáticos e a regra de nomenclatura IUPAC tem tomado uma visão liberal aceitando esses nomes como alternativa lícita ao nome sistemático. Na Tabela 5.1 estão listadas ambos os nomes, sistemático e comum, de alguns ácidos carboxílicos importantes.

Os nomes sistemáticos para os ácidos carboxílicos são derivados da contagem do número de carbono na cadeia contínua mais longa que incluem o grupo carboxila e substituindo a terminação $-\text{o}$ do alcano correspondente por $-\text{óico}$ e precedido da palavra ácido.

Os três primeiros ácidos na tabela, ácido metanóico (1 carbono), ácido etanóico (2 carbonos) e ácido propanóico (3 carbonos), ilustram esse objetivo.

Tabela 5.1 Nome sistemático e comum de alguns ácidos carboxílicos.

Fórmula Estrutural	Nome Sistemático	Nome Comum
HCO_2H	Ácido metanóico	Ácido fórmico
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Ácido etanóico	Ácido acético
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Ácido propanóico	Ácido propílico
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	Ácido butanóico	Ácido butírico
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	Ácido octadecanóico	Ácido esteárico
$\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$	Ácido 2-hidroxiopropanóico	Ácido láctico
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCO}_2\text{H}$	Ácido 2-hidróxi-2-feniletanóico	Ácido mandélico
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	Ácido propenóico	Ácido acrílico
	Ácido (Z)-9-octadecenóico	Ácido oléico
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	Ácido benzenocarboxílico	Ácido benzóico
	Ácido 2-hidróxibenzenocarboxílico	Ácido salicílico
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Ácido propanodióico	Ácido malônico
$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Ácido butanodióico	Ácido succínico
	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico	Ácido ftálico

Quando substituintes estão presentes, suas localizações são identificadas por números; e a numeração da cadeia carbônica sempre se inicia no grupo carboxila, exemplificado pelos ácidos 2-hidróxiopropanóico e 2-hidróxi-2-feniletanóico. Observe que os dois ácidos são nomeados como derivados hidróxi- de ácidos carboxílicos, preferencialmente que derivados carboxila de álcoois.

Na nomeação de compostos o grupo hidroxila tem prioridade sobre a ligação dupla e este sobre halogênio e grupos alquila. Ácidos carboxílicos têm prioridade sobre todos os grupos funcionais comuns encontrados até o momento.

A ligação dupla na cadeia contínua mais longa é sinalizada pela terminação –enóico e sua posição é designada por um prefixo numérico. Os ácidos propenóico e (Z)-9-octadecenóico são exemplos representativos contendo ligação dupla. A estereoquímica da ligação dupla é especificada usando ou a notação *cis-trans* ou *Z-E*.

No caso em que um grupo carboxila está ligado a um anel, o anel de origem é nomeado mantendo-se a terminação *-o* e o sufixo *-carboxílico* é adicionado, como mostrado na Tabela 5.1 para o ácido benzenocarboxílico e o ácido *o*-hidróxibenzeno-carboxílico.

Os compostos contendo dois grupos carboxílicos, tais como os ácidos propanodióico e 1,2-benzenodicarboxílico são distinguidos pelo sufixo *-dióico* ou *-dicarboxílico* quando apropriado. A terminação, *-o* do nome de origem, do alcano é mantida.

5.1.3 Estrutura e ligação

As características estruturais dos ácidos carboxílicos podem ser vistas referindo-se ao mais simples deles, o ácido fórmico.

O ácido fórmico é uma molécula planar e uma de suas ligações C – O é significativamente mais curta do que outra.

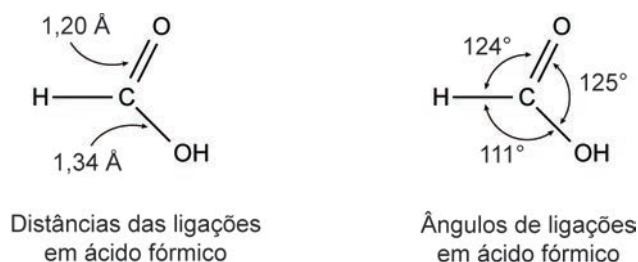


Figura 5.2 Comprimentos e ângulos de ligações da estrutura molecular do ácido fórmico.

A geometria trigonal planar está associada ao carbono hibridizado sp^2 e a distância da ligação mais curta, na figura, origina da ligação múltipla do tipo $\sigma + \pi$.

Um dos pares de elétrons do oxigênio da hidroxila pode ser deslocalizado se a sobreposição de sua orbital com a orbital π do grupo carbonil formar um sistema π estendido. Em termos de ressonância, a conjugação do par de elétrons do oxigênio da hidroxila com os elétrons da ligação do grupo carbonil é representada como:

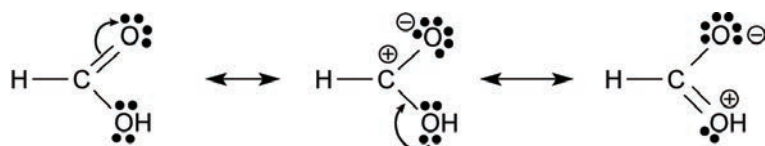


Figura 5.3 Estruturas de ressonância no grupo carboxílico.

A doação do par de elétrons livre do grupo hidroxila estabiliza o carbono do grupo carbonil e torna o menos eletrofílico do que o carbono carbonil de um

aldeído ou cetona. A densidade de elétrons é aumentada no oxigênio carbonílico e a ligação entre o carbono e o grupo hidroxila têm um grau de “caráter de ligação dupla”.

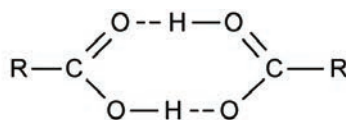
A separação de carga envolvida na formulação da ressonância do grupo carboxila torna-o consideravelmente polar e, ácidos carboxílicos simples tais como ácido acético, ácido propanóico e ácido benzóico tem momento de dipolo no intervalo de 1,7 a 1,9 D.

5.1.4 Propriedades físicas

Os pontos de ebulição e fusão de ácidos carboxílicos são maiores do que aqueles de álcoois de massas molares comparáveis e indicam forças de atrações fortes entre moléculas (Tabela 5.2).

Um exemplo de arranjo de ligação de hidrogênio, mostrado abaixo, contribui para essas forças atrativas. O grupo hidroxila de uma molécula de ácido carboxílico age como um doador de próton na direção do oxigênio carbonílico de uma segunda molécula.

De modo recíproco, o próton hidroxílico da segunda função carbonil interage com o oxigênio carbonílico do primeiro.



Ligação de hidrogênio intramolecular entre duas moléculas de ácido carboxílico

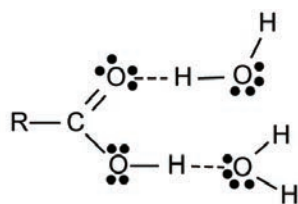
Figura 5.4 Interação de ligações de hidrogênio e a formação de dímeros.

O resultado é que as duas moléculas de ácido carboxílico são mantidas juntas pelas duas ligações de hidrogênio. Por ser tão eficiente essa ligação de hidrogênio, alguns ácidos carboxílicos existem como dímeros (hidrogênios interagindo) mesmo na fase gasosa. Em líquido puro uma mistura de ligação de hidrogênio dimérico e agregados maiores estão presentes.

Tabela 5.2 Propriedades físicas de alguns ácidos carboxílicos e dicarboxílicos.

Composto	Fórmula Estrutural	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Ácido fórmico	HCO ₂ H	8,4	101
Ácido acético	CH ₃ CO ₂ H	16,6	118
Ácido propanóico	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	- 20,8	141
Ácido butanóico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	- 5,5	164
Ácido pentanóico	CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	- 34,5	186
Ácido decanóico	CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	31,4	269
Ácido benzóico	C ₆ H ₅ CO ₂ H	122,4	250
Ácido oxálico	HO ₂ CCO ₂ H	186	Sublima
Ácido malônico	HO ₂ CCH ₂ CO ₂ H	130-135	Decompõe
Ácido succínico	HO ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ H	189	235
Ácido glutárico	HO ₂ C(CH ₂) ₃ CO ₂ H	97,5	

Em solução aquosa, a associação intermolecular entre moléculas de ácidos carboxílicos é substituída por ligações de hidrogênio com a água. As propriedades de solubilidade de ácidos carboxílicos são similares àquelas dos álcoois. Os ácidos carboxílicos com até quatro átomos de carbono ou menos são miscíveis em água em todas as proporções.



Interações de ligação de hidrogênio entre ácido carboxílico e água

Figura 5.5 Interações de ligação de hidrogênio e a solvatação do grupo carboxílico.

5.1.5 Acidez de ácidos carboxílicos

A propriedade mais notável dos ácidos carboxílicos é a sua acidez. A classe dos ácidos carboxílicos é o de compostos mais ácidos que contém somente carbono, hidrogênio e oxigênio. Com uma constante de ionização da ordem de 10^{-5} ($K_a \sim 5$), os ácidos carboxílicos são ácidos mais fortes do que a água e os álcoois, no entanto, são ácidos fracos quando comparados aos ácidos minerais e, portanto, não ioniza completamente em água.

A acidez maior do ácido carboxílico quando comparado com um álcool e água se deve a estabilização do íon carboxilato formado e os fatores que contribuem são:

1. *O efeito indutivo do grupo carbonil.*

O grupo carbonil é aceptor de elétrons e por atraí-los do átomo de oxigênio negativamente carregado estabiliza o ânion carboxilato. Esse é um efeito indutivo que origina a polarização e a distribuição de elétrons da ligação σ entre o carbono carbonílico e o oxigênio negativamente carregado.

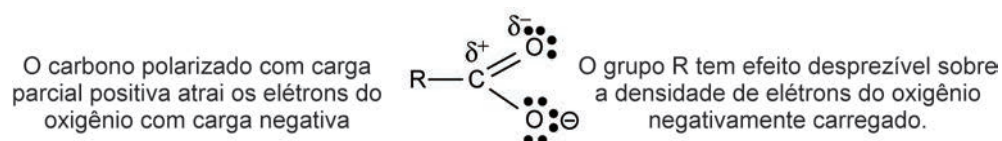


Figura 5.6 Efeitos eletrônicos dos substituintes no carbono carbonil.

2. *O efeito de ressonância do grupo carbonil.*

A deslocalização de elétrons expressada pela ressonância entre as seguintes Estruturas de Lewis proporciona o compartilhamento da carga negativa igualmente no íon carboxilato para ambos os oxigênios.

No íon etóxido, esse tipo de deslocalização de elétrons não está disponível tornando-o menos estável.

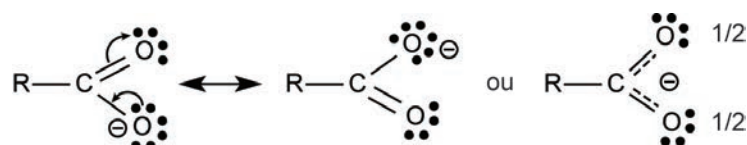


Figura 5.7 Estruturas de ressonância no íon carboxilato.

A deslocalização de elétrons em íons carboxilatos é sustentada pelos estudos que revelam diferenças significativas no padrão da distância da ligação carbono-oxigênio de ácidos carboxílicos e seus ânions carboxilatos.

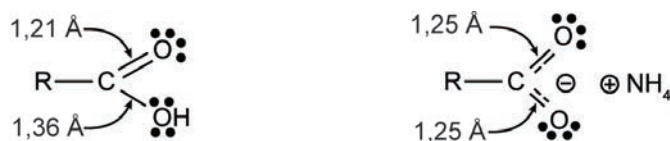


Figura 5.8 Comprimentos de ligações no grupo carboxílico e carboxilato.

Como esperado, a distância da ligação carbono-oxigênio em ácidos carboxílicos são diferentes um do outro. A distância da ligação dupla C=O é menor do que a da ligação simples C–O e no íon carboxilato as distâncias das duas ligações C–O são iguais.

Os químicos orgânicos têm dado ênfase, por muitos anos, à ressonância em íon carboxilato a fim de explicar a acidez de ácidos carboxílicos. Essa ênfase tem sido questionada e a visão manifestada é de que o efeito indutivo do grupo carbonil pode ser quantitativamente mais significativo. Isso dá uma clara impressão de que ambos os efeitos indutivo e de ressonância são importantes em tornar os ácidos carboxílicos mais fortes do que álcoois.

O ácido benzóico é levemente mais ácido do que ácido acético. O seu grupo carboxila está ligado a um carbono hibridizado sp^2 e ioniza em maior proporção do que aquele que está ligado a carbono hibridizado sp^3 . Lembre-se que, quando o carbono se oxida de sp^3 para sp^2 torna-se mais acceptor de elétrons em face do aumento do seu caráter s.

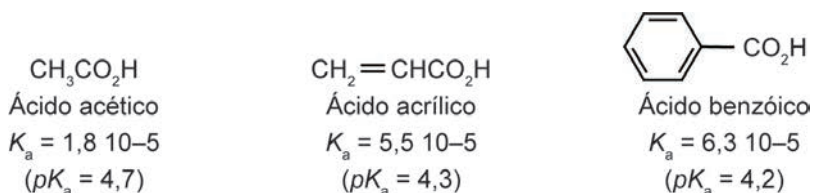


Figura 5.9 Exemplos de ácidos carboxílicos e suas constantes de acidez.

5.1.6 Sais de ácidos carboxílicos

Os ácidos carboxílicos são neutralizados rapidamente e quantitativamente na presença de bases forte tais como hidróxido de sódio.

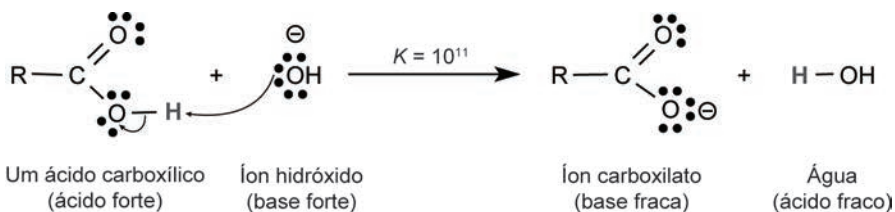


Figura 5.10 Reação ácido-base e o íon carboxilato.

Os sais de carboxilatos de metais formados da neutralização de ácidos carboxílicos são nomeados primeiro especificando o nome modificado do ácido substituindo *-ico* por *-ato* e então o íon do metal.

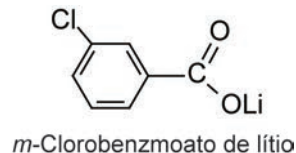
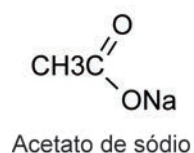


Figura 5.11 Exemplos de sais de ácidos carboxílicos.

Os sais monocarboxilato de diácidos são denominados pelo nome de ambos o cátion e o hidrogênio como substituintes do grupo carboxilato.

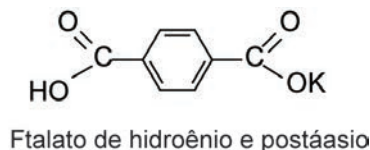
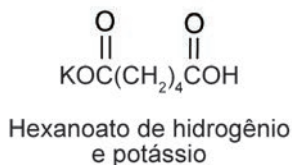
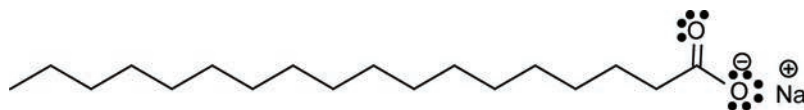


Figura 5.12 Nomenclatura de sais de ácidos *dicarboxílicos*.

Os sais de carboxilatos de metais são iônicos e desde que a massa molar não seja tão elevada, os sais de sódio e potássio de ácidos carboxílicos são solúveis em água. Portanto, ácidos carboxílicos podem ser extraídos de solução de éter em soluções aquosas de hidróxido de sódio ou potássio como seus sais de carboxilatos.

O comportamento de solubilidade de sais de ácidos carboxílicos tendo de 12 a 18 átomos de carbonos é incomum e pode ser ilustrado considerando o estearato de sódio.



Estearato de sódio
(Octadecano de sódio)

Figura 5.13 Estrutura molecular linear do sal do ácido esteárico.

O estearato de sódio tem um grupo carboxilato polar no final de uma longa cadeia hidrocarbônica. O grupo carboxilato é hidrofílico (afinidade por água) e tende a conferir solubilidade na molécula de água. A cadeia hidrocarbônica é lipofílica (afinidade por gordura) e tende a associar-se com outras cadeias hidrocarbônicas. A acomodação alcançada pelo estearato de sódio quando dissolvido em água é formar uma dispersão coloidal de agregados esféricos chamados *micela*.

A formação de micelas e suas propriedades é o responsável pela ação de limpeza de sabões.

5.1.7 Influência dos substituintes na força de ácidos

A acidez de ácidos carboxílicos é pouco afetada por substituintes alquila. A constante de ionização (K_a) de todos os ácidos que tem a fórmula geral $C_nH_{2n+1}CO_2H$ são muito similares um ao outro e aproximadamente igual a 10^{-5} . (Tabela 5.3).

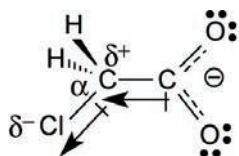
Tabela 5.3 Efeito do substituinte sobre a acidez de Ácidos Carboxílicos em relação ao ácido acético [Constante de ionização (K_a) = $1,8 \cdot 10^{-5}$ e pK_a = 4,7].

Nome do Ácido	Estrutura	K_a em água	pK_a
Propanóico	$CH_3CH_2CO_2H$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,9
2-Metilpropanóico	$(CH_3)_2CHCO_2H$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,8
2,2-Dimetilpropanóico	$(CH_3)_3CCO_2H$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	5,1
Heptanóico	$CH_3(CH_2)_5CO_2H$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,9
Fluoracético	FCH_2CO_2H	$2,5 \cdot 10^{-3}$	2,6
Cloroacético	$ClCH_2CO_2H$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,9
Bromoacético	$BrCH_2CO_2H$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,9
Dicloroacético	Cl_2CHCO_2H	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,3
Tricloroacético	Cl_3CCO_2H	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,9
Metoxiacético	$CH_3OCH_2CO_2H$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	3,6
Cianoacético	$N\equiv CCH_2CO_2H$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	2,5
Nitroacético	$O_2NCH_2CO_2H$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	1,7

Os substituintes eletronegativos, em particular quando estão ligados ao átomo de carbono α ao carbonil, aumentam significativamente a acidez de ácidos carboxílicos.

Como os dados da tabela mostram, todos os ácidos monoaloacético são aproximadamente 100 (cem) vezes mais ácido do que ácido acético. O aumento do número de substituintes halogênios aumenta ainda mais a acidez, assim o ácido tricloroacético é 7.000 vezes mais ácido do que ácido acético.

Os químicos orgânicos atribuem a esse aumento de acidez à eletronegatividade do átomo ou grupo ao efeito indutivo do substituinte transmitido através da ligação σ da molécula. De acordo com esse modelo, os elétrons da ligação σ carbono-cloro do íon cloroacetato estão dirigindo para o cloro, deixando o átomo de carbono α com uma ligeira carga positiva. O carbono α , devido a esse caráter positivo, atrai elétrons do carboxilato carregado negativamente, dispersando assim a densidade de carga e estabilizando o ânion. Assim, quanto mais estável o ânion carboxilato, maior a constante de equilíbrio para a sua formação.



O ânion carboxilato é estabilizado pelo cloro por meio do seu efeito indutivo acceptor de elétrons e a constante de equilíbrio para a sua formação é maior do que a do correspondente íon acetato.

Figura 5.14 Efeito eletrônico do grupo substituinte ligado ao carbono α sobre a estabilidade do íon carboxilato.

O efeito indutivo diminui rapidamente quando aumenta o número de ligações σ entre o local da reação e o substituinte polar. O efeito do aumento da força de acidez que um halogênio proporciona diminui quando este está mais distante do grupo carboxila.

$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
Ácido cloroacético	Ácido 3-cloro propanóico	Ácido 4-clorobutanóico
$K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$	$K_a = 1,0 \cdot 10^{-4}$	$K_a = 3,0 \cdot 10^{-5}$
($\text{p}K_a = 2,9$)	($\text{p}K_a = 4,0$)	($\text{p}K_a = 4,5$)

Figura 5.15 Exemplos de ácidos carboxílicos com substituintes ligados aos carbonos α , β e γ sobre as constantes de acidez.

5.1.8 Fontes de ácidos carboxílicos

Muitos dos ácidos carboxílicos foram primeiro isolados de fontes naturais e receberam nomes que indicavam a sua origem. O ácido fórmico (*Latim fórmica* = “formiga”) foi obtido por destilação de formigas. O ácido acético (*Latim aceticum* = “azedo”) é conhecido desde o tempo dos ancestrais por estar presente no vinho que azedou. O ácido butírico (*Latim butyrum* = “manteiga”) contribui para o odor de manteiga rançosa e o ácido láctico (*Latim lac* = “leite”) foi isolado do leite talhado.

Embora essa origem humilde traga notas históricas interessantes, em muitos casos a preparação de ácidos carboxílicos em grande escala depende da síntese orgânica. Vários processos catalíticos foram desenvolvidos e dois deles envolvem oxidação de derivados de petróleo como materiais de partida.

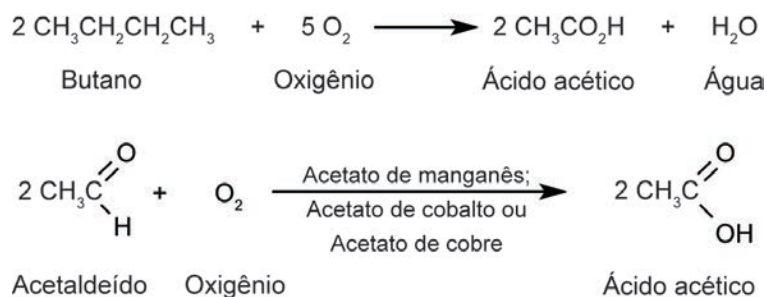


Figura 5.16 Métodos de preparação de ácido acético.

Em um terceiro processo se utiliza o monóxido de carbono e o metanol e ambos são derivados do carvão.

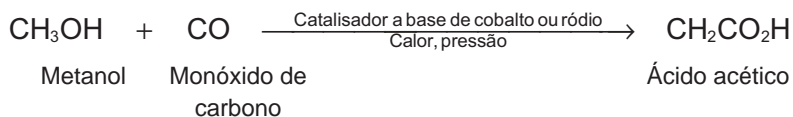


Figura 5.17 Processo de preparação de ácido acético.

A principal finalidade do ácido acético é sua utilização na produção de acetato de vinila para pinturas e adesivos.

O ácido carboxílico produzido em maior quantidade é o ácido 1,4-benzenodicarboxílico (ácido tereftálico) usado como material de partida para a produção de fibras de poliésteres. Um processo importante converte *p*-xileno ao ácido tereftálico por oxidação com ácido nítrico (HNO₃) e em outro processo pode ser utilizado permanganato de potássio (KMnO₄) em meio básico.

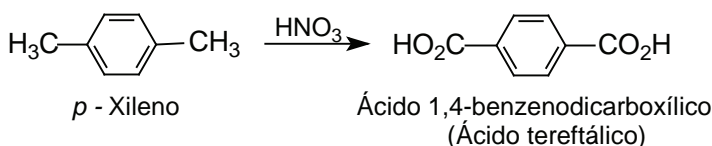


Figura 5.18 Oxidação de grupos alquila ligados ao anel benzeno a grupos carboxílicos.

5.1.9 Preparação de ácidos carboxílicos

5.1.9.1 Carboxilação de Reagentes de Grignard

Os Reagentes de Grignard reagem com dióxido de carbono, de modo similar aos aldeídos e cetonas, para produzir sais de magnésio do ácido carboxílico. A acidificação desses sais de carboxilato de magnésio converte-o ao ácido carboxílico desejado.

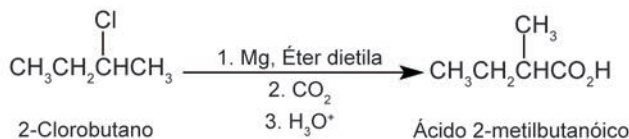
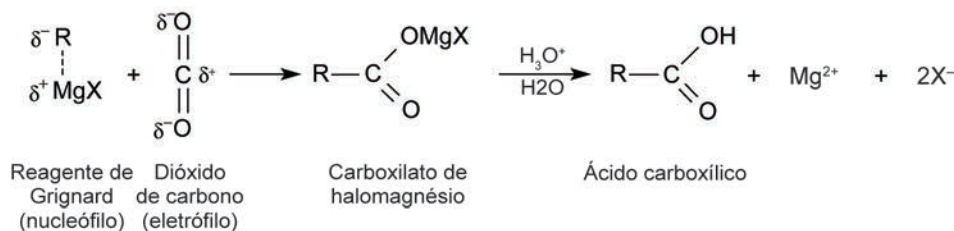


Figura 5.19 Mecanismo e reação de Reagente de Grignard com dióxido de carbono como método de preparação de ácido carboxílico.

A carboxilação de Reagentes de Grignard é utilizada para transformar um haleto de alquila ou arila em um ácido carboxílico em que o esqueleto carbônico é aumentado em um átomo de carbono.

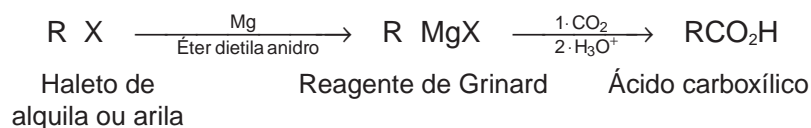


Figura 5.20 Esquema geral de preparação de um ácido carboxílico.

A única limitação desse procedimento é que haletos de alquila ou arila não devem estar ligados a substituintes que são incompatíveis com Reagentes de Grignard, tais como: $-\text{OH}$, $-\text{NH}$, $-\text{SH}$, $-\text{C}=\text{O}$ ou $-\text{NO}_2$.

5.1.9.2 Preparação e hidrólise de nitrilas

Os haletos de alquila primário e secundário podem ser convertidos em ácidos carboxílicos maiores por uma sequência de duas etapas envolvendo a preparação e a hidrólise de *nitrilas*. As nitrilas, também conhecidas como cianetos de alquila, são preparadas por substituição nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$).

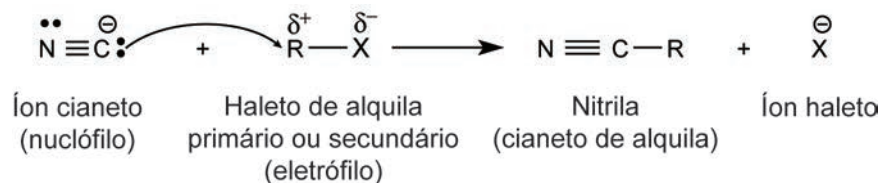


Figura 5.21 Método de preparação de uma nitrila.

Essa reação de substituição nucleofílica é mais efetiva com haleto de alquila primário. O haleto de alquila secundário reage mais lentamente e o rendimento é um tanto menor; com o haleto de alquila terciário a única reação observada é a eliminação e os haletos de arila e vinila não reagem. O sulfóxido de dimetila é o solvente normalmente usado para essa reação, mas o álcool e a mistura de água-etanol têm sido usados.

Uma vez introduzido o grupo nitrila na molécula, esse é submetido a uma etapa de hidrólise. Em geral, é conduzida em solução aquosa ácida em refluxo.

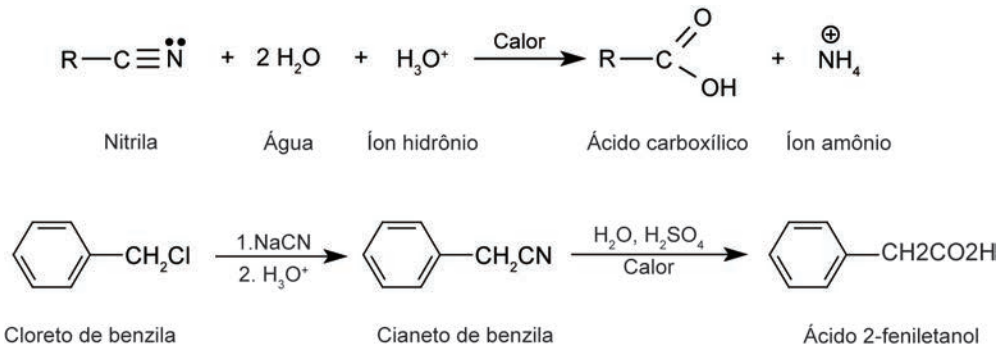


Figura 5.22 Hidrólise ácida de uma nitrila e a preparação de um ácido carboxílico.

O grupo funcional nitrila em cianidrina é hidrolisado em condições similares àquela de cianeto de alquila. A formação de cianidrina seguido de hidrólise proporciona uma rota para a preparação do ácido 2- ou α -hidróxicarboxílico.

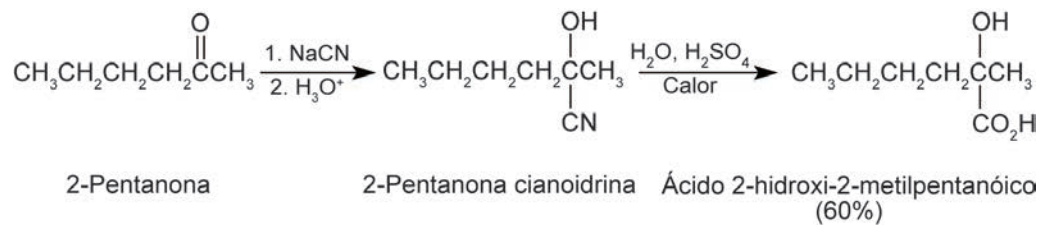


Figura 5.23 Reação de um composto carbonil com íon cianeto seguido de hidrólise ácida na preparação de um α -hidroxiácido.

5.2 Reações de ácidos carboxílicos: derivados de ácidos carboxílicos

5.2.1 Formação de cloreto de ácidos

Os cloretos de acila são facilmente obtidos e normalmente são preparados de ácidos carboxílicos por reação com cloreto de tionila (SOCl_2).

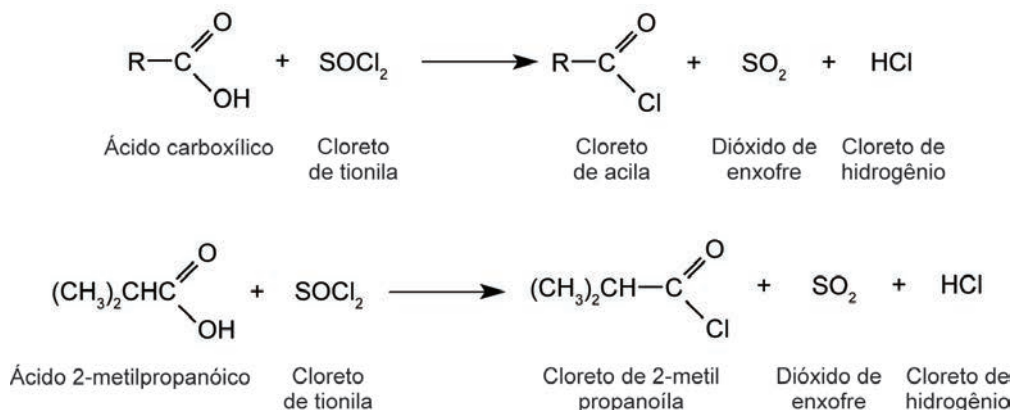


Figura 5.24 Método geral de preparação de cloreto de ácido e um exemplo.

Tratando-se com nucleófilo apropriado, um cloreto de ácido pode ser rapidamente convertido a um anidrido de ácido, um éster, uma amida ou um ácido carboxílico.

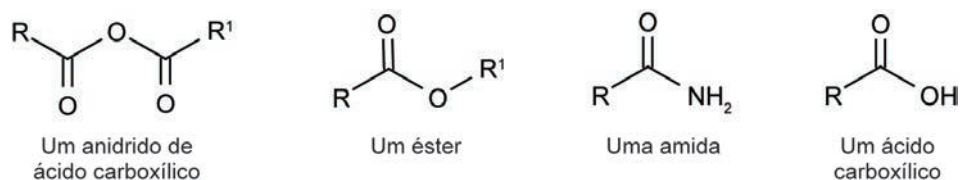


Figura 5.25 Tipos de derivados de ácido carboxílico.

Por exemplo, o éster, etanoato de etila, pode ser preparado tratando-se cloreto de etanoíla com etanol em presença de piridina.

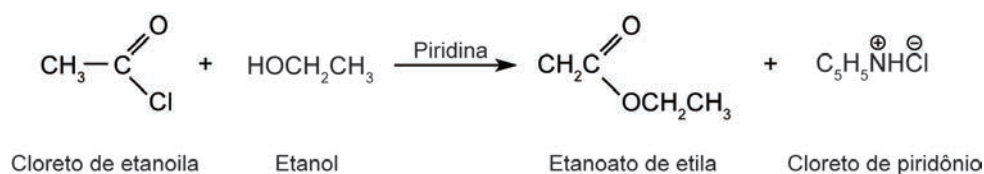


Figura 5.26 Método de preparação de um éster.

Os mecanismos de formação desses compostos são similares ao da hidrólise de um cloreto de acila, proporcionando o ácido carboxílico.

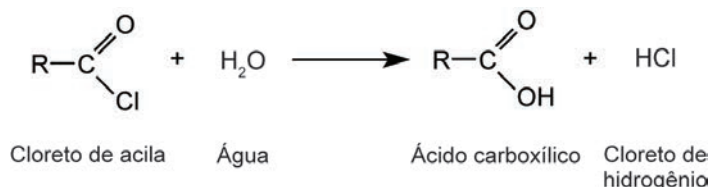


Figura 5.27 Hidrólise de um cloreto de ácido e a formação de um ácido carboxílico.

Estes diferem apenas quanto ao nucleófilo que ataca o grupo carbonil, que na hidrólise é uma molécula de água. O mecanismo aceito para a hidrólise de um cloreto de ácido está delineado a seguir.

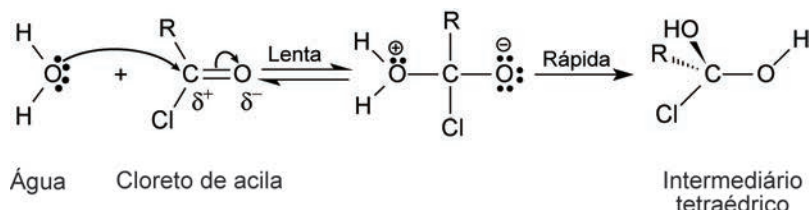
Na Etapa 1 do mecanismo, a água adiciona-se nucleofilicamente ao carbono do grupo carbonil para formar um intermediário tetraédrico. Esse estágio do processo é análogo à hidratação de aldeídos e cetonas discutidas no capítulo anterior.

O intermediário tetraédrico tem três grupos de partida (que pode ser substituído) no carbono: dois grupos hidroxilas e um cloreto. Na segunda etapa da reação, o intermediário tetraédrico dissocia-se. A perda de cloreto do intermediário tetraédrico é mais rápida do que a perda do hidróxido; o cloreto é menos básico

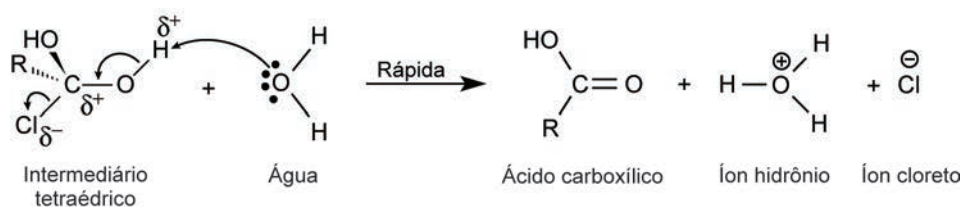
do que o hidróxido e é um grupo de partida melhor. O intermediário tetraédrico se dissocia porque essa dissociação restabelece o grupo carbonil estabilizado por ressonância.

Mecanismo:

Etapa 1: Formação do intermediário tetraédrico pela adição nucleofílica da água ao grupo carbonil.



Etapa 2: Dissociação do intermediário tetraédrico pela desidroalogenação.



A substituição nucleofílica em cloreto de acila ocorre muito mais facilmente do que substituição nucleofílica em cloreto de alquila. Cloreto de benzoila (C_6H_5COCl), por exemplo, é aproximadamente 1.000 vezes tão reativo quanto cloreto de benzila ($C_6H_5CH_2Cl$) sobre solvólise (80% de etanol: 20% de água). A substituição nucleofílica no carbono acil não envolve o intermediário carbocátion como aqueles formados na reação de substituição unimolecular de haletos de alquila, nem continua pelo caminho do estado de transição pentacoordenado que coordena o mecanismo de substituição nucleofílica em haleto de alquila.

5.2.2 Anidridos de ácidos carboxílicos

Depois do cloreto de ácido, a próxima classe mais reativa de derivados de ácidos carboxílicos é o anidrido de ácido. O anidrido de ácido mais facilmente obtido é o anidrido acético.

O anidrido acético é preparado pela reação de ácido acético com uma substância conhecida como *ceteno*.

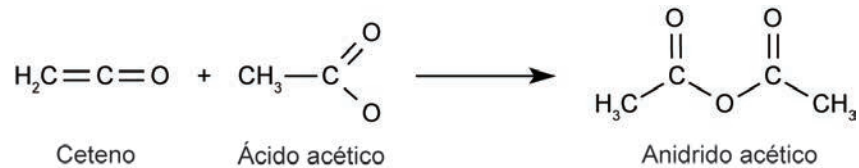


Figura 5.28 Método de preparação de anidrido acético.

O anidrido acético tem várias aplicações comerciais, incluindo a preparação de aspirina e a do acetato de celulose para uso em plásticos e fibras. Os dois anidridos cíclicos, anidrido ftálico e maleico, são reagentes utilizados na indústria.



Figura 5.29 Exemplos de anidridos cíclicos.

O método usado para a síntese no laboratório de anidridos de ácido carboxílico é a reação com cloreto de acila com ácidos carboxílicos.

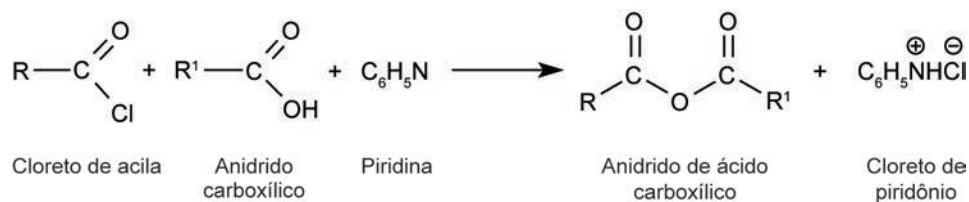


Figura 5.30 Reação geral para preparação de um anidrido de ácido carboxílico.

Esse procedimento é aplicável à preparação de ambos o anidrido simétrico ($R = R^1$) e misto ($R \neq R^1$).

Os anidridos cíclicos em que o anel é de cinco ou seis membros são às vezes preparados aquecendo-se o ácido dicarboxílico correspondente em um solvente inerte (por exemplo: tetraclorocarbono CCl_4).

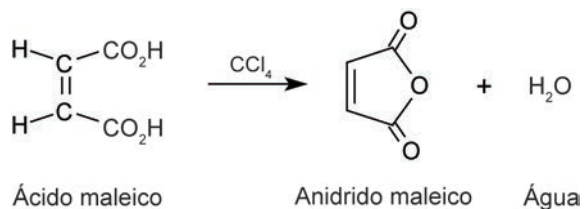


Figura 5.31 Método de obtenção de anidrido cíclico

5.2.2.1 Reação de anidrido de ácido carboxílico

A reação mais importante de anidrido de ácido envolve a quebra de uma ligação entre oxigênio e um dos grupos carbonil. Um grupo acila é transferido para um nucleófilo atacante e o outro retém sua ligação simples do oxigênio e torna-se o grupo acila do ácido carboxílico.

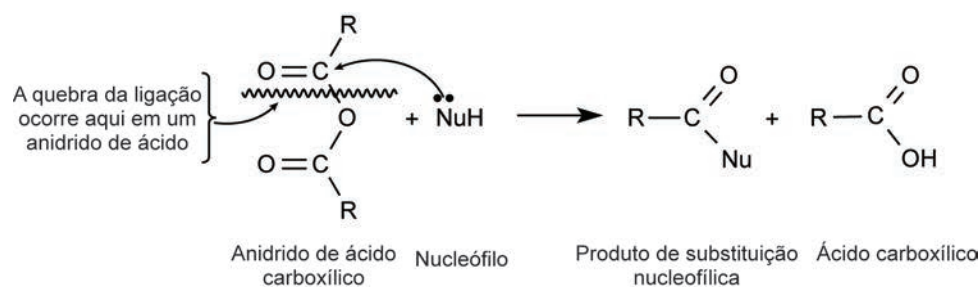


Figura 5.32 Ataque do nucleófilo e a quebra da ligação em um anidrido de ácido carboxílico.

Os anidridos de ácidos carboxílicos são facilmente convertidos a ácidos carboxílicos, ésteres e amidas, mas não em cloretos de acil.

A reação de substituição nucleofílica está sujeita a catálise ácida. Pode se descrever como um catalisador ácido pode aumentar a velocidade de substituição nucleofílica em acil considerando a hidrólise de um anidrido de ácido. A formação do intermediário tetraédrico é determinante da velocidade e é essa etapa que é acelerada pelo catalisador. O anidrido de ácido é ativado com respeito a adição nucleofílica por protonação de um de seus grupos carbonílicos.

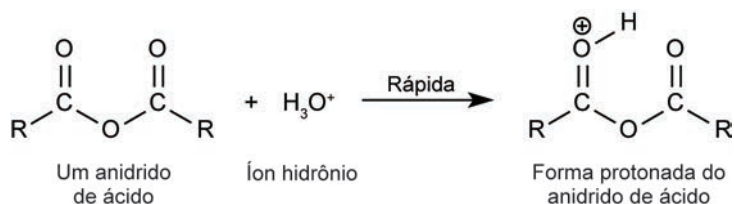


Figura 5.33 Reação ácido-base do íon hidrônio (ácido) com o anidrido de ácido carboxílico (base).

A forma protonada do anidrido de ácido está presente somente em uma extensão muito baixa, mas é muito eletrofílica. A água (e outros nucleófilos) adiciona-se a um grupo carbonil protonado bem mais rápido do que a um neutro. Dessa forma, a etapa que determina a velocidade de adição nucleofílica da água para formar o intermediário tetraédrico ocorre mais rapidamente na presença de um ácido do que na sua ausência.

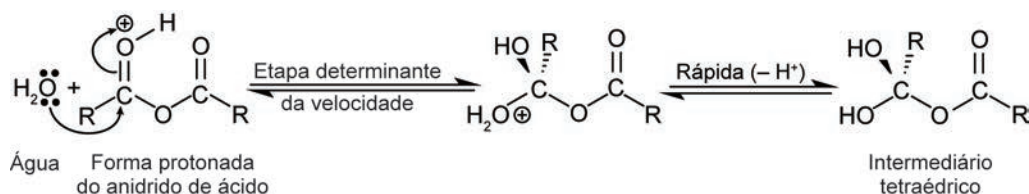


Figura 5.34 Adição de água ao anidrido protonado e a formação do intermediário.

Uma catálise ácida também facilita a dissociação do intermediário tetraédrico. A protonação desse carbonil permite ao grupo de partida sair como uma molécula de ácido carboxílico neutra, a qual é um grupo de partida menos básico do que um ânion carboxilato.

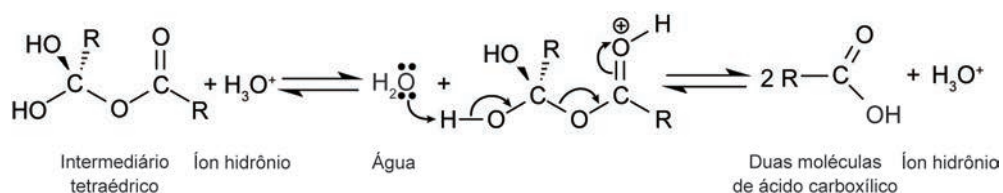


Figura 5.35 O intermediário ainda em meio ácido degrada a duas moléculas de ácido carboxílico.

Essa forma de aumento da velocidade resulta da protonação do grupo carbonil foi vista na adição nucleofílica a aldeídos e cetonas.

Os anidridos de ácidos carboxílicos são mais estáveis e menos reativos do que cloretos de acila. Cloreto de acetila, por exemplo, sofre hidrólise em torno de 10^5 vezes mais rápido do que anidrido acético a 25 °C.

5.2.3 Formação de éster catalisada por ácido

A condensação catalisada por ácido de um álcool e um ácido carboxílico produz um éster e água.

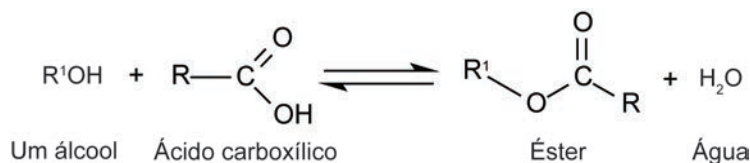


Figura 5.36 Método geral de esterificação de um ácido carboxílico com álcool.

A formação direta de um éster de um álcool e ácido carboxílico é conhecida como *Esterificação de Fischer*. Esse é um processo reversível e a posição de equilíbrio pende ligeiramente para o lado dos produtos quando os reagentes são

álcoois e ácidos carboxílicos simples. Quando a reação é usada para propósitos preparativos, a posição do equilíbrio pode ser mais favorável usando ou álcool ou o ácido carboxílico em excesso.

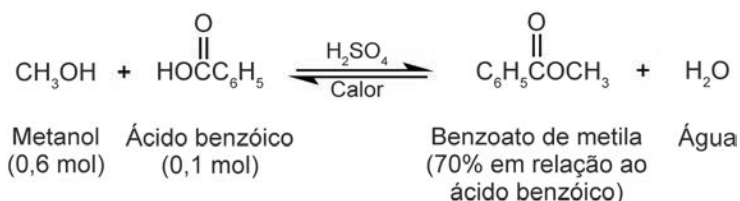
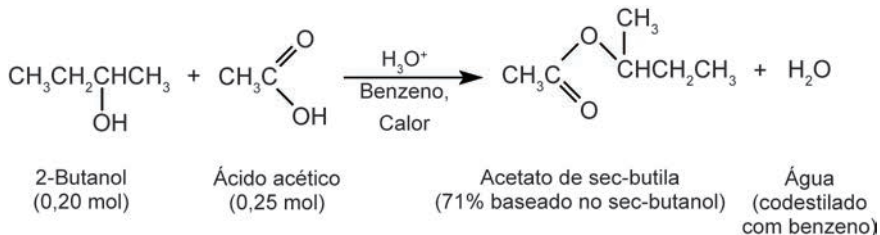


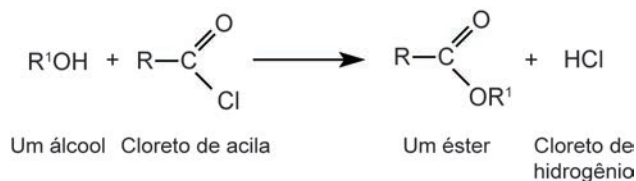
Figura 5.37 Esterificação do ácido benzóico com metanol e a formação do benzoato de metila.

Outro modo de deslocar a posição de equilíbrio para favorecer a formação do éster é remover o outro produto (água) da mistura de reação quando esse é formado. Isso é realizado adicionando-se benzeno como um co-solvente e destilando a mistura azeotrópica de benzeno e água.

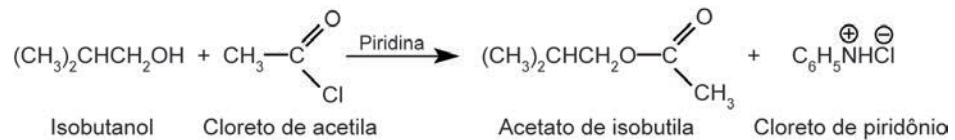
Por razões estérica, a ordem de reatividade de álcool na Esterificação de Fischer é: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{primário} > \text{secundário} > \text{terciário}$. Fenóis são bem menos reativos do que álcoois alifáticos.



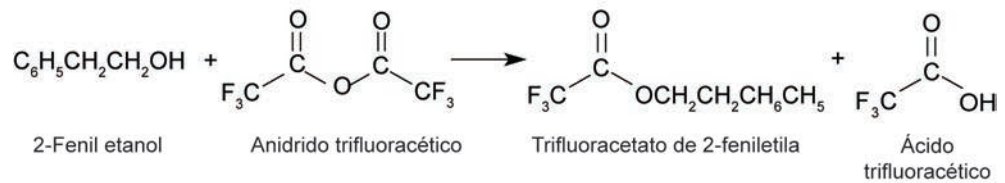
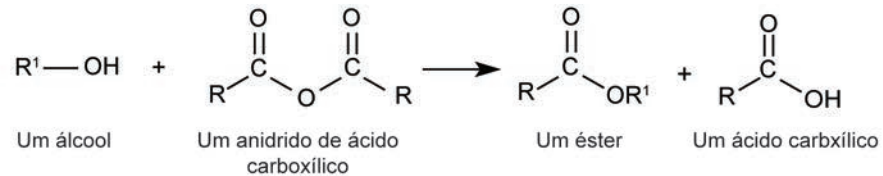
Os ésteres são também formados pela reação de álcoois com cloretos de acila.



A reação de um álcool com um cloreto de acil é normalmente realizada na presença de uma base fraca tal como piridina. Piridina não só captura o cloreto de hidrogênio que é formado, mas também exerce um efeito catalítico.



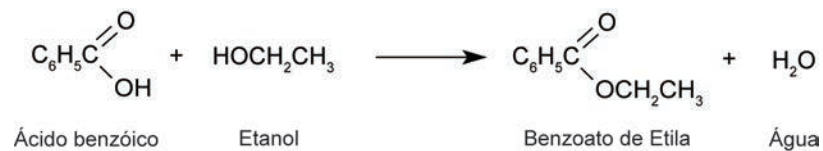
Os anidridos de ácidos carboxílicos reagem similarmente ao cloreto de acila:



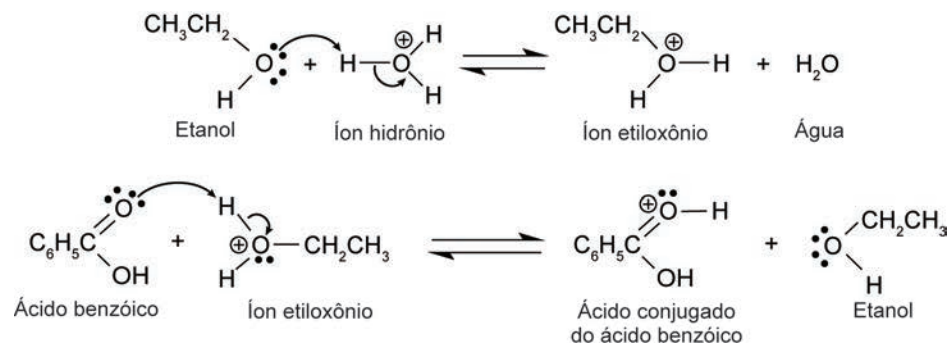
Mecanismo:

O mecanismo de esterificação de ácidos carboxílicos com álcoois é uma combinação de dois estágios distintos. A formação do intermediário tetraédrico caracteriza o primeiro estágio (etapas 1 a 3) e a dissociação desse intermediário o segundo estágio (etapas 4 a 6).

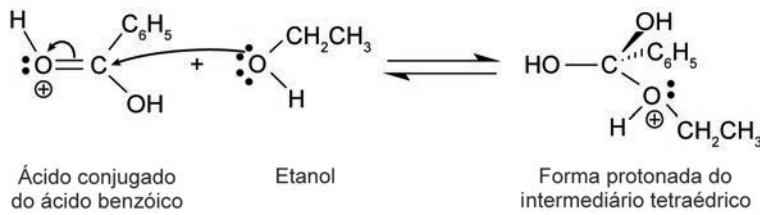
Reação Geral:



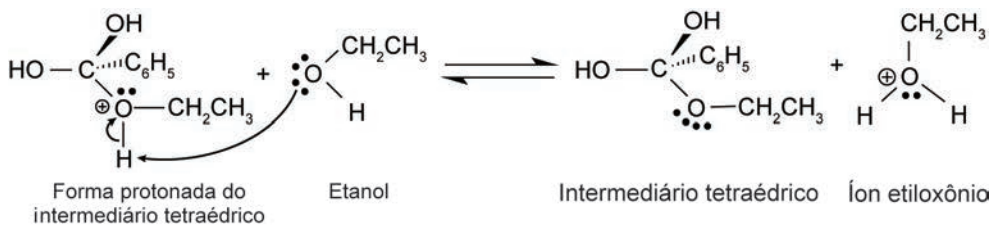
Etapa 1: O ácido carboxílico é protonado em seu oxigênio carbonílico pelo doador de próton íon alquioxônio formado pela transferência do próton do catalisador ácido (íon hidrônio) para o álcool.



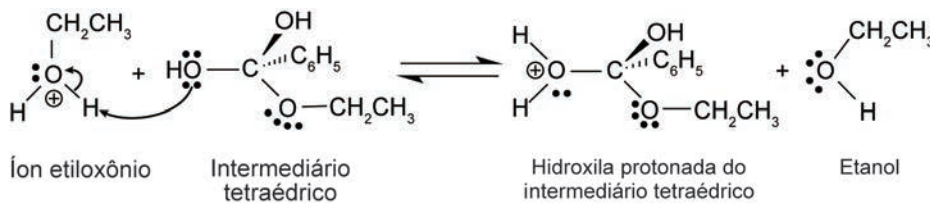
Etapa 2: A protonação do ácido carboxílico aumenta o caráter positivo do seu grupo carbonil. Uma molécula de álcool age como um nucleófilo e ataca o carbono carbonílico.



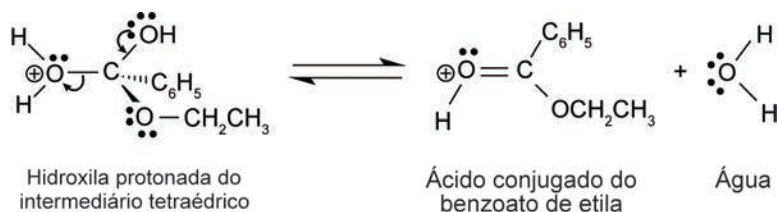
Etapa 3: O íon oxônio formado na Etapa 2 perde um próton para formar o intermediário tetraédrico na sua forma neutra. Essa etapa conclui o primeiro estágio do mecanismo.



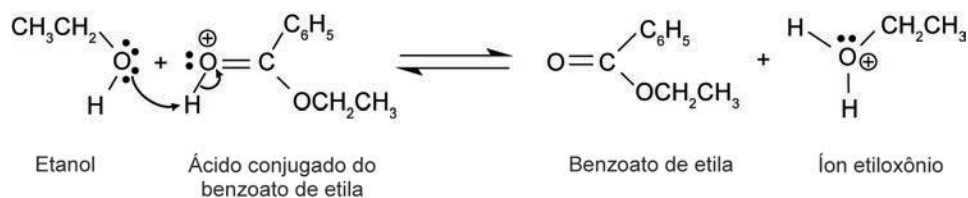
Etapa 4: Protonação do intermediário tetraédrico em um de seus oxigênios hidroxílicos.



Etapa 5: Esse intermediário perde uma molécula de água para produzir a forma protonada do éster.



Etapa 6: Desprotonação da espécie formada na Etapa 5 leva a forma neutra do produto éster.



A espécie conectando os dois estágios é chamada de intermediário tetraédrico porque a hibridização no carbono mudou de sp^2 no ácido carboxílico para sp^3 no intermediário antes de se reibridizar a sp^2 no produto éster.

O intermediário tetraédrico não pode ser isolado e é instável nas condições de sua formação sofrendo desidratação catalisada por ácido para formar o éster.

Observe que o oxigênio do etanol torna-se incorporado ao produto benzoato de etila de acordo com o mecanismo delineado.

5.2.3.1 Fontes de ésteres

Muitos ésteres são espécies que ocorrem naturalmente e aqueles de massa molar baixa são consideravelmente voláteis e muitos têm odores agradáveis. Os ésteres frequentemente incluem uma fração significativa de óleos aromáticos de frutas e flores.

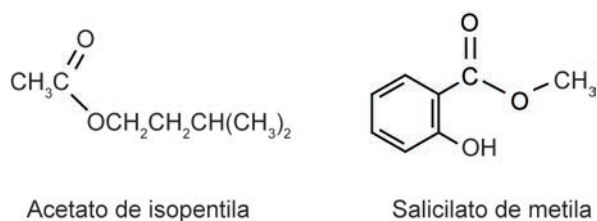
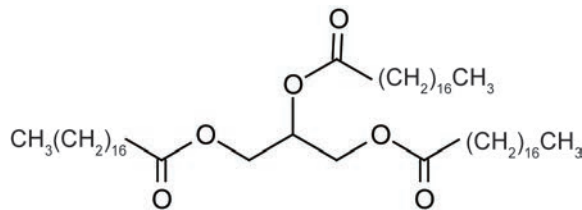


Figura 5.38 Exemplos de ésteres extraídos de fontes naturais.

Os ésteres de gliceróis, chamado de tri-ésteres do glicerol, triacilgliceróis ou triglicerídeos são produtos naturais abundantes. O grupo mais importante dos tri-ésteres de glicerol inclui aqueles em que cada grupo acila não é ramificado e tem catorze ou mais átomos de carbono.



Triesterina, um triéster de trioctadecanoil glicerol encontrado em muitas gorduras animal e vegetal

As gorduras e os óleos são encontrados na natureza como misturas de tri-ésteres de glicerol. As gorduras são misturas que são sólidos à temperatura ambiente e os óleos são líquidos devido à presença da geometria *cis* em ligação dupla na estrutura. Os ácidos carboxílicos de cadeias longas obtidos de gorduras e óleos por hidrólise são conhecidos como ácidos graxos.

5.2.3.2 Propriedades físicas

Os ésteres são moderadamente polares, com momento de dipolo no intervalo de 1,5 à 2,0 D. As interações dipolo-dipolo contribuem para as forças de atração intermoleculares que faz com que os ésteres tenham pontos de ebulição maiores do que os hidrocarbonetos de configuração e massas molares similares. Devido à falta do grupo hidroxila, as moléculas de ésteres não podem formar ligações de hidrogênio um com o outro, conseqüentemente, os ésteres têm pontos de ebulição menores do que os álcoois de massas molares comparáveis.

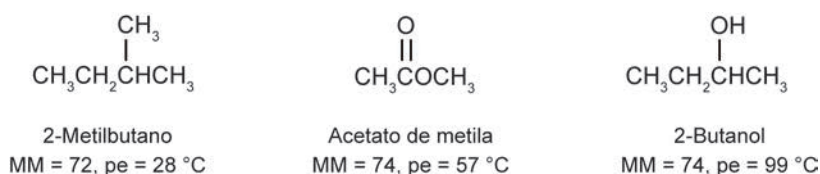


Figura 5.39 Efeitos de grupos funcionais sobre o ponto de ebulição de moléculas de massas molares comparáveis.

Utilizando os pares de elétrons não compartilhados desses átomos de oxigênio, um éster pode participar de ligações de hidrogênio com substâncias que contém grupos hidroxilas (água, álcoois, ácidos carboxílicos). Isso confere alguma medida de solubilidade em água aos ésteres de baixa massa molar; acetato de metila, por exemplo, dissolve em água (33g/100 mL). A solubilidade dos ésteres decresce à medida que o conteúdo em átomos de carbono na cadeia aumenta. As gorduras e os óleos (ésteres de glicerol de ácidos carboxílicos de cadeia longa) são praticamente insolúveis em água.

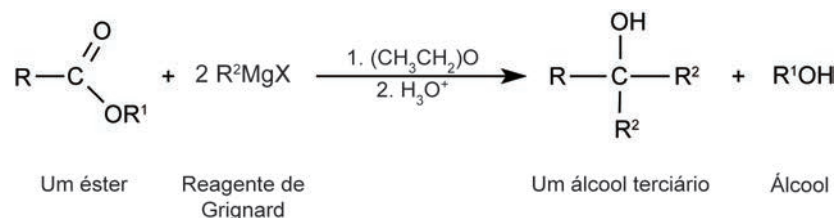
5.2.3.3 Reações de ésteres

A reação de ésteres com Reagentes de Grignard e hidreto de alumínio e lítio são ambos úteis na preparação de álcoois.

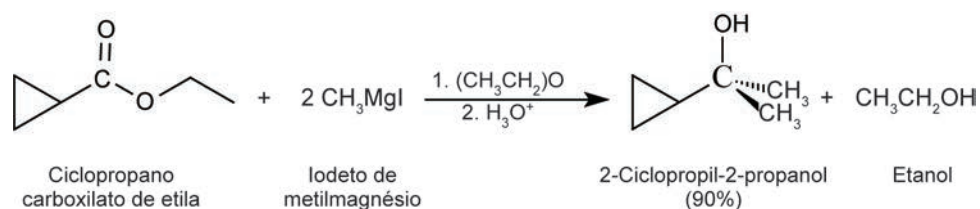
• Reagente de Grignard

Os ésteres reagem com dois equivalentes de um Reagente de Grignard para produzir álcoois terciários. Dos grupos ligados ao carbono, que está ligado o grupo hidroxila, em álcool terciário dois são derivados do Reagente de Grignard.

Equação geral:



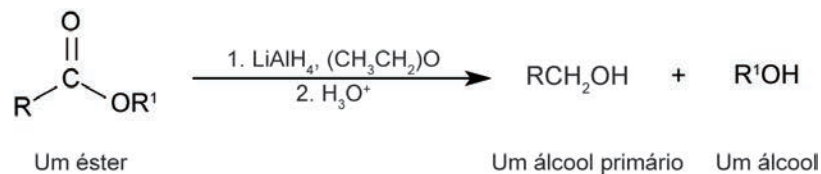
Reação específica:



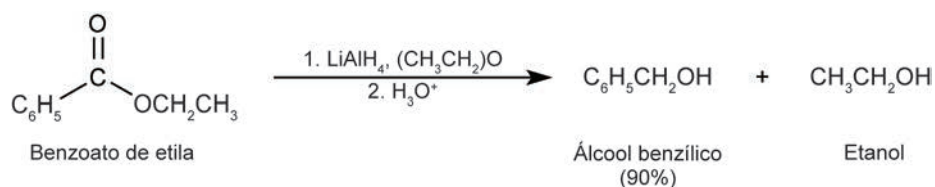
• Hidreto de alumínio e lítio

O hidreto de alumínio e lítio quebra redutivamente ésteres para produzir álcoois primário.

Equação geral:



Reação específica:



Os ésteres são menos reativos do que os cloretos de ácidos e os anidridos de ácidos. A substituição nucleofílica em ésteres de acil, especialmente hidrólise de ésteres, tem sido intensamente investigada em uma perspectiva mecanística. De fato, muito do que se sabe a respeito do tópico geral de substituição nucleofílica em acila deriva de estudos realizados em ésteres.

• Hidrólise ácida

A hidrólise de ésteres é o mais estudado e melhor entendido de todas as reações de substituição nucleofílica em acil. Os ésteres são bastante estáveis em meio aquoso neutro, mas sofrem clivagem quando aquecidos com água na presença de ácidos ou bases fortes. A hidrólise de ésteres em meio ácido aquoso diluído é o inverso da esterificação de Fischer.

Quando a esterificação é o objetivo, água é removida da mistura de reação para estimular a formação do éster. Quando a hidrólise é o objetivo, a reação é realizada na presença de um excesso de água.

O mecanismo da hidrólise de éster catalisada por ácido ocorre em dois estágios. Um intermediário tetraédrico é formado no primeiro estágio e no segundo ocorre a dissociação desse intermediário a produtos. A característica chave da primeira etapa é o local em que o éster de partida é protonado. A protonação do oxigênio carbonílico forma um cátion que é estabilizado por deslocalização de elétrons. O outro local alternativo de protonação, o oxigênio alcoílico, dá origem a um cátion bem menos estável.

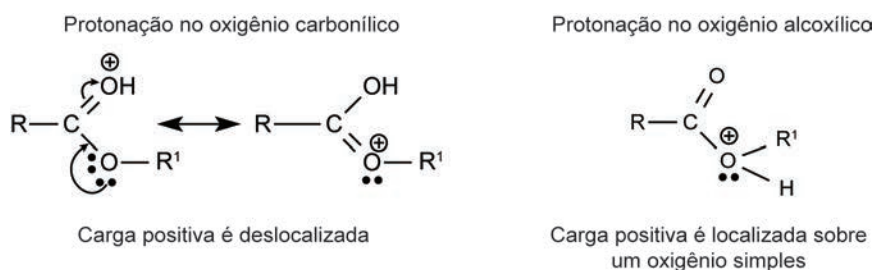


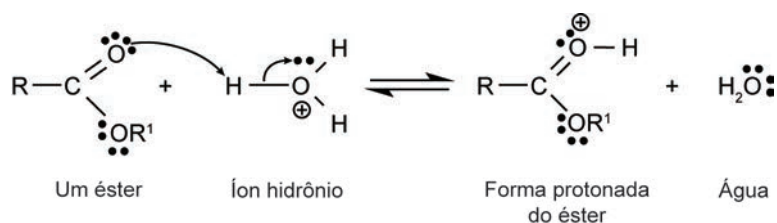
Figura 5.40 Estruturas de ressonância do grupo carbonil da carboxila protonada.

A protonação do oxigênio carbonílico, como observado nas reações de aldeído e cetona, deixa o grupo carbonil mais susceptível ao ataque nucleofílico. A molécula de água adiciona-se ao carbono do grupo carbonil do éster protonado na Etapa 2. A perda do próton do íon oxônio resultante leva a forma neutra do intermediário tetraédrico na Etapa 3 e completa o primeiro estágio do mecanismo.

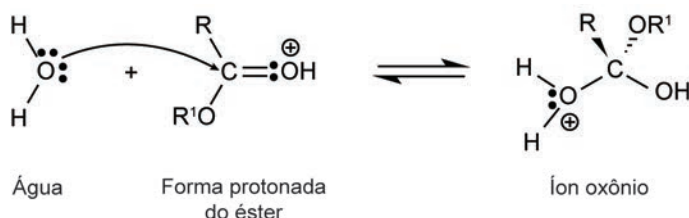
Uma vez formado, o intermediário tetraédrico pode retornar aos materiais de partida meramente revertendo à reação que o formou, ou pode continuar em direção aos produtos. No segundo estágio da reação, o intermediário tetraédrico dissocia-se a um álcool e um ácido carboxílico. Na Etapa 4, a protonação do intermediário tetraédrico no oxigênio do grupo alcóxi produz um novo íon oxônio, que perde uma molécula de álcool na Etapa 5. Juntamente com o álcool, a forma protonada do ácido carboxílico surge pela dissociação do intermediário tetraédrico. A sua desprotonação na Etapa 6, completa o processo.

Mecanismo da reação: (Estágio 1: etapas de 1 a 3; Estágio 2: etapas de 4 a 6).

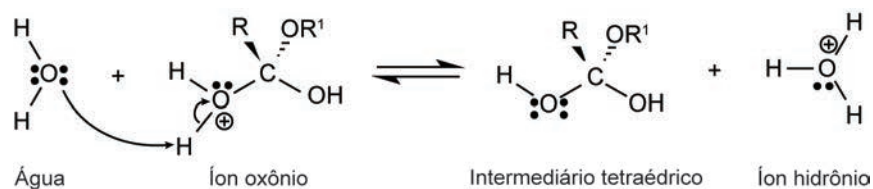
Etapa 1: Protonação do oxigênio do grupo carbonil do éster.



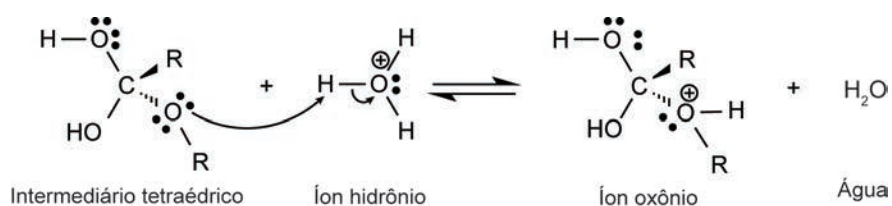
Etapa 2: Adição nucleofílica da água à forma protonada do éster.



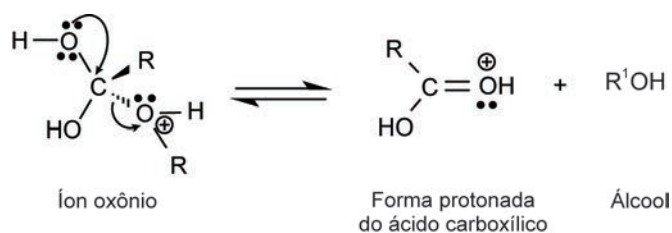
Etapa 3: Desprotonação do íon oxônio para dar a forma neutra do intermediário tetraédrico.



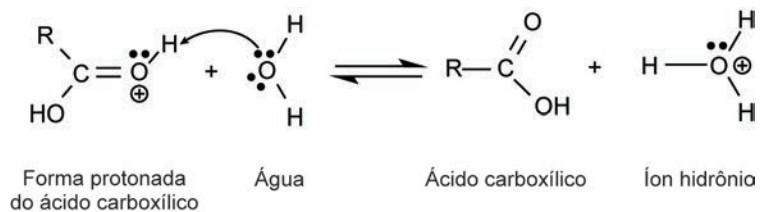
Etapa 4: Protonação do intermediário tetraédrico no oxigênio alcoílico.



Etapa 5: Dissociação da forma protonada do intermediário tetraédrico a um álcool e ao ácido carboxílico protonado.



Etapa 6: Desprotonação do ácido carboxílico protonado.



• Hidrólise básica

Ao contrário da sua catálise ácida, a hidrólise básica de ésteres com base aquosa é irreversível.

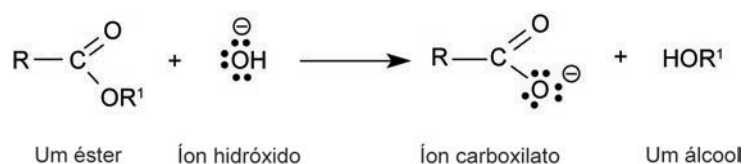
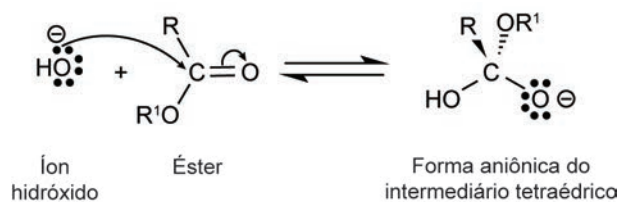


Figura 5.41 Reação geral de hidrólise básica de éster.

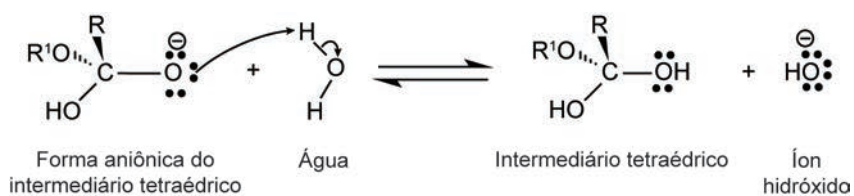
Isso porque os ácidos carboxílicos são convertidos aos seus correspondentes ânions carboxilatos nessas condições e esses ânions são incapazes de transferir o acil ao álcool.

Mecanismo em dois estágios: (Estágio 1: etapas 1 e 2; Estágio 2: etapas 3 e 4).

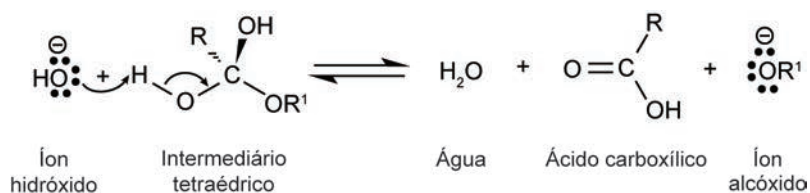
Etapa 1: Adição nucleofílica do íon hidróxido ao grupo carbonil.



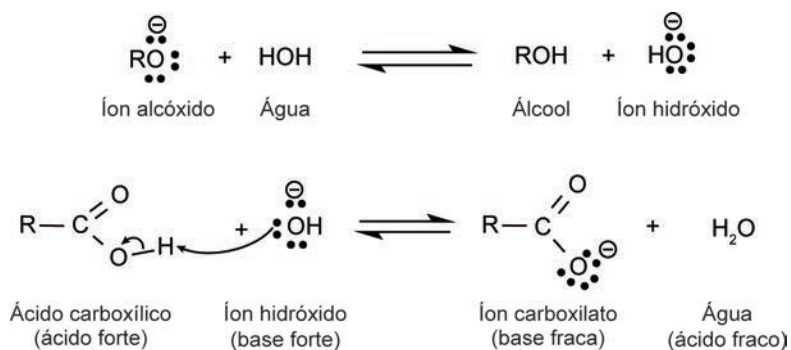
Etapa 2: Transferência de próton à formação aniônica do intermediário tetraédrico.



Etapa 3: Dissociação do intermediário tetraédrico.



Etapa 4: Transferência de um próton produz um álcool e um ânion carboxilato.

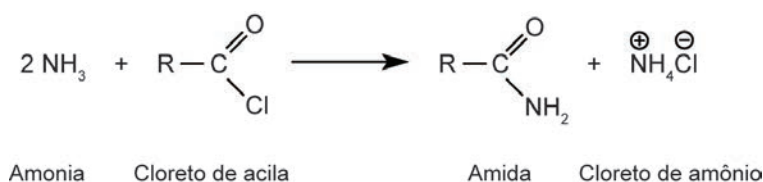


5.2.4 Amidas

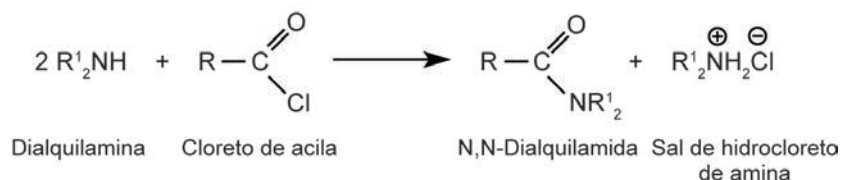
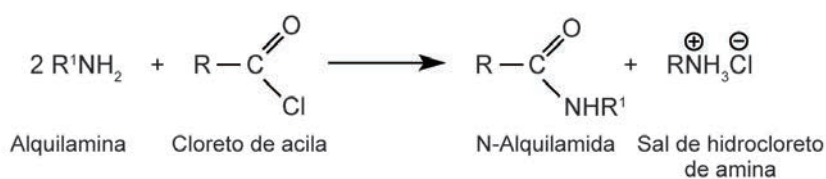
Amidas são facilmente preparadas por acilação de amônia e aminas com cloreto de acila, anidridos e ésteres.

5.2.4.1 Preparação de amidas

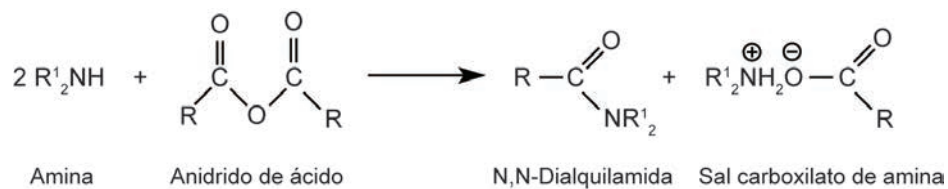
- *Acilação de amônia* (NH_3) produz uma amida.



- *Acilação de aminas* primária e secundária proporciona a formação de amida N-substituído e N,N-dissubstituídos.



Dois equivalentes molares de aminas são necessários na reação com cloreto de acila e anidrido de ácidos, uma molécula de amina atua como nucleófilo e a segunda como uma base de Lewis.

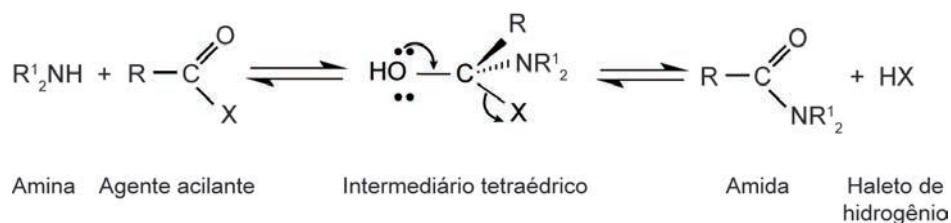


É possível usar apenas um equivalente molar da amina nessas reações se alguma outra base tal como hidróxido de sódio, estiver presente na mistura de reação para reagir com o cloreto de hidrogênio ou ácido carboxílico que é formado. Esse é um procedimento útil naqueles casos em que a amina é valiosa ou é obtida em pequena quantidade.

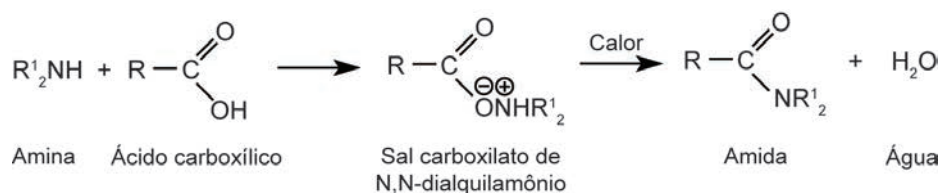
Os ésteres e aminas reagem em uma proporção molar de 1:1 para formar amida. Não se forma o produto ácido do agente acilante e assim não é necessária uma base adicional.



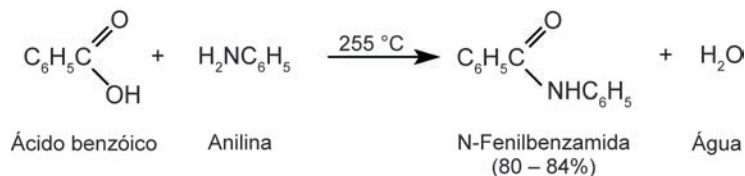
Todas as reações ocorrem por adição nucleofílica da amina ao grupo carbonil. A dissociação do intermediário tetraédrico ocorre na direção em que leva a uma amida.



As amidas são às vezes preparadas diretamente de ácidos carboxílicos e aminas por um processo em duas etapas. A primeira etapa envolve uma reação ácido-base em que o ácido e a amina combinam-se para formar um sal de carboxilato de amônio. Sobre aquecimento, o sal carboxilato de amônio perde água para formar uma amida.



Na prática, ambas as etapas podem ser combinadas em uma operação simples, simplesmente aquecendo uma mistura de um ácido carboxílico com uma amina.



Uma reação similar em que amônia e dióxido de carbono são aquecidos sobre pressão é a base da preparação industrial da *ureia*. Nesse caso, os reagentes primeiro combinam, formando um sal chamado de carbamato de amônio.

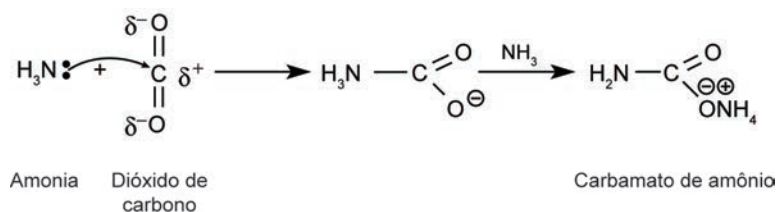


Figura 5.42 Reação de amônia com dióxido de carbono e a formação de carbamato de amônio.

Quando aquecido, o carbamato de amônio sofre desidratação para formar *ureia*. A ureia é utilizada como fertilizante.

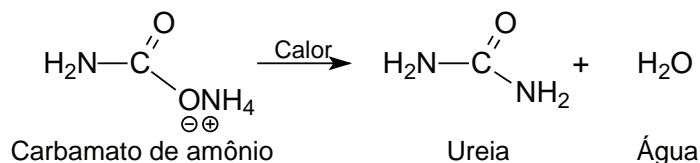


Figura 5.43 Carbamato de amônio sobre aquecimento rearranja molecularmente a uréia.

Muito das amidas são preparadas no laboratório a partir de cloreto de acila, anidridos de ácido ou ésteres.

5.3 Exercícios propostos

1. O ácido peroxiacético é um ácido mais fraco do que o ácido acético ($pK_{a,s}$ 8,2 e 4,7, respectivamente). Dê os motivos que justifiquem que os perácidos são ácidos mais fracos do que os ácidos carboxílicos.
2. Qual é a molécula neutra mais ácida caracterizada pela fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_x\text{O}_2$? Justifique (x varia de 2 a 6).

3. Quando ácido benzóico é deixado em repouso em água enriquecida com ^{18}O , o isótopo marcado é incorporado ao oxigênio carbonílico do ácido benzóico. Dê uma explicação para essa observação.

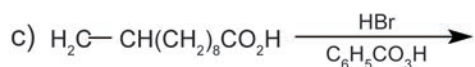
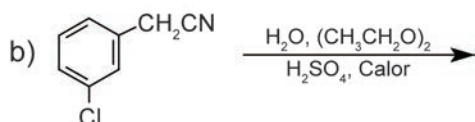
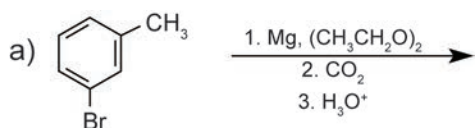
4. Mostre através de uma série de equações como você pode preparar cada um dos seguintes compostos a partir do material de partida indicado e qualquer outro reagente orgânico ou inorgânico necessário.

a) Ácido 2-metilpropanóico de álcool terc-butíla.

b) Ácido 3,3-dimetilbutanóico de terc-butanol.

c) 3-fenil-1-butanol de 3-fenilbutanonitrila.

5. Cada uma das seguintes reações foi descrita na literatura química e forma um produto simples em bom rendimento. Qual é o produto em cada reação? Justifique.

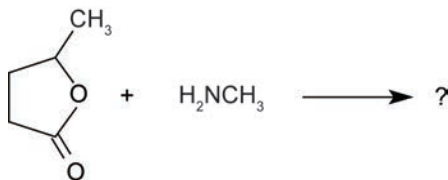


6. Em cada grupo de compostos, dê a ordem de acidez decrescente e justifique.

a) Benzeno, ácido benzóico, álcool benzílico.

b) Ácido acético, etanol, ácido trifluoracético, 2,2,2-trifluoretanol, ácido trifluormetanossulfônico ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OH}$).

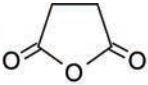
7. Dê a estrutura do produto da seguinte reação bem como o mecanismo de sua formação.

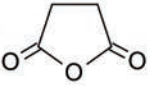


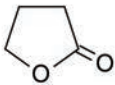
8. Escreva a fórmula estrutural do principal produto orgânico de cada uma das seguintes reações.

a) Cloreto de propanoila e propanoato de sódio.

b) Cloreto de butanoíla e álcool benzílico.

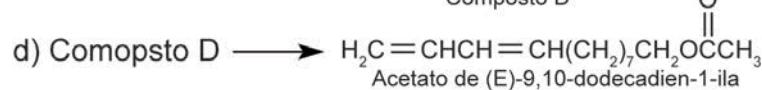
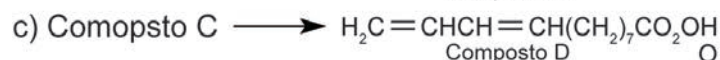
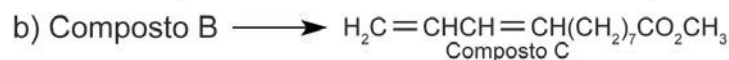
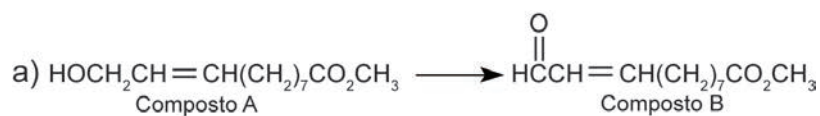
c)  e água.

d)  e hidróxido de sódio aquoso.

e)  e amônia aquosa.

f)  e excesso de brometo de metilmagnésio e então H_3O^+ .

9. A preparação do feromônio sexual da mariposa, acetato de (E)-9,11-dodecadien-1-ila, utilizando-se o composto A, foi descrito. Dê os reagentes convenientes para cada etapa nessa sequência e justifique.



UNIDADE 6

Aminas

6.1 Introdução

Os compostos contendo nitrogênio em sua estrutura molecular são essenciais para a vida e são fundamentalmente derivados do nitrogênio atmosférico. Por um processo conhecido como *fixação de nitrogênio*, o nitrogênio atmosférico é reduzido à amônia e então convertido a compostos orgânicos nitrogenados. Esse capítulo descreve a química de *aminas*, derivados orgânicos da amônia.

As aminas são classificadas como alquilaminas ou arilaminas. As *alquilaminas* têm o seu átomo de nitrogênio ligado ao átomo de carbono hibridizado sp^3 do ligante alquila, e as *arilaminas* o nitrogênio está ligado ao carbono hibridizado sp^2 de um anel benzeno ou equivalente.

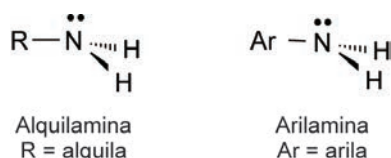


Figura 6.1 Estruturas moleculares de alquilamina e arilamina.

As aminas, como a amônia, são bases fracas, no entanto, são bases mais fortes encontradas em quantidades significativas em condições fisiológicas. As aminas são em geral as bases envolvidas em reações biológicas ácido-base; e são frequentemente os nucleófilos biológicos em substituição nucleofílica.

A palavra vitamina foi inventada em 1912 na crença de que a substância presente na dieta que evitou o escorbuto, pelagra, beribéri, raquitismo e outras enfermidades foram a *vital amine*. Em muitos casos, em que a crença foi confirmada, certas vitaminas provaram ser a amina. Em muito outros casos, no entanto, as vitaminas não eram aminas. Todavia, o nome vitamina incorporou-se à linguagem e permanece como uma lembrança de que há muito tempo os químicos estavam cientes da importância das aminas em processos biológicos.

6.2 Nomenclatura

Ao contrário de álcoois e haletos de alquila, que são classificados como primário; secundário ou terciário de acordo com o grau de substituição do átomo de carbono que está ligado ao grupo funcional; as aminas são classificadas de acordo com seu grau de substituição no átomo de nitrogênio.

Um átomo de nitrogênio ligado a um substituinte alquila ou arila é classificado como amina primária; a dois substituintes como secundária e quando todas as três ligações são com átomos de carbono é uma amina terciária.

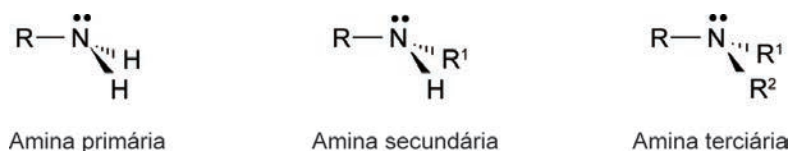


Figura 6.2 Tipos de alquilaminas.

Os grupos ligados ao átomo de nitrogênio podem ser qualquer combinação de grupos alquila ou arila.

As aminas podem ser nomeadas de duas maneiras principais; ou como alquilaminas ou como arilaminas. Quando aminas primárias são denominadas como alquilaminas, a terminação *-amina* é adicionada ao grupo alquila que está ligado ao nitrogênio. Assim quando se nomeia como alcanaminas o grupo alquila é designado como um alcano de origem em que a terminação *-o* é substituído por *-amina*.

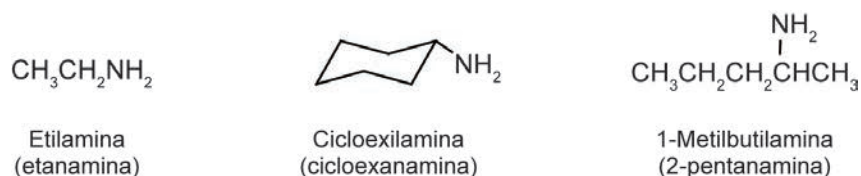


Figura 6.3 Nomenclatura de algumas alquilaminas.

O sistema de nomenclatura alcanamina foi introduzido por *Chemical Abstracts* e é versátil e mais fácil de usar do que o velho sistema IUPAC de nomes de alquilamina. A última revisão da regra IUPAC aceita ambas.

A *anilina* é o nome IUPAC de origem para derivados amino-substituídos do benzeno. Os derivados substituídos da anilina são numerados iniciando-se no átomo de carbono que está ligado o grupo amino. Os substituintes são listados em ordem alfabética e o sentido da numeração é determinado pela regra usual designado pelo “primeiro ponto de diferença”, ou seja, a somatória dos localizadores deve ser o menor valor.

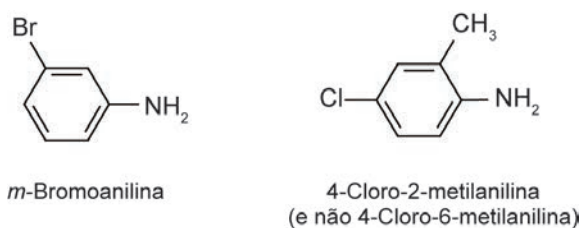


Figura 6.4 Nomenclatura de algumas arilaminas.

Arilamina pode ser nomeada como arenamina e, por exemplo, benzenamina é um nome alternativo, mas raramente usada, para anilina.

Os compostos que apresentam dois grupos amino são nomeados adicionando-se o sufixo *-diamina* ao nome do correspondente alcano ou areno e a terminação *-o* do hidrocarboneto de origem é mantido.

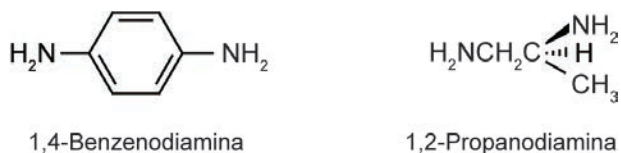


Figura 6.5 Nomenclatura de alquil-diaminas.

Os grupos aminos são ordenados preferencialmente como sendo de baixa prioridade quando o composto de origem for identificado para fins de nomenclatura. Os grupos hidroxila e carbonil têm maior prioridade do que o grupo amino e, nesse caso, a função amina é denominada como um grupo substituinte.

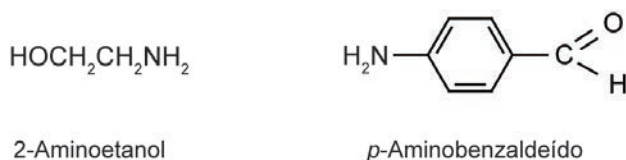


Figura 6.6 Ordem preferencial de grupos funcionais em nomenclatura.

As aminas, secundária e terciária, são nomeadas como derivados N-substituído de aminas primárias. A amina primária, que apresentar a cadeia carbônica mais longa, é considerada como sendo de origem e o prefixo N- é adicionado como um localizador para identificar os substituintes do nitrogênio do grupo amino quando necessário.



Figura 6.7 Regra de nomenclatura de aminas secundária e terciária.

Um átomo de nitrogênio que se liga a um quarto substituinte alquila ou próton fica positivamente carregado e é denominado como um íon amônio. O ânion que está associado a ele é também identificado no nome.

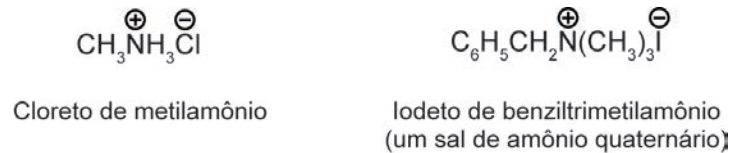


Figura 6.8 Nomenclatura de sais de amônio.

Os sais de amônio em que quatro grupos alquila estão ligados ao átomo de nitrogênio são chamados de *sais de amônio quaternário*.

6.3 Estrutura e ligações

6.3.1 Alquilaminas

A estrutura de alquilaminas pode ser ilustrada tendo como referência a metilamina. Como mostrado, a metilamina, como a amônia, tem um arranjo piramidal dos substituintes no nitrogênio. Seus ângulos de ligação, H–N–H (106°) é ligeiramente menor do que o valor tetraédrico de $109,5^\circ$, enquanto que o ângulo C–N–H (112°) é ligeiramente maior. A distância da ligação C–N de $1,47\text{Å}$ é intermediária entre as distâncias típicas de ligação C–C em alcanos ($1,54\text{Å}$) e C–O em álcoois ($1,43\text{Å}$).

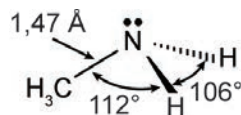


Figura 6.9 Ângulos de ligação da estrutura molecular da metilamina.

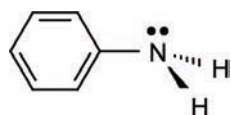
O nitrogênio e o carbono estão ambos hibridizados sp^3 e estão unidos por uma ligação σ . O par de elétrons não compartilhados do nitrogênio ocupa uma orbital hibridizada sp^3 e esse é o par livre que está envolvido em reações em que aminas atuam como base ou nucleófilo. A conversão de uma estrutura molecular de uma amina para outra (inversão de configuração) é rápida.



Figura 6.10 Equilíbrio entre as formas configuracionais de uma amina (inversão de configuração).

6.3.2 Arilaminas

A anilina, como alquilamina, apresenta um arranjo piramidal das ligações em torno do nitrogênio, mas sua pirâmide é um tanto “achatada”.



Anilina

Figura 6.11 Estrutura molecular piramidal “achatada” da anilina.

A estrutura da anilina reflete um compromisso entre dois modos de ligação do par de elétrons livre do nitrogênio. Esses elétrons estão ligados ambos pela força de atração exercida pelo núcleo do nitrogênio e pela sua deslocalização no anel aromático. Os elétrons são mais fortemente atraídos pelo átomo de nitrogênio quando estão em orbital com algum caráter s – uma orbital hibridizada sp^3 , por exemplo – do que quando estão em uma orbital p . Aumentando a quantidade de caráter s em uma orbital, esta atrai os elétrons para mais próximo do seu núcleo e por outro lado, a deslocalização desses elétrons para o sistema π aromático é mais eficiente se ocuparem uma orbital p . Uma orbital p se alinha e se sobrepõe ao orbital p do anel benzênico para formar um sistema π estendido do que uma orbital hibridizada sp^3 . Como resultado dessas duas forças opostas, o nitrogênio adota uma hibridização da orbital que está entre sp^2 e sp^3 . A orbital que mantém o par de elétrons não compartilhado apresenta maior caráter p do que uma orbital hibridizada sp^3 , a qual permite que os elétrons seja parcialmente deslocalizado para o sistema π aromático enquanto ainda mantém uma forte interação com o núcleo do nitrogênio.

A deslocalização do par de elétrons livre do nitrogênio para o sistema π aromático fortalece a ligação carbono-nitrogênio da anilina, encurta-a e proporciona “um caráter parcial de ligação dupla”. Em termos de ressonância, esta é expressa como se indicasse uma contribuição significativa da forma de ressonância dipolar.

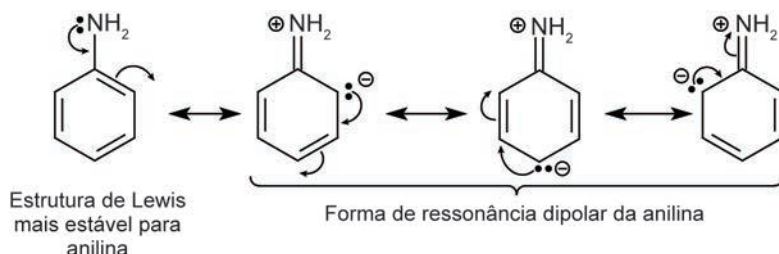


Figura 6.12 Estruturas de ressonância da anilina.

6.3.3 Momento de dipolo

Os momentos de dipolo de alquilamina e arilamina são semelhantes em magnitude, mas oposto em direção. O átomo de nitrogênio é o final negativo do dipolo em alquilamina, por ser o grupo alquila indutor de elétrons, enquanto que em arilamina é o final positivo devido o par de elétrons livres do átomo de nitrogênio conjugar com o anel benzeno.



Figura 6.13 Efeito do substituinte sobre a polaridade das aminas.

O sentido da polarização não é revelado diretamente pela medida do momento de dipolo, mas pode ser deduzido examinando-se o efeito dos substituintes. O momento de dipolo do *p*-(trifluormetil)anilina, por exemplo, é aproximadamente igual à soma dos momentos de dipolo da anilina e (trifluormetil)benzeno.

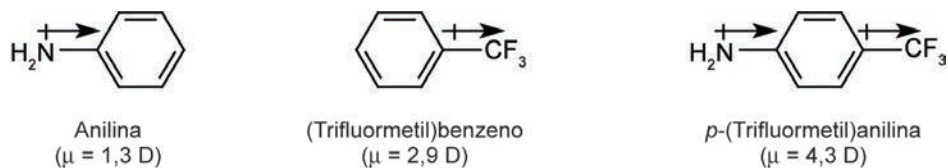


Figura 6.14 Efeito de grupos substituintes sobre a orientação da polaridade em moléculas.

Os efeitos em separado proporcionados pelos grupos amino e trifluormetil devem reforçar, ao invés de oporem-se, um ao outro, uma vez que o grupo trifluormetil atrai elétrons e o grupo amino está induzindo-os. A eletronegatividade do nitrogênio tende a retirar elétrons do carbono pela polarização da ligação σ , no entanto, os seus elétrons livres podem ser compartilhados com o sistema π adjacente por efeito de ressonância (movimento dos elétrons para dentro do anel benzeno) superando-a.

Os dados do momento de dipolo revelam que o efeito doador à nuvem π de um substituinte amino ao anel aromático excede substancialmente seu efeito receptor de elétrons da ligação σ .

6.4 Propriedades físicas

Muitas alquilaminas, geralmente encontradas, são líquidas e apresenta um odor desagradável de “peixe”.

A natureza polar de uma substância pode afetar as propriedades físicas, tal como o ponto de ebulição e isso é verdade para as aminas, que são mais polares do que os alcanos, mas menos do que os álcoois. Para compostos similarmente constituídos, as alquilaminas têm pontos de ebulição (P. E.) que são maiores do que aqueles de alcanos, mas menores do que aqueles dos álcoois.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Propano	Etanamina	Etanol
$\mu = 0$	$\mu = 1,2 \text{ D}$	$\mu = 1,7 \text{ D}$
p. e. = $-42 \text{ }^\circ\text{C}$	p. e. = $17 \text{ }^\circ\text{C}$	p. e. = $78 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 6.15 Efeito do grupo substituinte, em moléculas de massas molares comparáveis, em suas propriedades físicas.

As interações dipolo-dipolo, especialmente ligação de hidrogênio, são mais fortes em aminas do que em alcanos. A natureza menos polar das aminas comparada aos álcoois, no entanto, torna essas forças intermoleculares mais fracas em aminas do que em álcoois.

Entre as aminas isoméricas, as aminas primárias têm pontos de ebulição mais altos e as aminas terciárias os menores.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Propanamina	N-Metiletanamina	Trimetilamina
(uma amina primária)	(uma amina secundária)	(uma amina terciária)
p. e. = $50 \text{ }^\circ\text{C}$	p. e. = $34 \text{ }^\circ\text{C}$	p. e. = $3 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 6.16 Aminas isoméricas e seus pontos de ebulição.

As aminas, primária e secundária, podem participar de ligações de hidrogênio intermoleculares, enquanto que as aminas terciárias não.

As aminas que têm em suas estruturas moleculares menos do que cinco ou seis átomos de carbono são solúveis em água. Todas as aminas, mesmo as terciárias, podem agir como aceptores de próton em ligações de hidrogênio com moléculas de água.

A arilamina mais simples, a anilina, é líquida à temperatura ambiente e tem o ponto de ebulição de $184 \text{ }^\circ\text{C}$ e as outras arilaminas quase todas apresentam pontos de ebulição maiores. A anilina é apenas ligeiramente solúvel em água ($3 \text{ g}/100 \text{ mL}$) e os seus derivados substituídos tendem a ser ainda menos solúveis.

6.5 Basicidade de aminas

As aminas são bases fracas, mas como uma classe as aminas são bases mais fortes de todas as outras moléculas neutras. Na Tabela 6.1 se encontram dados de basicidade de algumas aminas. A relação mais importante a ser tirada desses dados é que:

1. As alquilaminas são bases ligeiramente mais fortes do que a amônia.
2. As alquilaminas diferem muito pouco entre elas em basicidade e as constantes básicas atingem uma extensão menor do que 10 na constante de equilíbrio (uma unidade de pK_b).
3. As arilaminas são bases bem mais fracas do que amônia e alquilaminas e as constantes básicas estão na ordem de 10^6 menores do que aquelas de alquilaminas (seis unidades de pK_b).

6.5.1 Alquilaminas

Embora muitas alquilaminas sejam bastante semelhantes em sua basicidade, geralmente a ordem desta aumenta de:

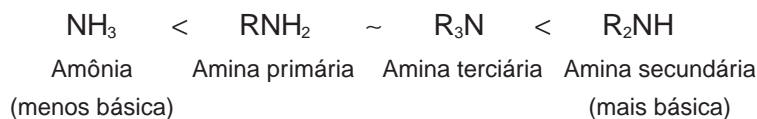


Figura 6.17 Ordem de basicidade crescente de alquilaminas.

A dietilamina, por exemplo, é mais básica do que a etilamina ou a trietilamina e todos estes compostos são mais básicos do que amônia, quando medido em solução aquosa.

A descontinuidade da basicidade entre as várias classes de aminas sugerem que há pelo menos dois efeitos dos substituintes envolvidos e que atuam em direções opostas.

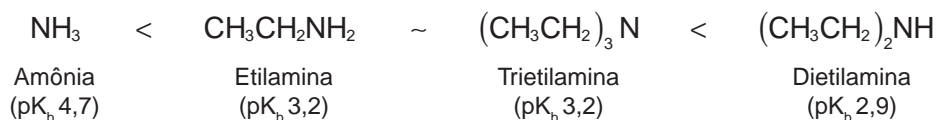
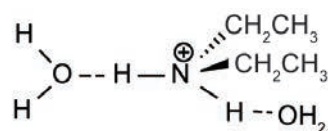


Figura 6.18 Ordem de basicidade crescente de derivados de aminas em solução aquosa.

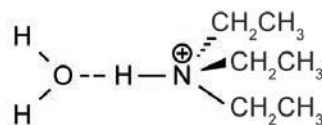
A indução de elétrons por grupos alquila proporciona o principal mecanismo pelo qual o ácido conjugado de uma amina pode ser estabilizado na fase gasosa. Quanto mais grupos alquila estiverem ligados ao átomo de nitrogênio positivamente carregado, mais estabilizado torna-se o íon alquilamônio.

A basicidade quando medida pelo K_b , no entanto, refere-se à medida de equilíbrio realizada em solução aquosa diluída. A alteração da ordem da força básica das aminas em solução, quando comparada às da fase gasosa, deve originar dos *efeitos de solvatação*.

Embora os substituintes alquila aumentem a habilidade de um íon amônio em dispersar a sua carga positiva, estes diminuem a capacidade de formar as ligações de hidrogênio com as moléculas de água. Os íons dialquilamônios, formados pela protonação de aminas secundárias, têm dois hidrogênios como substituintes no nitrogênio que podem participar de ligações de hidrogênio e os íons trialquilamônios têm apenas um hidrogênio e são, portanto, menos estabilizados pelo efeito de solvatação do que os sais de dialquilamônios.



Íon dialquilamônio
Dois prótons disponíveis no nitrogênio
para ligações de hidrogênio



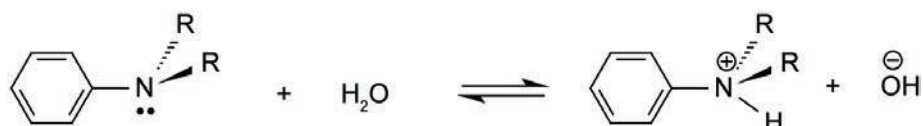
Íon trialquilamônio
Apenas um hidrogênio disponível no
nitrogênio para ligação de hidrogênio

Figura 6.20 Efeito da solvatação sobre a estabilidade do íon amônio com diferentes graus de substituintes alquil.

As dialquilaminas são ligeiramente mais básicas do que as aminas primária ou terciária, visto que os seus ácidos conjugados apresentam as melhores combinações dos substituintes alquilas e os hidrogênios permitem a estabilização de ambos pela indução de elétrons pelos grupos alquilas e por solvatação devido às ligações de hidrogênio.

6.5.2 Arilaminas

As arilaminas são bem menos básicas do que as alquilaminas. Embora o pK_b de muitas das alquilaminas estejam na ordem de 4, o das arilaminas estão em 10. A diminuição drástica da basicidade das arilaminas acontece porque o efeito estabilizante, devido a deslocalização do par de elétrons livre, foi sacrificado pela protonação.



Uma amina estabilizada pela deslocalização do par de elétrons livres ao sistema π , diminuindo a demanda de elétrons no nitrogênio

Par de elétrons livres do nitrogênio transformado no par ligante N–H

Figura 6.21 Equilíbrio ácido-base entre uma amina estabilizada (base) e água (ácido).

O anel aromático dispersa muito pouco a carga positiva do íon amônio. De fato, uma vez que o átomo de carbono do anel ligado ao nitrogênio esteja hibridizado sp^2 , este éceptor de elétrons e desestabiliza o íon amônio. A estabilização da amina e a desestabilização do íon amônio combinam para originar uma nova constante de equilíbrio, para a protonação do átomo de nitrogênio da amina, bem menor para arilaminas do que alquilaminas.

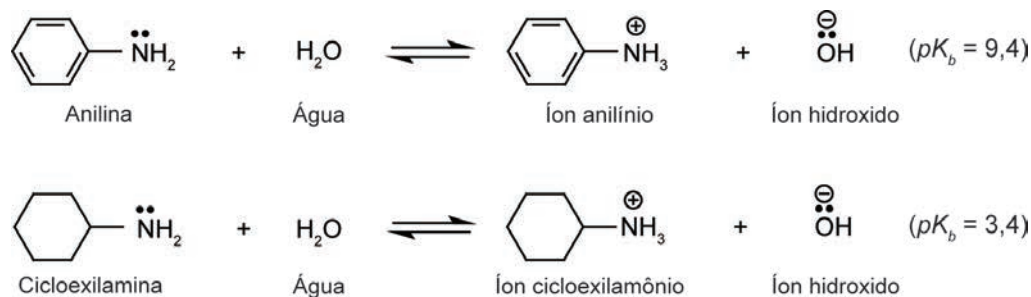


Figura 6.22 Equilíbrio ácido-base entre arilamina e água e alquilamina e água.

Quando o doador de próton é um ácido forte, as arilaminas podem ser completamente protonadas. A anilina pode ser extraída de uma solução etérea adicionando-se uma solução diluída 1 mol/L de ácido clorídrico desde que o sal do íon anilínio formado seja solúvel em água nessas condições.

A substituição de hidrogênio por outro grupo arila diminui ainda mais a basicidade das arilaminas.

6.5.3 Aminas Heterocíclicas

Quando o átomo de nitrogênio está hibridizado sp^3 , como na piperidina, por exemplo, esta é semelhante em basicidade às alquilaminas. Quanto o átomo de nitrogênio é incorporado como um átomo hibridizado sp^2 em um anel aromático, no entanto, sua basicidade diminui acentuadamente. A piridina, por exemplo, assemelha-se às arilaminas, no entanto, é quase 1 milhão de vezes menos básico do que piperidina.



Figura 6.25 Aminas extraídas de fontes naturais.

Muitos alcalóides, tais como nicotina e quinina, apresenta em sua estrutura dois (ou mais) átomos de nitrogênio. Os átomos de nitrogênios mostrados em negrito na estrutura molecular da quinina, aquele localizado no anel heteroaromático está hibridizado sp^2 e é o menos básico do que o outro átomo de nitrogênio cabeça de ponte do sistema biciclo hibridizado sp^3 .

Muitas aminas mediam a transmissão de impulsos nervosos e são denominados como *neurotransmissores*. Dois exemplos são a epinefrina e a serotonina (esses compostos não são classificados como alcalóides, porque não são isolados de plantas).

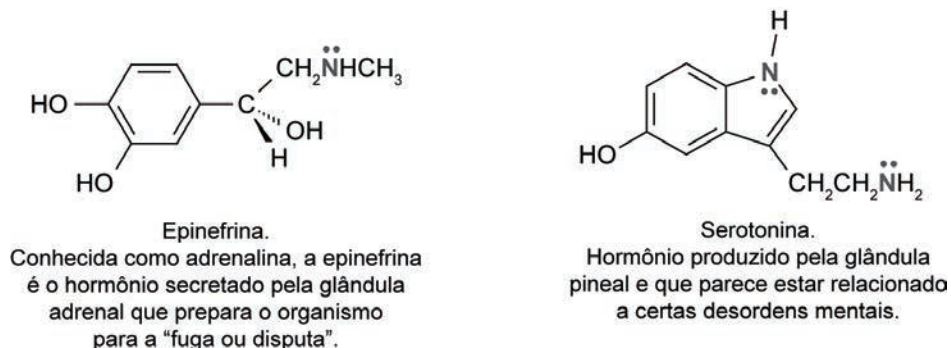


Figura 6.26 Estruturas moleculares de hormônios naturais.

6.7 Preparação de aminas

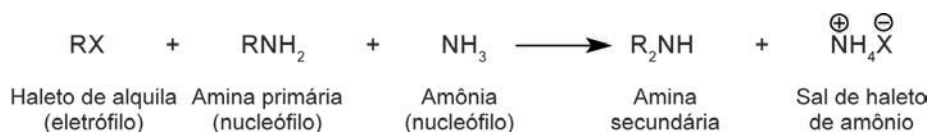
6.7.1 Alquilação de amônia

As alquilaminas são, a princípio, preparadas por meio de reações de substituição nucleofílica envolvendo haletos de alquila e amônia.

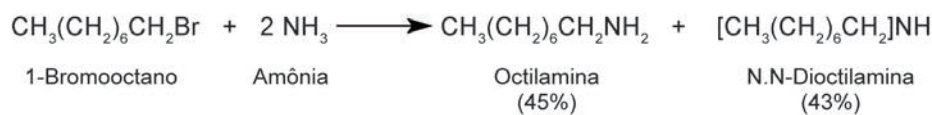


Figura 6.27 Método de preparação de uma amina.

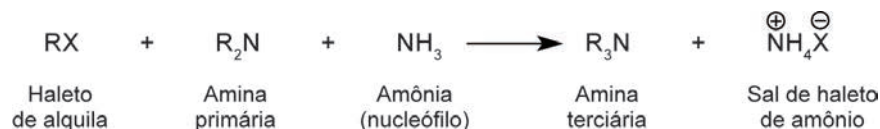
Embora essa reação seja útil na preparação de outros compostos amino, esta não é um método geral para a síntese de aminas. Há uma limitação significativa na obtenção do produto (amina primária) esperado, pois outro nucleófilo é formado e, então, compete com a amônia reagindo com o haleto de alquila.



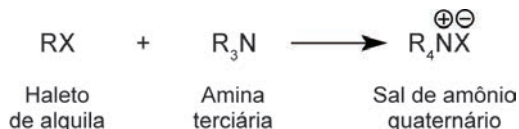
Quando o 1-bromooctano, por exemplo, reage com amônia, ambas as aminas primária e secundária são isoladas em quantidades comparáveis.



De maneira semelhante, a alquilação competitiva pode continuar, resultando na formação de uma trialkilamina.



Mesmo a amina terciária compete com a amônia na reação com o agente alquilante.



Pelo fato da alquilação da amônia levar a uma complexa mistura de produtos, esta é usada para a preparação de aminas primárias apenas quando o haleto de alquila de partida não for de custo elevado e a amina desejada puder ser facilmente separada de outros componentes da mistura reacional.

Os haletos de arila normalmente não reagem com a amônia, nessas condições.

6.7.2 Síntese de Gabriel

Um método que satisfaz o mesmo objetivo que é a síntese de uma amina primária e evita a formação de aminas secundária e terciária como subprodutos é a *Síntese de Gabriel*. Assim, os haletos de alquila são convertidos a alquilaminas primárias sem estar contaminada por aminas secundária ou terciária. O reagente “chave” é o sal de potássio da ftalimida, preparado pela reação:

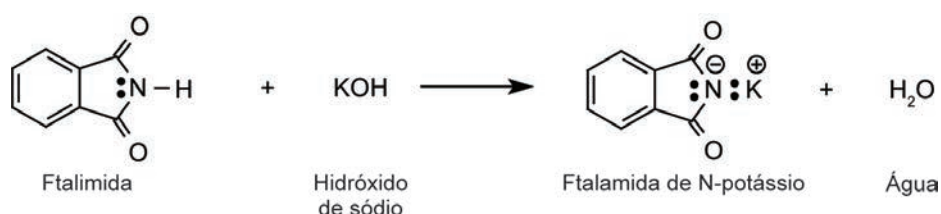


Figura 6.28 Método de preparação do intermediário chave (ftalato de potássio).

A ftalimida (pK_b 8,3) pode ser quantitativamente convertida ao seu sal por uma reação ácido-base com hidróxido de potássio. O sal de potássio da ftalimida tem um átomo de nitrogênio negativamente carregado, o qual age como um nucleófilo sobre o haleto de alquila primário em um processo de substituição nucleofílica.

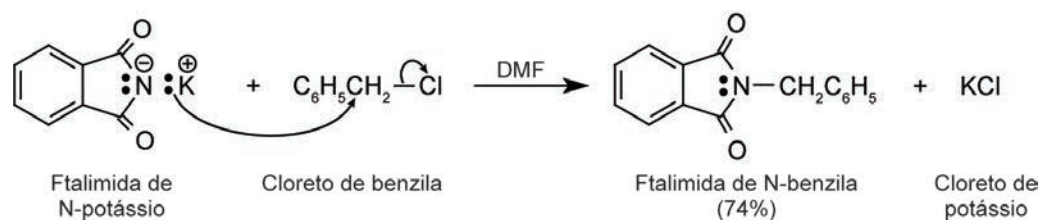


Figura 6.29 Reação do ftalato de potássio com cloreto de benzila e a formação da ftalimida N-benzila.

O produto dessa reação é uma imida N-alkilada, um derivado diacilado de uma amina. O outro par de elétrons da ftalimida não é nucleofílico, pois conjuga com os elétrons \parallel da ligação dupla C – O dos grupos carbonil, não estando assim disponíveis para reagir com outro haleto de alquila. Uma solução aquosa ácida ou básica pode ser utilizada para hidrolisar essas duas ligações da amida e liberar a amina primária desejada. O método mais eficiente para a clivagem das duas ligações da imida é pela transferência dos grupos carbonil para a hidrazina.

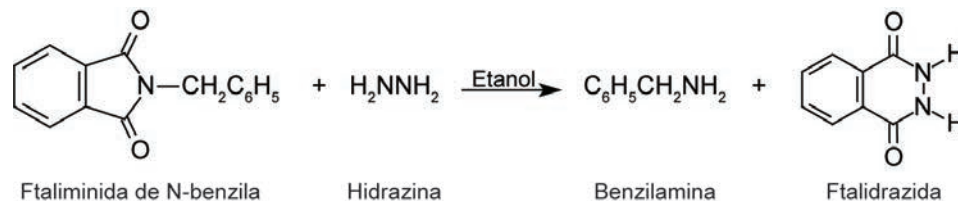


Figura 6.30 Reação da ftalimida de N-benzila com hidrazina e a formação da benzilamina.

Os haletos de arila não podem ser convertidos a arilaminas pela Síntese de Gabriel, porque não é possível a substituição nucleofílica em carbono hibridizado sp^2 . Pelo fato da ftalimida sofrer apenas uma alquilação simples, a formação de aminas secundária e terciária não ocorre e a síntese de Gabriel é um procedimento valioso para a preparação de aminas primárias no laboratório.

6.8 Reações de aminas

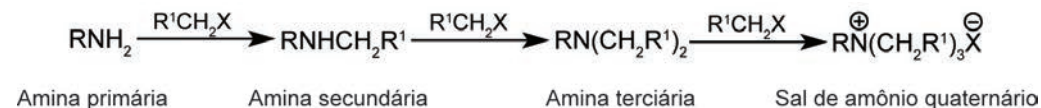
6.8.1 Haletos de alquila

Os haletos de alquila quando tratados com aminas reagem por um processo de substituição nucleofílica.

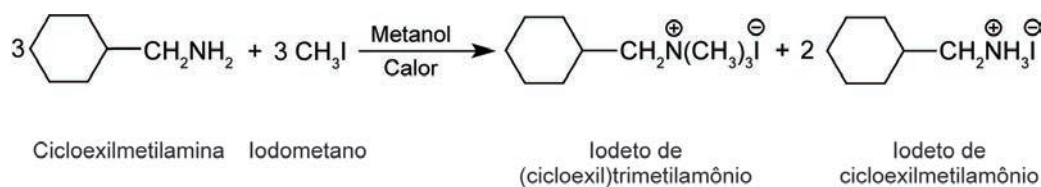


Figura 6.31 Reação geral de uma alquiamina com haletos de alquila.

Uma vez alquilada a amina, uma segunda alquilação pode resultar, convertendo a amina secundária em uma amina terciária. Esta alquilação não interrompe nessa etapa e a amina terciária formada pode reagir com o haletos de alquila levando a um sal de amônio quaternário.



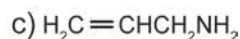
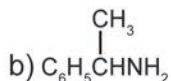
Em face da alta reatividade da amina em condições de substituição nucleofílica, o iodeto de metila é o haletos de alquila mais frequentemente usado na alquilação de aminas para continuar a reação até o estágio de formação do sal de amônio quaternário.



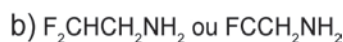
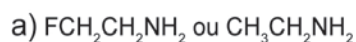
Os sais de amônio quaternários são úteis na química orgânica preparativa como catalisador de transferência de fase. Em outras aplicações mais diretas, o hidróxido de amônio quaternário é usado como substrato em uma reação de eliminação para formar alceno.

6.9 Exercícios propostos

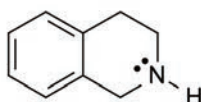
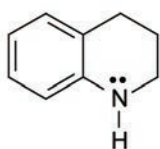
1. Dê um nome aceitável para cada uma das seguintes aminas:



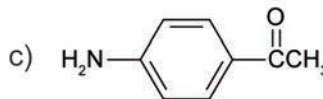
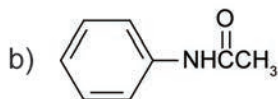
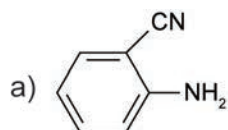
2. Identifique a base mais forte em cada um dos seguintes pares e justifique.



3. As duas aminas mostradas abaixo diferem por um fator de 40.000 em seu valor de K_b . Qual é a base mais forte? Por quê?



4. Cada um dos seguintes compostos é base bem mais fraca do que anilina. Apresente argumentos para explicar o efeito do substituinte em cada caso.



5. Quais das seguintes aminas podem ser preparadas pela Síntese de Gabriel? Quais não podem? Justifique.

Escreva, por meio desse método, as equações da síntese possível para apenas uma das aminas.

a) Butilamina.

c) 2-Feniletilamina.

b) terc-Butilamina

d) N-Metilbenzilamina.

REFERÊNCIAS

Referências consultadas

CAREY, F. A. *Organic Chemistry*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1992.

FOX, M. A.; WHITESELL, J. K. *Organic Chemistry*. 2. ed. Boston: Jones and Bartlett, 1997.

Referências sugeridas

BRUICE, P. Y. *Química Orgânica*. 4. ed. Tradução de Débora Omena Futuro, Alessandra Leda Valverde, Carlos Magno Rocha Ribeiro, Estela Maris Freitas Muri, Maria Behrens e Thelma de Barros Machado. São Paulo: Pearson & Prentice Hall, v. 1 e 2, 2006.

SOLOMONS, T. W. G. *Organic Chemistry*. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1992.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. 8. ed. Tradução de Robson Mendes Matos. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004.

SOBRE O AUTOR

Massami Yonashiro

Nascido em Paraguaçu Paulista – SP, Licenciado em Química pela UFSCar em 1976, Mestre, em 1979, e Doutor em Ciências: Química Orgânica pelo Instituto de Química da USP, em 1984 e Pós-Doutorado na Universidade de Southampton – Inglaterra, em 1989.

Docente na UFSCar desde 1982, ministra disciplinas de Química, subárea “Química Orgânica” na graduação presencial e atualmente a área de interesse em pesquisa é o ensino-aprendizagem de Química.

