Química

Química Orgânica I

Sônia Maria Oliveira Costa
Jane Eire Silva Alencar de Menezes

Ed UECE

Geografia

História

Educação Física

Química

Ciências Biológicas

Artes Plásticas

Computação

Física

Matemática

Pedagogia

Química

Química Orgânica I

Sônia Maria Oliveira Costa
Jane Eire Silva Alencar de Menezes

2ª edição
Fortaleza - Ceará

Ed UECE

2015

Geografia

História

Educação Física

Química

Ciências Biológicas

Artes Plásticas

Computação

Física

Matemática

Pedagogia

Copyright © 2015. Todos os direitos reservados desta edição à UAB/UECE. Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada, por qualquer meio eletrônico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização, por escrito, dos autores.

Editora Filiada à
ABEU
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EDITORAS UNIVERSITÁRIAS

Presidenta da República
Dilma Vana Rousseff
Ministro da Educação
Aloisio Mercadante
Presidente da CAPES
Carlos Afonso Nobre
Diretor de Educação a Distância da CAPES
Jean Marc Georges Mutzig
Governador do Estado do Ceará
Camilo Sobreira de Santana
Reitor da Universidade Estadual do Ceará
José Jackson Coelho Sampaio
Vice-Reitor
Hidelbrando dos Santos Soares
Pró-Reitor de Pós-Graduação
Jerffeson Teixeira de Souza
Coordenador da SATE e UAB/UECE
Francisco Fábio Castelo Branco
Coordenadora Adjunta UAB/UECE
Eloísa Maia Vidal
Direção do CED/UECE
José Albio Moreira de Sales
Coordenadora da Licenciatura em Química
Evanise Batista Frota
Coordenação de Tutoria e Docência da Licenciatura em Química
Solange de Oliveira Pinheiro
Editor da EdUECE
Erasmo Miessa Ruiz
Coordenadora Editorial
Rocylânia Isidio de Oliveira
Projeto Gráfico e Capa
Roberto Santos
Diagramador
Francisco Oliveira

Conselho Editorial
Antônio Luciano Pontes
Eduardo Diatahy Bezerra de Menezes
Emanuel Ângelo da Rocha Fragoso
Francisco Horácio da Silva Frota
Francisco Josênio Camelo Parente
Gisafran Nazareno Mota Jucá
José Ferreira Nunes
Liduina Farias Almeida da Costa
Lucili Grangeiro Cortez
Luiz Cruz Lima
Manfredo Ramos
Marcelo Gurgel Carlos da Silva
Marcony Silva Cunha
Maria do Socorro Ferreira Osterne
Maria Salete Bessa Jorge
Silvia Maria Nóbrega-Therrien

Conselho Consultivo
Antônio Torres Montenegro (UFPE)
Eliane P. Zamith Brito (FGV)
Homero Santiago (USP)
Ieda Maria Alves (USP)
Manuel Domingos Neto (UFF)
Maria do Socorro Silva Aragão (UFC)
Maria Lírida Callou de Araújo e Mendonça (UNIFOR)
Pierre Salama (Universidade de Paris VIII)
Romeu Gomes (FIOCRUZ)
Túlio Batista Franco (UFF)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Sistema de Bibliotecas
Biblioteca Central Prof. Antônio Martins Filho
Lúcia Oliveira – CRB-3/304
Bibliotecário

C837q Costa, Sônia Maria Oliveira
Química orgânica I / Sônia Maria Oliveira Costa , Jane Eire Silva Alencar Menezes. - 2. ed. - Fortaleza: EdUECE, 2015.
167 p. : il. - 20,0cm x 25,5cm. (Química)
Inclui bibliografia.
ISBN: 978-85-7826-611-0
1. Química orgânica. I. Menezes, Jane Eire Silva Alencar. II. Título. III. Série.
CDD: 547

Editora da Universidade Estadual do Ceará – EdUECE
Av. Dr. Silas Munguba, 1700 – Campus do Itaperi – Reitoria – Fortaleza – Ceará
CEP: 60714-903 – Fone: (85) 3101-9893
Internet: www.uece.br – E-mail: eduece@uece.br

Secretaria de Apoio às Tecnologias Educacionais
Fone: (85) 3101-9962

Sumário

Apresentação 5

Capítulo 1 – Estrutura e ligação em moléculas orgânicas 7

1. Ligações químicas 9
2. Estruturas de Lewis 9
3. Exceções à regra do Octeto 11
4. Carga formal 12
5. Ressonância 15
6. Orbitais atômicos 18
7. Hibridização 19
8. Geometria molecular 23
9. Representação das fórmulas estruturais das moléculas orgânicas 26
10. Ligação covalente apolar e polar 28

Capítulo 2 – Introdução às reações orgânicas: ácidos e bases 33

1. Mecanismo reacional 35
2. Ruptura e formação de ligações 36
3. Tipos de reagentes 37
4. Tipos de reações orgânicas 38
5. Fatores que afetam a disponibilidade eletrônica 41
6. Parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações químicas 42
7. Intermediários das reações químicas 44
8. Reações ácido-base 46

Capítulo 3 – Hidrocarbonetos saturados - Alcanos 57

1. Alcanos lineares e ramificados 59
2. Classificação dos átomos de carbono e hidrogênio 60
3. Nomenclatura dos alcanos 60
4. Alcanos e seus isômeros 65
5. Propriedades dos alcanos 66
6. Forma de obtenção dos alcanos 70
7. Conformação de alcanos e cicloalcanos 72

Capítulo 4 – Hidrocarbonetos insaturados: alcenos, alcinos e aromáticos 87

1. Alcenos 89
2. Alcinos 103
3. Hidrocarbonetos aromáticos 106

Capítulo 5 – Compostos Orgânicos oxigenados e nitrogenados 119
1. Álcool 121
2. Éter 123
3. Fenol 125
4. Aldeído e cetona 128
5. Amina 132
6. Ácidos carboxílicos e derivados 136

Capítulo 6 – Estereoquímica 143
1. Isomerismo 145
2. Representação tridimensional das moléculas orgânicas: projeções 152

Sobre as autoras 166

Apresentação

A Química Orgânica é a química dos compostos que contêm carbono. Cada organismo vivo, planta ou animal, é composto de substâncias orgânicas. Logo, qualquer pessoa que tenha interesse na vida e nas coisas da vida precisa ter um conhecimento básico de Química Orgânica.

Este livro foi escrito para atender aos alunos do curso de Química da Universidade Aberta a Distância da Universidade Estadual do Ceará. Durante a sua elaboração, tivemos a preocupação redobrada em repassar para o aluno, de maneira clara e concisa, as informações relativas ao conteúdo da disciplina de Química Orgânica I.

A organização geral deste livro baseia-se nos grupos funcionais, iniciando-se pelos mais simples, os hidrocarbonetos, e finalizando com os compostos oxigenados e nitrogenados. Dentro dessa organização, foram enfatizadas as semelhanças com relação aos grupos estudados, às nomenclaturas e às propriedades químicas e físicas.

Foram selecionados alguns exercícios e colocados no desenvolvimento de cada unidade como forma de fixação dos conteúdos abordados. Se, ao final de cada unidade, o aluno tiver conseguido responder corretamente pelo menos 80% das questões propostas, ele terá mostrado um bom aprendizado da matéria em questão.

Os tópicos foram dispostos em 6 capítulos, que abordam os seguintes assuntos:

No capítulo 1, Estrutura e ligação em moléculas orgânicas, faz-se uma revisão sobre a Química Geral com o objetivo de esclarecer conceitos básicos e fundamentais ao aprendizado da Química Orgânica.

No capítulo 2, Introdução às reações orgânicas: ácidos e bases, o aluno aprenderá as noções básicas de estrutura química e reatividade orgânicas, utilizando a representação com setas e a relação entre a estrutura química e a acidez ou a basicidade de moléculas orgânicas.

Nos capítulos 3 e 4, Hidrocarbonetos saturados-alcanos; Hidrocarbonetos insaturados: alcenos, alcinos e aromáticos, é dada ênfase especial às características estruturais e às propriedades físicas dos alcanos, alcenos, alcinos e aromáticos. Serão abordadas as representações gráficas e de nomenclatura sistemática dessas classes de compostos, cujos estudos servem de modelo para estruturas mais complexas. Além disso, estudaremos a repre-

sentação e a visualização em três dimensões de estruturas e conformações moleculares dos alcanos.

No capítulo 5, Compostos orgânicos oxigenados e nitrogenados, o aluno aprenderá a nomear e a escrever qualquer estrutura de álcool, éter, fenol, aldeído, cetona, aminas, ácidos carboxílicos e seus derivados, incluindo as amidas e nitrilas, usando a nomenclatura IUPAC e entendendo suas propriedades físicas.

No capítulo 6, Estereoquímica, finalizamos com a introdução dos conceitos fundamentais de Estereoquímica, o reconhecimento de moléculas quirais e a compreensão das relações entre os fatores estruturais e a atividade biológica de fármacos.

Por fim, lembramos que o aluno deve ter sempre em mente que a consulta ao material bibliográfico complementar é essencial para o aprendizado nesta disciplina.

As autoras

Capítulo 1

Estrutura e ligação em moléculas orgânicas

Objetivo

- Entender ligação covalente em termos de sobreposição de orbitais; conhecer o uso e as limitações das estruturas de Lewis (incluindo cargas formais); ser capaz de escrever estruturas de ressonância; ser capaz de desenhar moléculas orgânicas usando estruturas de Lewis, de traços, condensadas e tridimensionais; identificar átomos pelas suas hibridizações e reconhecer as consequências energéticas e moleculares da hibridização.

1. Ligações químicas

Em 1868, **Kekulé** e **Couper** propuseram a utilização do termo valência para explicar o poder de combinação de um átomo com outros através das fronteiras das suas **eletrosferas**, ou seja, de suas últimas camadas. Isso faz pensar que a última camada de um átomo é a que determina as condições de formação das ligações químicas.

Valência, segundo o conceito clássico, é a capacidade de combinação do átomo de um elemento químico, determinada pelo número de elétrons de sua camada mais externa que podem estabelecer ligação com outros átomos.

1.1. Por que os átomos se ligam?

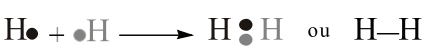
Os átomos se ligam para adquirir estabilidade uma vez que os compostos ligantes possuem menor energia que os átomos separados. Sabemos que, dentro da tabela periódica, os únicos átomos que podem ser encontrados no estado isolado (moléculas monoatômicas) são os gases nobres, logo, os demais átomos tenderiam a se ligar entre si na tentativa de alcançar a configuração eletrônica do **gás nobre** mais próximo deles na tabela periódica, como indica a **regra do octeto**. Todos os gases nobres, com exceção do He, possuem 8 elétrons.

Na ligação covalente, os átomos adquirem a configuração de um gás nobre através do compartilhamento de elétrons. Ao conjunto neutro de átomos unidos uns aos outros por ligações covalentes dá-se o nome de **MOLÉCULAS.**

A regra do octeto, formulada por Lewis, relata que qualquer átomo, exceto o hidrogênio, tende a adquirir elétrons até possuir oito no nível mais externo da camada de valência. Este número coincide com os elétrons externos dos gases nobres (exceto o hélio).

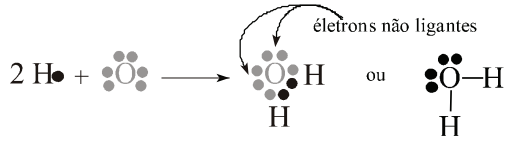
2. Estruturas de Lewis

Um modo simples para indicar ligações covalentes em moléculas é usar o que chamamos de **estruturas de Lewis** ou estruturas de pontos, em que os elétrons de valência de um átomo são representados por pontos, como mostram os exemplos a seguir:

H_2 

$_1$H- 1 elétron de valência

O hidrogênio, por conter um único elétron na sua camada de valência, compartilha somente 1 elétron e, desta forma, atinge a estrutura do He (gás nobre) que é de dois elétrons. Os elétrons compartilhados passam a ser contados para a eletrosfera dos dois átomos participantes da ligação. Este exemplo é uma exceção à regra do octeto, uma vez que cada átomo se estabiliza somente com 2 elétrons.

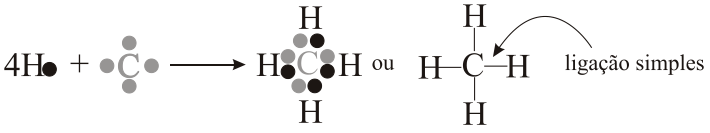
H_2O 

$_8$O – 6 elétrons de valência

Na formação da ligação covalente estão envolvidos apenas os elétrons desemparelhados, os demais pares de elétrons são chamados elétrons não-ligantes. Assim o átomo de O na molécula de água possui dois pares de elétrons não-ligantes.

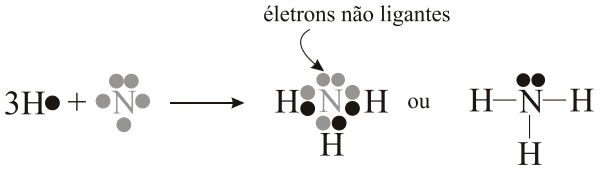
CH_4

$_6$C – 4 elétrons de valência



NH_3

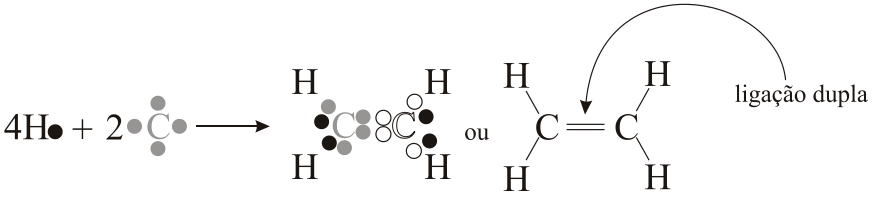
$_7$N – 5 elétrons de valência



As estruturas de Lewis são particularmente úteis, porque tornam possível a contagem de elétrons e atuam como lembretes do número de elétrons de valência presentes.

Em certos casos, ligações múltiplas são formadas. Por exemplo:

C_2H_4

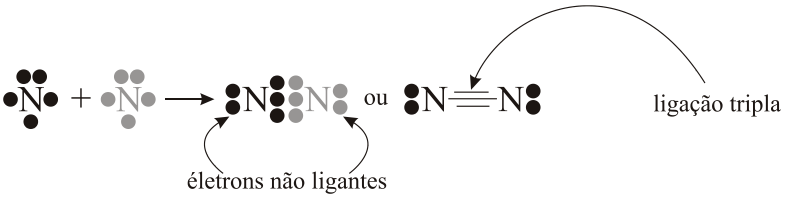


A ligação dupla possui uma ligação sigma (σ) e uma pi (π), e é mais forte que uma ligação simples.

A ligação tripla possui uma ligação sigma (σ) e duas pi (π), e é mais forte que uma ligação dupla.

Na molécula de eteno, ocorrem duas ligações covalentes entre os dois átomos de C.

N_2



Na molécula de nitrogênio ocorrem três ligações covalentes entre os dois átomos.

Atividades de avaliação

1. Escreva as estruturas de Lewis das seguintes moléculas:

a) ácido sulfúrico, H_2SO_4

b) ácido acético, CH_3COOH

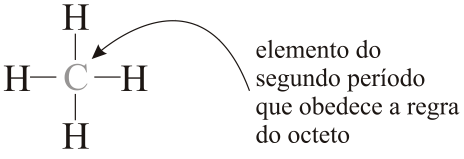
c) ácido carbônico, H_2CO_3

3. Exceções à regra do Octeto

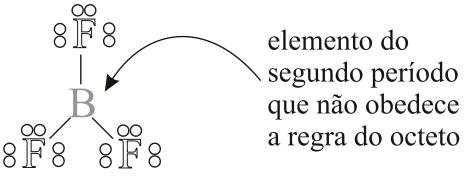
Átomos que não apresentam a configuração de um gás nobre tendem a reagir para produzir tal configuração. Isto pode ocorrer através de uma ligação iônica ou ligação covalente. Tais átomos assim fazem, obedecendo à regra do octeto. Por exemplo, os elementos do segundo período da tabela periódica podem ter um máximo de quatro ligações, ou seja, possuem somente orbitais 2*s* e 2*p*. Exemplo: **CH_4**, em que o átomo de carbono apresenta 8 elétrons de valência.

Os elementos do 2º nível de energia (do Li ao Ne) nunca formam compostos com mais de oito elétrons em suas camadas de valência, porque a segunda camada não pode acomodar mais do que um octeto.

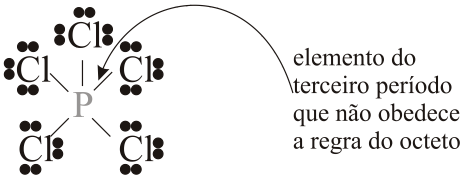
$_3Li$ $1s^2, 2s^1, 2p^0$



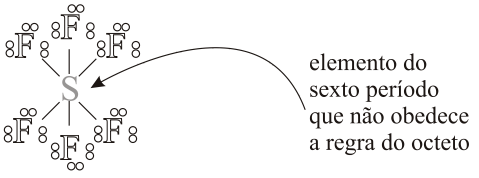
Como se pode observar no item 2, a molécula de H_2 não obedece à regra do octeto. Outros compostos, como o boro e o berílio, podem também fazer parte de compostos com um número menor que 8 elétrons na camada de valência (octeto incompleto). Exemplo: **BF_3**, em que o boro apresenta 6 elétrons de valência.



Existem ainda elementos do terceiro período que têm orbitais *d* disponíveis, usados para ligação e podendo formar mais de quatro ligações covalentes. Como exemplo, temos o composto **PCl_5**, em que o fósforo, elemento do terceiro período, apresenta 10 elétrons na camada de valência (octeto expandido).



Finalizando, destacaremos o exemplo do composto **SF_6**, em que o enxofre, elemento do sexto período, apresenta 12 elétrons de valência, contrariando a regra do octeto (octeto expandido).



4. Carga formal

A atribuição apropriada das cargas formais é outra ferramenta essencial para o aprendizado da química.

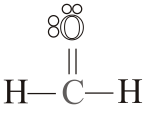
A carga formal permite determinar a localização de uma carga na molécula assim como comparar várias estruturas de Lewis possíveis e determinar qual a melhor estrutura para descrever a molécula ou íon composto. A melhor estrutura de Lewis é sempre aquela que carrega a menor quantidade de carga formal.

A fórmula para determinar a carga formal de um átomo em uma estrutura de Lewis é dada por:

Carga formal = número de elétrons de valência –

(número de elétrons não ligantes + 1/2 do número de elétrons ligantes)

Para exemplificar, considere a molécula do formaldeído, H_2CO. Nesta molécula orgânica, o átomo central é o carbono, ligado a dois hidrogênios e um oxigênio.



O conceito de carga formal para átomos específicos dentro de uma molécula está intimamente relacionado com as idéias de polaridade de ligação e momento de dipolo (μ).

Calculando a carga formal individual para cada átomo da molécula, H_2CO, tem-se:

CF(H) = 1e - (0e +1/2 2e) = 0

CF(C) = 4e - (0e +1/2 8e) = 0

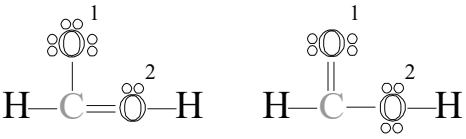
CF(O) = 6e - (4e +1/2 4e) = 0

CF para a molécula de H_2CO = 2 X CF(H) + CF(C) + CF(O)

= 2 X 0 + 0 + 0 = 0.

Como a carga formal total para a estrutura deu como resultado zero, essa é a estrutura de Lewis de mais baixa energia para o formaldeído e a única para representar a molécula de H_2CO.

Considere agora a molécula do ácido fórmico, H_2CO_2. Novamente, o carbono é o átomo central, ligado diretamente a dois oxigênios e um hidrogênio. Existem duas possibilidades para a estrutura de Lewis dessa molécula (**estrutura 1 e estrutura 2**), cada uma delas com o mesmo número de ligações químicas. Qual entre as duas estruturas melhor representa, segundo Lewis, a molécula de ácido fórmico e qual dessas duas apresenta uma menor carga formal para a molécula de H_2CO_2?



Estrutura 1 **Estrutura 2**

Deve-se calcular a carga formal para cada uma das moléculas de H_2CO_2 separadamente. Assim sendo, calcula-se primeiramente a carga formal para a estrutura 1.

Estrutura 1

CF(H) = 1e - (0e +1/2 2e) = 0

CF(C) = 4e - (0e + 1/2 8 e) =0

$CF(O_1)$ = 6e - (6e + 1/2 2e) = -1

$CF(O_2)$ = 6e - (2e + 1/2 6e) = 1

CF para a molécula de H_2CO_2 = 2 X CF(H) + CF(C) + $CF(O_{1)}$ + $CF(O_2)$

= 2 X 0 + 0 + 0 + 0 = 0.

Agora, calcula-se a carga formal para a estrutura 2.

Estrutura 2

CF(H) = 1e - (0e +1/2 2e) = 0

CF(C) = 4e - (0e + 1/2 8 e) =0

$CF(O_1)$ = 6e - (4e + 1/2 4e) = 0

$CF(O_2)$ = 6e - (4e + 1/2 4e) = 0

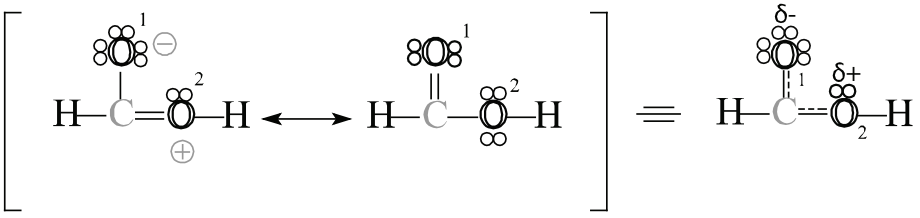
CF para a molécula de H_2CO_2 = 2 X CF(H) + CF(C) + $CF(O_1)$ + $CF(O_2)$

= 2 X 0 + 0 + (-1) + 1 = 0.

O caso é que se gasta energia para separar cargas em uma molécula, tal qual indicado pelas cargas formais na **estrutura 1**, de forma que a estrutura com a menor carga formal deve ser aquela de menor energia, e aquela que melhor representa a molécula de H_2CO_2 é a **estrutura 2**, portanto deverá ser a melhor estrutura de Lewis de mais baixa energia para o ácido fórmico.

Um método alternativo para calcular a carga formal é usar a equação:
F = Z – S/2 – U
onde **F** é a carga formal; **Z** é o número do grupo; **S** é igual ao número de elétrons compartilhados, e **U** é o número de elétrons não compartilhados.

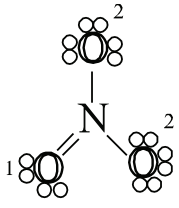
As duas possíveis estruturas de Lewis para o ácido fórmico são mostradas a seguir. Elas foram ligadas por uma flecha de duas pontas, e as cargas formais diferentes de zero foram indicadas perto dos respectivos átomos.



Estrutura 3

Observe que as duas estruturas divergem somente no arranjo dos elétrons de valência da molécula, haja vista que nenhum átomo foi trocado de lugar. Quando isso acontece, nós as chamamos de **estruturas de ressonância**. A **estrutura 3** mostrada acima é, na verdade, uma mistura das duas estruturas 1 e 2, denominada de **híbrido de ressonância**. A melhor estrutura de Lewis, ou estrutura de ressonância para o formaldeído é aquela que carrega a menor carga formal e esta é a **estrutura 2**.

Finalmente para concluir o assunto carga formal, consideremos agora não mais uma molécula neutra, e sim uma espécie carregada, nesse caso especial, o íon nitrato, NO_3^-. Essa estrutura possui como átomo central o nitrogênio, ligado diretamente a três oxigênios. O nitrogênio faz com um dos átomos de oxigênio uma ligação dupla e com os outros dois átomos uma ligação simples. A estrutura de Lewis desse íon nitrato está descrita abaixo.



Deve-se calcular a carga formal para o íon NO_3^-, levando em consideração que existem dois tipos de oxigênio na estrutura. Dessa forma, calcula-se:

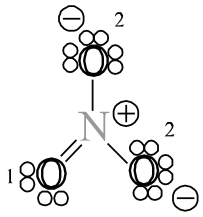
CF(N) = 5e - (0e +1/2 8e) = +1

$CF(O_1)$ = 6e - (4e +1/2 4e) = 0

$CF(O_2)$ = 6e - (6e +1/2 2e) = -1

CF para o íon NO_3^- = CF(N) + $CF(O_1)$ + 2 X $CF(O_2)$ = +1 + 0 + 2 X (- 1) = -1.

Como a carga formal total para a estrutura do íon NO_3^- deu como resultado -1, essa é a estrutura de Lewis de mais baixa energia para representar o íon NO_3^-.



Atividades de avaliação

1. Calcule as cargas formais para todos os átomos das seguintes moléculas:

a) diazometano, $CH_2=N=\ddot{N}:$

b) óxido de acetonitrila, $H_3C-C\equiv N-\ddot{O}:$

c) isocianeto de metila, $H_3C-N\equiv C:$

5. Ressonância

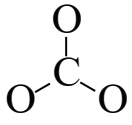
Muitas moléculas e íons poliatômicos não são representados adequadamente por uma única estrutura de Lewis. Para esses casos, **Pauling** introduziu o conceito de ressonância. Para escrever as estruturas de Lewis para o íon carbonato CO_3^{2-}, seguiremos as etapas abaixo:

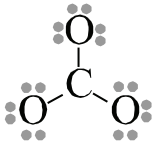
1a Etapa: Somar o nº total de elétrons, incluindo o valor da carga. **C** (grupo 14): **5** elétrons de valência; **3 x O** (grupo 16): **3 x 6** elétrons de valência; 2 elétrons da carga do ânion.

Total: 24 elétrons de valência (ou **12 pares de elétrons**).

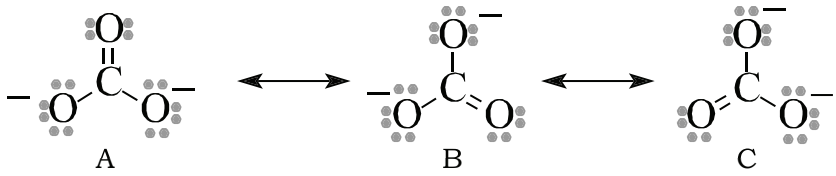
3a Etapa: Ligar os 4 átomos com uma ligação covalente.

4a Etapa: Completar o octeto dos átomos periféricos.





Todos os 12 pares de elétrons já foram usados e o octeto do carbono ainda está incompleto (6 elétrons). É necessária a formação de uma ligação dupla C-O, que pode ser em qualquer ligação C-O, uma vez que as três são equivalentes. Existe, portanto, a possibilidade de três estruturas de Lewis equivalentes para representar o íon CO_3^{2-}:



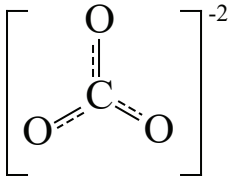
As estruturas (A), (B) e (C) são chamadas **formas contribuintes** (formas ressonantes ou formas canônicas); elas são separadas por uma seta de duas pontas.

Estas três estruturas são semelhantes, mas não são iguais: A posição da ligação dupla carbono-oxigênio as torna diferentes. Quando é possível desenhar várias estruturas de Lewis equivalentes para a mesma molécula (ou íon), diz-se que essa molécula (ou íon) apresenta ressonância. Cada uma das estruturas de Lewis será uma estrutura contribuinte.

Na realidade, nenhuma das três estruturas representa corretamente o íon carbonato, uma vez que, de acordo com dados experimentais, todas as ligações C-O são do mesmo **comprimento**. Baseado no exemplo, teríamos uma ligação C-O mais curta que as outras duas.

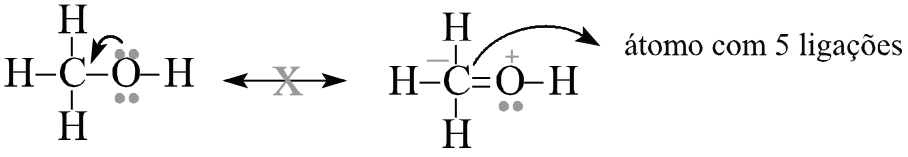
Como representar a estrutura real do íon carbonato?

A verdadeira estrutura do íon carbonato será um híbrido das estruturas A, B e C. Todas as suas ligações carbono-oxigênio têm o mesmo comprimento, e todos os oxigênios têm a mesma carga.

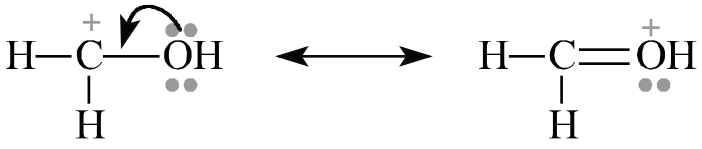


Vale ressaltar que algumas **regras** devem ser obedecidas.

1. As estruturas de ressonância devem ser diferentes somente na localização dos seus elétrons não ligantes e dos elétrons , a posição dos átomos não pode mudar.
2. Todas as estruturas deverão ter o mesmo número de elétrons.
3. Cada átomo deve obedecer à regra do octeto. Não devemos escrever estruturas onde o carbono apresente cinco ligações.



4. As estruturas com o maior número possível de octetos completos irão contribuir mais para o híbrido de ressonância.

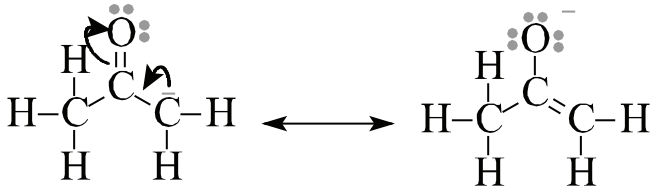


(I) (II)

Como podemos observar, somente os 4 átomos da estrutura **(II)** têm octetos completos. A estrutura **(II)** será, portanto, mais importante do que **(I)**, embora possua uma carga positiva num átomo eletronegativo.

5. As estruturas deverão ter o maior número possível de ligações covalentes.

6. Se houver carga localizada, esta deverá estar nos átomos mais apropriados: cargas negativas deverão estar nos átomos mais eletronegativos, e cargas positivas deverão estar nos átomos menos eletronegativos:

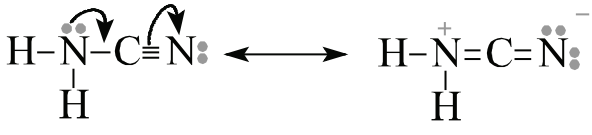


(I) (II)

A estrutura **(II)** contribui mais para o híbrido de ressonância do que **(I)**, pois tem a carga negativa num oxigênio que é mais eletronegativo que o carbono.

7. Um híbrido de ressonância é tanto mais estável quanto maior for o número de estruturas contribuintes equivalentes.

8. As estruturas com separação de cargas são menos estáveis.



(I) (II)

A estrutura (I) é mais importante do que (II) uma vez que não possui cargas localizadas.

Atividades de avaliação

1. Desenhe as estruturas de ressonância contribuintes para os híbridos seguintes:

   a. íon nitrato (NO_3^-).

   b. benzeno

   c. fenol

6. Orbitais atômicos

Um **orbital** pode ser definido como uma região do espaço onde a probabilidade de se encontrar um elétron é grande. As formas dos orbitais atômicos **s**, **p** e **d** se encontram na Figura 1. O orbital s tem formato esférico com o núcleo em seu centro. Os orbitais **p** têm a forma de halteres com três orientações espaciais diferentes. Já os orbitais **d** possuem cinco formas para representá-los, das quais quatro possuem a forma de uma folha de trevo, com quatro lóbulos de sinais alternados em diferentes orientações espaciais e um com dois nódulos rodeados por um anel. Como os orbitais **f** praticamente não são usados na química orgânica não serão abordados neste módulo.

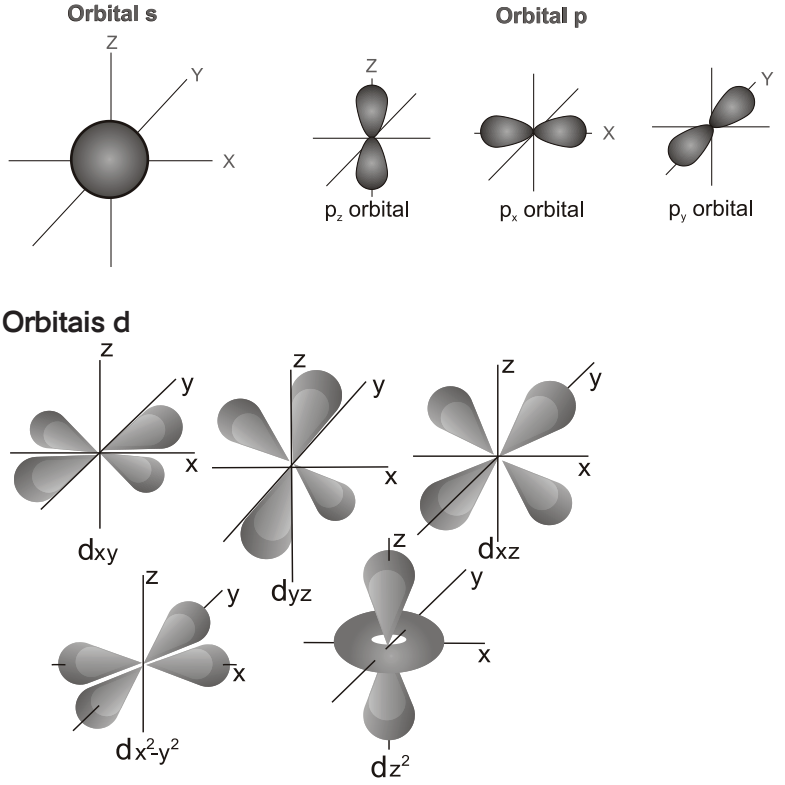


Figura 1 – Forma dos orbitais s, p e d

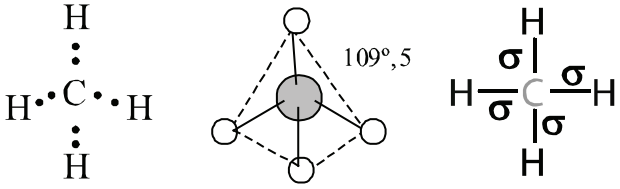
7. Hibridização

Hibridização ou **hibridação** é o processo de formação de orbitais eletrônicos híbridos. Em alguns átomos, os orbitais dos subníveis atômicos ***s*** e ***p*** se misturam, dando origem a orbitais híbridos. A hibridação explica a formação de algumas ligações que seriam impossíveis pela teoria de ligação de valência (TLV), bem como a disposição geométrica de algumas moléculas.

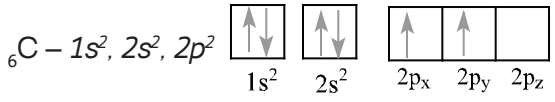
7.1. Formas de hibridação

Hibridação tetraédrica ou sp^3

Ex: C na molécula do metano (CH_4).



Segundo a teoria das ligações covalentes (TLV), uma ligação desse tipo (C-H ou C-C) se efetua pela sobreposição de orbitais semipreenchidos (com apenas um elétron). Logo, na molécula do metano, seria necessário que o átomo de carbono tivesse quatro orbitais da camada de valência, com elétrons desemparelhados para justificar as quatro ligações sigma. Sabe-se que a configuração eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental é:



Desta forma, ele faz apenas duas ligações covalentes comuns, uma vez que possui apenas dois elétrons desemparelhados. Entretanto, o carbono, nas diversas moléculas que forma, faz sempre quatro ligações covalentes simples. Uma forma de se explicar esse fato é considerar a **teoria de Linus Pauling**, explicada a seguir.

Um elétron do orbital *2s* ganha energia e é promovido para um orbital mais energético $2p_z$, que estava vazio, uma vez que a diferença de energia entre esses orbitais não é muito acentuada. Nesta condição, os elétrons se encontram no **estado ativado**. Em seguida, ocorre uma hibridação (mistura, cruzamento) entre o orbital ***s*** e os três orbitais ***p*** da camada de valência do carbono, originando quatro orbitais novos e equivalentes denominados sp^3 (Figura 2.1). Esses quatro elétrons vão procurar orientar os seus orbitais num arranjo espacial **tetraédrico** (Figura 2.2), uma vez que desta forma eles ficarão o mais distante possível uns dos outros.

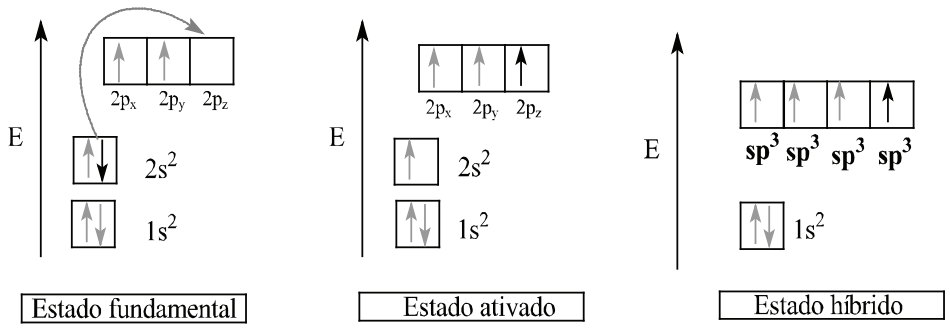


Figura 2.1 – Formação dos orbitais sp^3 do carbono.

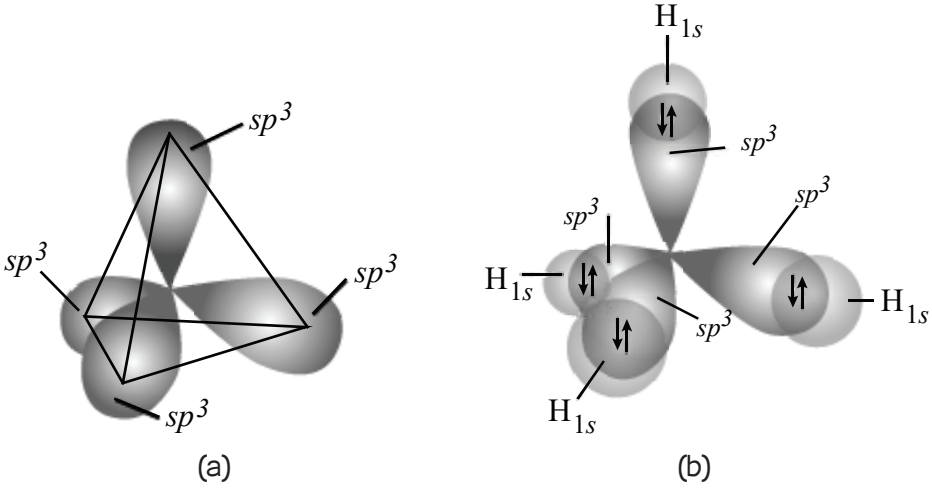


Figura 2.2 – (a) arranjo tetraédrico do carbono. (b) formação do metano a partir de um átomo de carbono hibridizado sp^3 e quatro átomos de hidrogênio.

Resumindo: O carbono que faz quatro ligações sigma tem:

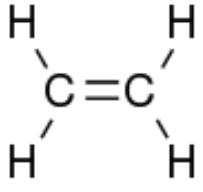
- hibridação sp^3 (4 orbitais híbridos);
- geometria tetraédrica;
- ângulo entre os orbitais híbridos de 109,5º.

Como o C só forma ligações sigma, dizemos que ele é saturado. Outros elementos da família do carbono, o silício e o germânio, formam moléculas como SiH_4, $SiCl_4$, GeH_4 e $GeCl_4$, através desse mesmo tipo de hibridação.

Picometro (símbolo: pm) é uma unidade de medida comumente usado para medir distância em escala atômica, e equivale a 10^{-12} metros.

Hibridação trigonal plana ou sp^2

Exemplo: C na molécula do Eteno (etileno)



O eteno possui cinco ligações sigma () e uma pi (). Como podemos observar, os átomos de C estão unidos por uma dupla ligação pelo compartilhamento de quatro elétrons. Os ângulos de ligação (120^0) são menores que no metano (109^0, 5^0). A ligação C-H é mais fraca que no metano (100 Kcal mol^{-1}). A ligação C-C tem comprimento (154pm) e força (90 Kcal mol^{-1}) que também é menor quando comparado com o metano.

A hibridação é explicada de forma semelhante a sp^3 do metano. Na hibridação sp^2 (Figura 2.3), o orbital 2*s* se combina com somente dois orbitais 2*p* dando 3 orbitais hibridos sp^2 separados uns dos outros por ângulos de 120^0 em uma geometria trigonal. O orbital 2*p*, que não hibrida (p-puro), é utilizado para a formação da ligação pi () em um plano perpendicular aos orbitais sp^2 (Figura 2.4).

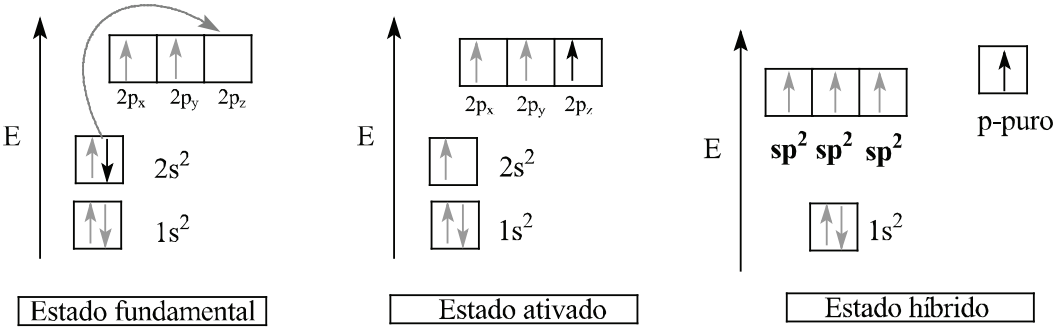


Figura 2.3 – Formação dos orbitais sp^2 do carbono

A configuração espacial do carbono híbrido em sp^2 é trigonal plana. Na aproximação dos C no eteno, ocorre uma ligação sigma () justificada pela sobreposição frontal dos dois lobos dos orbitais sp^2 de cada carbono de acordo com a TLV. Por outro lado, ocorre a formação da ligação pi () através da sobreposição lateral entre os dois orbitais p-puro (p$_x$). Finalizando a estrutura do eteno, temos a formação das quatro ligações sigma C-H através da sobreposição do tipo sp^2-*s* (Figura 2.4).

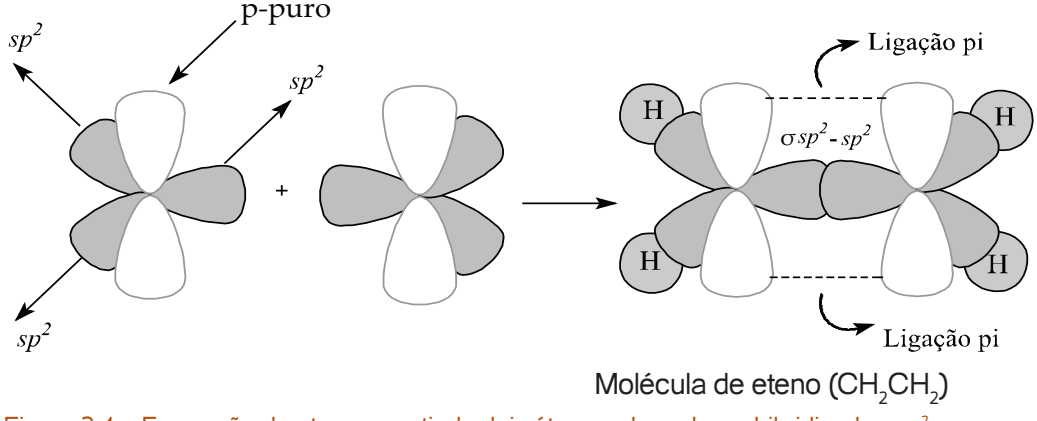


Figura 2.4 – Formação do eteno a partir de dois átomos de carbono hibridizados sp^2 e quatro átomos de hidrogênio.

Resumindo, temos:

- Hibridação sp^2
- Número de orbitais "p puro" = 1 - perpendicular ao plano trigonal;
- Ângulo ente os orbitais híbridos = 120^0;
- Geometria trigonal plana;
- Trata-se de carbono "insaturado" com uma dupla ligação (1 ligação do tipo sigma e uma do tipo pi).

Hibridização linear *sp*

Ex.: C na molécula de etino (acetileno) $H-C\equiv C-H$

No etino, os C estão unidos por uma ligação tripla pelo compartilhamento de seis elétrons. Neste caso, ocorre a mistura de um orbital 2*s* com apenas um orbital 2*p*, dos três disponíveis, formando dois orbitais hibrídos *sp* (Figura 2.5). Os dois orbitais *p* (*p*-puro) restantes são utilizados para formação da ligação pi. A geometria dos orbitais *sp* é linear com ângulo de 180^0 e os orbitais p-puro são perpendiculares ao sp^2.

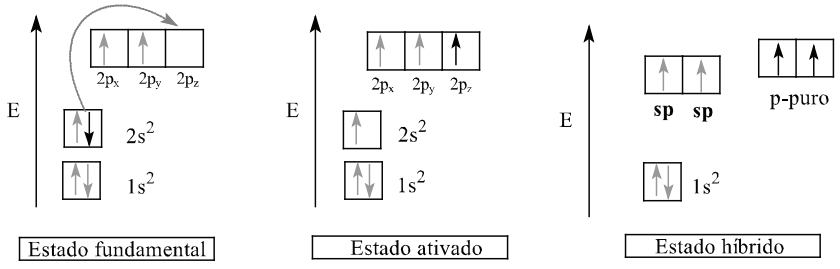
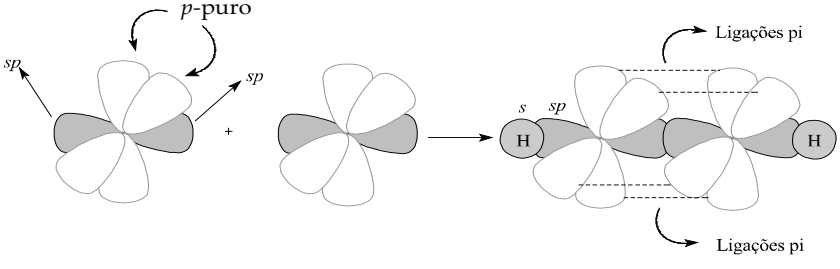


Figura 2.5 – Formação dos orbitais *sp* do carbono

Na aproximação dos C no etino, ocorre uma ligação sigma () do tipo *sp*-*sp*, justificada pela sobreposição frontal dos dois lobos dos orbitais *sp* de cada carbono. A formação das duas ligações pi () ocorre através da sobreposição lateral entre os quatro orbitais *p*-puro (p_y e p_z). Finalizando a estrutura do etino, temos a formação das duas ligações sigma C-H através da sobreposição do tipo *sp*-*s* (Figura 2.6). Cada hidrogênio forma uma ligação sigma com o carbono do tipo *sp*-*s*, finalizando a molécula do etino.



Molécula de etino (C_2H_2)

Figura 2.6 – Formação do etino a partir de dois átomos de carbono hibridizado *sp* e dois átomos de hidrogênio.

Resumindo, temos:

- Hibidização *sp*,
- Número de orbitais "*p* puro" = 2 - perpendicular ao plano linear;
- Ângulo ente os orbitais híbridos = 180^0;
- Geometria linear;
- Trata-se de carbono "insaturado" com uma tripla ligação (1 ligação do tipo sigma e duas do tipo pi).

8. Geometria molecular

A geometria de uma molécula ou íon depende do número de átomos participantes e, quando existe um átomo central, da quantidade de elétrons não envolvidos em ligações na última camada deste, pois, como se sabe, os elétrons exercem repulsão entre si. As ligações covalentes são formadas por pares de elétrons. Ocorre então repulsão entre ligações, entre elétrons livres e entre ligações e elétrons livres.

A teoria de Repulsão dos Pares de Elétrons do Nível de Valência (**RPENV**) é uma teoria bem simples que explica as geometrias moleculares. Na teoria da repulsão dos pares eletrônicos do nível de valência, os pares de elétrons que envolvem um átomo central, por repulsão, se afastam ao máximo uns dos outros, orientando a geometria da molécula, mas quem a determina é a posição dos núcleos dos átomos que constituem a molécula. Com relação à repulsão entre os pares de elétrons, as ligações duplas e triplas podem ser tratadas como se fossem ligações simples entre átomos vizinhos. Entretanto, não se deve esquecer que as ligações duplas e triplas possuem uma maior densidade eletrônica ocupando um espaço maior.

Para determinar a geometria de moléculas ou íons, a teoria **RPENV** propõe a seguinte sequência de passos:

1. Consideramos as moléculas ou íons nos quais o átomo central está ligado covalentemente a dois ou mais átomos ou a um grupo de átomos;
2. Consideramos todos os pares de elétrons de valência do átomo central, ou seja, tanto os que são compartilhados nas ligações covalentes (pares ligantes) quanto os que não estão compartilhados (elétrons não ligantes);
3. Uma vez que os pares de elétrons se repelem entre si, os pares de elétrons do nível de valência tendem a ficar o mais afastado possível. A repulsão entre pares não ligantes é geralmente maior do que entre pares ligantes;
4. Chegamos, então, a **geometria** da molécula ou íons considerando todos os pares de elétrons ligantes e não ligantes, mas descrevemos a **forma** da molécula ou íon, levando em consideração as possíveis posições dos núcleos ou átomos e não através das posições dos pares de elétrons.

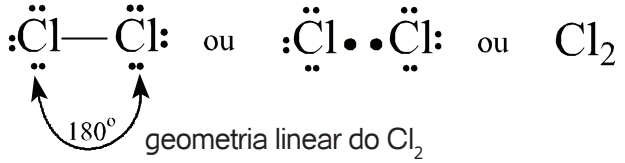
A seguir serão listadas algumas geometrias de moléculas ou íons:

O modelo **RPENV** é uma ferramenta útil para prever a geometria molecular aproximada.

A repulsão entre um par de elétrons e um par isolado é maior do que a repulsão entre esse par e um par ligante. Assim, os pares isolados fazem com que os ângulos de ligação se afastem de valores previstos para uma geometria ideal.

8.1. Moléculas com dois átomos iguais ou diferentes (diatômicas)

A molécula terá geometria invariavelmente **linear**. O ângulo entre as ligações será de 180º. Como exemplo, tem-se a molécula de Cl_2.

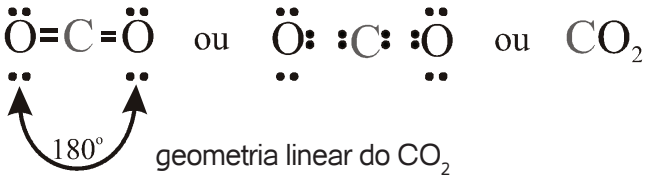


geometria linear do Cl_2

Na molécula de CO_2, os quatro elétrons de cada ligação dupla agem como uma unidade única e estão separados ao máximo um do outro.

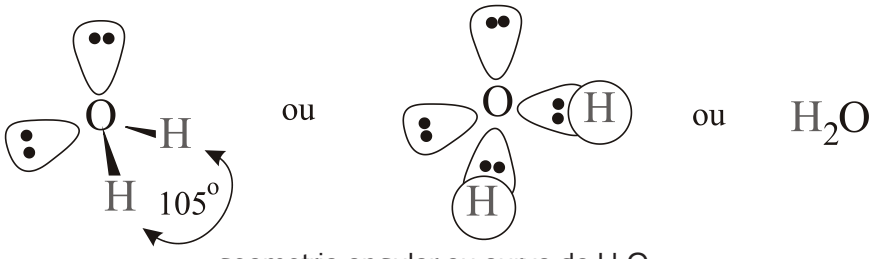
8.2. Moléculas com três átomos (triatômicas)

Na ausência de elétrons não ligantes no átomo central, a molécula terá geometria **linear** e o ângulo entre as ligações será de 180º. Como exemplo, tem-se a molécula de CO_2.



geometria linear do CO_2

Na presença de par ou pares de elétrons não ligantes no átomo central, os elétrons livres repelem os eixos das ligações e a geometria da molécula será **angular** ou **curva**, considerando os três átomos. O ângulo entre as ligações será tanto menor quanto maior for o número de elétrons não ligantes no átomo central. O ângulo para a molécula da H_2O vale 105º, menor do que o esperado para um arranjo tetraédrico, 109,5º.



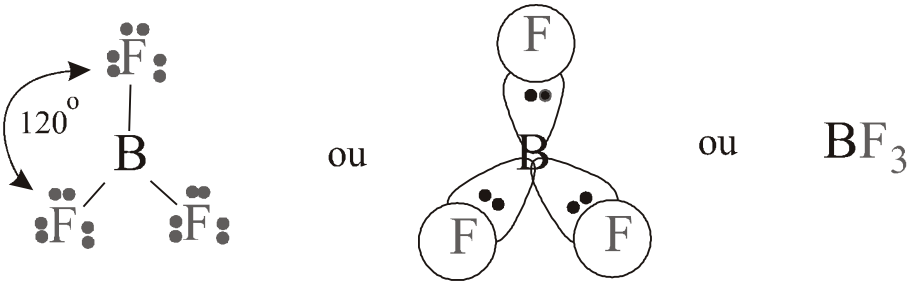
geometria angular ou curva da H_2O

Um arranjo tetraédrico aproximado dos pares de elétrons de uma molécula de água que resulta quando se considera os pares de elétrons não ligantes ocupando vértices. Esse arranjo explica a geometria angular da molécula de H_2O ou tetraédrica distorcida.

8.3. Moléculas com quatro átomos

Na ausência de par de elétrons não ligante no átomo central, a molécula terá todos os átomos no mesmo plano de três lados e a geometria da molécula será **trigonal plana**. Os ângulos serão de 120º entre as ligações. Como exemplo, temos a molécula do BF_3.

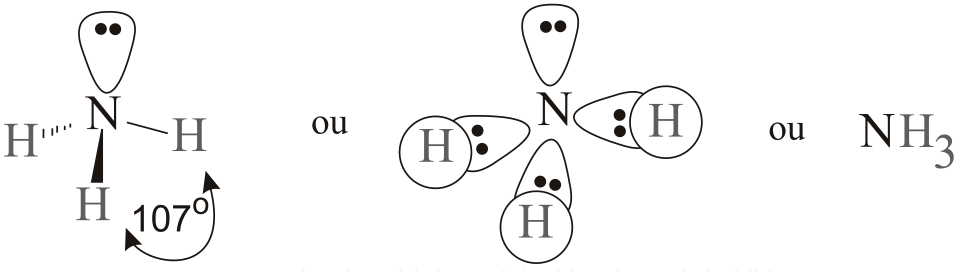
A geometria triangular (trigonal planar) do trifluoreto de boro separa ao máximo os três pares ligantes.



geometria trigonar planar do BF_3

O arranjo tetraédrico de pares de elétrons explica a geometria de pirâmide trigonal da molécula de NH_3 ou tetraédrica distorcida, considerando o par de elétrons não ligante, como ocupando o vértice do tetraedro.

Na presença de par ou pares de elétrons não ligante no átomo central, o par de elétrons exerce repulsão sobre os eixos de ligação e distorce a estrutura trigonal plana para uma pirâmide de base **piramidal ou pirâmide trigonal** de 3 lados. Para o NH_3, o ângulo vale 107^0.

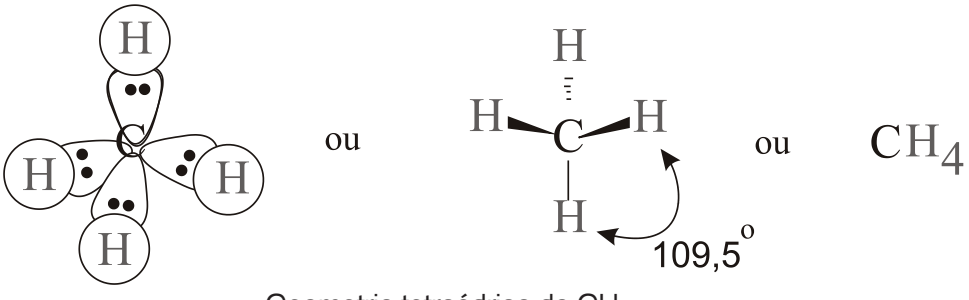


geometria piramidal ou pirâmide trigonal do NH_3

Uma geometria tetraédrica para o metano permite a separação máxima dos quatro pares de elétrons ligantes.

8.4. Moléculas com cinco átomos

As quatro ligações se distribuirão no espaço de maneira a diminuir ao máximo a repulsão entre elas, e a geometria será de um **tetraedro** com o átomo central ocupando o centro do sólido geométrico. Como exemplo, tem-se a molécula do CH_4, em que os ângulos serão de $109,5^0$ entre as ligações.



Geometria tetraédrica do CH_4

Para finalizar, tem-se abaixo a Tabela 1, onde está disposta a geometria das moléculas ou íons pela teoria **RPENV**.

Tabela 1

Geometria das moléculas ou íons pela teoria RPENV				
Número de pares de elétrons no átomo central			Geometria da molécula ou íon	Exemplos
Ligantes	Não ligantes	Total		
2	0	2	linear	BeH_2
3	0	3	trigonal planar	BF_3
4	0	4	tetraédrica	CH_4, NH_4^+
3	1	4	pirâmide trigonal	NH_3, CH_3^+
2	2	4	angular	H_2O

Atividades de avaliação

1. Use a teoria da **RPENV** para prever a geometria de cada uma das seguintes moléculas ou íons:

a) BH_3 c) CF_4

b) BH_4^- d) NH_4^+

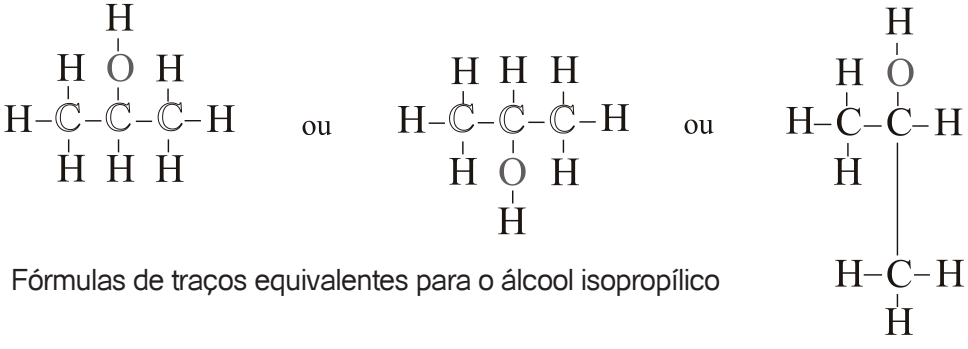
9. Representação das fórmulas estruturais das moléculas orgânicas

As estruturas químicas estão entre as muitas marcas registradas dos químicos. Nas estruturas desenhadas até este ponto, a ligação covalente tem sido representada por um traço entre átomos. Existem várias maneiras de se representar as fórmulas estruturais dos compostos orgânicos. A escolha da maneira de representar a estrutura de um composto fica a critério de cada um.

Os tipos mais comuns de representação são mostradas a seguir:

9.1. Fórmula estrutural de traço

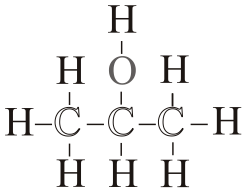
As fórmulas estruturais como essas indicam a maneira como os átomos estão unidos entre si e não são representações das geometrias reais da molécula. Elas mostram o que é chamado de **conectividade** dos átomos.



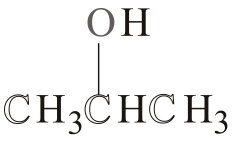
Fórmulas de traços equivalentes para o álcool isopropílico

9.2. Fórmula estrutural condensada

Nas estruturas condensadas, as ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio não são mostradas, em vez disso, elas são subentendidas. Observe que as ligações horizontais entre os carbonos não são representadas nessas estruturas, assim sendo, as unidades **CH_3**, **CH_2** e **CH** são simplesmente colocadas uma ao lado da outra. A ligação vertical, entretanto, é mostrada para maior clareza.



ou

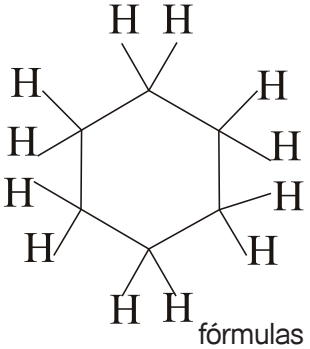


fórmula **de traço** para o álcool isopropílico

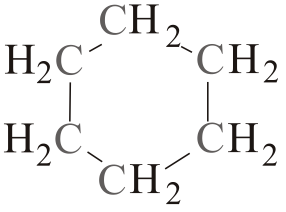
fórmula condensada para o álcool isopropílico

9.3. Fórmula estrutural para moléculas cíclicas

Os compostos orgânicos podem ter seus átomos de carbono arranjados em cadeias abertas, fechadas ou anéis. Um exemplo desse tipo de arranjo é visto abaixo para a molécula do ciclo-hexano, na qual podemos ver os 6 átomos de carbono conectados em um anel de seis membros.



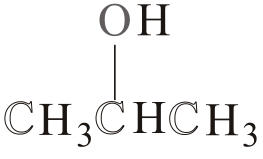
ou



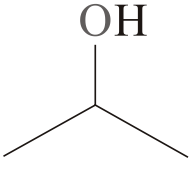
fórmulas estruturais para o ciclo-hexano

9.4. Fórmula estrutural de linha de ligação

Este tipo de representação estrutural é muito simplificada. A fórmula de linha de ligação é a mais rápida de todas para escrever porque ela mostra apenas o esqueleto de carbono. Nela não são escritos os átomos de carbono e hidrogênio. Os outros átomos são escritos na fórmula.



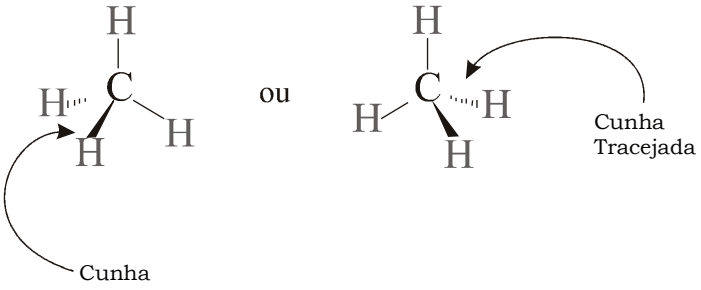
ou



fórmula de linha de ligação

9.5. Fórmula tridimensional

Esse tipo de representação descreve informação sobre como os átomos de uma molécula estão arranjados no espaço. Nessa representação, as ligações que se projetam para fora do plano do papel são indicadas por uma **cunha**; aquelas que se localizam atrás do plano são indicadas com uma **cunha tracejada**; e aquelas ligações que se encontram no plano da página são indicadas por uma linha. Geralmente são usadas fórmulas tridimensionais quando é preciso transmitir informações sobre a geometria da molécula.



Atividades de avaliação

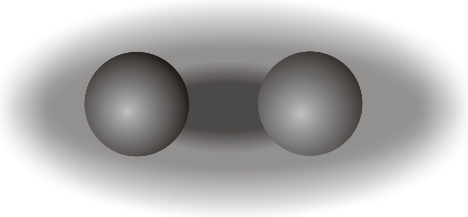
1. Faça um esboço do esqueleto de carbono das seguintes fórmulas estruturais condensadas e então escreva cada uma delas como uma fórmula de linha de ligação:

   a) $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ c) $CH_2=C(CH_2CH_3)_2$

   b) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ d) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$

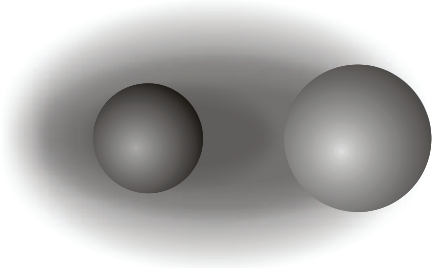
10. Ligação covalente apolar e polar

Em uma ligação covalente **apolar**, os elétrons estão igualmente compartilhados entre os dois átomos.



Os elétrons se movem ao redor do núcleo, com os elétrons gerando, dentro da molécula, cargas temporárias positivas e negativas. Em uma ligação covalente **polar**, os elétrons estão compartilhados desigualmente entre os dois átomos. Nesta situação, um átomo tem maior habilidade para puxar os elétrons da ligação para próximo dele. Este átomo é, então, mais eletronegativo. Isto gera uma carga parcial negativa perto do elemento mais eletronegativo e uma carga parcial positiva no elemento menos eletronegativo.

A **eletronegatividade** é definida como "a tendência relativa de um átomo atrair para si o par de elétrons de ligação quando ligado a outro por uma ligação covalente".



A toda ligação covalente polar está associado um vetor polarização, orientado da carga positiva para a negativa.

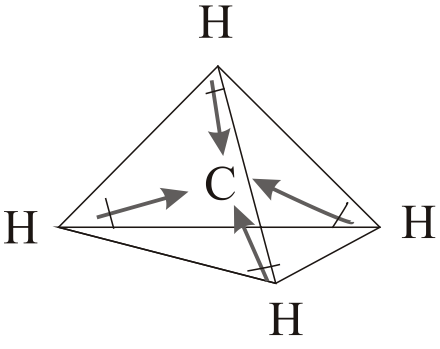
Ex.: $H^{\delta+}$- $Cl^{\delta-}$ Onde o rabicho "+ " indica o lado positivo.

Polaridade Molecular

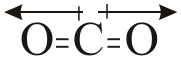
A polaridade molecular depende da polaridade da ligação e da geometria molecular. Quando não existir ligação polar, a molécula é dita apolar. Por exemplo, a molécula de H_2 não tem ligação polar porque os dois átomos têm a mesma eletronegatividade.

H—H

A molécula pode, entretanto, possuir ligação polar e ser apolar. Se as ligações polares forem simetricamente distribuídas, os momentos dipolo se cancelam e não se forma um dipolo molecular. Considerando a molécula do metano (CH_4), cujos dipolos vão do hidrogênio para o carbono, tem-se:

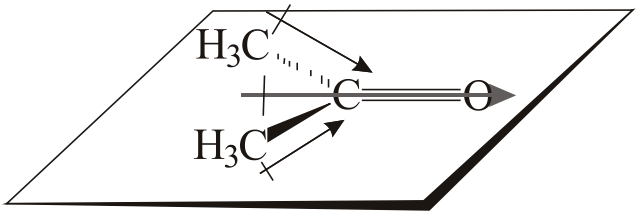


Apesar de a molécula possuir quatro dipolos internos, a **resultante** dos quatro dipolos é nula, ou seja, a molécula, como um todo, não mostra polarização específica nenhuma. Este fato pode ser justificado pela simetria molecular. O mesmo acontece com o gás carbônico (CO_2), por exemplo. A eletronegatividade do oxigênio (3,44) é maior que a do carbono (2,55). A diferença de 0,99 em eletronegatividade indica que as ligações C-O são polares, mas o arranjo simétrico dessas ligações torna a molécula apolar. O oxigênio vai atrair para si os pares de elétrons de ligação, e os dipolos $O^{\delta-}$-$C^{\delta+}$-$O^{\delta-}$ vão se desenvolver; entretanto, como a molécula é linear, os vetores momento dipolo se anulam.



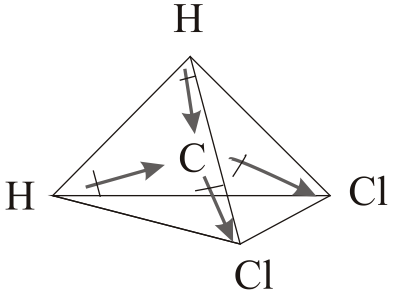
Portanto, não basta "conhecer" para onde o dipolo aponta, temos de conhecer também a geometria da molécula que o contém. Logo, nos dois exemplos (CH_4 e CO_2), as moléculas são chamadas de **APOLARES**.

Um caso de uma molécula **POLAR** é a acetona. A geometria da acetona é trigonal plana, como consequência da hibridação sp^2 do carbono central. A molécula, o plano, os dipolos e o dipolo resultante são esquematizados na Figura abaixo:

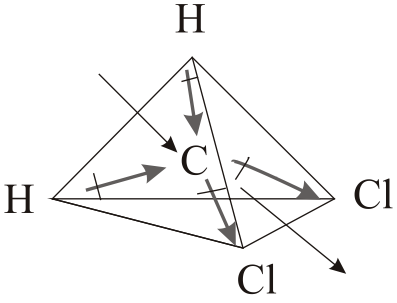


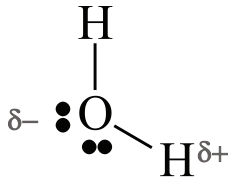
Onde se percebe claramente que o oxigênio drena a densidade eletrônica do conjunto $H_3C\text{-}C\text{-}CH_3$, resultando num dipolo permanente no sentido $R_2C^{\delta+}–O^{\delta-}$ (R = metila). Como consequência, as cetonas, como a acetona, são moléculas polares.

Outro exemplo de uma molécula polar é o diclorometano, um solvente muito utilizado em laboratório, cuja fórmula é CH_2Cl_2, de estrutura tetraédrica. Os dipolos ficam assim:



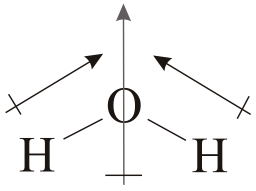
Respeitando as eletronegatividades relativas dos átomos, a resultante (somatória) dos vetores polarização será como indicado na Figura a seguir.





Uma outra molécula polar de extrema importância é a água. Ela é polar porque (1) suas ligações O-H são polares, e (2) sua geometria angular faz com que a molécula seja assimétrica. O lado da molécula contendo o átomo mais eletronegativo (oxigênio) é parcialmente negativo; já o lado em que se encontra o hidrogênio é parcialmente positivo.

A somatória dos vetores polarização acabam em um dipolo permanente:



Dipolos permanentes, devido à diferença de eletronegatividades entre átomos que se ligam covalentemente, pode levar à formação de moléculas **polares**, desde que elas não sejam completamente simétricas.

Polaridade e solubilidade: "O semelhante dissolve o semelhante."

- Substância polar dissolve substância polar e não dissolve ou dissolve pouca quantidade de substância apolar.
- Substância apolar dissolve substância apolar e não dissolve ou dissolve pouca quantidade de substância polar.

Atividades de avaliação

1. Decida se as moléculas representadas pelas seguintes fórmulas são polares ou apolares (você deve escrever as estruturas de Lewis e indicar a geometria).

a. BCl_3 b. OF_2 c. CCl_4 d. C_3H_8 e. HCN f. NH_3

Referências

ALLINGER, N. L., Cava, M. P., JONGH, D.C., JOHNSON, C. R., LEBEL N. A. e STEVENS, C. L. **Química Orgânica**, 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**, 6. ed. vol.1. São Paulo: Thomson Learning, 2005.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 8. ed., vol. 1, Rio de Janeiro: LTC, 2005.

VOLHARD, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química Orgânica**: Estrutura e função, 4. ed., Porto Alegre: Bookman, 2004.

Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Hibridiza%C3%A7%C3%A3o. Acesso em 20 de fevereiro de 2009.

Capítulo 2

Introdução às reações orgânicas: ácidos e bases

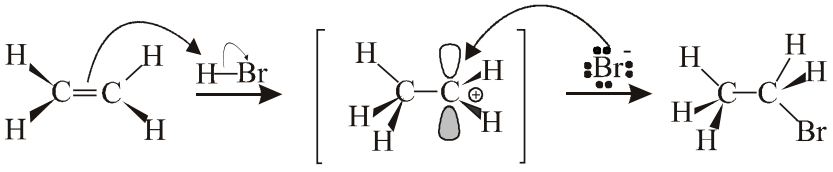
Objetivo

- Ser capaz de classificar uma reação como adição, eliminação, substituição ou rearranjo; ser capaz de identificar nucleófilos e eletrófilos; ser capaz de distinguir os diferentes tipos de ácidos e bases; ser capaz de usar pKa para determinar a força ácido e base e Keq para reação ácido/base; predizer a acidez e a basicidade relativa de moléculas por comparação estrutural.

1. Mecanismo reacional

- O mecanismo reacional é a descrição dos eventos que ocorrem no nível molecular quando os reagentes se transformam nos produtos;
- A reação química descreve o que ocorre, e o mecanismo descreve como ocorre;

Reação química



Mecanismo reacional

- O mecanismo descreve as ligações que se quebram, que se formam em uma reação e em qual sequência;
- O número e a ordem das etapas envolvidas na reação, em geral, é igual a soma dos expoentes a e b na equação de velocidade, $V=k[A]^a[B]^b$;
- A etapa lenta da reação é a que determina a velocidade da reação. O mecanismo de uma reação é proposto com base no estudo de sua velocidade;
- Um mecanismo completo deve conter todos os reagentes usados e todos os produtos formados, bem como a quantidade de cada um deles;

Homólise: É a quebra simétrica da ligação covalente, levando à formação de partículas eletricamente neutras chamadas de radicais livres. A homólise ocorre preferencialmente em ligações apolares.

Br • • Br → Br• + •Br
Cl • • Cl → Cl• + •Cl

Um caso importante de cisão homolítica que ocorre numa ligação polar é o caso do HBr, na presença de peróxidos (-O-O-) e luz.
H • • Br → H• + •Br

- É importante notar que o mecanismo de uma reação nunca pode ser comprovado absolutamente. Evidências podem sugerir um mecanismo particular, mas é sempre possível que resultados mais recentes mostrem a necessidade de mudanças, como, por exemplo, da etapa lenta, ou mesmo do mecanismo para explicar as informações adicionais.

2. Ruptura e formação de ligações

Todas as reações de compostos orgânicos envolvem a quebra e a formação de ligações covalentes. Uma ligação covalente de dois elétrons pode ser quebrada de duas maneiras distintas. Na primeira delas, a quebra da ligação covalente ocorre simetricamente, de forma que cada fragmento fica com um dos elétrons da ligação.

Esse processo é chamado de "homólise" e gera fragmentos com elétrons desemparelhados, denominados de "radicais".

Quebra da ligação covalente de forma homolítica (formando dois radicais, um elétron fica em cada fragmento).

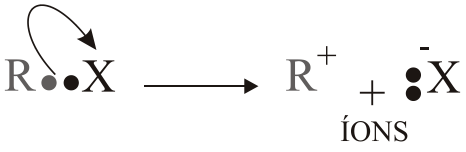
As reações envolvendo radicais tendem a ocorrer na fase gasosa e, em solução de solventes não polares, é favorecida pela ação de calor, luz, e peróxidos (-O-O-).

Cisão iônica ou heterolítica ou heterólise: É a quebra assimétrica da ligação covalente, levando à formação de íons. Os íons formados são denominados de eletrófilo (cátion) e nucleófilo (ânion). A heterólise ocorre preferencialmente em ligações polares.

H • • Br → H+ + :Br−
H • • OH → H+ + :OH−

A heterólise é favorecida por catalisadores e solventes. Um caso importante de heterólise apolar é a que ocorre nos halogênios na presença de catalisadores ($AlCl_3$, $FeBr_3$,...) ou do solvente CCl_4.
CH_3 • • Cl → CH_3^+ + :Cl^-

O outro tipo de ruptura da ligação covalente é aquela em que a quebra ocorre assimetricamente de modo que ambos os elétrons da ligação permanecem em um único fragmento, deixando o outro com um orbital vazio. O resultado, neste caso, é um íon positivo e um íon negativo, respectivamente, formando um par iônico. Tal processo é chamado de "heterólise" e o mesmo gera fragmentos carregados denominados de "íons".

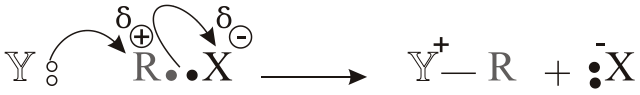


As reações que envolvem pares iônicos ocorrem mais rapidamente em solução de solventes polares, devido à maior facilidade de separação de carga nessas condições e, frequentemente, devido à estabilização dos pares iônicos resultantes através da solvatação.

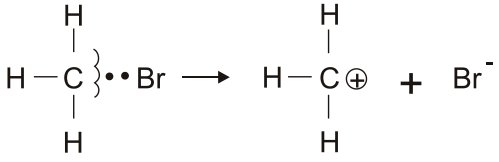
A heterólise leva à formação de uma separação de íons de cargas contrárias.

A heterólise de uma ligação covalente requer que a ligação seja polarizada e essa polarização geralmente é resultante da diferença de eletronegatividade entre os átomos formadores da ligação.

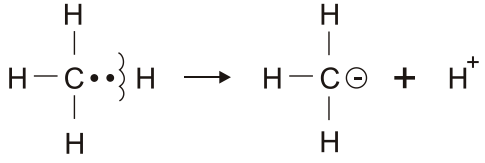
Quanto maior a diferença de eletronegatividade, maior a polarização. Entretanto, não somente a formação da polarização é suficiente para que haja a separação dos íons gerados pela polarização da ligação. Nesse caso, é necessária a participação de outra molécula para facilitar a separação dos íons.



As rupturas heterolíticas frequentemente ocorrem em ligações polarizadas, em presença de solventes polares, à custa de pouca energia. Veja os seguintes exemplos:



carbocátion



carbânion

a) Temos a formação do íon brometo e do carbocátion, rompendo-se heteroliticamente a ligação entre o carbono e o bromo, de modo que o bromo, sendo mais eletronegativo, leve consigo o par eletrônico;

b) Temos a formação de um carbânion ou carboânion, e um íon H+ (próton), rompendo-se heteroliticamente a ligação entre o carbono e o hidrogênio, de modo que o carbono leve consigo o par eletrônico.

3. Tipos de reagentes

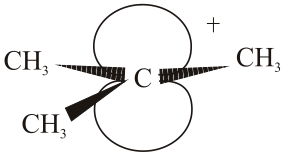
As espécies químicas que se combinam com os compostos orgânicos são classificados em três tipos, conforme utilizem os elétrons ou os forneça para efetuar a ligação com o composto orgânico:

$\ddot{X}^-$ Nucleófilo (produto da quebra heterolítica)

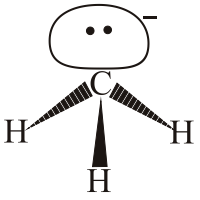
R^+ Eletrófilo (produto da quebra heterolítica)

$R\bullet$ Radical (produto da quebra homolítica)

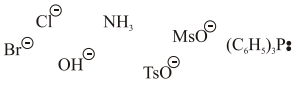
Carbocátion
Geometria Trigonal - *sp²*



Carbânion
Geometria Piramidal - *sp³*



Exemplos de Nucleófilos:



Exemplos de Eletrófilos:

A reação de substituição subdivide-se em nucleofílica, eletrofílica e radicalar.

- **Reagente radical** (R•): O radical é uma espécie que possui um átomo ou grupo de átomos com elétrons desemparelhados e têm carga elétrica igual a zero.
- **Reagente eletrófilo** (R+): O eletrófilo é uma espécie que possui afinidade por elétrons e se liga a espécies capazes de fornecer-lhe esses elétrons. O eletrófilo pode ser um cátion ou uma molécula com deficiência eletrônica (com orbital vazio para receber um par eletrônico).
- **Reagente nucleófilo** (:Nu$^-$): O nucleófilo é uma espécie que possui par de elétrons disponíveis para efetuar uma ligação e se liga a espécies capazes de comportar esses elétrons. O nucleófilo pode ser um ânion ou uma molécula com disponibilidade eletrônica (com orbital preenchido para coordenar elétrons não ligantes).

Na reação de substituição nucleofílica, o nucleófilo é um reagente que procura um centro positivo. A palavra nucleófilo vem de *núcleo*, a parte positiva de um átomo, mais – *filo* do grego *philos*, significando amar).

Atividades de avaliação

1. Dê um exemplo de:

a) um nucleófilo.
b) um eletrófilo.
c) um carbocátion.
d) uma quebra de ligação heterolítica.
e) uma quebra de ligação homolítica.
f) um carbânion.

4. Tipos de reações orgânicas

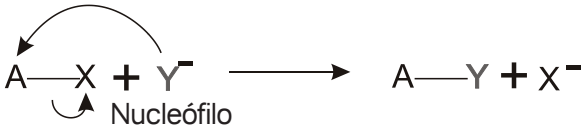
As reações químicas orgânicas são basicamente de quatro tipos gerais: substituição, adição, eliminação e rearranjo.

4.1. Reação de substituição

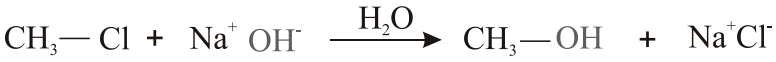
A reação de substituição acontece quando dois reagentes trocam partes de suas moléculas para formar dois novos produtos. Esse tipo de reação é característica de compostos saturados e dos compostos aromáticos.

4.1.1. Nucleofílica: Quando o composto recebe o ataque, na primeira etapa de um agente nucleófilo. Pode ser de dois tipos:

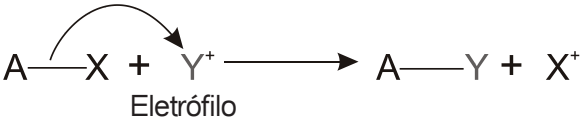
- **S_N1**: Quando a velocidade da reação só depende da concentração de um dos reagentes.
- **S_N2**: Quando a velocidade da reação depende das concentrações de ambos os reagentes.



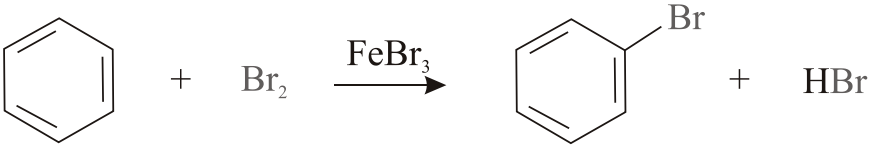
Como exemplo de uma reação de substituição nucleofílica, temos a reação entre o cloreto de etila e o hidróxido de sódio produzindo o álcool etílico e o cloreto de sódio.



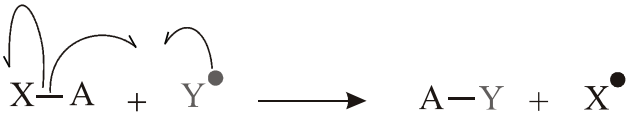
4.1.2. Eletrofílica: Quando o composto recebe o ataque na primeira etapa de um agente eletrófilo.



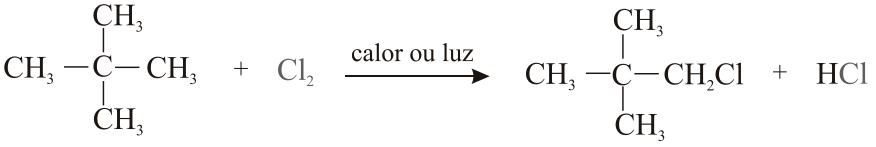
Como exemplo de uma reação de substituição eletrofílica, temos a reação entre o benzeno e o bromo molecular na presença do catalisador de Lewis $FeBr_3$, dando como produto principal o brometo de benzila.



4.1.3. Radicalar: Quando a reação é realizada pela ação de um radical.



Como exemplo de uma reação de substituição radicalar, temos a reação entre o neopentano e o cloro molecular na presença de luz ou calor como catalisador, dando como produto principal o cloreto de neopentila.

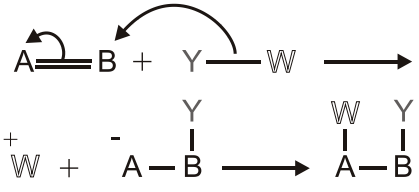


4.2. Reação de adição

Ocorre quando dois reagentes se unem para formar um novo e único produto. Esse tipo de reação é característica de compostos com ligações múltiplas.

A reação de adição subdivide-se em nucleofílica, eletrofílica e radicalar.

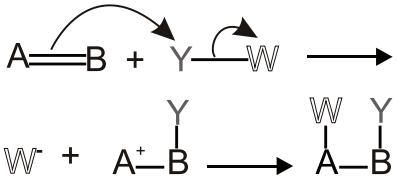
4.2.1. Nucleofílica: Quando o reagente orgânico adiciona na primeira etapa um reagente nucleófilo



Eliminação mononuclear (E_1): A velocidade da reação só depende da concentração de um reagente.

Eliminação bimolecular (E_2): A velocidade da reação depende das concentrações de dois reagentes.

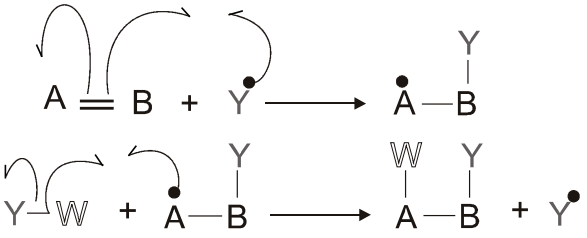
4.2.2. Eletrofílica: Quando o composto adiciona na primeira etapa um reagente eletrófilo



Como exemplo de uma reação de adição, temos a reação entre o eteno e o bromo molecular dando como produto o dibrometo de etila.

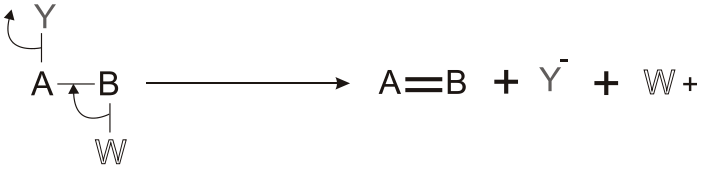
$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} BrCH_2CH_2Br$$

4.2.3. Radicalar: Quando a reação é realizada pela ação de um radical.

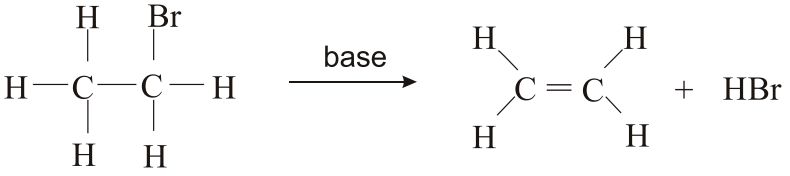


4.3. Reação de eliminação

Ocorre quando um único reagente se divide em dois produtos. Esse tipo de reação fornece um método para a preparação de compostos com ligações duplas e triplas.



Como exemplo deste tipo de reação, temos a "reação de desidrohalogenação", em que um haleto de alquila torna-se um alceno pela ação de uma base.

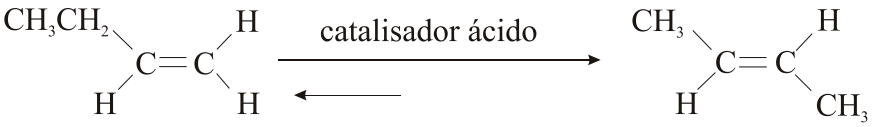


haleto de alquila — alceno

Em um rearranjo, uma molécula sofre reorganização de suas partes constituintes.

4.4. Reação de rearranjo

Ocorre quando um único reagente passa por uma reorganização de ligações e átomos para formar um produto isômero. Por exemplo, o tratamento do 1-buteno com catalisador ácido provoca a formação do 2-buteno isomérico.

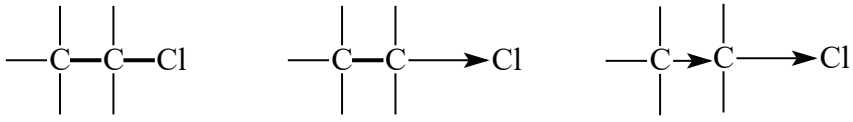


1-buteno 2-buteno

5. Fatores que afetam a disponibilidade eletrônica

5.1. Efeito indutivo

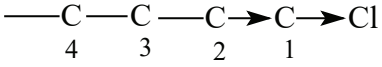
Numa ligação covalente polar, o par eletrônico que forma a ligação sigma (σ) nunca é compartilhado de modo absolutamente igual entre os dois átomos; ele tende a ser atraído pelo átomo mais eletronegativo.



O efeito indutivo se perde ao longo da cadeia

O efeito que a ligação C — Cl produziu na ligação C — C é chamado **efeito indutivo**.

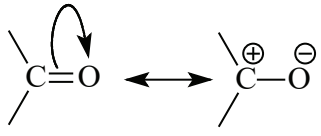
Se um átomo de carbono ligado ao cloro estiver ele próprio ligado a outro átomo de carbono, o efeito pode ser transmitido ao longo da cadeia.



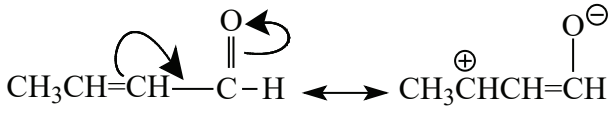
O efeito mesomérico se estende ao longo da cadeia.

5.2. Efeito mesomérico

Este tipo de efeito é na verdade uma redistribuição de elétrons em sistemas insaturados e em sistemas conjugados.



Se o grupo estiver conjugado com C=C, a polarização pode ser transmitida ao longo da cadeia pelo deslocamento de elétrons pi (π), resultando em um átomo deficiente de elétrons, tal como em um composto carbonílico simples.



Atividades de avaliação

1. Classifique as seguintes reações em adição, eliminação, substituição ou rearranjo:

a) $CH_3Br + KOH \rightarrow CH_3OH + KBr$

b) $CH_3CH_2OH \rightarrow H_2C{=}CH_2 + H_2O$

c) $CH_2{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_3$

d) $(CH_3)_3CCH{=}CH_2 \rightarrow (CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$

6. Parâmetros termodinâmicos e cinéticos das reações químicas

Equilíbrio químico

Em que sentido a reação se processa?

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$Keq = \frac{[Produtos]}{[Reagentes]} = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^c\,[B]^b}$$

Antes de entendermos como as mudanças energéticas ocorrem em uma reação, tal como a adição de HBr a um alceno, devemos entender a termodinâmica, que descreve uma reação no equilíbrio, e fazer uma apreciação sobre a cinética, que trata das velocidades de uma reação química.

A constante de equilíbrio (Keq) indicará o sentido energeticamente favorecido da reação. Para que uma reação tenha Keq favorável, o nível de energia dos produtos deve ser mais baixo do que o nível de energia dos reagentes.

Já a energia livre de Gibbs (ΔG), expressa a variação total de energia durante uma reação.

A combinação K_{eq} e G é utilizada para avaliar se uma determinada reação é favorecida ou não.

$$K_{eq} > 1 \Longrightarrow [C]^c[D]^d > [A]^a[B]^b \quad (\textit{sentido direto})$$

$$K_{eq} < 1 \Longrightarrow [A]^a[B]^b > [C]^c[D]^d \quad (\textit{sentido inverso})$$

O grau de conversão de reagentes em produtos (rendimento) não está necessariamente relacionado com a velocidade desta conversão, mesmo para reações espontâneas para as quais $G° < 0$.

Pela 2ª lei da termodinâmica, os sistemas tendem aos estados correspondentes ao mínimo de energia (entalpia, H) e ao máximo de desordem (entropia, S).

Energia livre de gibbs (G°) - A que se deve a variação de energia livre?

$\Delta G^o = H^o - T. S^o$

Onde:

ΔG^o = Energia Livre Padrão de Gibbs

ΔH^o = Variação de Entalpia padrão (calor de reação)

ΔS^o = Variação de Entropia (grau de desordem)

T = Temperatura (K)

Assim sendo temos as seguintes relações possíveis nos mecanismos reacionais, quando:

$\Delta H°$ < ZERO - reação exotérmica ou exergônica

$\Delta H°$ > ZERO - reação endotérmica ou endergônica

$\Delta S°$ > ZERO - maior grau de liberdade (A $\rightarrow$ B + C)

$\Delta S°$ < ZERO - menor grau de liberdade (A + B $\rightarrow$ C)

$\Delta G°$ < ZERO - reação espontânea [$\Delta H°$ (-) e $\Delta S°$ (+) ou $\Delta H°$ (+) e $\Delta S°$ (+) de valor elevado]

$\Delta G°$ > ZERO - reação não espontânea [$\Delta H°$ (+) e $\Delta S°$ (-) ou $\Delta H°$ (-) e $\Delta S°$ (-) de valor elevado]

Muitas vezes a $\Delta S°$ é desprezível, portanto, $G° \cong H°$.

Velocidade de reação - A reação é rápida ou lenta?

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

A + B $\rightarrow$ C

$V = d[C]/dt = - d[A]/dt = - d[B]/dt = K[A][B]$

Pela teoria das colisões, a velocidade de uma reação será determinada por três fatores:

1. **Frequência das colisões:** A velocidade de uma reação é diretamente proporcional à frequência de colisões que, por sua vez, depende da concentração e da temperatura.
2. **Probabilidade das colisões (orientação):** A partir das orientações possíveis, a colisão efetiva será proveniente dos choques com orientação adequada.

Josiah Willard Gibbs (1839-1903), filho de um professor da Universidade de Yale, nasceu em New Haven, Connecticut. Em 1863, tornou-se o primeiro PhD em engenharia pela Universidade de Yale. O seu trabalho sobre energia livre recebeu pouca atenção por mais de 20 anos, porque poucos químicos entenderam o tratamento matemático abordado. Em 1950, foi eleito para o Hall da fama americano.

3. Energia das colisões: Estado de Transição (‡) e Energia de Ativação (Eat).

3.1. Qualquer reação que envolva quebra de ligações necessita de Eat.

3.2. A Eat de uma etapa de reação em que há quebra de ligações e não há formação de ligações é igual ao H.

3.3. A Eat de uma etapa de reação em que há formação de ligações e não há quebra de ligações é igual a zero.

3.4. Fatores que tendem a estabilizar o ET diminuem a Eat e vice-versa.

3.5. Qualquer fator que diminua Eat aumenta a velocidade da reação (catalisadores). Os catalisadores aceleram as reações, pois diminuem sua energia de ativação.

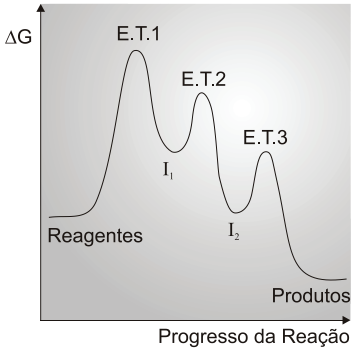
Pode-se então concluir que o estado de transição (‡) é um complexo ativado que ocorre no ponto da reação de maior energia e que a quantidade de energia necessária para que os reagentes atinjam esse ponto é a energia de ativação (Eat). Quanto maior a energia de ativação, mais lenta é a reação e mais difícil será de esta ocorrer.

Atividades de avaliação

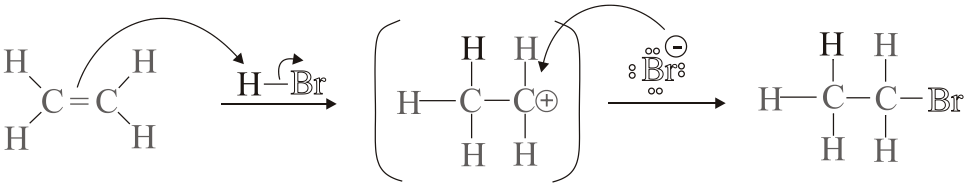
1. Qual é a diferença entre um estado de transição e um intermediário reacional. Responda com palavras e em gráfico.

7. Intermediários das reações químicas

A maioria das reações orgânicas não é elementar. Estudar a participação de intermediários no caminho reacional fornece informações mecanísticas importantes para o real conhecimento da reação em desenvolvimento.



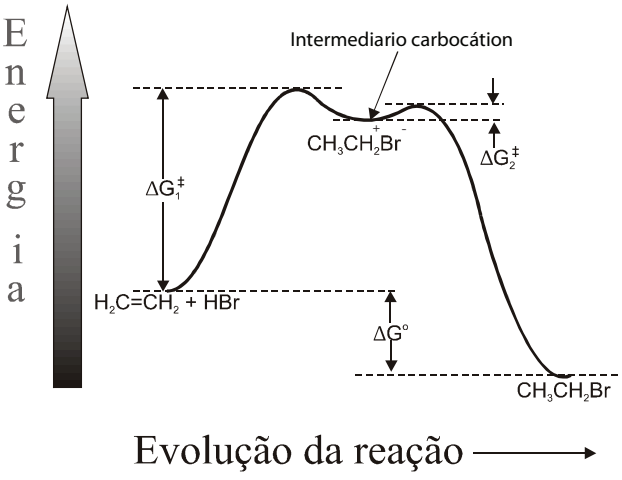
Muitas reações ocorrem em mais de uma etapa e envolvem a formação de um intermediário de reação. Um intermediário é uma espécie que se situa em um mínimo de energia entre duas etapas sucessivas na curva de uma reação e este tem vida curta. Como exemplo, podemos descrever o carbocátion, formado na primeira etapa da reação do etileno com o HBr. O carbocátion formado é nitidamente diferente dos reagentes, embora não seja um estado de transição ou o produto final.



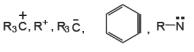
Intermediário de reação

O carbocátion é uma espécie reativa formada durante a reação em várias etapas. Tão logo o intermediário é formado na primeira etapa da reação do etileno com o H+, ele reage prontamente com o íon Br^- em uma segunda etapa para formar o produto final, o bromoetano. Essa segunda etapa tem sua própria energia de ativação, seu próprio estado de transição e sua própria variação de energia. Descreve-se o segundo estado de transição como um complexo ativado entre o carbocátion intermediário eletrofílico e o ânion brometo nucleofílico, em que o Br^- doa um par de elétrons ao átomo de carbono carregado positivamente e a nova ligação C-Br começa a se formar.

A Figura a seguir descreve o diagrama de energia completo para a reação do etileno com o HBr. Como indicado na Figura a seguir, o intermediário da reação está localizado no mínimo de energia entre a primeira e segunda etapa.



Os intermediários reativos mais comuns envolvem:



Os intermediários correspondem a mínimos de energia (entre máximos, E.T.), possuem tempo de vida que pode permitir seu isolamento, detecção ou "desvio" em forma de produtos estáveis.

Atividades de avaliação

1. Esboce um diagrama de energia de reação para uma reação com duas etapas, em que a segunda etapa é mais rápida que a primeira. Coloque todos os passos envolvidos na reação.

8. Reações ácido-base

Fonte: http://mooni.fccj.org/~ethall/acidbase/acidbase.htm

8.1. Definição de Arrhenius

Svante Arrenhius (1857-1927)

De acordo com a teoria de Arrenhius, **ácido** é toda substância que produz íons H+ ou H_3O^+ em água.

$HCl_{(aq)} \rightarrow H^+ + Cl^-$ ou $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

Íons H+ ou H_3O+ são chamados de hidrogênios ionizáveis.

Base é toda substância que produz íons OH^-.

$NaOH_{(aq)} \rightarrow Na^+ + OH^-$ produz OH^- em água.

A neutralização seria a reação entre essas duas espécies iônicas, produzindo sal e água:

$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} \rightarrow NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)}$

$H^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightarrow H_2O_{(l)}$

A teoria de Arrenhius é a mais limitada das três teorias já que ela requer que a reação ocorra em meio aquoso e se aplica somente a substâncias produtoras de íons H_3O^+ ou OH^-.

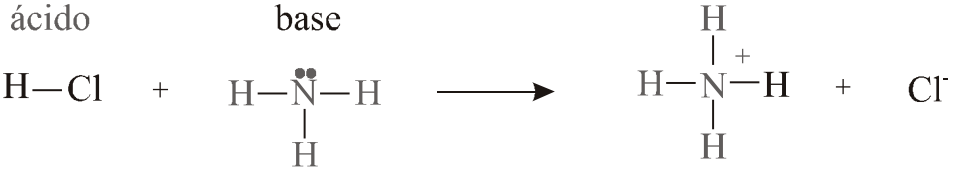
8.2. Definição de Bronsted/Lowry

Johannes Bronsted (1879-1947) e Thomas Lowry (1874-1936)

Ao contrário da teoria de Arrenhius, a teoria de Bronsted/Lowry não se limita a soluções aquosas, ela se aplica a todos os sistemas contendo prótons (H+).

ÁCIDO - é toda espécie química capaz de ceder prótons. Próton é o nome que se dá às espécies H^+ e H_3O^+, também chamados de hidrogênios ácidos.

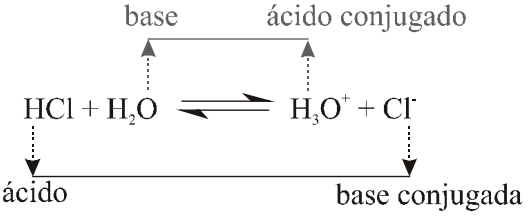
BASE - é toda espécie química capaz de receber prótons.

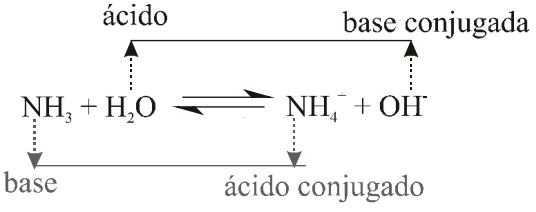


Ácidos podem ser cátions ou moléculas neutras, enquanto bases podem ser anions ou moléculas neutras. Já que prótons são geralmente transferidos no conceito de Arrenhius, todas as reações ácido/base de Arrhenius são também reações ácido/base de Bronsted-Lowry. Na realidade, a reação de Bronsted/Lowry é reversível, e a simbologia para representar esta reação é uma dupla seta com sentidos opostos.

Ácidos e bases conjugados

Já que um ácido transfere seu próton para uma base, ele torna-se a base conjugada e, uma vez que a base aceita o próton, ela torna-se o ácido conjugado.





Observando o comportamento da água no último exemplo, observa-se que ela possui um caráter anfótero, ou seja, quando se liga com um ácido (HCl), possui um caráter básico e, quando se liga com uma base (NH_3), assume um comportamento ácido.

8.3. Teoria de Lewis

Gilbert Lewis (1875-1946)

Em sua maioria, as moléculas orgânicas que contêm oxigênio e nitrogênio são bases de Lewis.

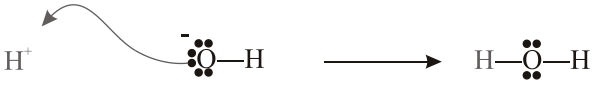
Seta curva é um tipo de notação utilizado para mostrar o movimento do par de elétrons em uma reação.

Outros exemplos de ácidos de Lewis são: $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $FeBr_3$, dentre outros.

A limitação da teoria de Bronsted-Lowry era não considerar os sistemas não protonados. Em 1923, Gilbert Newton Lewis apresentou uma nova ampliação dos conceitos de Bronsted-Lowry, baseando-se em estruturas eletrônicas.

ÁCIDO: Substância capaz de aceitar um par de elétrons de outro átomo para formar uma nova ligação.

BASE: Substância capaz de doar um par de elétrons para outro átomo para formar uma nova ligação.

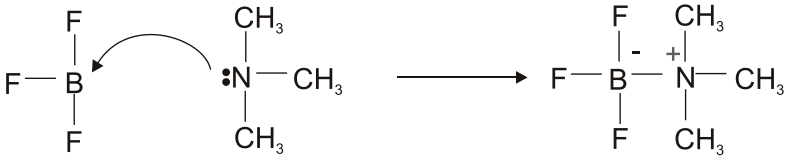


ácido de Lewis
receptor
do par de elétron

base de Lewis
doador
do par de elétron

ligação covalente O-H
Complexo ácido/base

Usando a Teoria de Lewis e setas curvas, o par de elétrons não ligantes da base se move no sentido do ácido de Lewis para formar a ligação química covalente, em que um par de elétrons fornecido pela base ao ácido está agora sendo compartilhado por ambas as espécies químicas que lhe deram origem (trata-se de uma ligação covalente dativa). O resultado da combinação de uma base e um ácido de Lewis é chamado um complexo. Outro exemplo pode ser representado pela reação a seguir:



O BF_3 é um ácido de Lewis, e o $N(CH_3)_3$, uma base de Lewis. O conceito é aplicável para moléculas que possuam um par de elétrons disponível (caso do N, na base $N(CH_3)_3$) ou um orbital vazio capaz de aceitar um par de elétrons (caso do B, no ácido BF_3) e estende o conceito de ácido e base para além das espécies capazes de dar ou receber prótons.

O conceito de Lewis engloba reações ácido/base com substâncias sem H na fórmula. A reação $F_3B + :NH_3 \rightarrow F_3B:NH_3$, por exemplo, é explicada por Lewis, mas não por Arrenhius ou Bronsted/Lowry. Entretanto, todas as reações ácido/base de Bronsted/Lowry são também reações ácido/base de Lewis.

Atividades de avaliação

1. Escreva equações mostrando a reação ácido/base de Lewis que ocorre quando

   a) amônia (NH_3) reage com cloreto de alumínio ($AlCl_3$)

   b) etanol (CH_3CH_2OH) reage com $FeBr_3$

2. Quais teorias podem explicar as seguintes reações?

   a) $HI + H_2O \rightarrow H_3O^+ + I^-$ b) $HI + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + I^-$

   c) $I_2 + NH_3 \rightarrow NH_3I^+ + I^-$

8.4. Força dos ácidos e bases: Ka e pKa

Os ácidos orgânicos são usualmente mais fracos que os inorgânicos. O ácido acético, por exemplo, é muito mais fraco que HCl e H_2SO_4. A força de um ácido é medida pela sua constante de equilíbrio. Considere a equação geral de ionização do ácido acético abaixo:

$$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O^- + H_3O^+ \quad \text{Reação 1}$$

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3CH_2CO_2^-]}{[CH_3CH_2CO_2H]\,[H_2O]} \quad \text{Equação 1}$$

Um ácido pode ter maior ou menor facilidade em ceder prótons. Quanto mais facilmente liberar prótons, dizemos que mais forte é o ácido. O tamanho das setas (reação 1) indica o grau de deslocamento da reação. Observa-se que a reação inversa tem maior intensidade, o que indica que o ácido não libera prótons facilmente (ácido fraco), logo a reação inversa será mais fácil. Isto quer dizer que o CH_3CO_2H é um ácido fraco e terá uma base conjugada bastante forte ($CH_3CO_2^-$).

Os experimentos mostram que em uma solução 0,1 mol/L de ácido acético a 25°C apenas 1% das moléculas ionizam-se transferindo seus prótons para água.

Portanto, *"se um ácido é fraco, sua base conjugada será forte e vice-versa"*.

No caso de soluções aquosas diluídas, considera-se a concentração da água constante com valor de aproximadamente 55,5 M. Desta forma, a equação 1 pode ser reescrita como:

$$K_a = K_{eq}.[H_2O] = \frac{[H_3O^+]\,[CH_3CH_2CO_2^-]}{[CH_3CH_2CO_2H]} \quad \text{Equação 2}$$

Esta expressão pode ser generalizada para qualquer ácido fraco dissolvido em água. Pela ampla faixa de variação da força dos ácidos (maior que 10^{40}), utiliza-se uma escala de acidez logarítmica (p*K*a), onde p*K*a = -log*K*a. Ácidos fortes terão valores de p*K*a inferior ou mais negativo que ácidos fracos. (ver Tabela 1).

	ÁCIDO	FÓRMULA	VALOR pK_a	BASE CONJUGADA	
ÁCIDO FRACO	etano	CH_3CH_3	51	$CH_3CH_2^-$	BASE FORTE
	etino	$CH{\equiv}C{-}H$	25	$CH{\equiv}C:^-$	
	amônia	NH_3	38	NH_2^-	
	etanol	CH_3CH_2OH	15.9	$CH_3CH_2O^-$	
	água	H_2O	15.7	HO^-	
	íon metilamínio	$CH_3NH_3^+$	10.6	CH_3NH_2	
	íon bicarbonato	HCO_3^-	10.3	CO_3^{-2}	
	fenol	C_6H_5OH	9.9	$C_6H_5O^-$	
	íon amônio	NH_4^+	9.2	NH_3	
	ácido carbônico	H_2CO_3	6.3	HCO_3^-	
	ácido acético	CH_3CO_2H	4.8	$CH_3CO_2^-$	
	ácido benzóico	$C_6H_5CO_2H$	4.2	$C_6H_5CO_2^-$	
	ácido fosfórico	H_3PO_4	2.1	$H_2PO_4^-$	
	íon hidrônio	H_3O^+	-1.7	H_2O	
	ácido sulfúrico	H_2SO_4	-5.2	HSO_4^-	
ÁCIDO FORTE	ácido clorídrico	HCl	-7	Cl^-	BASE FRACA

Tabela 1 – Valores de pKa para alguns ácidos orgânicos e inorgânicos

8.4.1. Acidez e p*K*a

Analisando a Tabela 1, observa-se que quanto maior o valor de p*K*a, mais fraco o ácido e que quanto mais forte o ácido, mais fraca sua base conjugada. Uma forma de entender essa relação inversa é considerar que um ácido forte é aquele que perde mais facilmente o íon H^+ e é, portanto, uma base fraca. Um ácido fraco é aquele que perde o íon H^+ com dificuldade, o que significa que sua base conjugada tem mais afinidade pelo íon H^+, sendo desta forma base forte.

8.4.2. Força das Bases

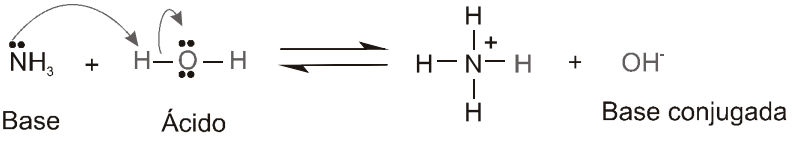
A força de uma base pode ser relacionada com o p*K*a de seu ácido conjugado da seguinte forma: "quanto maior o p*K*a do ácido conjugado, mais forte é a base". Avaliando-se a basicidade das seguintes espécies, temos:

Aumento da força da base →

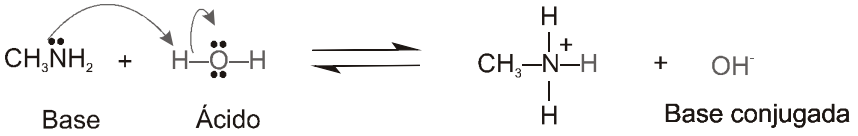
	Cl^-	$CH_3CO_2^-$	OH^-
Força da base	Muito fraca	Fraca	Forte
p*K*a do ácido conjugado	(HCl)=-7	(CH_3CO_2H)=4,8	(H_2O)=15,7

Observa-se que o íon Cl^- é a base mais fraca das três porque o seu ácido conjugado é o mais forte (menor p*K*a).

Quando a amônia e a metilamina, por exemplo, são dissolvidas em água, temos os seguintes equilíbrios:



Ácido conjugado
p*K*a =9,2

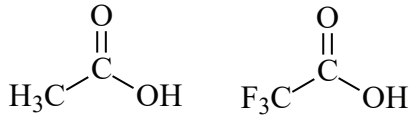


Ácido conjugado
p*K*a =10,6

Analisando-se a basicidade da amônia e metilamina, pode-se concluir que a metilamina é uma base mais forte que a amônia porque o seu ácido conjugado (íon metilamínio) possui um p*K*a que é maior, indicando que é um ácido conjugado mais fraco.

Comparando os efeitos estruturais na acidez

Quais desses dois compostos é mais ácido?



Para responder esta pergunta, basta pesquisar o valor de p*k*a dos dois ácidos. Entretanto, existe outra forma de predizer a força entre dois ácidos. Para isso, faz-se necessário conhecer as características estruturais e seus efeitos na acidez de uma molécula. Lembrando que, em geral, a força de um ácido é baseada na estabilidade da base conjugada. Já que muitos ácidos são moléculas neutras, a base conjugada será carregada negativamente porque o ácido perdeu H^+. Logo é importante saber que tipo de características estruturais estabiliza as cargas negativas.

Os principais fatores que influenciam na acidez de um composto, estabilizando a base conjugada são:

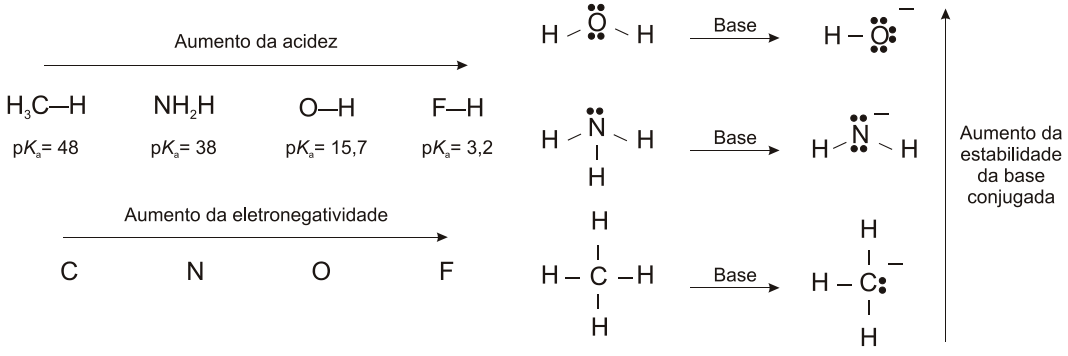
- A eletronegatividade do átomo no qual a carga negativa fica localizada (átomo ligado ao H, por exemplo).
- O tamanho do átomo no qual a carga negativa está localizada.
- A estabilização da carga negativa através da ressonância.
- A estabilização da carga negativa pelos átomos eletronegativos vizinhos (efeito indutivo).

Analisando esses quatro fatores isoladamente, temos:

Quanto maior o caráter S de orbitais híbridos de Carbonos ($sp > sp^2 > sp^3$) maior a eletronegatividade, pois os elétrons estão mais próximos do núcleo. Logo aumenta a polaridade da ligação C-H, aumentando a força do ácido. Logo, alcino > alceno > alcano.

8.4.3. Eletronegatividade

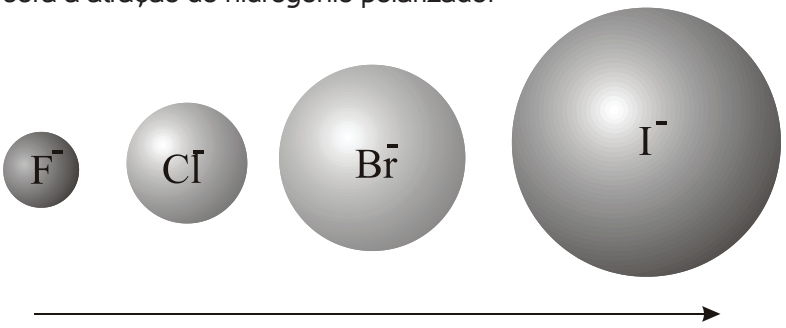
Sabe-se que cargas negativas são melhores acomodadas em elementos mais electronegativos (F, O, N...) do que em elementos mais eletropositivos (como o carbono). Este é o motivo pelo qual a água é mais ácida do que a amônia (NH_3); porque o oxigênio é mais eletronegativo do que o nitrogênio. Da mesma forma, tanto a água como a amônia são mais ácidas do que o metano (CH_4), já que o carbono é mais eletropositivo que o nitrogênio e o oxigênio. Logo, conclui-se que quanto maior a eletronegatividade do átomo no qual a carga negativa fica localizada, maior a estabilidade do ânion (base conjugada) e mais forte é o ácido.



8.4.4. Tamanho do átomo carregado negativamente

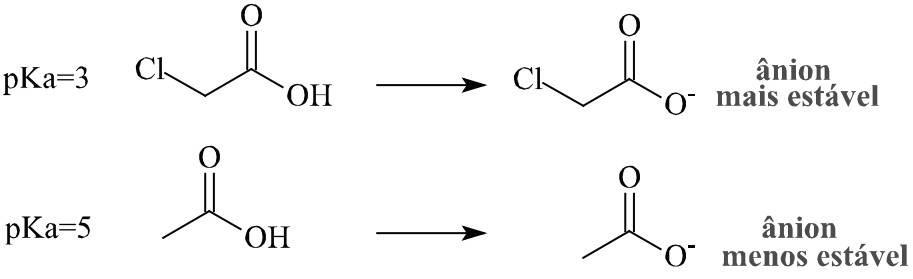
Como regra geral, átomos maiores suportam melhor cargas negativas, uma vez que a carga pode se espalhar por uma maior região do espaço, deixando-a mais estável do que quando localizada em átomos menores. Geralmente, essa preferência de colocar cargas em átomos maiores prevalece sobre o efeito da eletronegatividade, visto no item 1. Por exemplo, HI é mais ácido do que HF, mesmo sendo o flúor bem mais eletronegativo do que o átomo de iodo. Considerando o argumento anterior F^- seria mais estável do que I^- e HF seria um ácido mais forte do que HI, o que não é verdade porque o iodo é um átomo muito maior do que o flúor e suporta melhor a carga negativa. Desta

forma, a sequência de acidez para os ácidos halogenídricos será: HI é o mais forte, seguido por HBr, HCl, e finalmente HF. Outra forma de justificar essa sequência é considerar que, no HI, o átomo de H está mais fácil de ser abstraído pela base uma vez que a ligação H-I é bem mais fraca (maior comprimento da ligação). Quanto maior o átomo, maior será a distância de ligação e menor será a atração do hidrogênio polarizado.

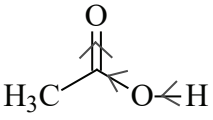


8.4.5. Efeito Indutivo

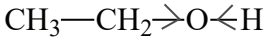
A presença de átomos eletronegativos vizinhos ao hidrogênio também afeta a acidez. Como foi visto, átomos eletronegativos estabilizam a base conjugada. Por exemplo, substituindo um átomo de hidrogênio por um átomo mais eletronegativo, como cloro no ácido acético, torna a molécula 100 vezes mais ácida. Este aumento na acidez é devido à presença do átomo de cloro que atrai os elétrons da ligação, diminuindo a densidade eletrônica do oxigênio e, desta forma, a carga negativa fica distribuída pela molécula e não somente em cima do oxigênio.



Podemos utilizar o efeito indutivo para justificar a maior acidez dos ácidos carboxílicos quando comparados com álcoois. Vejamos o exemplo a seguir.



Àcido acético (**ácido mais forte**)



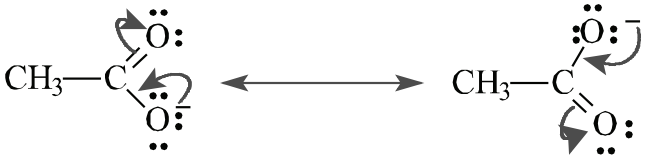
Etanol (**ácido mais fraco**)

Ácidos carboxílicos são compostos que contêm o grupo -CO_2H. Ocorrem em todos os seres vivos e estão envolvidos em quase todos os processos metabólicos.

Nos dois compostos, a ligação O-H é polarizada pela diferença de eletronegatividade entre os dois átomos. Logo, o fator determinante é a presença do grupo carbonila (C=O), que possui efeito indutivo retirador de elétron. No álcool, o efeito é exatamente o inverso, pois ele possui um grupo etil (CH_3CH_2) que é doador de elétron por indução. Em geral a presença de grupos retiradores de elétrons na vizinhança do hidrogênio aumenta a acidez.

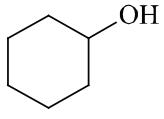
8.4.6. Estabilização por ressonância

Uma forma de justificar a maior acidez dos ácidos carboxílicos dentro dos compostos orgânicos é considerar o efeito de estabilização por ressonância do íon carboxilato (base conjugada). Duas estruturas de ressonância podem ser escritas para o ânion acetato:

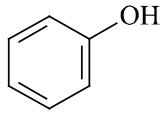


Observa-se que as estruturas de ressonância são equivalentes e que a carga negativa é deslocalizada pela ligação O-C-O, estabilizando-a. Esta é mais uma explicação para justificar a maior acidez do ácido acético quando comparada com a do álcool etílico, cuja base conjugada não possui estabilização por ressonância.

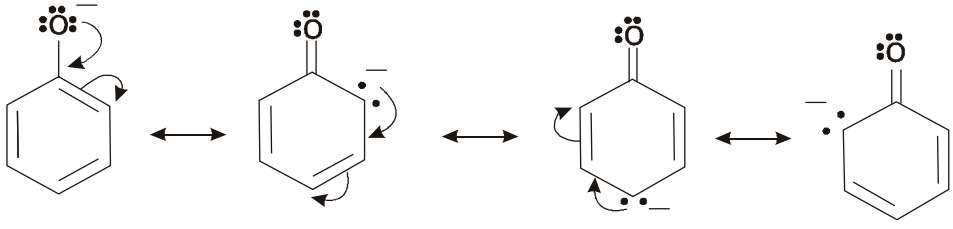
Comparando-se agora o valor de p*K*a do fenol (9.9) e ciclohexanol (17), por exemplo, observa-se que o fenol é bem mais ácido que o ciclohexanol. A base conjugada do fenol é mais estável, porque a carga negativa no ânion (íon fenóxido) pode, através da ressonância, ser deslocalizada por todo anel. A base conjugada do ciclohexanol não tem estruturas de ressonância para estabilizar a carga, logo é menos estável.



Ciclohexanol (menos ácido)



Fenol (mais ácido)

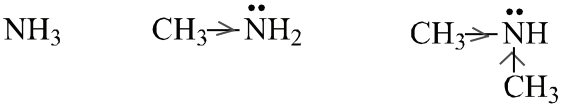


Em resumo, um ácido carboxílico é mais ácido do que um álcool por dois motivos:

i) O **efeito indutivo** retirador de elétrons do grupo carbonílico adjacente enfraquece a ligação O-H, promovendo sua ionização.

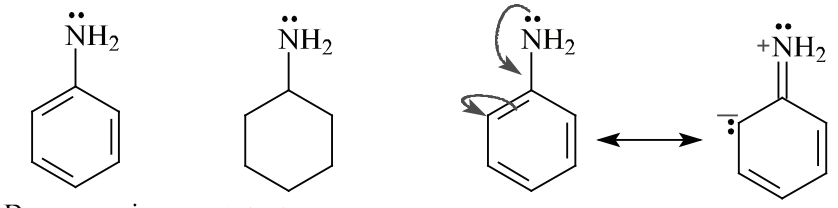
ii) O **efeito de ressonância** estabiliza o ânion carboxilato pela deslocalização da sua carga negativa.

Vale ressaltar que os efeitos indutivos e de ressonância podem ser utilizados para justificar a força das bases. Considere os seguintes exemplos:



A base mais forte é a dimetilamina devido à presença de dois grupos metilas que apresentam efeitos indutivos doadores de elétrons. Nas bases, o comportamento é inverso ao dos ácidos. Grupos doadores de elétrons aumentam a basicidade.

Avaliando o efeito da ressonância, podemos citar como exemplo a diferença de basicidade entre a benzenamina e ciclo-hexanamina



Benzenamina (Anilina) **p*Ka* = 4.6**

Ciclo-hexanamina **p*Ka* = 10.7**

A anilina é menos básica do que a ciclo-hexanamina. O menor p*Ka* da anilina é devido à possibilidade do par de elétrons não ligante ser deslocalizado pelo sistema π do anel benzeno, ficando menos disponível para ser protonado. Outra justificativa é o fato do nitrogênio está ligado a um átomo de carbono com hibridação sp^2, que é retirador de elétrons por indução.

Atividades de avaliação

1. Indique para cada um dos pares o ácido mais forte e justifique a sua resposta.

a) $CH_3CH_2ClCO_2H$ e $CH_3CCl_2CO_2H$

b) HCO_2H e CH_3CO_2H

c) CH_3CH_3 e $CH_2{=}CH_2$

2. Qual a base mais fraca de cada um dos seguintes pares?

   a) $CH_3CH_2NH_2$, CH_3CONH_2

   b) CH_3CH_2OH, $CH_3CH_2NH_2$

3. Qual o valor de *K*a para CH_3CO_2H, sabendo-se que seu valor de p*K*a é 4.8?

Referências

ALLINGER, N. L., Cava, M. P., JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL N. A. e STEVENS, C. L. **Química Orgânica**, 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**, 6. ed. vol.1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 8. ed., vol. 1, Rio de Janeiro: LTC, 2005.

VOLHARD, K.P.C., SCHORE, N.E. **Química Orgânica**: Estrutura e função, 4. ed., Porto Alegre: Bookman, 2004.

Capítulo 3

Hidrocarbonetos saturados - Alcanos

Objetivo

- Desenhar todos os isômeros constitucionais de um dado alcano e identificar o par de isômeros, baseando-se em fórmulas químicas e estruturas; ser capaz de nomear qualquer estrutura de alcano ou cicloalcano, alceno e alcino, usando a nomenclatura IUPAC ou desenhar a estrutura, baseando-se somente no nome; entender o conceito de conformações moleculares e a razão por que algumas conformações ocorrem mais facilmente que outras; fornecer uma descrição dos principais tipos de interações intermoleculares que atuam nos sistemas químicos; entender as propriedades físicas dos alcanos e como são afetadas pelas diferenças na estrutura ou comprimento.

Introdução

Os hidrocarbonetos alifáticos podem ser classificados em: alcanos, alcenos e alcinos.

Compostos orgânicos podem ser organizados em famílias de compostos com fórmula estrutural similar e propriedades semelhantes. Essa semelhança no comportamento químico é reconhecida na fórmula pela presença de grupo funcional em comum. Este termo será explicado com mais profundidade quando formos estudar os compostos orgânicos oxigenados e nitrogenados.

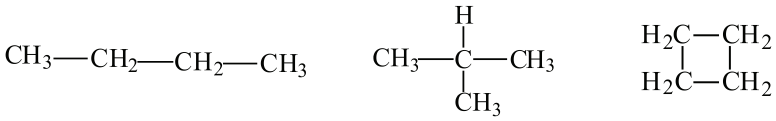
Hidrocarbonetos são todos os compostos formados unicamente por carbono e hidrogênio. Costuma-se subdividir a função hidrocarboneto em outros conjuntos, dos quais os principais são: alcanos, alcenos, alcinos, ciclanos, ciclenos e aromáticos. Neste tópico serão abordados somente os alcanos.

A primeira família que iremos estudar é chamada de alcanos que, originalmente, eram chamados de parafinas (do latim parum affinis, pouca afinidade), devido a sua baixa reatividade.

Os alcanos são hidrocarbonetos que contêm somente ligações simples. Dentre as diferentes denominações, estão os hidrocarbonetos saturados, aqueles com a máxima quantidade de hidrogênio possível, isto é, sem a presença de dupla ligação ao carbono; e os alifáticos - compostos orgânicos não aromáticos - que, por sua vez, podem ser compostos de cadeias lineares, ramificadas e fechadas ou cíclicas.

1. Alcanos lineares e ramificados

De acordo com sua estrutura, os alcanos podem ser classificados em lineares, ramificados e cíclicos.



Linear Ramificado Cíclico

Nos alcanos lineares, cada átomo de carbono está ligado a dois carbonos vizinhos e a dois hidrogênios, exceto os carbonos da extremidade da cadeia, que estão ligados a três hidrogênios. Nos alcanos ramificados, um ou mais hidrogênios estão substituídos por grupamentos derivados dos alcanos. Eles formam uma série que pode ser representada genericamente pela fórmula:

$C_n H_{2n+2}$, onde $_n$ =1, 2, 3

Os alcanos lineares são isômeros estruturais dos alcanos ramificados uma vez que possuem a mesma massa molecular, porém com átomos ligados diferentemente.

2. Classificação dos átomos de carbono e hidrogênio

De acordo com o número de carbonos aos quais se ligam, os átomos de carbono se classificam em:

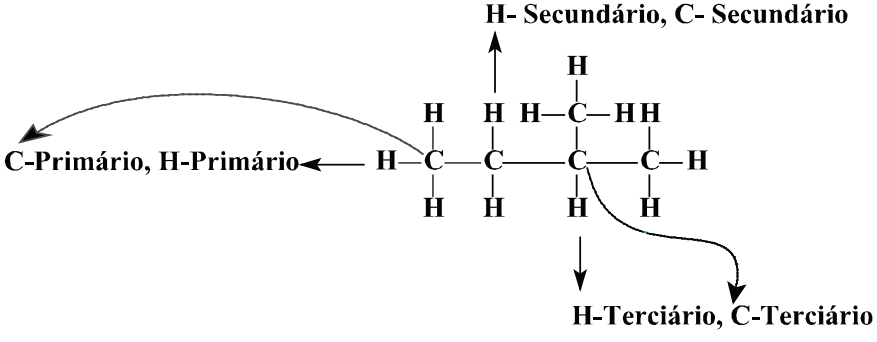
a) **Carbono primário:** o que se liga a apenas um outro átomo de carbono (por extensão, os hidrogênios ligados ao carbono primário são classificados de hidrogênios primários);

b) **Carbono secundário:** aquele ligado a dois outros átomos de carbono (por extensão, os hidrogênios ligados a eles são classificados em secundários);

c) **Carbono terciário:** aquele ligado a outros três (por extensão, os hidrogênios ligados a eles são classificados em terciários);

d) **Carbono quaternário:** carbono ligado a quatro grupamentos.

A representação a seguir exemplifica os carbonos primário, secundário e terciário.



3. Nomenclatura dos alcanos

O sistema de nomeação atualmente utilizado é aquele estabelecido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), cujas publicações podem ser encontradas no site: http://www.iupac.org/dhtml_home.html.

A nomenclatura dos alcanos é formada pelo prefixo correspondente ao número de átomos da cadeia principal e pelo sufixo ou terminação ANO. Para os primeiros dez alcanos lineares, temos:

Tabela 1

Listagem dos 10 primeiros alcanos homólogos		
Nº de carbonos	**Estruturas**	**Nomes**
1	CH_4	Metano
2	CH_3CH_3	Etano
3	$CH_3CH_2CH_3$	Propano
4	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	Butano
5	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	Pentano
6	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexano
7	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Heptano
8	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Octano
9	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Nonano
10	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Decano

Completando a Tabela 1 para os vinte primeiros, seguem-se: undecano, duodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, nonadecano e icosano.

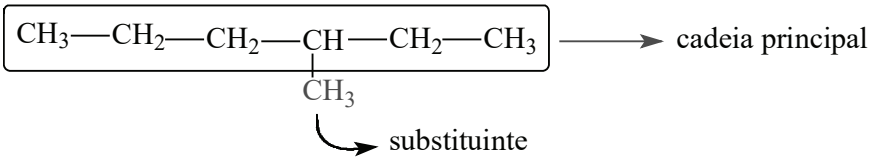
Os nomes usuais isopropil, *terc*-butil, *sec*-butil e neopentil são aceitos pela IUPAC.

3.1. Nomenclatura dos alcanos ramificados

A nomenclatura torna-se mais complexa se a cadeia é ramificada. Neste caso, existem várias regras que você deve seguir para dar o nome correto ao alcano. São elas:

Grupos alquila substituintes são grupos de átomos obtidos após a retirada de um H de um alcano. São simbolizados por R.

1) Localizar a cadeia mais longa, a que determina o nome principal do alcano. Quaisquer outros grupos diferentes de hidrogênio e ligados à cadeia principal são denominados substituintes.



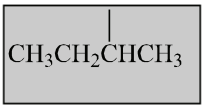
Os nomes usuais e da IUPAC dos principais grupos alquila substituintes podem ser encontrados na próxima página:

Metil, CH_3- **Etil,** CH_3CH_2-

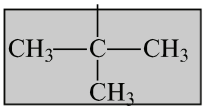
Propil, $CH_3CH_3CH_2-$

Isopropil ou 1-metiletil

Butil, $CH_3CH_2CH_2CH_2-$

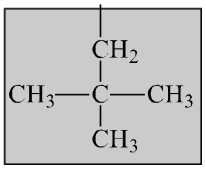


***sec*-butil ou**
1-metilpropil



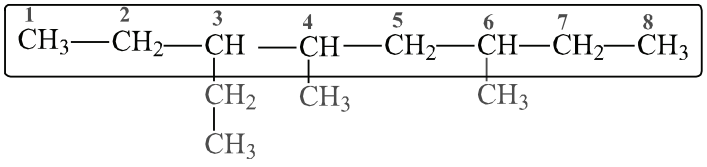
***terc*-butil ou**
1,1-dimetiletil

Neopentil ou 2,2-dimetilpropil



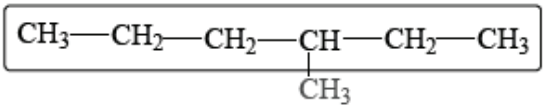
2) Se duas cadeias possuírem o mesmo comprimento, escolher aquela com o maior número de substituintes;

3) Numerar os carbonos da cadeia mais longa iniciando pela extremidade mais próxima de um substituinte. Se existirem dois ou mais substituintes, numerar de forma que estes recebam a menor numeração possível, no primeiro ponto de diferença, como, por exemplo,



Observa-se que o etil (CH_3CH_2 –) ficou no C-3, e os dois grupos metil (-CH_3) ficaram nos C – 4 e 6. Se a numeração fosse no sentido inverso, teríamos os substituintes com a numeração: CH_3CH_2 – 6, CH_3 – 3 e 5. Observa-se que teríamos usma maior numeração (5 > 4).

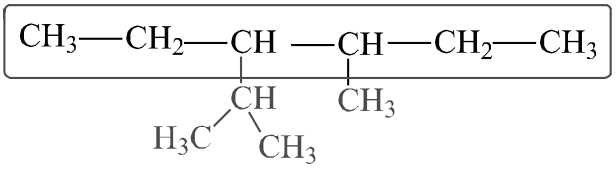
4) Com base na regra 3, designar a localização do grupo substituinte. Nomear iniciando com o grupo substituinte e depois o nome do alcano principal (separados por um hífen).



3-metilexano

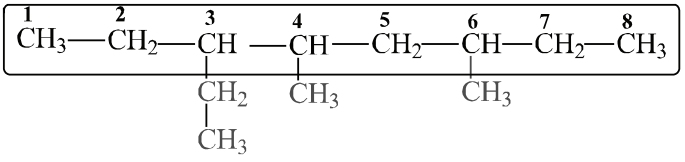
5) Para mais de um substituinte, um número para cada um deles. Os substituintes devem ser citados em ordem alfabética.

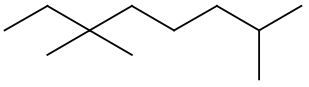
Não são levados em conta para a ordem alfabética, os prefixos di, tri, tetra .., e aqueles escritos em itálico, tais como *terc-* e *sec-*, da nomenclatura comum.



3-isopropil-4-metilexano ou 3-(1-metiletil)-4-metilexano

6) Dois ou mais substituintes idênticos: utilizar di-, tri-, tetra-, etc. Estes prefixos não são considerados na ordem alfabética.

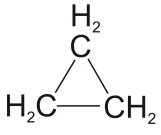




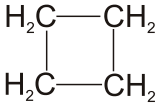
3-etil-4,6-dimetiloctano **2-metil-6,6-dimetiloctano**

3.3.2. Nomenclatura dos alcanos cíclicos (cicloalcanos ou ciclanos)

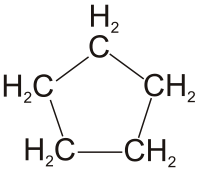
Os cicloalcanos possuem menos átomos de hidrogênio que o alcano correspondente, por isso sua fórmula molecular é C_nH_{2n}. São nomeados utilizando o prefixo ciclo seguido do nome do alcano.



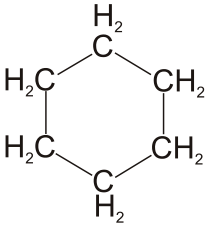
Ciclopropano



Ciclobutano



Ciclopentano

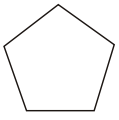


Ciclohexano

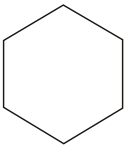
Geralmente os cicloalcanos são representados através das fórmulas de linhas, em que cada vértice representa um carbono unido a dois hidrogênios. A nomenclatura é semelhante a dos alcanos. As regras da IUPAC são:

Ciclopropano

Ciclobutano

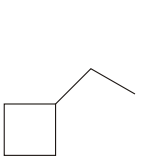


Ciclopentano

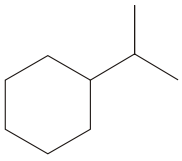


Ciclohexano

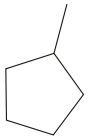
Regra 1- Para os cicloalcanos com somente um substituinte não é necessária numeração.



Etilciclobutano

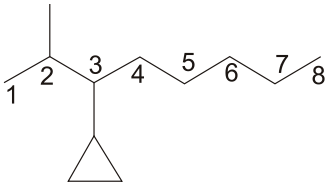


Isopropilciclohexano

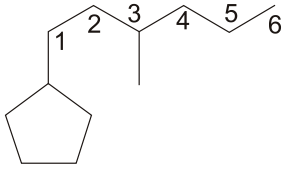


Metilciclopentano

Se a cadeia lateral for maior que o nº de átomos de carbono do ciclo, será considerada cadeia principal da molécula e o ciclo como um substituinte. Os cicloalcanos como substituintes são nomeados trocando a terminação –ano por –ilo.

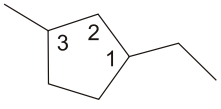


3-Ciclopropil-2-metiloctano

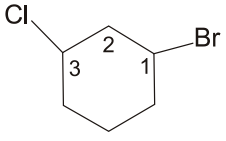


1-Ciclopentil-3-metilhexano

Regra 2- Para os cicloalcanos com dois ou mais substituintes, utilize a ordem alfabética para numeração. A numeração do ciclo é feita de forma que os substituintes tenham a menor numeração possível.



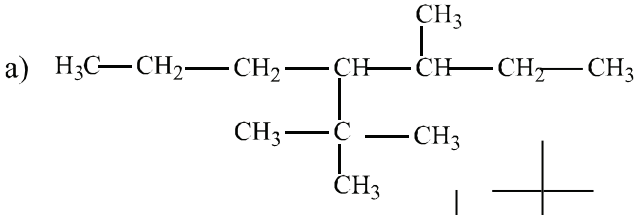
1-Etil-3-metilciclopentano

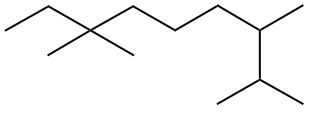


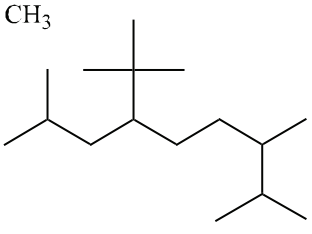
1-Bromo-3-clorociclohexano

Atividades de avaliação

1. Usando as regras oficiais da IUPAC, escreva o nome dos seguintes hidrocarbonetos:

a) 

b) 

c) 

4. Alcanos e seus isômeros

Isômeros constitucionais são compostos com mesma fórmula molecular e arranjos estruturais diferentes. Este isomerismo não é limitado aos alcanos; ele ocorre com diferentes grupos funcionais (alcoóis, éteres, aminas, etc.)

Isômeros são compostos que têm a mesma fórmula molecular, porém com estruturas diferentes. A classe dos alcanos comporta um grande e variado número de isômeros constitucionais à medida que o número de átomos de carbonos aumenta. Por exemplo, butano e isobutano são isômeros constitucionais com a fórmula molecular de C_4H_{10}. Já a fórmula C_5H_{12} possui três isômeros (pentano, isopentano e neopentano). Observe a Tabela 2, que exemplifica esse fato, mostrando todos os isômeros possíveis para o butano e isobutano.

Tabela 2

Isômeros constitucionais de alcanos	
Fórmula molecular	**Isômeros constitucionais**
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ (Butano) e $CH_3CH(CH_3)CH_3$ (2-Metilpropano ou Isobutano)
C_5H_{12}	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ (Pentano); $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$ (2-Metilbutano ou Isopentano); $CH_3C(CH_3)_2CH_3$ (2,2-Dimetilpropano ou Neopentano)

A Tabela 3 mostra que, dependendo do número de carbonos, a quantidade de isômeros possíveis pode ser superior à de moléculas encontradas no universo. Os isômeros constitucionais, como são compostos diferentes, possuem propriedades físicas diferentes, como solubilidade, ponto de ebulição e fusão.

Tabela 3

Número de isômeros constitucionais para os alcanos	
Fórmula Molecular	**Nº possível de isômeros constitucionais**
C_4H_{10}	2
C_5H_{12}	3
C_6H_{14}	5
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{15}H_{32}$	4.347
$C_{20}H_{42}$	366.319
$C_{30}H_{62}$	4.11.846.763
$C_{40}H_{82}$	62.481.801.147.341

Aprenda desenhar e a reconhecer os isômeros dos alcanos no site http://www.thomsonlearning.com.br, em organic interactive.

Na literatura mais antiga, o termo forças de van der Waals referia-se simplesmente às forças de London. Atualmente, o termo "forças de van der Waals" refere-se a todas as atrações intermoleculares.

5. Propriedades dos alcanos

Os alcanos apresentam pouca afinidade química por outras substâncias, sendo quimicamente inertes, com muitos reagentes encontrados no laboratório. As ligações C-C e C-H são bastante fortes e não se quebram, a menos que os alcanos sejam aquecidos a temperaturas muito altas. Vale ressaltar que, em condições apropriadas, estes hidrocarbonetos reagem com cloro, bromo e, vigorosamente, com o oxigênio quando o alcano é utilizado como combustível (combustão que ocorre nos cilindros de automóveis e nos fornos a óleo, por exemplo). Como exemplo, temos a reação do metano (gás natural) com o oxigênio:

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 890\ KJ\ mol\ -1$$

Gás natural, gasolina, querosene, óleos, lubrificantes, graxa e parafina são constituídos principalmente de alcanos. Estes compostos apresentam diferentes propriedades físicas resultantes das diferentes faixas de massa molecular e da natureza das interações existentes entre as moléculas (**forças intermoleculares**). Para entendermos melhor as propriedades físicas destes compostos, falaremos antes das diferentes forças intermoleculares.

As forças intermoleculares são também conhecidas como **forças de van der Waals**, em homenagem a **Johanes Diderik van der Waals** (1837-1923), cientista alemão, Nobel de Física em 1910.

A seguir, veremos alguns tipos de interações intermoleculares.

5.1. Interação do tipo dipolo-dipolo

As moléculas de alguns materiais, embora eletricamente neutras, podem possuir um dipolo elétrico permanente. Em uma molécula composta de átomos com diferentes eletronegatividades, os átomos com menor eletronegatividade ficam com cargas parciais positivas, e os átomos com maior eletronegatividade ficam com cargas parciais negativas. O resultado disto é que ocorre uma polarização das ligações que refletirá na maneira como a molécula irá interagir. Logo, um lado da molécula é ligeiramente mais "positivo", e o outro é ligeiramente mais "negativo". A tendência é destas moléculas se alinharem e interagirem umas com as outras, por atração eletrostática entre os dipolos opostos (Figura 1). Esta interação é chamada de dipolo-dipolo. Para ilustrar este conceito, consideremos a molécula de acetona, mostrada na Figura 2. Uma vez que o oxigênio é mais eletronegativo que o átomo de carbono, a ligação C=O exibirá um dipolo elétrico, com os elétrons tendendo a serem mais atraídos pelo oxigênio. Então, a ligação C=O terá uma carga parcial negativa ($\delta-$) no oxigênio e uma carga parcial positiva no carbono ($\delta+$).

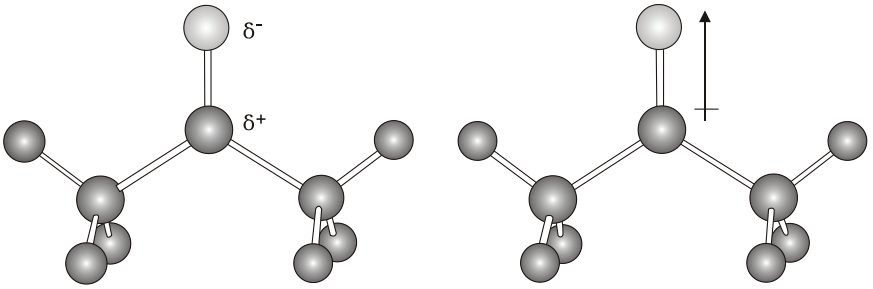


Figura 1 – Momento de dipolo molecular da molécula de acetona.
(A) distribuição de cargas,
(B) orientação do vetor momento de dipolo resultante.

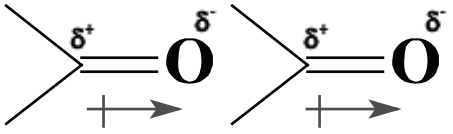


Figura 2 – Interação entre duas moléculas polares (acetona).

5.2. Interação dipolo permanente-dipolo induzido

Esta interação ocorre quando moléculas que têm dipolos permanentes podem distorcer a distribuição de carga elétrica em outras moléculas vizinhas, mesmo as que não possuem dipolos (apolares), através de uma polarização induzida. A Figura 3 ilustra a interação dipolo permanente-dipolo induzido entre uma molécula polar e uma molécula polar.

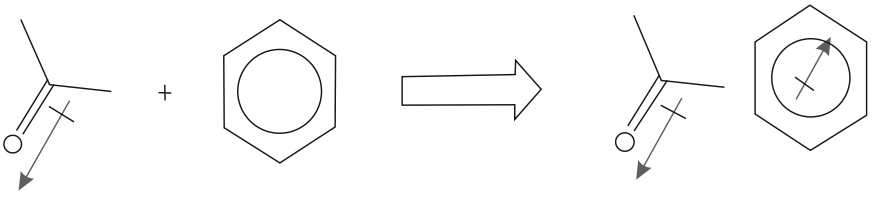


Figura 3 – Interação de uma molécula polar com uma molécula apolar.

5.3. Interações de dispersão ou forças de London

Quando compostos que não possuem momento de dipolo permanente (compostos apolares) interagem, o contato de uma molécula com a outra faz com que apareça uma força atrativa muito fraca que pode ser vista como uma interação **dipolo induzido-dipolo induzido**. Uma molécula perturba a densidade eletrônica da outra, fazendo aparecer dipolos momentâneos que se orientam e originam esta interação fraca (Figura 4). Esta interação também é conhecida como força de dispersão de London, em homenagem ao físico polonês Fritz London, que as descobriu.

Apesar de ser uma interação fraca, possui um efeito cumulativo e varia proporcionalmente com o número de contatos moleculares presentes na molécula.

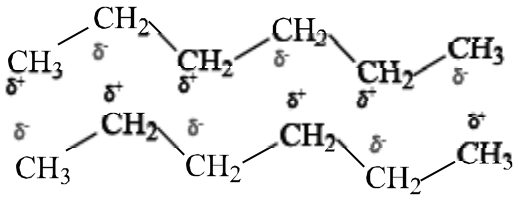


Figura 4 – Interação entre duas moléculas apolares

5.4. Ligações de hidrogênio

As ligações de hidrogênio são interações que ocorrem entre o átomo de hidrogênio e dois ou mais átomos fortemente eletronegativos, como, por exemplo, N, O e F, de forma que o hidrogênio sirva de "elo" entre os átomos com os quais interage. Esta segunda ligação é dita então ligação de hidrogênio e é representada com um traço descontínuo. São conhecidas ligações de hidrogênio formadas com átomos pertencentes a outra molécula, como as verificadas na água pura ou na solução de metanol em água, como ilustrado na Figura 5.

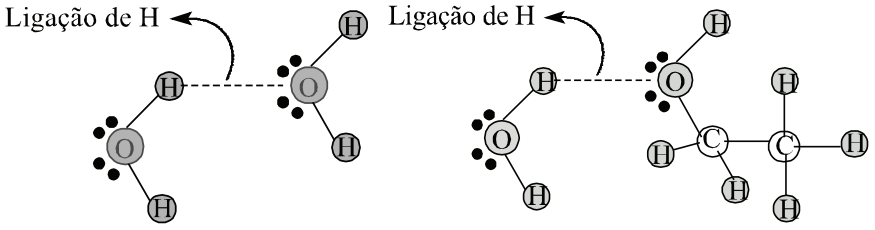


Figura 5 – Ligação de hidrogênio entre duas moléculas de água e entre a água e o etanol

As propriedades da água, alcoóis, ácidos orgânicos, aminas e as macromoléculas biológicas (proteínas, DNA e RNA) estão intimamente relacionadas com a formação de ligações de hidrogênio.

A combinação de alta polaridade da ligação do H com estes átomos mais eletronegativos e o contato muito próximo resulta em uma interação particularmente forte, medidas tanto sob o ponto de vista energético quanto sob o ponto de vista de distâncias interatômicas.

Enquanto as forças intramoleculares mantêm os átomos em uma molécula e constituem a base para a racionalização das propriedades químicas, as forças intermoleculares são responsáveis por todas as propriedades físicas da matéria. As forças intermoleculares aumentam em força da seguinte forma: dispersão (London)< dipolo permanente-dipolo induzido< dipolo-dipolo < ligações de hidrogênio (Tabela 4).

Tabela 4

Magnitude das forças das ligações químicas e intermoleculares		
Ligação	**Força**	**Magnitude (KJ/mol)**
Química	covalente iônica	100-1000 100-1000
Intermolecular	íon-dipolo dipolo-dipolo dispersão **ligação-H**	1-70 0.1-10 0.1-2 **10-40**

Os hidrocarbonetos são essencialmente moléculas **apolares** e a interação atuante nesse tipo de molécula são as forças de dispersão de **London**. A ação dessa força nos hidrocarbonetos apolares afeta o comportamento das propriedades físicas, descritas a seguir.

A temperatura ambiente (25^{0}C) e 1 atm de pressão, os primeiros quatro alcanos lineares (não ramificados) são gases, do pentano ao heptadecano (C_5 a C_{17}) são líquidos, e aqueles com 18 ou mais carbonos são sólidos. Os alcanos gasosos e sólidos são inodoros, e os líquidos apresentam cheiro de gasolina.

Solubilidade: As forças intermoleculares são de importância vital para explicar a solubilidade das substâncias. No processo de dissolução, as moléculas ou íons precisam ser separados uns dos outros, e essas alterações exigem suprimento de energia. A energia necessária para compensar as energias de rede e as atrações intermoleculares ou interiônicas é proveniente da formação de novas forças atrativas entre o soluto e o solvente. Entre os solventes damos um destaque especial para a água que, quando usada no processo de solubilização, consegue separar os íons.

Os alcanos são compostos apolares e **hidrofóbicos** que se dissolvem em solventes apolares ou fracamente polares; não se dissolvem em água, pois não podem formar ligações de hidrogênio, isto é, desfazer as interações intermoleculares do solvente e formar novas interações soluto-solvente tão ou mais eficientes. Bons solventes para esses compostos são: benzeno, tetracloreto de carbono, clorofórmio, dentre outros.

Compostos hidrofóbicos são aqueles que não interagem com a água; os hidrofílicos apresentam esta interação.

Densidade: Os alcanos e cicloalcanos são os menos densos dos compostos orgânicos, possuindo densidade menor que a da água (1,00 g mL-1, a 4^{0}C), como pode ser observado na Tabela 5. Este fato justifica a flutuação do petróleo (mistura de hidrocarbonetos) em água. A explicação é que as forças de London nos alcanos e cicloalcanos são mais fracas que as ligações de hidrogênio na água. Dessa forma, nos alcanos ocorre menor compactação das moléculas por unidade de volume em relação a uma compactação produzida por forças atrativas mais fortes.

Tabela 5

Densidade, temperaturas de fusão e ebulição dos dez primeiros alcanos			
Nomes	**Temperatura de ebulição, °C**	**Temperatura de fusão, °C**	**Densidade, 20°C, g/mL**
Metano	-161,7°	-182,5°	0,466(a -164°C)
Etano	-88,6°	-183,3°	0,572 (a -100°C)
Propano	-42,1°	-187,7°	05853(a -45°C)
Butano	-0,5°	- 140,0°	0,5787
Pentano	36,1°	-129,8°	0,6262
Hexano	68,7°	-95,3°	0,6603
Heptano	98,4°	-90,6°	06837
Octano	125,7°	-56,8°	0,7026
Nonano	150,8°	-53,5°	0,7177
Decano	174,0°	-29,7°	0,7299

5.5. Temperatura de ebulição e fusão

Se avaliarmos os pontos de ebulição e fusão dos 10 primeiros alcanos não ramificados na Tabela 5, observamos que as temperaturas aumentam com o aumento do número de carbonos e da massa molecular. A explicação para esse efeito está nas interações de London. Moléculas maiores e sem ramificações possuem maiores áreas superficiais, permitindo maior interação atrativa entre as moléculas, portanto, cada vez maior será a energia necessária para superar essas atrações e a molécula fundir-se ou evaporar. À medida que a magnitude das forças intermoleculares aumenta, fica mais difícil afastarmos uma molécula da outra. Portanto, podemos esperar que o ponto de fusão e ebulição seja maior para essas substâncias.

A temperatura de ebulição de um composto é a temperatura na qual um sistema líquido passa para a fase gasosa.

Já os alcanos ramificados possuem temperaturas de ebulição menores que os seus isômeros lineares, isso é explicado pela menor área superficial disponível para as interações de London, uma vez que com a ramificação, a molécula fica mais compacta. O efeito da ramificação da cadeia para explicar os pontos de fusão não é tão fácil de ser observado. Entretanto, as ramificações que geralmente levam a estruturas mais simétricas possuirão altos pontos de fusão, é o que se observa com a molécula 2,2,3,3-tetrametilbutano que apresenta ponto de fusão 106,3^{0}C.

6. Forma de obtenção dos alcanos

Muitos alcanos ocorrem naturalmente no mundo animal e vegetal. Por exemplo, a película que cobre as folhas do repolho contém o nanocosano ($C_{29}H_{60}$), e o óleo da madeira da pinha, espécie natural da Califórnia (USA), possui o heptano (C_7H_{16}) como um de seus constituintes. Entretanto, as maiores fontes naturais de alcanos são os depósitos de gás natural e petró-

leo. O gás natural é constituído principalmente de metano (CH_4), mas também contém etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}). Já o petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, que devem ser separados em frações e, em seguida, refinadas antes de serem utilizadas comercialmente como combustível (fonte de energia).

Uma vez que a gasolina comum é um combustível pobre, os pesquisadores que estudam a natureza química do petróleo têm desenvolvido alguns meios para produzir combustíveis de melhor qualidade. Um desses métodos é o craqueamento catalítico, em que misturas de hidrocarbonetos (C_{11}-C_{14}) são "quebradas", produzindo hidrocarbonetos leves, na faixa de C_3-C_5. Estes, por sua vez, são recombinados por reações de polimerização e alquilação para produzir os alcanos úteis à gasolina, do tipo C_7-C_{10}.

Como foi dito anteriormente, na natureza encontra-se alcanos em misturas obtidas do petróleo e utilizadas como combustível. Entretanto, algumas vezes, temos a necessidade de uma amostra pura de um alcano em particular. Para isso, se faz necessário realizar uma síntese para preparar o mesmo. O método preparativo que deve ser escolhido será o que leve à produção do alcano puro ou a produtos em mistura que possam ser facilmente separados.

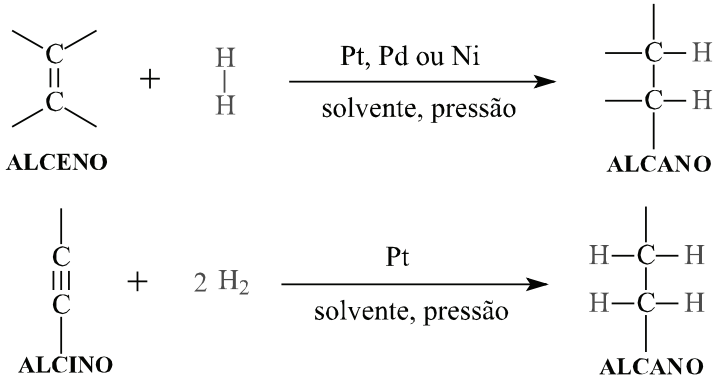
Existem vários métodos para realizar síntese de alcanos. Entretanto, neste texto, serão descritos apenas dois desses métodos. Para maiores informações, pesquise nos capítulos referentes a alcanos dos livros indicados na referência, que se encontra no final da unidade.

6.1. Hidrogenação de alcenos e alcinos

Os alcenos e alcinos reagem com o hidrogênio molecular na presença de catalisadores metálicos, tais como níquel, paládio e platina para produzirem alcanos.

Reação geral:

A reação geral é aquela na qual os átomos da molécula de hidrogênio (H_2) são adicionados a cada átomo da ligação dupla ou tripla carbono-carbono do alceno ou alcino. Isso converte o alceno ou alcino em alcano.



Nesse tipo de reação, os átomos de zinco transferem elétrons para o átomo de carbono do haleto de alquila, por isso chamou-se essa reação de redução do haleto de alquila.

6.2. Redução de haletos de alquila

Muitos haletos de alquila reagem com zinco metálico e ácido aquoso para produzir um alcano. A reação geral é mostrada a seguir.

Reação geral:

$$R{-}X + Zn + HX \longrightarrow R{-}H + ZnX_2$$

HALETO DE ALQUILA — **ALCANO**

7. Conformação de alcanos e cicloalcanos

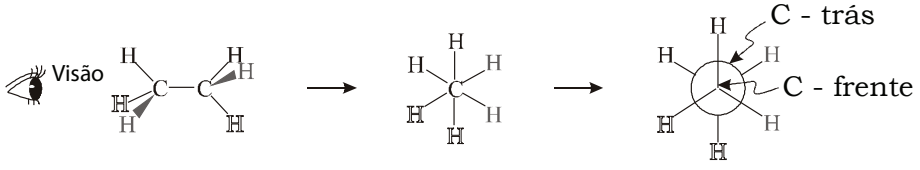
Em um outro momento, vimos que uma ligação simples carbono-carbono (ligação σ) é formada quando um orbital *sp*^{3} se sobrepõe a um orbital sp^3 de um segundo carbono. Como ligações σ são simétricas, a rotação em torno de uma ligação simples carbono-carbono pode ocorrer sem nenhuma mudança na quantidade de sobreposição dos orbitais. Os diferentes arranjos espaciais dos átomos resultantes da rotação em torno de uma ligação simples são chamados conformações e uma conformação específica é denominada confôrmero ou rotâmero (isômero conformacional). Ao contrário dos isômeros constitucionais, os quais possuem diferentes conexões de átomos, os diferentes confôrmeros têm as mesmas conexões de átomos e não podem geralmente ser isolados porque eles se convertem um no outro muito rapidamente.

Análise conformacional de alcanos
Ligações Sigma e Rotação de Ligação:
i) Grupos ligados por apenas uma ligação sigma podem sofrer rotações em torno daquela ligação.
ii) Qualquer arranjo tridimensional de átomos que resulta da rotação em torno de uma ligação simples é chamado de conformação.
iii) Uma análise da variação de energia que a molécula sofre com grupos girando sobre uma ligação simples é chamada de análise conformacional.
Lembrar sempre:
Moléculas orgânicas são objetos tridimensionais.

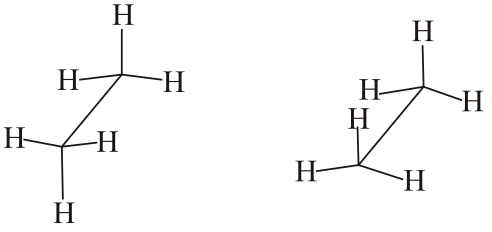
É a análise conformacional que nos auxilia no entendimento de como forças intramoleculares tornam alguns arranjos espaciais mais favoráveis energeticamente do que outros.

Os químicos representam os isômeros conformacionais de duas maneiras. A projeção de Newman vê a molécula na frente e atrás. Nessa projeção, observa-se uma ligação C-C na direção de seu eixo e o carbono da frente cobre integralmente o de trás, mas as ligações C-H são visíveis. A outra forma de representação é a em cavalete, que vê a molécula a partir de um ângulo diedro. Estas representações são mostradas a seguir:

Projeção de Newman:

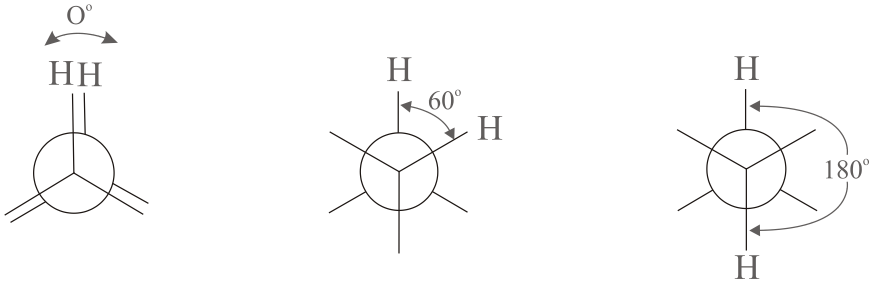


Cavalete:



Quaisquer dessas conformações em torno da ligação C-C podem ser especificadas pelo ângulo diedral (ø), o ângulo entre os planos. Neste caso, os ângulos são formados pelos planos constituídos por três pontos: C(frente)--C(trás) e H ou substituinte ligado ao C(trás), e o outro plano, C(trás)-C(frente) e H ou substituinte ligado ao carbono da frente, na projeção de Newman. Quando o ângulo é (ø = 0°), temos a conformação em coincidência (ou eclipsada); para (ø = 60°) em alternada, qualquer outra intermediária é chamada de conformação torcida.

De acordo com o ângulo diedro, os grupos podem ser classificados em Eclipsados, Gauche (vicinal) e Anti (em oposição).



Ângulo de torção = 0^0 — **Eclipsada**

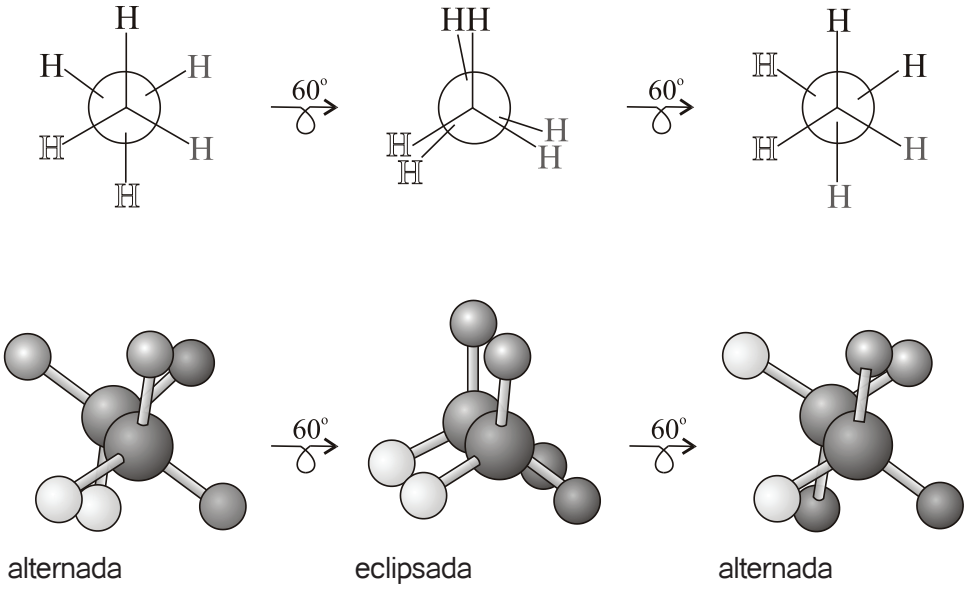
Ângulo de torção = 60^0 — **Gauche**

Ângulo de torção = 180^0 — **Anti**

7.1. Análise Conformacional do Etano

- Conformação mais estável é a conformação alternada. Ocorre a máxima separação possível dos pares de elétrons das seis ligações C-H.
- Conformação menos estável é a conformação eclipsada. Requer a interação repulsiva máxima entre os elétrons das seis ligações C-H.

Lembrar que:
maior energia → menor estabilidade

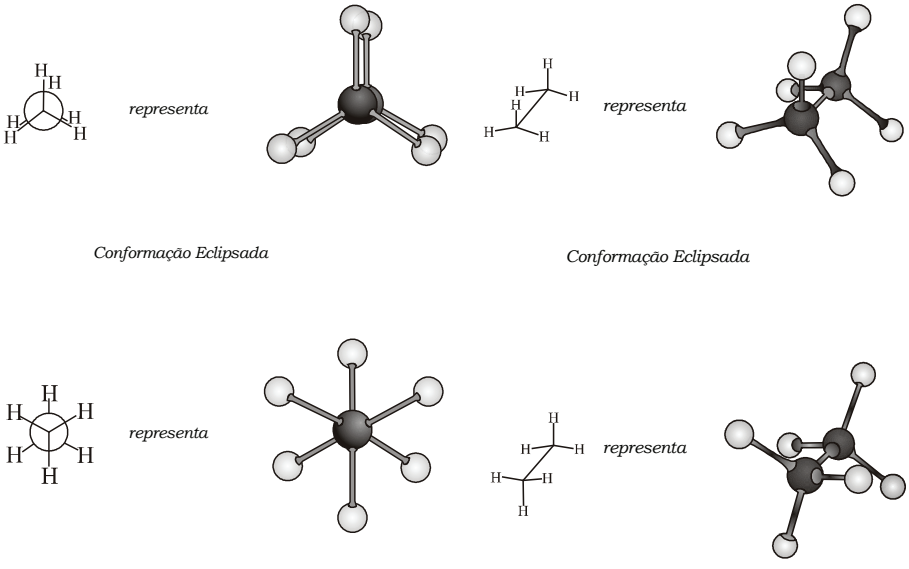


Em um dado instante, 99% de moléculas do etano têm uma conformação alternada, e apenas cerca de 1% possui a conformação eclipsada.

7.2. Análise conformacional do etano

Melvin S. Newman (1908-1993), nasceu em Nova York. Recebeu o título de doutor em 1932 pela Yale University. Foi professor de química na Ohio State University (1936-1973), onde atuava na pesquisa e em educação em química.

Projeção de Newman: **Cavalete:**



Podemos visualizar na molécula do etano acima que as rotações em torno da ligação C-C alteram as posições relativas dos dois grupos metilas, e a energia necessária para a rotação depende da barreira rotacional. Nesse caso, somente 2,9 Kcal/mol, valor que, em geral, permite que a rotação seja livre em torno de ligações simples, à temperatura ambiente.

Nas formas representadas acima, são mostradas as conformações alternada e eclipsada para o etano, resultado da rotação de 60° em torno da ligação C-C central, a partir da conformação em oposição ou alternada. As estruturas intermediárias entre as duas são chamadas coletivamente de conformações torcidas.

7.3. Energia dos rotâmeros

Os vários rotâmeros nos alcanos não têm a mesma energia potencial. A diferença deve-se às interações desfavoráveis entre os átomos ou grupo de átomos, quando estão próximos, como na conformação em coincidência, na qual surge o efeito de **impedimento estérico**, que tem origem nas forças de repulsão de van der Waals. Na conformação alternada, essas repulsões são minimizadas. A resistência à rotação é chamada de tensão torcional.

Impedimento estérico: Ocorre quando dois grupos de átomos volumosos se aproximam tanto, que suas nuvens eletrônicas começam a sofrer forte repulsão.

A análise conformacional dos rotâmeros é o estudo da diferença de energia (energia torcional) das conformações com diferentes ângulos diedrais. Muitas reações dependem da capacidade da molécula de adotar uma conformação particular e essa análise pode auxiliar na previsão de qual conformação ou reação será favorecida.

Para o etano, no diagrama de energia da Figura 6, as conformações alternadas são relativamente mais estáveis, e a diferença de energia entre elas é pequena, permitindo que, na temperatura ambiente, a rotação seja extremamente rápida.

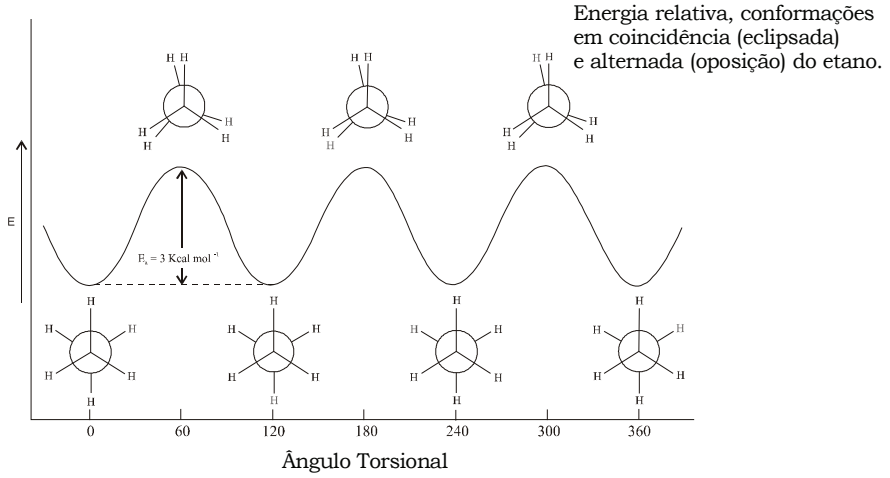
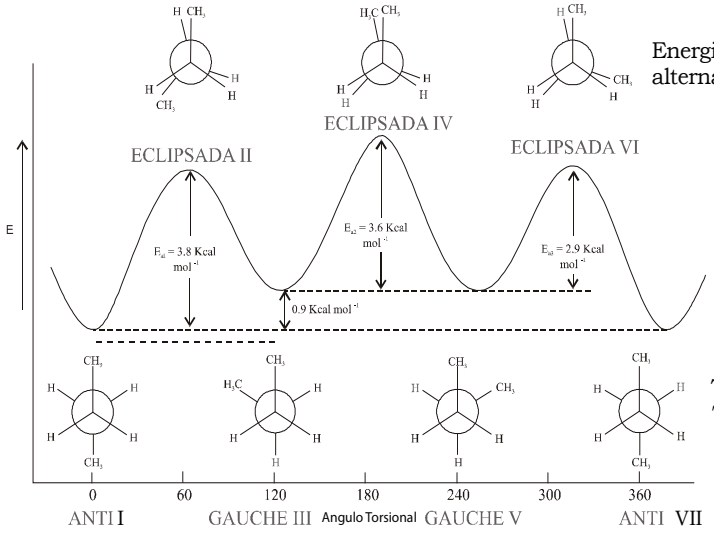


Figura 6 – Diagrama de energia para as conformações do etano.

Para o propano, o diagrama de energia é similar àquele para o etano, agora, porém, temos a substituição de um hidrogênio por um grupo metila, e a interação H-CH_3 tende a ser maior. Isso é observado com o aumento de 0,3 kcal/mol para as conformações em coincidência em relação à conformação em oposição.

Para o butano, a análise rotacional mostrada no diagrama da Figura 7, é um pouco diferente das anteriores. Nela, ocorre mais de uma **conformação em coincidência** (**ou eclipsada**) e mais de uma alternada (gauche III, IV e eclipsado II, IV e VI). O confôrmero em que as duas metilas estão com o maior afastamento possível é chamado de anti. Essa conformação é a mais estável porque o impedimento estérico é o menor dentre as outras conformações e está isento das repulsões de van der Waals. Um novo rotâmero surge quando os grupamentos metila estão com ângulo diedral 60°, chamado de conformação *vici* (do latim, vizinho) ou ainda *gauche* (do francês, esquerdo, inepto) e com energia torcional maior que o confôrmero anti.

7.4. Análise Conformacional do Butano



Energia relativa, eclipsada e alternada (oposição) do butano.

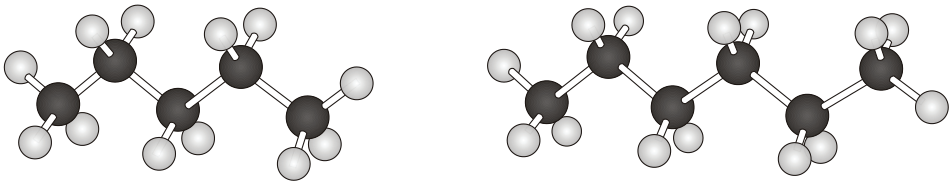
Temperatura de 25 °C: 72% anti e 28% gauche.

Figura 7 – Diagrama de energia para as conformações do butano

Importante:
As barreiras de rotação na molécula do butano e do etano são pequenas demais para permitir o isolamento dos confôrmeros em temperaturas próximas ao ambiente. Podemos considerar que a rotação das ligações é livre.

As conformações de alcanos maiores assemelham-se àquelas do butano em suas preferências por *anti* e *gauche* da ligação C-C. A conformação de menor energia para qualquer alcano linear é aquela com todas as ligações internas C-C em posição anti, o que produz cadeias na forma **zig-zag** e, como essas rotações são praticamente livres, podem ocorrer dobras. Para simplicidade e clareza da representação, sempre desenhamos as estruturas em **zig-zag** no plano do papel.

Estruturas em **zig-zag**



Atividades de avaliação

1. Use a projeção de Newman e desenhe as moléculas abaixo na conformação mais estável com relação à ligação indicada. Em seguida, cite as interações que ocorrem nas conformações de maior e menor energia, quando houver.

   a) 2-metil-butano, ligação C_2-C_3

   b) 2,2-4-trimetil-pentano, ligação C_3-C_4

7.5. Cicloalcanos: tensão no anel

Inicialmente, os químicos observaram que substâncias encontradas na natureza geralmente tinham anéis de cinco e seis membros. Substâncias com anéis de três e quatro membros foram encontrados com menor frequência. Essa observação sugere que substâncias com anéis de cinco e seis membros sejam mais estáveis que as substâncias com anéis de três e quatro membros.

Uma interpretação teórica dessa observação foi proposta em 1885 por Adolf von Baeyer. Ele sugere que, desde que o carbono apresente uma geometria tetraédrica com ângulos de ligação de aproximadamente 109º, os anéis de tamanho diferente de cinco e seis átomos devem ser também tensionados para existir.

Tensão angular: é a tensão induzida em uma molécula quando um ângulo de ligação se desvia de seu valor tetraédrico ideal.

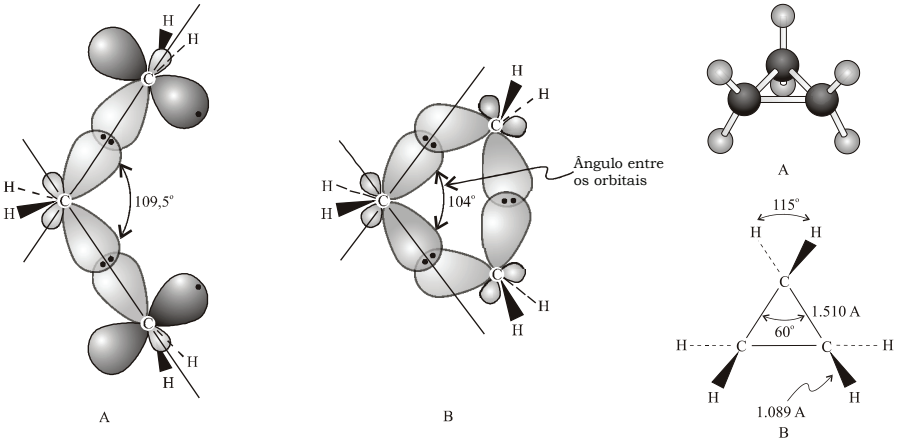
Embora haja alguma verdade na sugestão de Baeyer com relação às tensões angulares em anéis pequenos, ele estava errado ao acreditar que pequenos e grandes anéis não existiam. Hoje se sabe que anéis de todos os tamanhos, a partir de três até trinta carbonos, podem ser preparados facilmente.

A maneira mais simples de determinar a energia de tensão de um cicloalcano é medir seu calor de combustão. O calor de combustão de um composto é a variação de entalpia na oxidação completa do composto, ou seja, a energia liberada. Desta forma, um incremento regular de 157,4 Kcal mol^{-1} por cada grupo CH_2 adicional. Assim, para cicloalcanos cuja fórmula geral é $(CH_2)_n$ esperaríamos que:

$$\Delta H° = - (n \times 157{,}4) \text{ Kcal mol}^{-1}$$

Os cicloalcanos diferem em suas estabilidades relativas. O cicloalcano mais estável é o ciclo-hexano.

7.6. Origem da tensão do anel no ciclo-propano

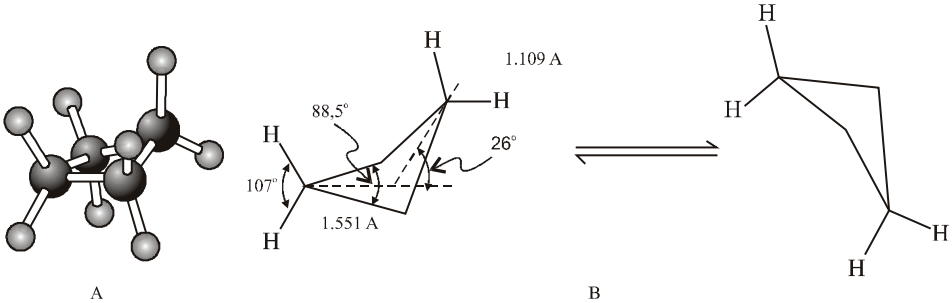


7.7. Razões da tensão de anel do ciclo-propano

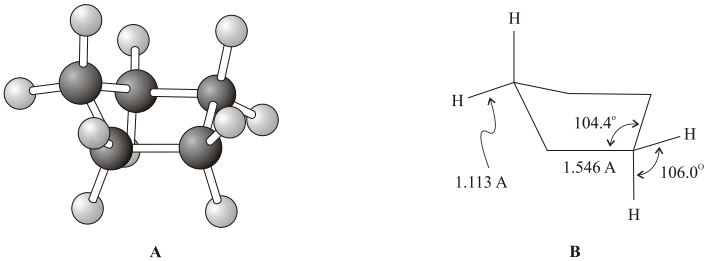
- **Tensão angular**: Energia necessária para distorcer os carbonos tetraédricos de modo a permitir a sobreposição dos orbitais. Nota-se que não é possível uma sobreposição dos orbitais sp^3 dos átomos de carbono de maneira tão eficiente quanto em outros alcanos, o que leva uma distorção do ângulo tetraedro (109,5º).
- **Tensão torcional**: hidrogênios eclipsados. No caso do ciclo-propano teríamos seis hidrogênios eclipsados.

7.8. Origem da tensão do anel no ciclo-butano

O ciclobutano possui tensão de anel, como o ciclo-propano. No ciclobutano, a distorção da planaridade diminui a tensão torcional com relação ao ciclopentano. A tensão angular também é menor do que no ciclo-propano, pois o ângulo se aproxima mais do ângulo do tetraedro.



7.9. Origem da tensão do anel do ciclopentano



A tensão de anel no ciclo-pentano é menor do que no ciclo-propano e no ciclo-butano. No ciclo-pentano, a conformação mais estável é a envelope. A conformação tipo envelope diminui a tensão torcional. A planaridade iria introduzir considerável tensão torcional, pois todos os 10 átomos de hidrogênio estariam eclipsados.

Ao contrário do que Baeyer previu, o ciclo-hexano é mais estável que o ciclopentano. O erro que Baeyer cometeu foi presumir que todas as moléculas cíclicas são planares. Substâncias cíclicas se torcem e se curvam a fim de obter uma estrutura que minimize os três tipos diferentes de tensão que podem desestabilizar uma molécula cíclica. Além da tensão angular e da tensão de torção, o impedimento estérico é ainda um terceiro fator que contribui para a energia de tensão total dos cicloalcanos.

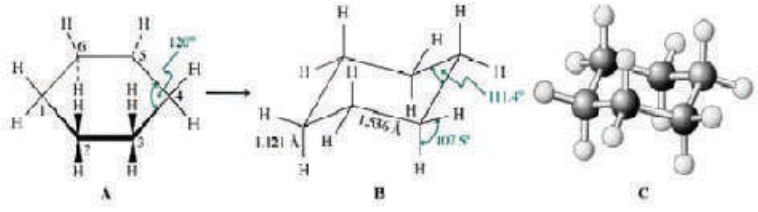
Em resumo, os cicloalcanos adotam sua conformação de energia mínima por três razões:

1. **Tensão angular** é a tensão provocada pela extensão ou compressão dos ângulos de ligação.
2. **Tensão de torção** é a tensão provocada pela interação de ligações sobre átomos vizinhos.
3. **Impedimento estérico** é a tensão provocada pelas interações repulsivas quando átomos se aproximam muito um do outro.

7.10. Conformações do ciclo-hexano

Existe evidência considerável de que a conformação mais estável do ciclo-hexano é a conformação de cadeira. Nessa estrutura não plana os ângulos de ligação carbono-carbono são todos de 109,5° e, portanto, livres de tensão angular. Este tipo de conformação também é livre de tensão torcional, pois ao longo de qualquer ligação carbono-carbono, as ligações são vistas como sendo perfeitamente alternadas.

Conformação tipo cadeira: não tem tensão angular e torcional



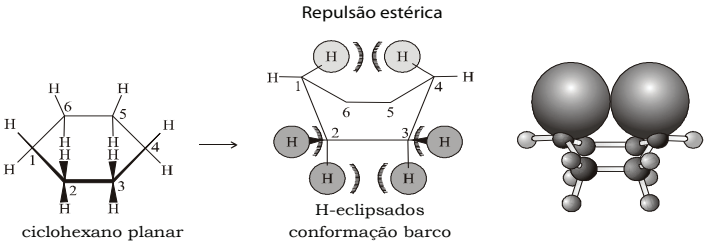
Ciclohexano planar
(Ângulo de ligação = 120°; 12 H eclipsados)

Ciclohexano em projeção cadeira
(Ângulo de ligação próximo ao tetraédrico; não há H eclipsados)

A conformação de barco não tem tensão angular, entretanto não é livre de tensão torcional. Quando um modelo da conformação de barco é vista abaixo dos eixos das ligações carbono-carbono ao longo de ambos os lados,

descobre-se que as ligações C-H naqueles átomos de carbono são eclipsadas. Desta forma, este tipo de conformação tem energia mais elevada do que a conformação cadeira.

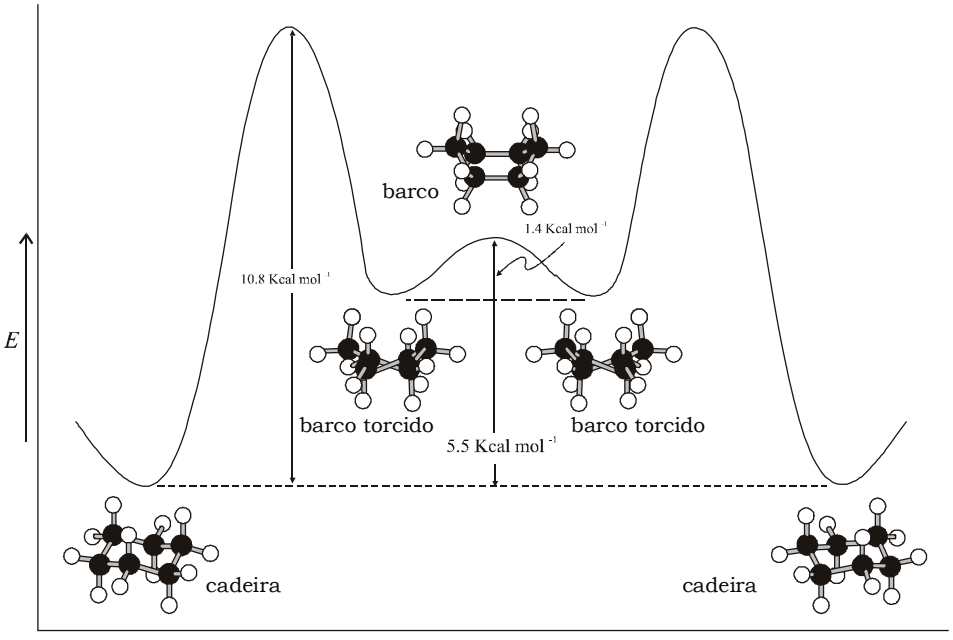
Apesar de ser mais estável, a conformação em cadeira é muito mais rígida do que a conformação de barco. A conformação de barco é bastante flexível. Flexionando-a para uma nova conformação, obtemos a conformação barco torcido, que é mais estável do que a barco, já que a tensão torcional é menor.



7.11. Análise Conformacional do Ciclo-hexano

A conformação torcida tem uma energia mais baixa do que a conformação de barco (Figura 7). Entretanto, a estabilidade adquirida pela flexão é insuficiente para fazer com que a conformação torcida do ciclohexano seja mais estável do que a conformação de cadeira. Na verdade estima-se que a conformação de cadeira seja mais baixa em energia do que a conformação torcida, em aproximadamente 21 Kj mol^{-1}.

Você observará melhor as diferenças entre as formas de cadeira e barco do ciclo-hexano construindo e manipulando modelos moleculares de cada um deles.

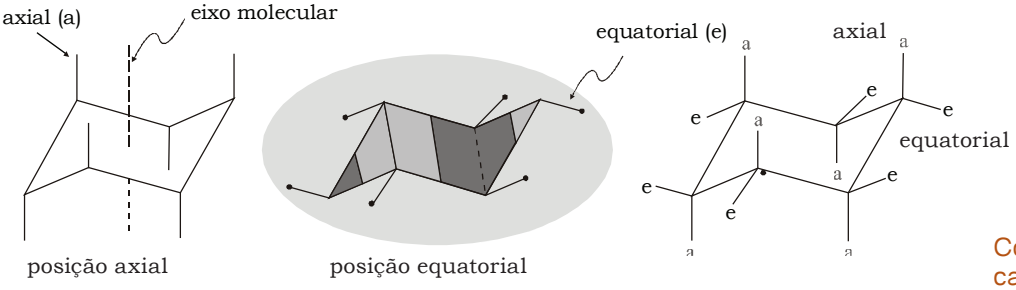


Coordenada da reação para as interconverções conformacionais →

Figura 7 – Diagrama de energia para as conformações do ciclo-hexano.

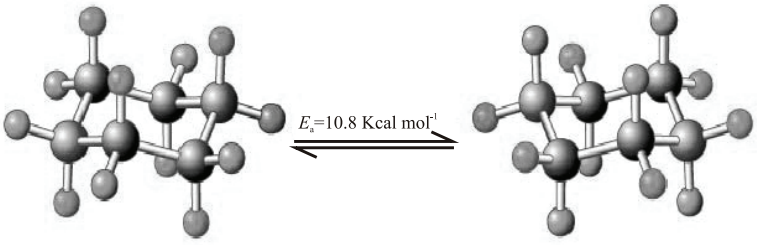
7.12. Ciclo-hexanos substituídos: átomos de hidrogênio axial e equatorial

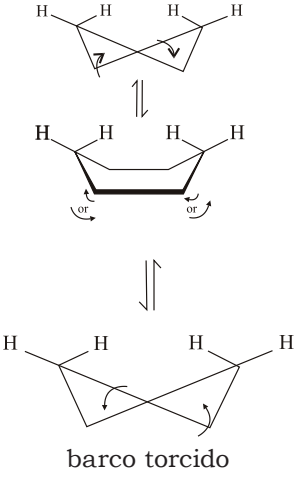
Se olharmos com atenção a conformação de cadeira do ciclo-hexano, podemos ver que existem apenas dois tipos de hidrogênio. Seis ligações C-H axiais (paralelas ao eixo do anel) e seis ligações C-H equatoriais (em torno da linha equatorial do anel).



Como a conformação cadeira é mais estável do que as outras, mais de 99% das moléculas estão em um dado instante na conformação cadeira.

Quando passamos de uma cadeira para outra, todas as ligações que eram axiais se tornam equatoriais e vice-versa. Veja exemplo a seguir. À temperatura ambiente, ocorrem aproximadamente 100.000 conversões por segundo.





7.13. Conformação de ciclo-hexano monossubstituído

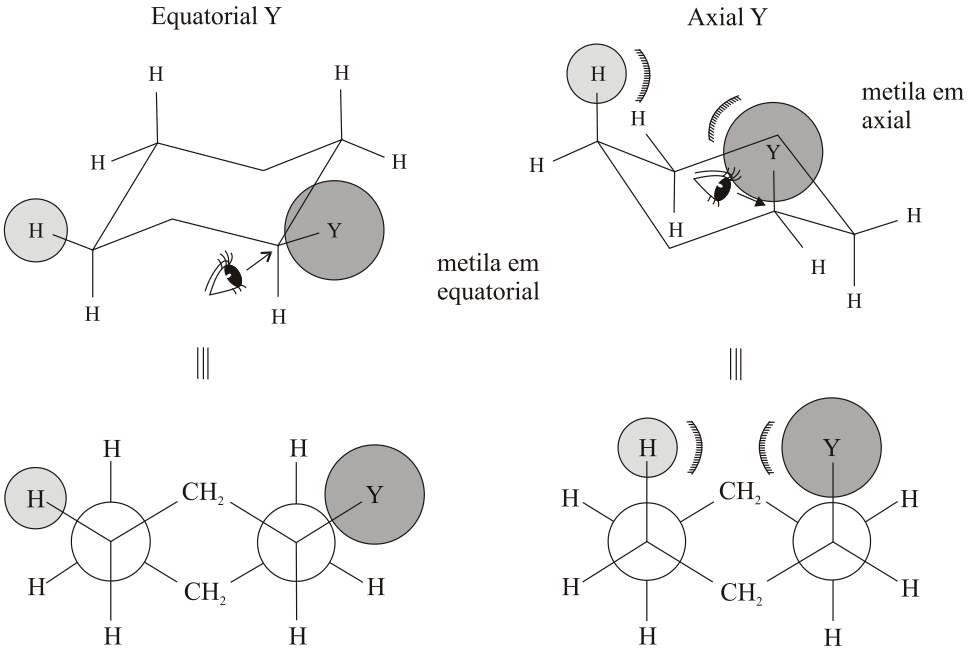
Conformações do Metilciclo-hexano: Interação 1,3-Diaxial

Diferentemente do ciclo-hexano, que tem dois confôrmeros em cadeiras equivalentes, os dois confôrmeros de um ciclo-hexano monossubstituído, como, por exemplo, o metilciclo-hexano, não são equivalentes. O substituinte metila está em posição equatorial em um confôrmero e em posição axial em outro.

O confôrmero em cadeira com o grupo metila em posição equatorial é cerca de 1,7 Kcal/mol mais estável do que aquela com a metila em axial porque nela o substituinte tem mais espaço e, portanto, menos interações estéricas. Na temperatura ambiente, 95% das moléculas do metilciclo-hexano estão na conformação com a metila em equatorial.

Em comparação, quando o grupo metila está na posição axial, ele está gauche com os hidrogênios ligados aos carbonos C-3 e C-5. Em outras palavras, as três ligações axiais no mesmo lado do anel estão paralelas entre si, e as interações entre estes é muito grande, tornando este confôrmero menos estável.

A tensão causada pela interação 1,3-diaxial no metilcicloexano é similar àquela causada pela proximidade dos átomos de hidrogênio dos grupos metila na forma gauche do butano.



Conformações do *terc*-butilciclo-hexano

Na temperatura ambiente, 99,99% das moléculas possuem o grupo *terc*-butila na posição equatorial.

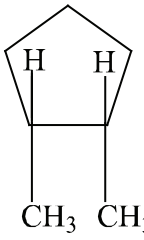
No caso do *terc*-butilciclo-hexano, no qual as interações 1,3 diaxiais são muito mais desestabilizantes porque um grupo *terc*-butila é maior que um grupo metila.

A conformação do *terc*-butilciclo-hexano com o grupo *terc*-butila equatorial é 5 kcal/mol mais estável do que conformação com o grupo axial.

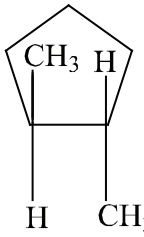
7.14. Cicloalcanos dissubstituídos: isomerismo cis/trans

A presença de dois substituintes no anel de uma molécula de qualquer cicloalcano permite a possibilidade de isomerismo ***cis-trans***. Quando os substituintes estão do mesmo lado do anel: isômero ***cis***; quando estão em lados opostos: isômero ***trans***. As propriedades físicas destes isômeros são diferentes e eles têm diferentes pontos de fusão, pontos de ebulição e assim por diante.

Os isômeros *cis*- e *trans* 1,2-dimetilciclopentanos são estereoisômeros, na verdade são diastereoisômeros.



cis-1,2-dimetilciclo-pentano
pe 99,5º C



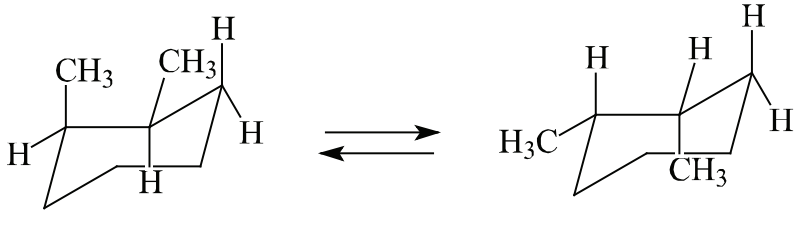
trans-1,2-dimetilciclo-pentano
pe 91,9º C

7.15. Análise conformacional de cicloalcanos dissubstituídos

O anel de ciclo-hexano também não é plano. Os ciclo-hexanos monossubstituídos sempre possuem seus substituintes em uma posição equatorial. Nos ciclohexanos dissubstituídos, a situação é mais complexa porque os efeitos estéricos de ambos os substituintes devem ser levados em conta. Todas as possíveis interações estéricas das conformações em cadeira devem ser analisadas antes de se decidir qual conformação é favorável.

Vamos examinar o 1,2-dimetilciclo-hexano como um exemplo. Os dois isômeros, *cis*-1,2-dimetilciclo-hexano e *trans*-1,2-dimetilciclo-hexano, devem ser considerados separadamente. No isômero ***cis***, as duas conformações em cadeira são iguais em energia porque cada uma possui um grupo metila axial e um grupo metila em equatorial. No isômero ***trans***, a conformação com ambos os grupos metila equatoriais é favorecida por 2,7 Kcal/mol sobre a conformação com ambos os grupos metila axiais. Vejamos abaixo a representação dessas estruturas.

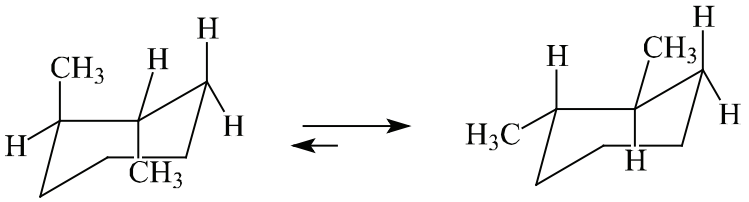
Exemplo 1: *cis*-1,2-dimetilciclo-hexano: as duas conformações tipo cadeira são equivalentes.



axial-equatorial

equatorial-axial

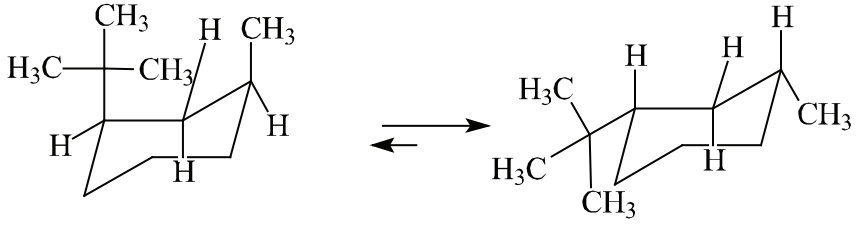
Exemplo 2: *trans*-1,2-dimetilciclo-hexano: 99% das moléculas em diequatorial. Diferença de energia: 2,7 Kcal/mol.



axial-axial equatorial-equatorial

O mesmo tipo de análise conformacional executada para o *cis*- e *trans*-1,2-dimetilciclo-hexano pode ser feito para qualquer ciclohexano dissubstituído, tais como o *cis*-1-t-butil-3-metilcicloexano. Quando um grupo alquila é maior do que o outro, a conformação mais estável será aquela em que o grupo mais volumoso encontra-se na posição equatorial.

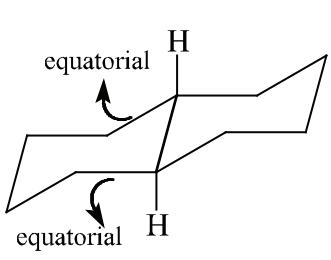
O isômero *cis*- (e,e)-1-t-butil-3-metilciclo-hexano é o mais estável, pois apresenta uma menor energia.



axial-axial (a,a) equatorial-equatorial (e,e)

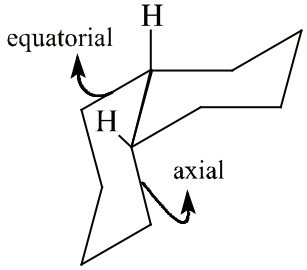
Conformações em anéis fundidos

O último ponto que levaremos em consideração a respeito de estereoquímica de ciclo-alcanos será para ver o que acontece quando dois ou mais anéis de ciclo-alcanos estão unidos ao longo de uma ligação em comum, para construir uma molécula policíclica. Como exemplo, temos o caso da decalina mostrada abaixo. Quando dois anéis ciclo-hexano são fundidos, o segundo anel pode ser considerado como um par de substituintes ligados ao primeiro anel. Como em qualquer ciclo-hexano dissubstituído, os dois substituintes podem estar ou em ***cis*** ou em ***trans***. Como podemos ver abaixo, anéis de ciclo-hexano são mais estáveis se forem fundidos em *trans* em vez de fundidos em *cis*.



trans-decalina

Anéis fundidos em *trans* (e,e) são mais estáveis.



cis-decalina

Anéis fundidos em *cis* (e,a) são menos estáveis.

Um resumo de várias relações axiais e equatoriais entre os grupos substituintes na possível diferença de modelos de substituição ***cis*** e ***trans*** para ciclohexanos dissubstituídos encontra-se descrito na Tabela 6 a seguir.

Tabela 6

Relações axiais e equatoriais em ciclohexanos cis- e trans-dissubstituídos	
Modelo de substituição cis/trans	**Relações axiais/equatoriais**
1,2-cis dissubstituídos	a,e ou e,a
1,2-trans dissubstituídos	a,a ou e,e
1,3-cis dissubstituídos	a,a ou e,e
1,3-trans dissubstituídos	a,e ou e,a
1,4-cis dissubstituídos	a,e ou e,a
1,4-trans dissubstituídos	a,a ou e,e

Atividades de avaliação

1. Considere o 2-metilbutano (isopentano). Visualize ao longo da ligação C_2—C_3:

   a) Desenhe uma projeção de Newman da conformação mais estável.

   b) Represente uma projeção de Newman da conformação menos estável.

   c) Desde que uma interação eclipsada CH_3—CH_3 gaste 11 kJ mol^{-1} e uma interação gauche CH_3—CH_3 consuma 3,8 kJ mol^{-1}, faça um gráfico da energia quantitativa versus a rotação em torno da ligação C_2—C_3.

2. Desenhe as duas conformações do *cis*-1-cloro-2-metilciclohexano. Qual é a mais estável? Qual a menos estável?

3. Por que um ciclohexano *cis*-1,3-dissubstituído é mais estável que o seu isômero *trans*?

Referências

ALLINGER, N. L., Cava, M. P., JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL N. A. e STEVENS, C. L. **Química Orgânica**, 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**, vol. 1, 4ª ed., São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

Emiliano Chemello. Textos Interativos, Universidade de Caxias do Sul - UCS, **Departamento de Física e Química** - DEFQ, Caxias do Sul - RS – Brasil.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**, 6. ed. vol.1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 8. ed., vol. 1, Rio de Janeiro: LTC, 2005.

VOLHARD, K. P. C., SCHORE, N. E. **Química Orgânica**: Estrutura e função, 4. ed., Porto Alegre: Bookman, 2004.

ROCHA, Willian R. Interações Intermoleculares. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, nº 4, p. 31-36, 2001.

http://www.qmc.ufsc.br/qmcweb: **Revista eletrônica do Departamento de Química** – UFSC

Capítulo 4

Hidrocarbonetos insaturados: alcenos, alcinos e aromáticos

Objetivo

- Ser capaz de nomear qualquer estrutura de alceno, alcino e aromático, usando a nomenclatura IUPAC ou desenhar a estrutura, baseando-se somente no nome; entender as propriedades físicas dos alcenos, alcinos e aromáticos e o modo como são afetadas pelas diferenças na estrutura ou comprimento; entender como são obtidos na natureza compostos com a estrutura básica de um alceno, alcino e aromático; desenhar todos os isômeros espaciais de um dado alceno e identificar o par de isômeros, baseando-se nas fórmulas químicas e estruturas; reconhecer e distinguir os compostos aromáticos e antiaromáticos pelas suas estruturas.

Compostos insaturados: Contêm menos do que o número máximo de átomos de hidrogênio.

Introdução

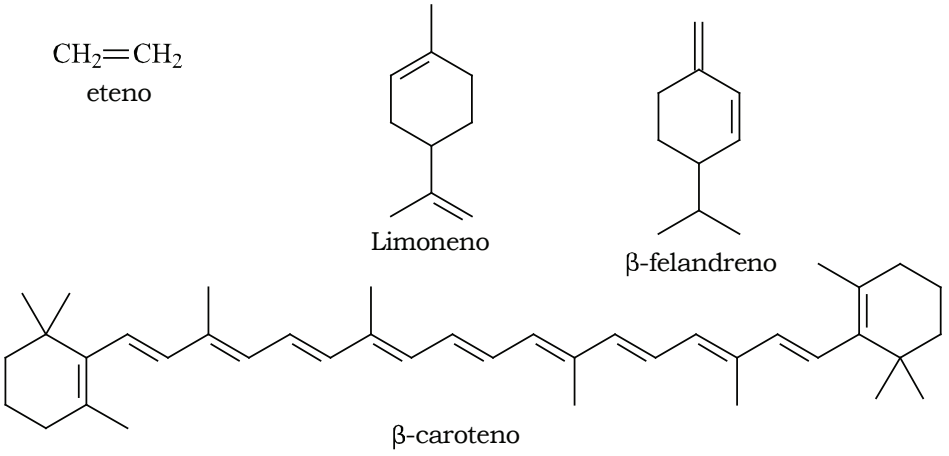
Na unidade 3, você aprendeu que alcanos são hidrocarbonetos que contêm somente ligações simples carbono-carbono. Nesta unidade, iremos apresentar os hidrocarbonetos insaturados, que apresentam ligações duplas (alcenos), ligações triplas (alcinos) e uma categoria especial de compostos que apresentam ligações duplas conjugadas (aromáticos).

1. Alcenos

São os hidrocarbonetos que apresentam em sua estrutura ligações duplas carbono-carbono. Os alcenos ocorrem abundantemente na natureza. Os químicos, na antiguidade, observaram que um líquido oleoso ($C_2H_4Cl_2$) era formado quando o eteno (CH_2=CH_2), o alceno mais simples, reagia com cloro (Cl_2). Tendo como base essa observação, os alcenos foram por eles denominados de olefinas (do latim: oleum, óleo + facere, fazer = formadores de óleos). Esta denominação é usada como um sinônimo para a classe, mas alceno é o termo mais empregado.

O alceno mais importante é o eteno (CH_2=CH_2), conhecido por etileno. É encontrado principalmente em poços petrolíferos. Trata-se de um gás incolor de sabor adocicado, usado entre outras coisas como combustível, no amadurecimento artificial de frutos, como anestésico e na fabricação de plásticos (polietileno).

Os alcenos apresentam importante papel biológico na natureza. O eteno, por exemplo, funciona como um hormônio que causa o amadurecimento do tomate; o limoneno é encontrado nos óleos de limão e laranja e o β-felandreno é encontrado no óleo de eucalipto. A vida por si só seria impossível sem tais alcenos, como o β-caroteno, um composto com 11 ligações duplas, que é o responsável pelo pigmento laranja da cenoura e serve como preciosa fonte de vitamina A, além de ser considerado uma proteção contra certos tipos de câncer.



1.1. Preparação industrial

O etileno e o propileno, os alcenos mais simples, são os dois mais importantes produtos orgânicos fabricados industrialmente, sendo o etileno o composto orgânico mais consumido no mundo. Estes dois compostos são utilizados nas sínteses de polietileno, polipropileno, etileno glicol e ácido acético, entre outros, como pode ser visto na Figura 1.

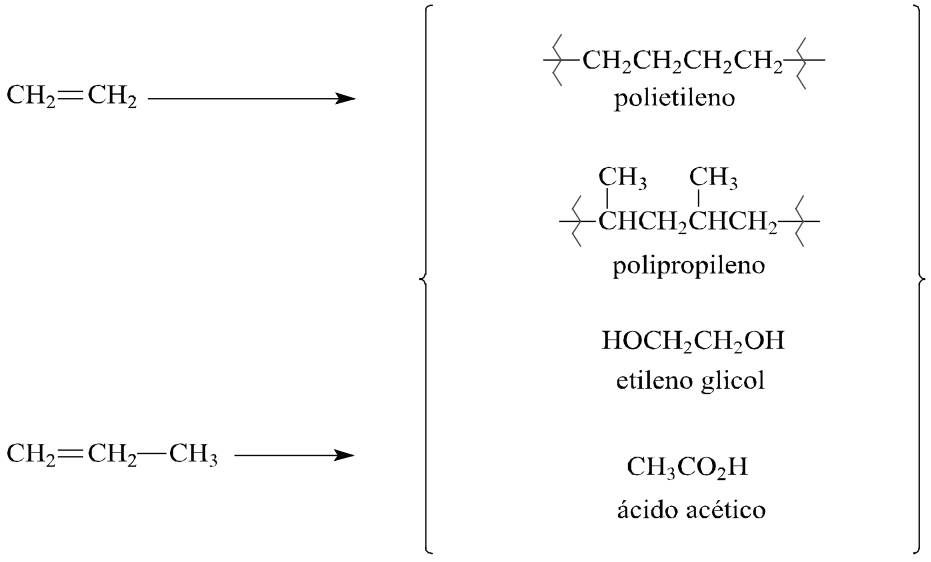
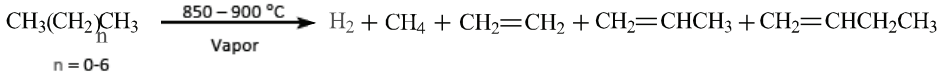


Figura 1 – Compostos derivados industrialmente do etileno e do propileno

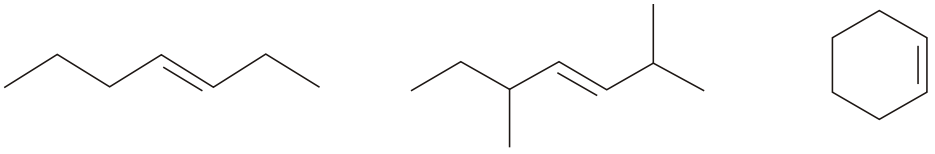
O etileno, o propileno e o buteno são obtidos industrialmente pelo craqueamento térmico do petróleo. Introduzido em 1912, o craqueamento térmico ocorre na ausência de catalisador, a temperaturas superiores a 900 °C. O processo é bem complexo, mas resumindo a reação ocorre com a quebra das moléculas de alcanos leves (C_2—C_8), como mostrado a seguir.



1.2. Alcenos lineares e ramificados

Os alcenos podem ser a exemplo dos alcanos, alifáticos, de cadeias lineares, ramificadas e cíclicas. A diferença seria única e exclusivamente a presença da ligação dupla na cadeia principal da estrutura do alceno.

De acordo com sua estrutura, eles podem ser classificados em lineares, ramificados e cíclicos.



Linear Ramificado Cíclico

1.3. Fórmula molecular e grau de insaturação

Eles formam uma série que pode ser representada genericamente pela fórmula:

$C_n H_{2n}$, onde *n* = 1, 2, 3....

A fórmula molecular geral para alcenos acíclicos é C_nH_{2n} porque, como resultado da existência da ligação dupla carbono-carbono, um alceno tem dois hidrogênios a menos do que o alcano com o mesmo número de átomos de carbonos. Desse modo, a fórmula molecular geral para alcenos cíclicos deve ser C_nH_{2n-2}.

É possível, a partir de uma fórmula molecular, calcular o grau de insaturação, bem como saber o número de anéis e/ou múltiplas ligações presentes em uma dada molécula.

Por exemplo, uma substância desconhecida com fórmula molecular C_8H_{14} tem dois pares de hidrogênio a menos (H_{18} - H_{14} = H_4 = 2 H_2) que a molécula C_8H_{18} ($C_8H_{2\times8+2}$), fórmula para o alcano C8 saturado (octano). Tem, portanto, um grau de insaturação igual a dois. Em decorrência desse fato, a substância desconhecida tem pelo menos: (1) duas ligações duplas; (2) um anel e uma ligação π; (3) dois ciclos ou (4) uma ligação tripla (Figura 2). É preciso lembrar que uma ligação tripla consiste em duas ligações π e uma σ.

Ainda é preciso muito mais para se determinar a real estrutura correspondente à substância desconhecida de fórmula molecular C_8H_{14}, mas um cálculo simples como este nos diz muito a respeito da molécula. Algumas estruturas possíveis para esta fórmula podem ser observadas na Figura 2.

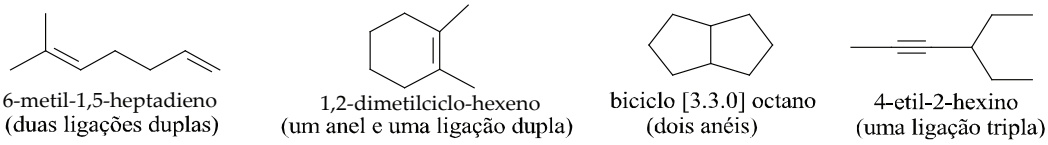


Figura 2 – Quatro possíveis estruturas para a substância desconhecida de fórmula molecular C_8H_{14}

Cálculos similares podem ser executados para compostos contendo outros elementos e não apenas carbonos e hidrogênios.

1. Compostos halogenados contendo C, H, X, em que X = F, Cl, Br ou I

Como um halogênio toma o lugar de hidrogênio em uma dada molécula orgânica, pode-se somar o número de halogênios ao número de hidrogênios. Por exemplo, a fórmula do haleto de alquila $C_4H_6Br_2$ é equivalente à fórmula do hidrocarboneto C_4H_8 e possui grau de insaturação igual a 1.

2. Compostos oxigenados contendo C, H, O

Como o oxigênio forma duas ligações, a sua presença na molécula não afeta a fórmula de um hidrocarboneto equivalente e pode ser ignorado no cálculo do grau de insaturação. Por exemplo, a fórmula C_5H_8O é equivalente à fórmula do hidrocarboneto C_5H_8 e possui grau de insaturação igual a 2.

3. Compostos nitrogenados contendo C, H, N

Como o nitrogênio forma três ligações, um composto orgânico nitrogenado possui um hidrogênio a mais que o hidrocarboneto equivalente e, assim sendo, faz- se necessário subtrair o número de nitrogênios do número de hidrogênios para se chegar à fórmula do hidrocarboneto equivalente. Por exemplo, a fórmula C_5H_9N é equivalente à fórmula do hidrocarboneto C_5H_8 e possui grau de insaturação igual a 2.

Atividades de avaliação

1. Calcule o grau de insaturação das seguintes fórmulas e então desenhe as possíveis estruturas para cada uma.

a) C_5H_8 b) C_6H_5N c) $C_8H_9Cl_3$ d) $C_5H_{10}O_2$

1.4. Nomenclatura dos alcenos

A nomenclatura sistemática estabelecida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) para os alcenos é obtida substituindo-se a terminação ano do correspondente alcano por eno. Estas normatizações podem ser encontradas no site http://www.iupac.org/dhtml_home.html.

Por exemplo, um alceno com dois carbonos é chamado de eteno e um alceno com três carbonos é denominado propeno (Tab. 1) e assim por diante. Para os primeiros dez alcenos lineares, temos:

Tabela 1

Listagem dos 10 primeiros alcenos homólogos		
Número de carbonos	**Estruturas**	**Nomes**
2	$CH_2=CH_2$	Eteno
3	$CH_2=CHCH_3$	Propeno
4	$CH_2=CHCH_2CH_3$	Buteno
5	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$	Penteno
6	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_3$	Hexeno
7	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Hepteno
8	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Octeno
9	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Noneno
10	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Deceno
11	$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	Undeceno

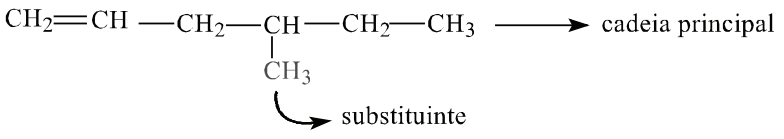
Os nomes de muitos alcenos precisam de um número para indicar a posição da ligação dupla, e as regras IUPAC que foram descritas na unidade 3 aplicam-se aos alcenos, como veremos a seguir:

1.4.1. Nomenclatura dos alcenos ramificados e com mais de uma ligação dupla

A nomenclatura torna-se mais complexa se a cadeia é ramificada. Neste caso, existem várias regras que devem ser seguidas para se nomear corretamente o alceno.

Regras:

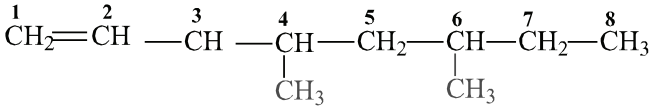
1. Localizar a cadeia mais longa, a que contenha o grupo funcional (ligação dupla carbono-carbono), e que determine o nome principal do alceno. Quaisquer outros grupos, diferentes de hidrogênio, ligados à cadeia principal, são denominados substituintes.



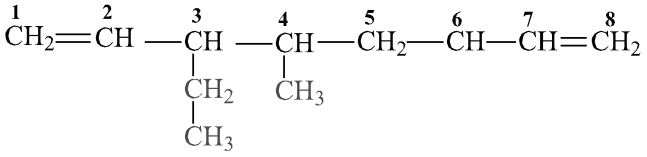
Numere a cadeia contínua mais longa e que contenha o grupo funcional, dando o menor número possível ao sufixo do grupo funcional.

Rever na unidade 3:
Grupos alquila substituintes são grupos de átomos, obtidos após retirada de um **H** de um alcano, simbolizados por **R**.

2. Se duas cadeias possuírem o mesmo comprimento, escolher a com o maior número de substituintes.
3. A cadeia contínua mais longa que contém o grupo funcional é numerada na direção que der o menor número ao sufixo do grupo funcional.

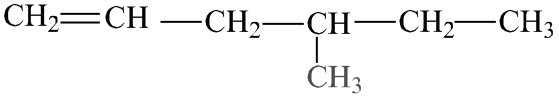


4. Numerar os carbonos da cadeia mais longa iniciando pela extremidade mais próxima do grupo funcional. Se existirem duas ou mais ligações duplas, numerar de forma que os substituintes recebam a menor numeração possível, no primeiro ponto de diferença. Como exemplo, temos:



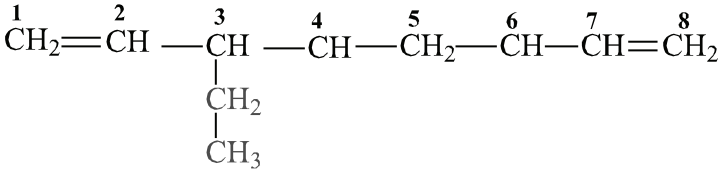
Observa-se que o grupo etil (CH_3CH_2) – ficou no C-3, e o grupo metil (CH_3) ficou no C – 4. Se a numeração fosse no sentido inverso, teríamos os substituintes com a numeração: CH_3CH_2 – 6, CH_3 – 5. Observa-se que teríamos uma maior numeração (5>4) e (6>3).

5. Com base na regra 4, designar a localização do grupo substituinte. Nomear iniciando com o grupo substituinte, seguido do nome do alceno principal (separados por um hífen) e precedido pela posição da dupla ligação (pode ser suprimida, se a posição for 1).



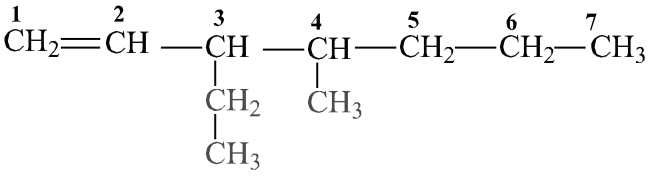
4-metil-1-hexeno ou 4-metilhexeno

6. Se houver mais de uma ligação dupla presente, determine a posição de cada uma e use um dos sufixos **–dieno**, **-trieno** e assim por diante.



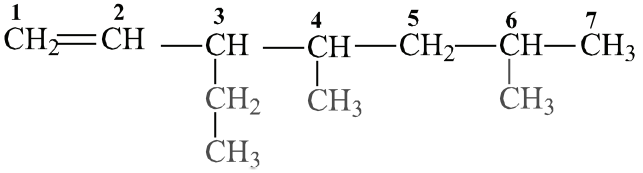
3-etil-1,7-octadieno

7. Para mais de um substituinte, um número para cada um deles. Os substituintes devem ser citados em ordem alfabética.



3-etil-4-metil-1-hexeno ou 3-etil-4-metilhexeno

8. Dois ou mais substituintes idênticos: utilizar di-, tri-, tetra-, etc. Os prefixos não são considerados na ordem alfabética.

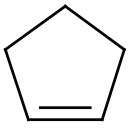


3-etil-4,6-dimetil-1-hepteno ou 3-etil-4,6-dimetilhepteno

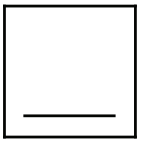
1.4.2. Nomenclatura dos alcenos cíclicos (cicloalcenos)

Em alcenos cíclicos, um número não é necessário para denotar a posição do grupo funcional porque o ciclo é sempre numerado com as ligações duplas entre os carbonos 1 e 2. Os cicloalcenos possuem menos átomos de hidrogênio que o alceno correspondente, por isso sua fórmula molecular é C_nH_{2n-2}. São nomeados utilizando o prefixo ciclo, seguido do nome do alceno.

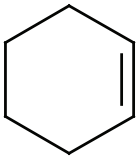
Não são levados em conta para a ordem alfabética, os prefixos di, tri, tetra..., e aqueles escritos em itálico, tais como *terc-* e *sec-*, da nomenclatura comum.



ciclo-penteno

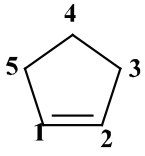


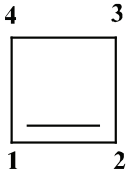
ciclo-buteno

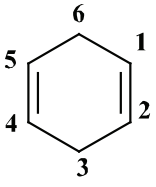


ciclo-hexeno

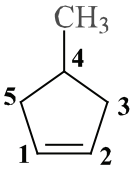
Em cicloalcenos, a ligação dupla está entre os carbonos C-1 e C-2, não importando que se desloque pelo anel no sentido horário ou anti-horário. Isso é também válido para ciclos com mais de uma ligação dupla. A numeração dos carbonos deve obrigatoriamente começar no carbono da dupla e seguir passando por cima da mesma.



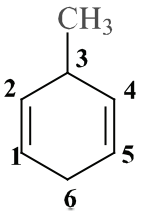




A nomenclatura dos cicloalcenos é semelhante a dos cicloalcanos. No caso dos cicloalcenos, como não existe a extremidade da cadeia por onde começar, a numeração pode ser feita de maneira que a ligação dupla receba o número 1 e que os substituintes recebam os números mais baixos possíveis. Não será necessário indicar no nome do composto a posição da dupla ligação porque ela sempre estará entre os carbonos C-1 e C-2. Entretanto, deve-se numerar a posição da dupla ligação, quando se tiver mais de uma ligação dupla presente no anel.

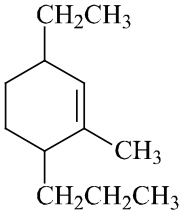


4-metilciclopenteno



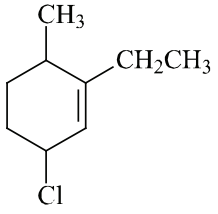
3-metil-1,4-ciclohexadieno

Para os cicloalcenos com dois ou mais substituintes, utilize a ordem alfabética dos substituintes para nomear o composto. A numeração do ciclo é feita de forma que os substituintes tenham a menor numeração possível.



3-Etil-1-metil-6-propilciclo-hexeno

(**não** 6-Etil-2-metil-4-propilciclo-hexeno)



3-Cloro-1-etil-6-metilciclo-hexeno

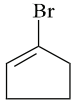
(**não** 6-Cloro-2-etil-3-metilciclo-hexeno)

Atividades de avaliação

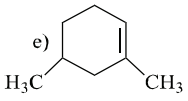
1. Dê o nome IUPAC para cada um dos seguintes alcenos e cicloalcenos:

a) $CH_3CHCH{=}CHCH_3$ (ramificação CH_3)

b) $CH_3CH_2C{=}CCHCH_3$ (ramificações CH_3 e CH_3, Cl)

c) 

d) $BrCH_2CH_2CH{=}CCH_3$ (ramificação CH_2CH_3)

e) 

f) $CH_3CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH_2CH_3$

g) $CH_3CH{=}CHCH_2CH{=}CHCHCH_2CH_3$ (ramificação CH_3)

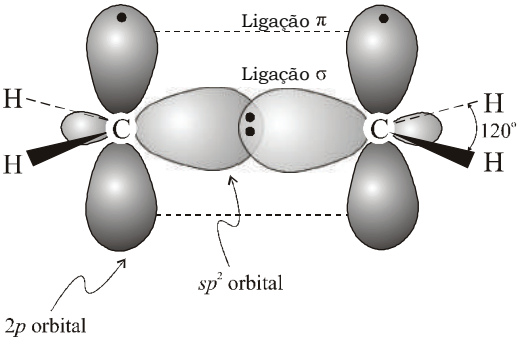
1.5. Estrutura dos alcenos

Energia das ligações no eteno (Kcal/mol)

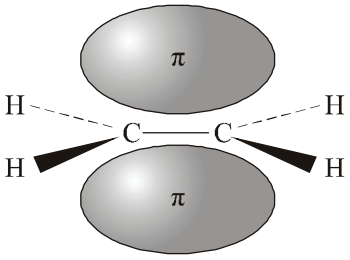
A estrutura do menor alceno (eteno) está descrita abaixo; os outros alcenos apresentam estruturas similares.

Características da estrutura do eteno:

1. Planar.
2. Dois átomos de carbono trigonal planar (sp^2).
3. Ângulos de ligação de aproximadamente 120º.



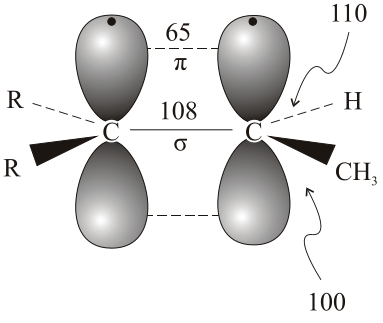
A



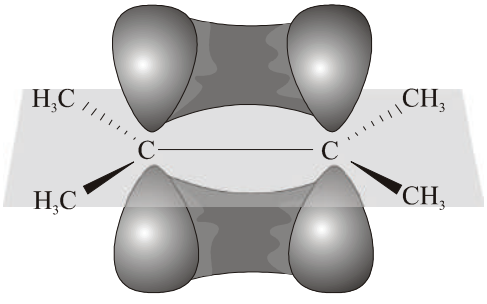
B

Lembre-se que a rotação sobre a ligação C-C dupla é impedida em condições normais.

4. Uma ligação σ e uma ligação π.



Lembre-se que a sobreposição dos orbitais em uma ligação σ é consideravelmente melhor do que em uma ligação π. Como consequência da ligação π ser mais fraca, a química relacionada com a ligação dupla é caracterizada pela reatividade da ligação mais fraca (a ligação π).

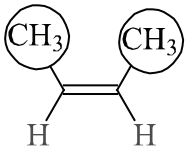


1.6. Isomeria *cis-trans* em alcenos

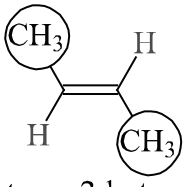
A ausência de rotação em torno da ligação dupla carbono-carbono tem consequências químicas, além de interesse teórico. Considere a situação para o alceno dissubstituído, como o 2-buteno. Os dois grupos metila em 2-buteno podem estar do mesmo lado da ligação dupla ou em lados opostos, como já foi visto na unidade 3 para os cicloalcanos dissubstituídos.

Devido à existência de uma barreira rotacional em torno da ligação carbono-carbono, os dois 2-butenos não podem interconverter-se naturalmente e, por esta razão, os dois podem existir sob duas formas distintas e ser separados. Estes dois compostos são ditos estereoisômeros ***cis-trans***.

Isômeros *cis* e *trans* do 2-buteno. O isômero *cis* possui os dois grupos metila sobre o mesmo lado da ligação dupla, e o isômero trans tem os dois grupos metila sobre os lados opostos.



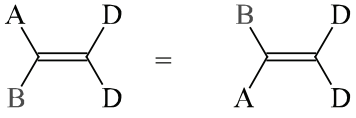
cis-2-buteno



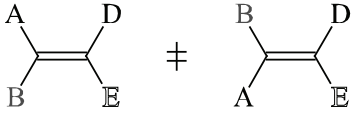
trans-2-buteno

A isomeria ***cis-trans*** não está limitada somente aos alcenos dissubstituídos. A exigência básica para que haja a isomeria ***cis-trans*** é que os carbonos da dupla ligação devem estar ligados a grupos diferentes.

Os compostos que possuem um de seus carbonos ligados a dois grupos idênticos não podem existir como isômeros ***cis-trans***.



Estes dois compostos são idênticos e, assim sendo, eles não são isômeros *cis* e *trans*.



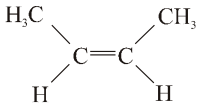
Estes dois compostos não são idênticos e, assim sendo, eles são isômeros *cis* e *trans*.

1.7. Nomenclatura *E/Z* para os alcenos

A nomenclatura ***cis-trans*** não pode ser aplicada para alcenos tri- ou tetrassubstituídos. Nestes casos, utiliza-se o sistema E/Z, que segue as normas listadas a seguir:

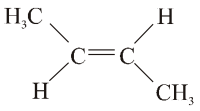
1. Utilizar as regras de prioridade da nomenclatura R/S para classificar os substituintes da cada carbono da ligação dupla.
2. Quando os dois grupos de maior prioridade estiverem em lados opostos: configuração *E* (do alemão, Entgegen, oposto).
3. Quando os dois grupos de maior prioridade estiverem do mesmo lado: configuração *Z* (do alemão, Zusammen, juntos).

O maior número atômico do átomo ligado ao carbono sp^2 corresponde à maior prioridade do substituinte. Essas é uma das regras de Cahn-Ingold-Prelog, nome dado em homenagem aos químicos que a propuseram.

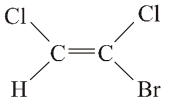


(*cis*-2-buteno)

$CH_3 > H$

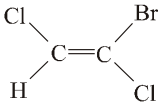


(*trans*-2-buteno)



(*E*)-1-Bromo-1,2-dicloroeteno

$Cl > H$
$Br > Cl$



(*Z*)-1-Bromo-1,2-dicloroeteno

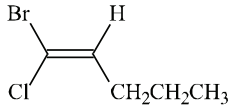
Atividades de avaliação

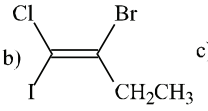
1. Para as substâncias a seguir, desenhe e identifique os isômeros *cis* e *trans*.

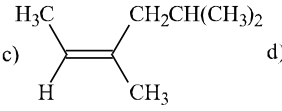
a) $CH_3CH=CHCH_2CH_3$ b) $CH_3CH=CHCH_3$

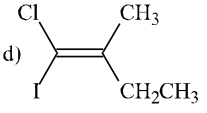
c) $(CH_3)_2C=CHCH_3$ d) $CH_3CH_2CH=CH_2$

2. Usando a denominação (*E*)-(*Z*), dê os nomes IUPAC para cada um dos seguintes compostos:

a) 

b) 

c) 

d) 

1.8. Propriedades dos alcenos

Os alcenos têm propriedades físicas similares àquelas dos alcanos correspondentes. A seguir serão listadas algumas dessas propriedades.

Propriedades

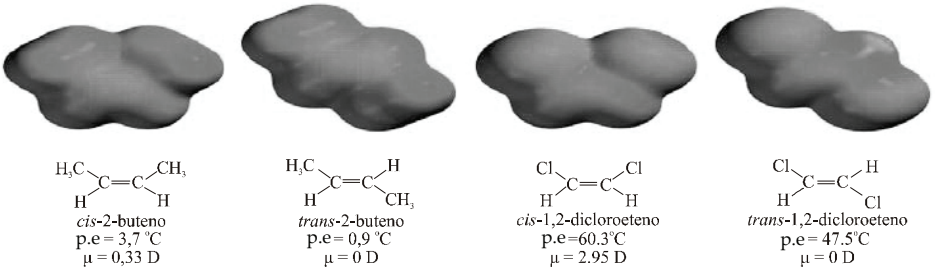
1. Alcenos com até quatro carbonos são gases à temperatura ambiente.
2. Alcenos são moléculas apolares. Assim, dissolvem-se em solventes apolares ou em solventes de baixa polaridade. São apenas muito ligeiramente solúveis em água.
3. Alcenos têm densidade menor do que a da água.
4. Ponto de ebulição e fusão: similar aos alcanos. Aumento de 20-30 °C para cada carbono adicionado.
5. Acidez:

   p*K*a do etano: 50

   p*K*a do eteno: 44

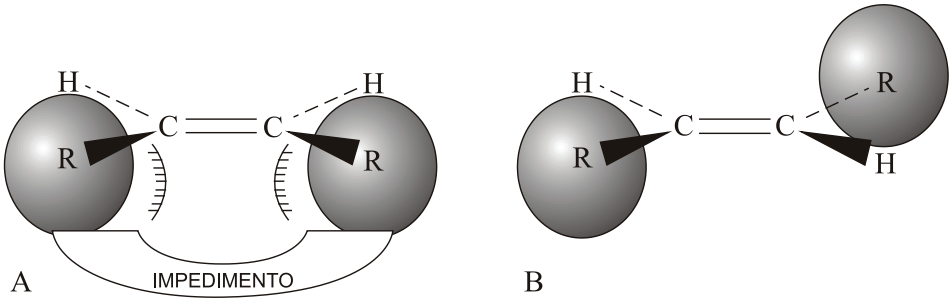
O isômero *cis* de um alceno é menos estável que o *trans* devido à maior tensão do impedimento dos grupos alquila adjacentes.

6. Polarização em alcenos: pequeno momento dipolar (μ) pode ser observado em algumas moléculas.



1.9. Estabilidade relativa dos alcenos

Os isômeros *cis* e *trans* dos alcenos não têm a mesma estabilidade. A tensão provocada pelos dois grupos alquila volumosos do mesmo lado de uma ligação dupla torna os isômeros ***cis*** menos estáveis do que os isômeros ***trans***. Exceção: cicloalcenos.

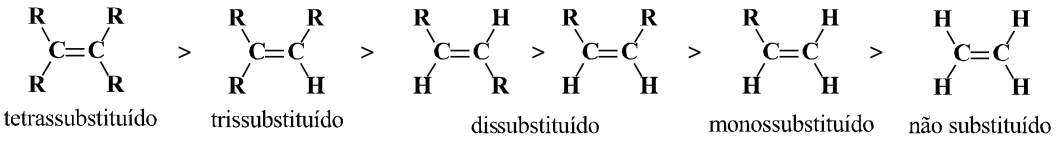


Esse efeito pode ser medido quantitativamente comparando-se os dados termodinâmicos de experimentos envolvendo alcenos com estruturas relacionadas.

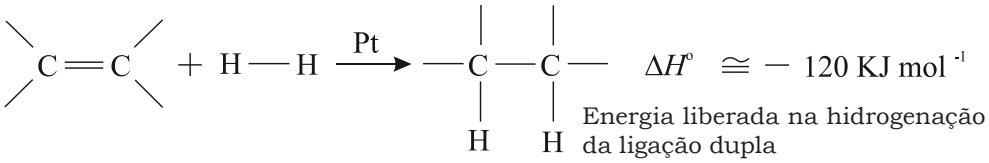
Os estudos de numerosos alcenos revelam um padrão de estabilidade que está relacionado ao número de grupos alquila ligados aos átomos de carbono, ou seja, quanto maior o número de grupos alquila ligados aos carbonos da dupla ligação do alceno, maior é a estabilidade deste. A justificativa para a estabilidade relativa dos alcenos aumentar com o aumento da substituição é porque orbitais p de uma ligação podem ser estabilizados por grupos alquila através do efeito de hiperconjugação (efeito hiperconjugativo).

Diferença na estabilidade relativa dos diferentes arranjos de substituição de uma ligação dupla

Estabilidade relativas de alcenos



A adição de hidrogênio em uma molécula de alceno é uma reação exotérmica, e a variação de entalpia envolvida é denominada de calor de reação ou, mais especificamente nesse caso, calor de hidrogenação.



Lembrar que:

1. Quanto maior a energia contida em uma molécula, maior a energia liberada.
2. Diferenças na energia liberada permitem a medida das estabilidades relativas de isômeros de alcenos quando a hidrogenação os converte no mesmo produto.

1.9.1. Comparação entre os butenos

Podemos obter uma medida quantitativa das estabilidades relativas dos alcenos comparando os calores de hidrogenação para a família dos alcenos (butenos). A Figura 3 mostra o diagrama de energia para os três compostos.

1-buteno + H_2 $\xrightarrow{Pt}$ butano $\quad \Delta H^o = -30{,}3$ kcal mol^{-1}

cis-2-buteno + H_2 $\xrightarrow{Pt}$ butano $\quad \Delta H^o = -28{,}6$ kcal mol^{-1}

trans-2-buteno + H_2 $\xrightarrow{Pt}$ butano $\quad \Delta H^o = -27{,}6$ kcal mol^{-1}

A ordem de estabilidade baseada nas diferenças dos seus calores de hidrogenação é *trans*-2-buteno > *cis*-2-buteno > 1-buteno

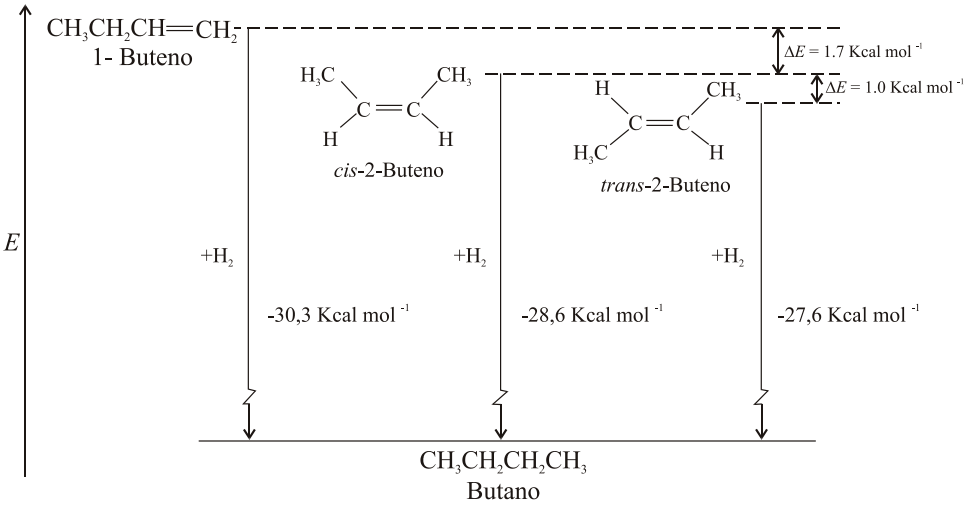


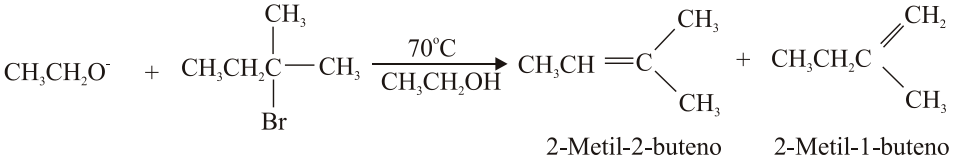
Figura 3 – Diagrama de energia para a hidrogenação catalisada por platina dos três isômeros do buteno.

1.10. Preparação de alcenos

O tipo de reação mais utilizado na preparação de alcenos é a eliminação, em que dois grupos vizinhos são removidos. Os dois métodos mais comuns para sintetizar alcenos baseados nas reações de eliminação são: a desidrogenação de haletos de alquila e a desidratação de álcoois.

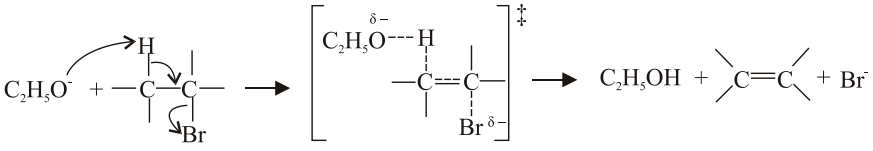
1.10.1. Desidroalogenação de haletos de alquila

Tratamento de um haleto de alquila com uma base permite a formação de alcenos. A desvantagem é a possibilidade de formação de isômeros. Como exemplo, temos:



2-Metil-2-buteno (69%) (mais estável) + 2-Metil-1-buteno (31%) (menos estável)

Regiosseletividade da desidroalogenação: O produto predominante é o favorecido termodinamicamente. O produto mais estável é formado mais rapidamente porque a estrutura do estado de transição da reação parece com a estrutura dos produtos.

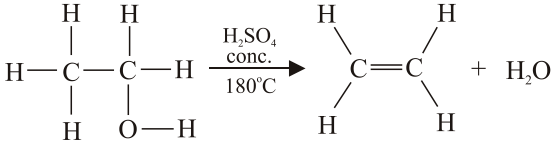


Estado de transição para uma reação E2
A ligação carbono-carbono tem algum caráter de uma ligação dupla

Segundo a regra de Saytzev, a ligação dupla é formada preferencialmente entre o carbono que contém o grupo de partida e o átomo de carbono adjacente mais substituído que possui um hidrogênio.

1.10.2. Desidratação de alcoóis

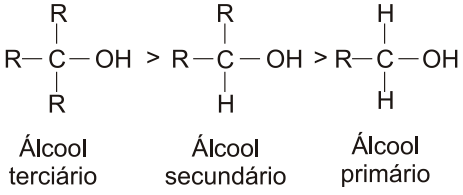
Tratamento de uma molécula de álcool com um ácido na presença de calor permite a formação de alcenos e água como produtos. Como exemplo, temos:



Etanol
(um álcool primário)

Características da desidratação:

1. Favorecida em temperaturas mais altas.
2. Ácidos mais utilizados: H_2SO_4 e H_3PO_4.
3. Quando possível, o sistema mais substituído é formado preferencialmente.
4. A facilidade de eliminação de água aumenta com o aumento da substituição do carbono que contém a hidroxila, senão vejamos:



Existem muitos outros métodos para produzir alcenos em laboratório, entretanto só serão abordados em unidades de estudo posteriormente.

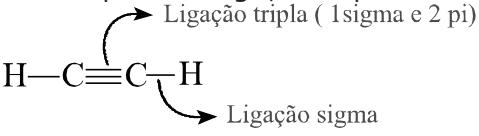
Atividades de avaliação

1. Escreva equações para preparação do propileno a partir de:

   a) álcool n-propílico b) cloreto de isopropila

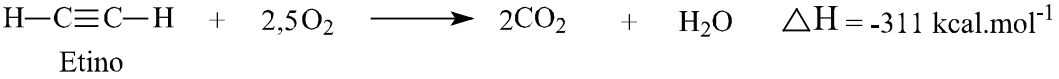
2. Alcinos

Alcinos são hidrocarbonetos de cadeia aberta, acíclica ou alifática, cujas estruturas possuem ligações triplas.



Etino (Acetileno)

O acetileno, o mais simples dos alcinos, possui conteúdo energético relativamente alto, em que temos a concentração de quatro elétrons π em um volume relativamente pequeno e a repulsão elétron-elétron resultante contribui para fraqueza relativa da ligação e para o alto conteúdo energético da molécula e, por isso, é o gás usualmente utilizado para soldas. O etino apresenta calor de combustão igual a 311 Kcal.mol^{-1}.



$$H-C\equiv C-H + 2{,}5O_2 \longrightarrow 2CO_2 + H_2O \quad \triangle H = -311\ kcal.mol^{-1}$$

Este alcino é utilizado na fabricação de solventes não inflamáveis, borrachas sintéticas, plásticos (PVC, PVA), etc. O PVC é muito conhecido no

O alcino que possui na extremidade uma ligação tripla e um H terminal é também chamado de alcino terminal ou verdadeiro.

mercado pela variedade de produtos, como os tubos e conexões tão essenciais nas construções. O filme de PVC, por exemplo, é usado para armazenar ou para transportar alimentos in natura, crus, processados ou até prontos. O etino pode ser obtido na indústria através da decomposição do metano a elevadas temperaturas (pirólise).

$$2CH_4 \xrightarrow[1200\ ^oC]{\text{Vapor}} H{-}C{\equiv}C{-}H \ + \ 3H_2$$

2.1. Características estruturais

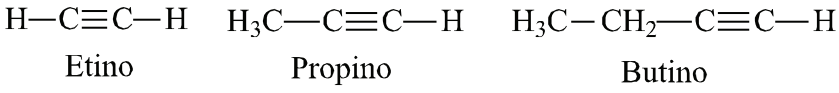
Quando estudamos hibridação, vimos que uma ligação tripla (1σ e 2π) é formada pela superposição frontal de dois orbitais híbridos *sp* dos C e sobreposição lateral de dois orbitais *p*-puros. Um dos orbitais híbridos de cada C se superpõe aos orbitais *s* do H, formando uma ligação σ (sigma) C-H. O comprimento da ligação tripla C-C em acetileno é de 1,20 A^0 e a força é aproximadamente de 200 Kcal mol^{-1} (835 $Kjmol^{-1}$), o que a torna mais curta que as ligações C-C dos alcenos e alcanos.

2.2. Nomenclatura dos alcinos

O grupo funcional dos alcinos é a ligação tripla. Possuem a mesma fórmula geral dos cicloalquenos, que é:

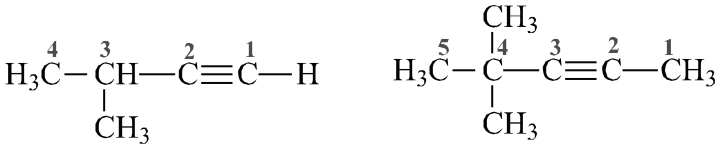
$C_n H_{2n-2}$, onde n = 2,3,4,...

A nomenclatura é em tudo semelhante a dos alcenos, sendo importante reparar na diferença da terminação que é, agora, o sufixo INO. As regras de nomenclatura da IUPAC enunciadas para os alcenos são também aplicáveis aos alcinos.



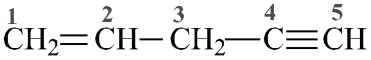
Etino Propino Butino

A cadeia principal é a maior cadeia que contenha a ligação tripla. A numeração é feita a partir da extremidade mais próxima da ligação tripla.



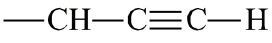
3-Metil-1-butino 4,4-Dimetil-2-pentino

Os compostos que possuem ligações duplas e triplas são chamados de **alqueninos** ou **alceninos**. Neste caso, a numeração inicia-se pela extremidade mais próxima da primeira ramificação. Se as ligações duplas e triplas estiverem em posições equidistantes das extremidades, a ligação dupla receberá a menor numeração. Como pode ser observado no exemplo a seguir:

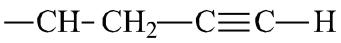


1-Penten-4-ino ou Pent-1-en-4-ino

Da mesma forma que os alcanos e alcenos, podemos obter substituintes derivados dos alcinos pela retirada de um H.

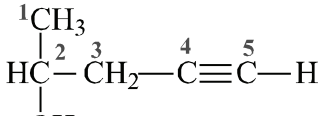


propinil ou alil



1-Butinil

Os alcinos que possuem uma hidroxila (OH) são chamados de alquinóis, sua nomenclatura é feita acrescentando-se o sufixo ol. Neste caso, a numeração é feita pela extremidade mais próxima da hidroxila (OH).



4-Pentino-2-**ol**

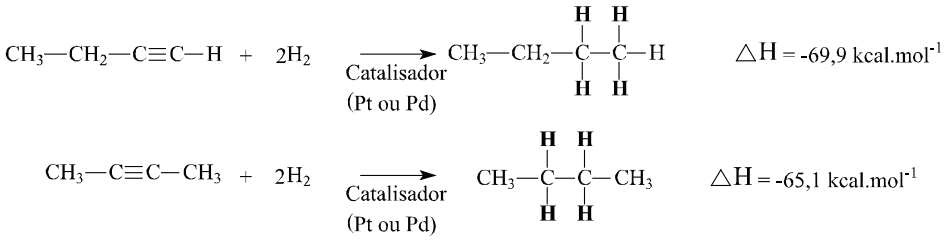
Os cicloalcinos seguem as mesmas regras de nomenclatura aplicadas aos cicloalcenos, lembrando de trocar a terminação **ENO** por **INO**.

2.3. Propriedades

Os alcinos são relativamente apolares apresentando propriedades físicas semelhante aos alcanos. Até quatro carbonos são gases à temperatura ambiente (exceto o 2-butino), solúveis em solventes orgânicos apolares ou em solventes de baixa polaridade, apresentado uma ligeira solubilidade em água. Seus pontos de ebulição e fusão são muito próximos aos dos alcanos de massa molecular correspondente, em que os valores crescem com o aumento da cadeia carbônica. Os valores de densidades são geralmente menores que os da água. Em geral, essa classe de compostos não possui cor (incolor), nem cheiro (inodoro). O etino, ao contrário dos outros alcinos, tem cheiro agradável e é parcialmente solúvel em água. Os alcinos são preparados em laboratório porque não se encontram livres na natureza.

Como já foi visto na unidade 2, o H ligado ao C de um alcino terminal é consideravelmente mais ácido que aquele ligado ao C de um alceno ou alcano.

Os calores de hidrogenação podem ser utilizados para prever a estabilidade relativa dos alcinos isômeros. Os dois isômeros do butino sofrem hidrogenação catalítica, por adição de dois moles de H_2 na presença de platina ou paládio sobre carvão para produzir o butano, de acordo com a reação a seguir:



Como podemos observar a hidrogenação do alcino terminal (1-butino) libera mais energia, o que nos leva a concluir que ele é o menos estável. Uma forma de justificar esta menor estabilidade é a menor capacidade de hiperconjugação do 1-butino em relação ao 2-butino.

Atividades de avaliação

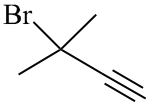
1. Escreva fórmulas estruturais para cada um dos seguintes compostos:

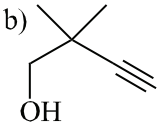
a) 1-bromo-1-butino

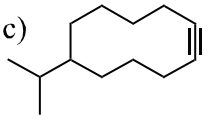
b) 4-cloro-3-metil-3-penteno-1-ino

c) 4-hexino-1-ol

2. Dê os nomes da IUPAC para os compostos abaixo:

a) 

b) 

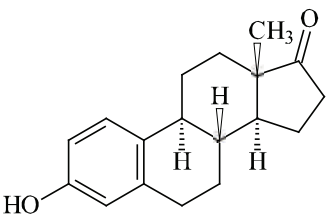
c) 

3. Hidrocarbonetos aromáticos

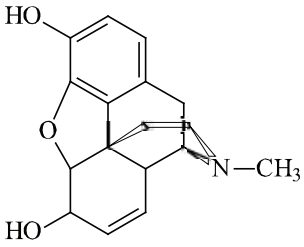
Como vimos, os hidrocarbonetos podem ser classificados em duas categorias amplas: alifáticos e aromáticos. Inicialmente, eram considerados compostos aromáticos aqueles que possuíam uma baixa relação hidrogênio/carbono e possuíam aroma como o benzaldeído (responsável pelo aroma das cerejas, dos pêssegos e das amêndoas), o tolueno (bálsamo) e o benzeno (do carvão destilado). Entretanto, logo se observou que essas substâncias denominadas aromáticas eram diferentes da maioria dos compostos orgânicos em relação ao comportamento químico. Hoje são definidos como classe de compostos com estrutura semelhante à do benzeno, sem levar em conta a presença ou não de odor.

Alguns compostos aromáticos podem ser obtidos a partir de fontes naturais, como exemplo temos benzaldeído, tolueno, a estrona (substância hor-

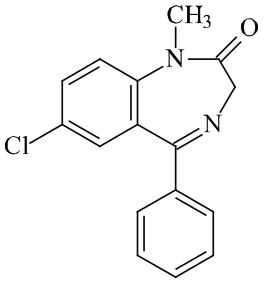
monal) e a morfina (analgésico). Já o tranquilizante diazepam, com dois anéis aromáticos, é obtido em laboratório.



Estrona



Morfina



Diazepam (valium)

Por muito tempo, o benzeno foi utilizado como solvente em laboratórios. Entretanto, hoje, sua utilização requer um maior cuidado uma vez que foi comprovado que a exposição prolongada ao benzeno causa depressão da medula óssea e, consequentemente, leucopenia (diminuição dos glóbulos brancos).

3.1. Estrutura e estabilidade do benzeno

A molécula do benzeno possui fórmula química C_6H_6 e pode ser representada por uma estrutura em anel, formada por 6 átomos de carbonos e seis hidrogênios ligados a cada um dos átomos de carbono (Figura 4). Nos derivados do benzeno, um ou mais dos hidrogênios são substituídos por outros elementos ou grupos de átomos. A maior parte das substâncias com atividade biológica apresenta, em sua estrutura, o anel benzênico, assim como os alcalóides, alguns aminoácidos e muitos polímeros sintéticos.

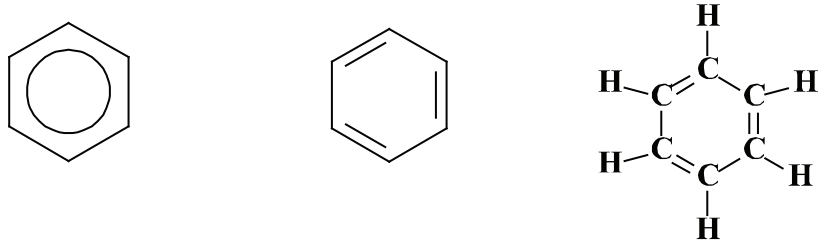
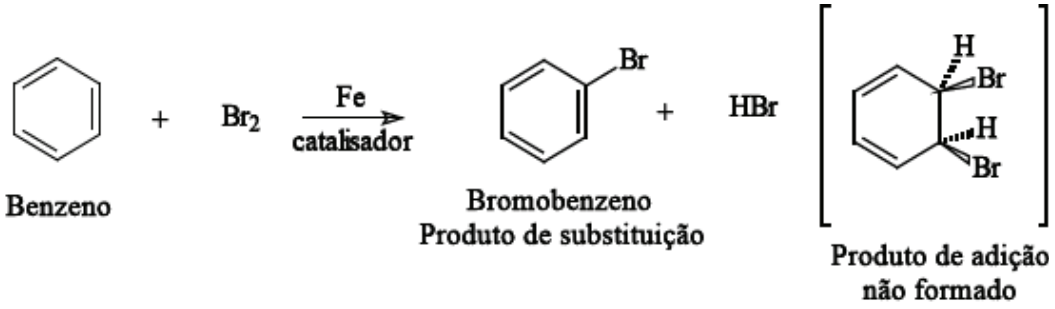


Figura 4 – Diferentes formas estruturais do benzeno

Em 1825, Michael Faraday isolou pela primeira vez o benzeno a partir de um gás obtido do óleo de baleia, que era utilizado para a iluminação das ruas em Londres. Somente em 1834, é que Eilhardt Mitscherlich consegue determinar corretamente sua fórmula molecular (C_6H_6). Inicialmente, ele decidiu chamar o composto de benzina, devido a sua relação com o ácido benzoico, um composto conhecido na época. Finalmente, mais tarde, o nome passou a ser benzeno. A estrutura do benzeno é semelhante a de um 1,3,5-ciclo-hexatrieno (um anel e três ligações duplas), embora não apresente a reativi-

dade esperada para um trieno conjugado. O benzeno é muito mais estável e apresenta um menor número de reações, quando comparado a um alceno. O cicloexeno, por exemplo, reage rapidamente com o Br_2 para formar o produto de adição 1,2-dibromoexeno, porém o benzeno reage lentamente com o Br_2 para formar um produto de substituição C_6H_5Br. Por causa dessa substituição, a conjugação do anel benzênico é mantida.

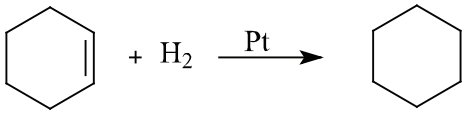


Benzeno

Bromobenzeno
Produto de substituição

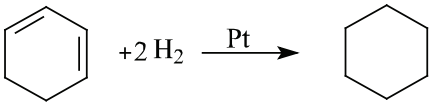
Produto de adição
não formado

A estabilidade do benzeno pode ser estimada pelos valores de calor de hidrogenação. O ciclo-hexeno pode ser hidrogenado facilmente a ciclo-hexano e seu ΔH^0hidrogenação = -118 kJ mol^{-1} (-28,2 kcal mol^{-1}).



$\triangle H^0 = -118\ kjmol^{-1}$

O 1,3-ciclo-hexadieno, um dieno conjugado, tem $H^0_{hidrogenação}$ = -230 kJ mol^{-1} (-55 kcal mol^{-1}), valor próximo ao esperado que seria duas vezes maior que do ciclo-hexeno (-236 kJ mol^{-1}). Essa diferença pode ser justificada pelo fato de os dienos conjugados serem mais estáveis que os dienos isolados.



$\triangle H^0 = -230\ kjmol^{-1}$ **(Observado)**

$\triangle H^0 = 2x\ -118 kjmol^{-1} = -236\ kjmol^{-1}$ **(Calculado)**

Considerando o mesmo raciocínio, o valor de $H^0_{hidrogenação}$ para o "ciclo-hexatrieno" será aproximadamente -356 kJ mol^{-1} (3x -118 kJ mol^{-1}). Entretanto, verifica-se experimentalmente que o benzeno libera -206 kJ mol^{-1} ou seja, 150 kJ mol^{-1} aproximadamente a menos do que o esperado. Uma vez que 150 kJ mol^{-1} a menos de energia é liberado durante a hidrogenação do benzeno, este deve ter 150 kJ mol^{-1} menos energia. Em outras palavras, o benzeno possui 150 kJ mol^{-1} de estabilidade "extra". Veja e analise a Figura 5.

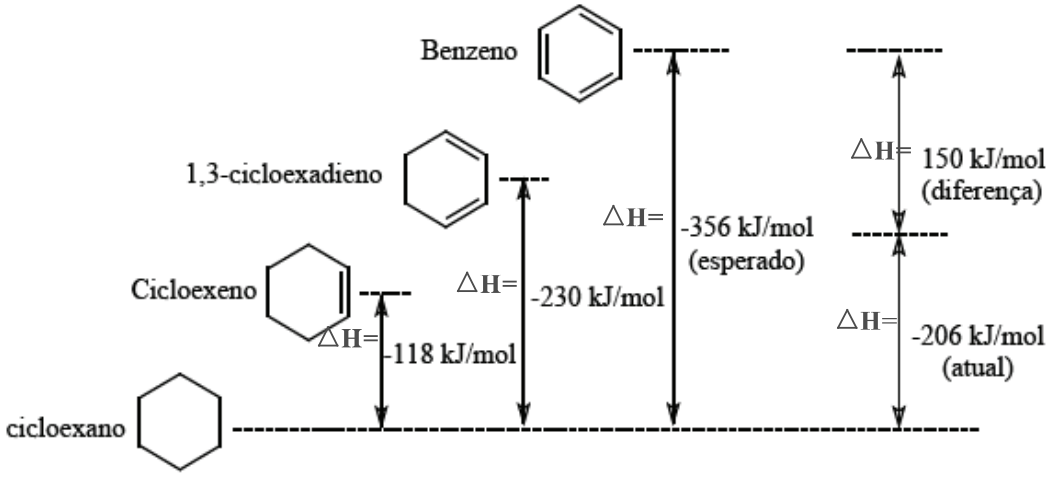


Figura 5 – Estabilidade relativa do ciclo-hexeno, 1,3-ciclo-hexadieno e 1,3,5-ciclo--hexatrieno (hipotético) e do benzeno

A natureza diferenciada do benzeno pode ainda ser evidenciada experimentalmente pela medida do comprimento das ligações químicas carbono--carbono. Dados espectrais sugerem que o comprimento da ligação C-C é igual a 139 pm, um valor intermediário entre o comprimento de uma ligação simples (154 pm) e o de uma ligação dupla (134 pm). Além disso, o mapa de potencial eletrostático mostra que a densidade eletrônica é igual sobre todas as seis ligações carbono-carbono. Assim, o benzeno é uma molécula planar com a forma de um hexágono regular. Na molécula de benzeno, todos os ângulos de ligação C-C-C são de 120º, todos os 6 átomos de carbono são hibridizados *sp*^{2}, e cada átomo de carbono tem um orbital (p) perpendicular ao plano do anel (Fig. 6).

O benzeno é 150 kJ mol^{-1} (36 kcal mol^{-1}) mais estável do que se esperava para um ciclo-hexatrieno.

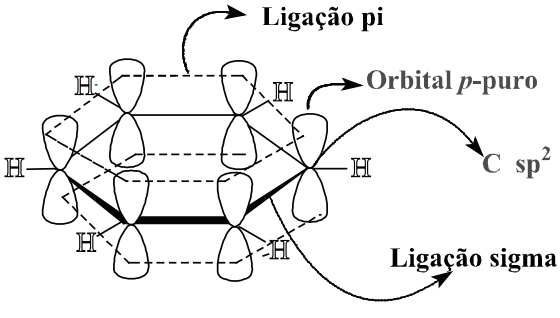
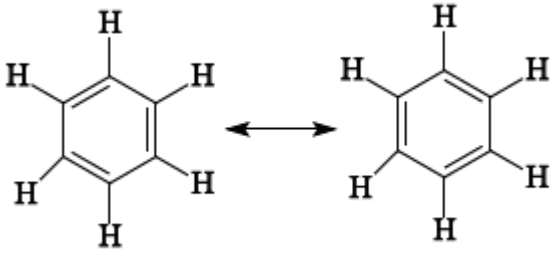


Figura 6 – A molécula de benzeno descrita pela teoria da ligação de valência. Os carbonos *sp*^{2} híbridos formam ligações σ com seus vizinhos, e os orbitais p não hibridizados se sobrepõem para formar ligações π. O padrão corresponde ao previsto por Kekulé.

Uma vez que todos os seis átomos de carbono e todos os seis orbitais *p* na molécula de benzeno são equivalentes, é impossível definir as três ligações localizadas π em que um orbital *p* se sobrepõe somente com seu orbital

p vizinho. Ao contrário cada orbital *p* se sobrepõe igualmente bem com ambos os orbitais *p* vizinhos a ele, levando a uma estrutura do benzeno na qual os seis elétrons π estão completamente deslocalizados em torno do anel. Em termos de ressonância, o benzeno é um híbrido de duas formas equivalentes. Nenhuma das duas estruturas de Kekulé é a correta, a verdadeira estrutura do benzeno é um meio termo entre essas duas formas de ressonâncias, impossível de representar por meio de modos convencionais. É essa estrutura molecular que dá ao benzeno e aos compostos aromáticos a estabilidade extra que eles possuem.

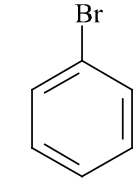
O benzeno é uma molécula planar e suas ligações pi são conjugadas.



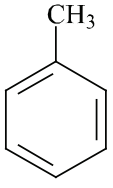
3.2. Nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos

Esses compostos apresentam uma nomenclatura particular que não segue as regras utilizadas na nomenclatura dos outros hidrocarbonetos. Além disso, não existe uma fórmula geral para todos os aromáticos. Consideremos algumas regras básicas:

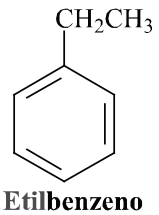
1. A nomenclatura IUPAC considera os hidrocarbonetos aromáticos como derivados do benzeno. Os benzenos monossubstituídos podem ser nomeados pela adição do nome do substituinte à palavra benzeno.



Bromobenzeno

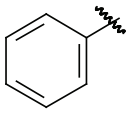


Metilbenzeno

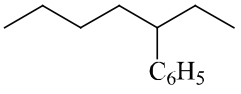


Etilbenzeno

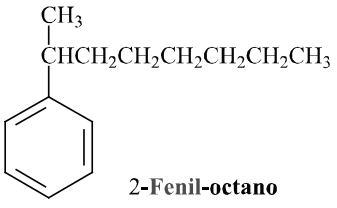
2. No caso dos substituintes serem grupos alquilas, a nomenclatura dependerá do tamanho da cadeia alquílica. Se o substituinte alquila tiver mais que seis carbonos, o benzeno será considerado como substituinte e será chamado como fenila, que pode ser abreviado por -C_6H_5 , Ph- ou ϕ- .



Radical fenil

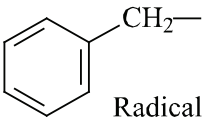


3-Fenil-heptano

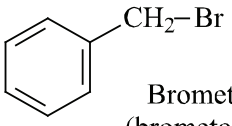


2-Fenil-octano

Já o grupo C_6H_5-CH_2- é chamado de benzila, um nome alternativo para fenilmetila.

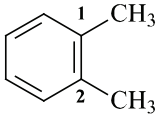


Radical **benzila**

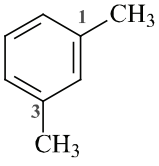


Brometo de benzila
(brometo de fenilmetila)

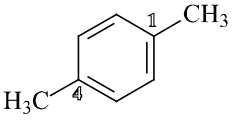
3. Quando o anel benzênico possuir dois substituintes, iguais ou diferentes, pode-se usar a nomenclatura orto, meta, para, em vez de numerar o anel benzênico. A posição 1,2 passa a ser indicada por orto ou simplesmente por "o"; a posição 1,3 passa a ser indicada por meta ou simplesmente por "m" e, finalmente, a posição 1,4 passa a ser indicada por para ou simplesmente por "p".



orto- dimetilbenzeno
ou **1,2**-dimetilbenzeno
ou ***orto***-xileno



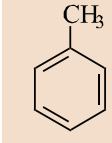
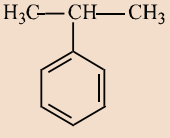
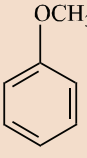
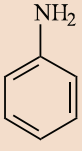
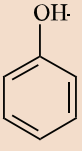
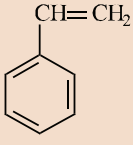
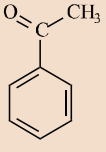
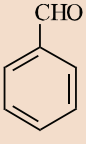
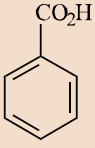
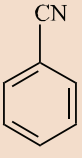
meta-Dimetilbenzeno
ou **1,3**-dimetilbenzeno
ou ***meta***-xileno



para-Dimetilbenzeno
ou 1,4-dimetilbenzeno
ou ***para***-xileno

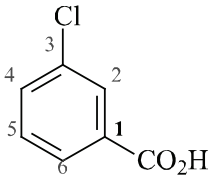
Como acabamos de ver no exemplo, os dimetilbenzenos são, na nomenclatura usual, chamados de xilenos. A Tabela 2 registra a nomenclatura vulgar para alguns compostos aromáticos.

Tabela 2

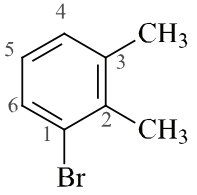
Nomenclatura vulgar para alguns compostos aromáticos					
Fórmula					
Nome	**Tolueno** (solvente)	**Cumeno** (usado na fabricação de vários produtos, incluindo-se fenol e acetona).	**Anisol** (usado na perfumaria)	**Anilina** (usado na fabrificação de corantes)	**Fenol** (antisséptico e anestésico)
Fórmula					
Nome	**Estireno** (usado na fabricação de polímeros)	**Acetofenona** (droga hipnótica)	**Benzaldeído** (aromatizante)	**Ácido benzóico** (conservante de alimentos)	**Benzonitrila** (agente para borracha; solvente para resinas, plásticos e verniz)

Acessando o site http://www.thomsonlearning.com.br em organic interactive, você conseguirá dar a nomenclatura da IUPAC para os compostos da Tabela 1.

4. Quando o anel benzênico possui mais de um substituinte, a numeração da cadeia segue o sentido horário ou anti-horário, de maneira a se respeitar a regra dos menores números. As ramificações devem ser citadas em ordem alfabética.

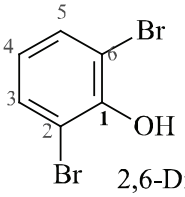


Ácido 3-cloro**benzóico**
ou Ácido ***m***-clorobenzóico

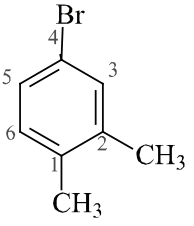


1-Bromo-2,3-dimetil**benzeno**

Todos os compostos apresentados na Tabela 2 podem ser utilizados como nome base, neste caso considera o substituinte na posição 1. Como exemplo temos o 2,6-Dibromofenol, em que o carbono do grupo OH (hidroxila) recebe o nº 1.



2,6-Dibromo**fenol**



4-Bromo-1,2,-dimetil**benzeno**

Atividades de avaliação

1. Escreva a formula estrutural dos seguintes compostos:

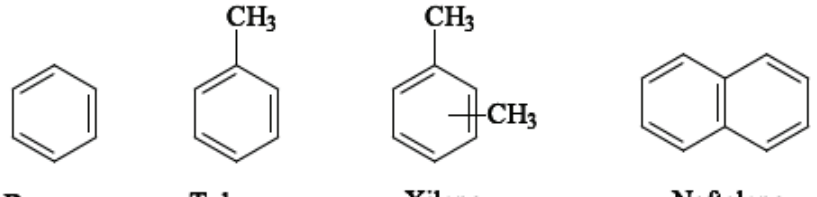
a) *p*-vinilanilina
b) *m*-isopropilpiridina
c) *o*-etilanisol
d) 1,2,3,5-tetrametilbenzeno
e) 4-etil-2-metilanilina
f) 3-metil-6-fenil-4-octeno

3.3. Benzeno e aromaticidade

3.3.1. Fontes de hidrocarbonetos aromáticos

O benzeno é produzido naturalmente pelos vulcões e nas queimadas de florestas. É o maior subproduto das indústrias de petróleo e mineração de carvão. Ele está presente em muitas plantas e animais. As principais fontes de compostos aromáticos são: carvão e petróleo. O carvão é uma mistura complexa composta principalmente de grandes arranjos de anéis benzênicos ligados uns aos outros. O carvão se degrada termicamen-

te quando aquecido a 1000 ^{0}C na presença de ar, levando à formação de uma mistura de produtos voláteis denominados alcatrão de hulha. A destilação fracionada do alcatrão de hulha produz benzeno, tolueno, xileno (dimetilbenzeno), naftaleno e muitos outros compostos aromáticos.



Benzeno Tolueno Xileno (orto, meta ou para) Naftaleno

Bifenil Antraceno

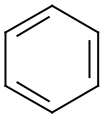
Como vimos, o petróleo consiste principalmente de alcanos, mas há também a presença de compostos aromáticos, embora em uma quantidade bem menor. As moléculas aromáticas são formadas durante o refinamento do petróleo, quando os alcanos passam através de um catalisador à temperatura de 500 ^{0}C a alta pressão.

3.3.2. Regra de Huckel: a regra 4n + 2 elétrons π

Acabamos de afirmar que o benzeno é um composto aromático, veremos agora que para ser aromático não necessariamente tem que ter o anel benzeno. Como saber se outros compostos cíclicos são aromáticos ou não?

Em 1931, o alemão Erich Huckel estabeleceu uma regra em que para uma molécula ser aromática, ela deverá possuir um sistema de conjugação monocíclico e planar que contenha um total de 4n + 2 elétrons π, em que n é um número inteiro (n = 0, 1, 2, 3,...). Isto é, somente as moléculas com 2, 6, 10, 14, 18... elétrons π podem ser aromáticas. Logo, para ser aromático, o composto deve ser cíclico, planar e deve possuir uma nuvem contínua de elétrons pi deslocalizados que deve conter um número par de pares de elétrons pi. O benzeno é um composto aromático, baseado nos critérios atuais. Aplicando a regra de Huckel para o benzeno, temos:

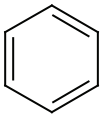
Aromático



3 ligações duplas
nº de elétrons π = 6
Logo, 4n + 2 = 6
n = 1

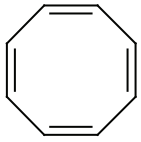
Ciclobutadieno
2 ligações duplas
4 elétrons pi

Não aromático



Benzeno
3 ligações duplas
6 elétrons pi

Aromático



Ciclooctatetraeno
4 ligações duplas
8 elétrons pi

Não aromático

Já as moléculas com 4n elétrons π (4, 8, 12, 16,...) não são consideradas aromáticas, embora sejam cíclicas e aparentemente conjugadas. Como podemos observar no exemplo a seguir, para o ciclo-butadieno ele não obedece a regra 4n+2, pois n não é um nº inteiro (v. exemplo abaixo). Entretanto, ele possui 4n elétrons pi. Neste caso, as moléculas conjugadas, planares com 4n elétrons π são chamadas antiaromáticas, porque a deslocalização dos elétrons π levaria à sua desestabilização.

2 ligações duplas
nº de elétrons pi = 4
4n+2 = 4 ⟶ n=1/2

não obedece a regra de Huckel

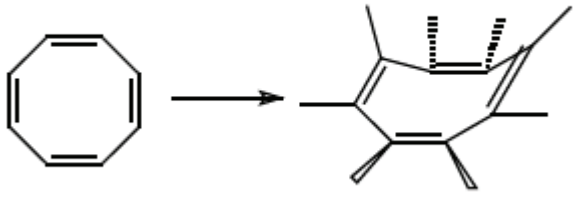
2 ligações duplas
nº de elétrons pi = 4
4n = 4 ⟶ n=1

obedece a regra 4n elétrons pi

ANTIAROMÁTICO

A presença de um sistema cíclico conjugado nem sempre indica que o composto é aromático. Como exemplo, consideremos o ciclo-octatetraeno, que é um análogo ao benzeno, logo esperamos que ele fosse estável. Entretanto, quando o ciclo-octratetraeno foi primeiramente preparado, esse composto não se mostrou estável, muito pelo contrário, sua reatividade era semelhante à de um polieno de cadeia aberta.

Não aromático



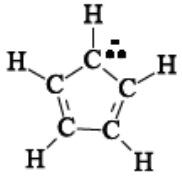
Ciclooctatetraeno

O ciclo-octratetraeno tem oito elétrons π e não é aromático. Os elétrons π estão localizados nas quatro ligações duplas C=C em vez de estarem deslocalizados ao redor do anel, logo esse composto não é considerado conjugado. Além disso, ele possui a forma de uma tina ou um tonel em vez de planar

que justifica o fato de não ter a conjugação cíclica, pois os orbitais *p* vizinhos uns dos outros não apresentam o alinhamento paralelo necessário para que ocorra a sobreposição.

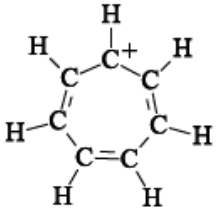
3.3.3. Íons aromáticos

A regra 4n + 2 é amplamente aplicada em muitos tipos de moléculas, não apenas aos hidrocarbonetos neutros. Algumas espécies monocíclicas com carga positiva ou negativa mostram estabilidades que sugerem que sejam consideradas como aromáticas. Por exemplo, o ânion ciclo-pentadienila e o cátion ciclo-heptatrienila são aromáticos.



Ânion ciclopentadienil

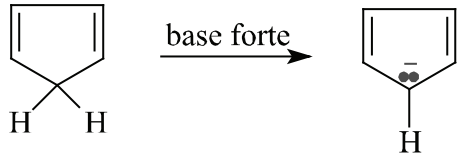
6 elétrons pi



Cátion cicloeptatrienil

6 elétrons pi

O ciclo-pentadieno não é uma molécula aromática porque o número de elétrons π não pode ser deslocalizado sobre todo o anel devido à presença de um -CH_2- que, por ter hibridização sp^3, não possui orbital *p* para completa conjugação cíclica. Imagine agora que removemos um átomo de hidrogênio do grupo saturado -CH_2-, deixando esse átomo com hibridização sp^2 as espécies resultantes teriam então, cinco orbitais *p*, um em cada átomo de carbono, e seriam totalmente conjugadas.



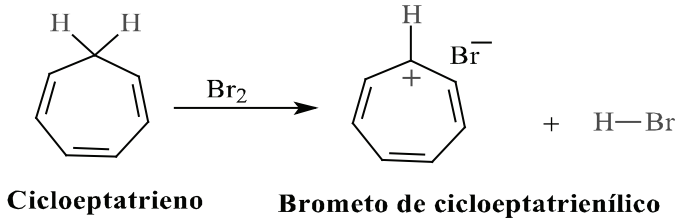
Aromático

Ciclopentadieno
4 elétrons pi

Aniôn ciclopentadienila
6 elétrons pi

Se aplicarmos a regra de Huckel, veremos que n será igual a 1, logo o ânion ciclo-pentadienila é de fato um ânion aromático.

Considerando o mesmo raciocínio para o cátion ciclo-heptatrienila, veremos que o composto neutro ciclo-heptatrieno que possui seis elétrons π não possui conjugação cíclica por causa também da presença de um -CH_2- que não possui orbital *p* disponível. Quando, entretanto, o ciclo-heptatrieno perde um próton ele é convertido ao cátion ciclo-heptatrienila, que é aromático, veja a reação da Figura 7.

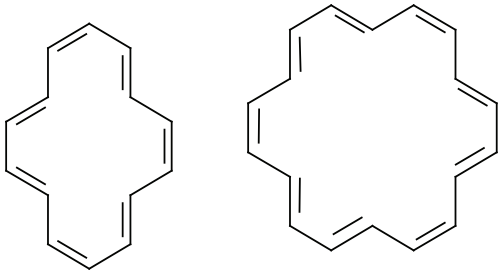


Cicloeptatrieno **Brometo de cicloeptatrienílico**

Figura 7 – Reação do ciclo-heptatrieno com bromo

Os anulenos

Os anulenos são compostos monocíclicos que podem ser representados por estruturas contendo ligações simples e duplas alternadas. O tamanho do anel de um anuleno é indicado entre colchetes por um número. O benzeno, por exemplo, é o [6] anuleno, entretanto essa nomenclatura é mais usada para compostos com número de carbonos acima de 10. Veja os exemplos a seguir:



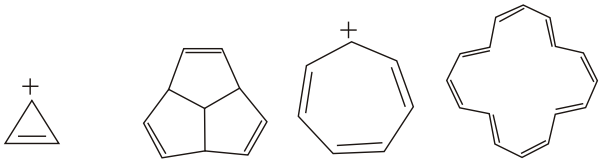
[14]Anuleno
Aromático

[18]Anuleno
Aromático

Esses compostos serão aromáticos, desde que possuam 4n+2 elétrons π e sejam planos.

Atividades de avaliação

1. Informe se cada uma das moléculas ou íons seguintes é aromático, antiaromático ou não aromático. Em cada caso, justifique a sua resposta.



(a) (b) (c) (d)

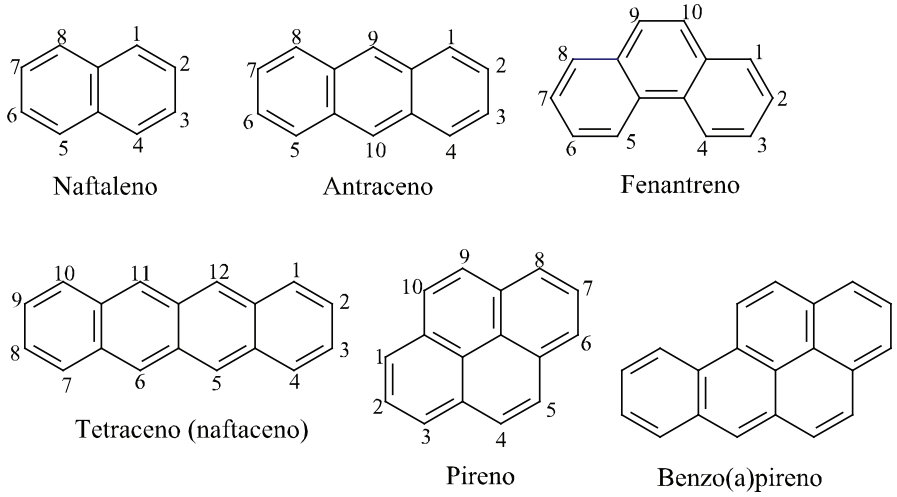
2. Explique a afirmativa seguinte:

"O ciclo-heptatrienila é não aromático enquanto o aniôn ciclo-propenila é antiaromático."

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

O [16]anuleno e [24] anuleno são antiaromáticos, pois possuem 4n elétrons π.

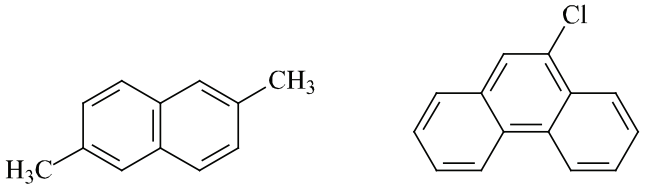
Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, também chamados de benzenoides, consistem em moléculas contendo dois ou mais anéis benzeno fundidos. Observe os exemplos da Figura 8.



Muitos compostos aromáticos são bastante tóxicos. O benzo(a)pireno, por exemplo, encontrado na fumaça do cigarro e na descarga de automóveis, é carcinogênico.

Figura 8 – Hidrocarbonetotos aromáticos policíclicos

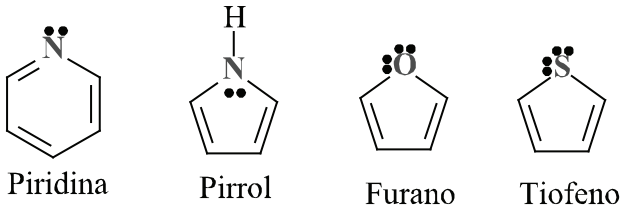
Como o sistema de nomenclatura IUPAC para esses compostos não é muito fácil, utilizaremos os seus nomes comuns. Cada composto tem seu próprio sistema de numeração, que é necessário para sabermos a localização do substituinte, como podemos observar nos exemplos a seguir:



Heterocíclicos aromáticos

Um heterocíclico é um composto cíclico que contém um ou mais átomos, além do carbono no anel, geralmente N e O, porém átomos de S e P são encontrados.

A regra de Huckel não diz nada sobre os átomos do anel serem exclusivamente carbono. Outros tipos de moléculas, além daquelas com estrutura semelhante a do benzeno, também podem ser aromáticas, por exemplo, a piridina, um heterocíclico de seis átomos com um átomo de nitrogênio, é aromática e se assemelha eletronicamente ao benzeno. Além da piridina, temos outros compostos pertencentes à classe de compostos aromáticos. Verifique os exemplos a seguir:



Piridina Pirrol Furano Tiofeno

Observe que a piridina tem o mesmo número de elétrons π que o benzeno (6). O par de elétrons não ligante do N não entra em ressonância com o anel, pois ele não é parte do sistema π. Já os compostos aromáticos pirrol, furano e tiofeno são semelhantes eletronicamente ao ânion ciclo-pentadienila. Os átomos de carbono só contribuem com 4 elétrons π, entretanto os átomos de N e O irão contribuir com seu dois elétrons não ligantes para completar o sexteto aromático.

Referências

ALLINGER, N. L., Cava, M. P., JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL N. A. e STEVENS, C. L. **Química Orgânica**, 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**, vol. 1, 4ª ed., São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**, 6. ed. vol.1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 8. ed., vol. 1, Rio de Janeiro: LTC, 2005.

VOLHARD, K. P. C., SCHORE, N. E. **Química Orgânica**: Estrutura e função, 4. ed., Porto Alegre: Bookman, 2004.

Capítulo 5

Compostos orgânicos oxigenados e nitrogenados

Objetivo

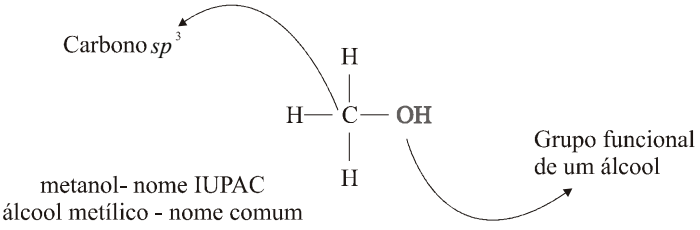
- Ser capaz de nomear qualquer estrutura de álcool, éter, fenol, aldeído, cetona, aminas, ácidos carboxílicos e seus derivados, incluindo as amidas e nitrilas, usando a nomenclatura IUPAC, ou desenhar a estrutura baseando-se somente no nome; entender as propriedades físicas de álcool, éter, fenol, aldeído, cetona, aminas, ácidos carboxílicos e seus derivados, incluindo as amidas e nitrilas, e o modo como são afetadas pelas diferenças na estrutura ou comprimento.

Nesta unidade, iremos apresentar compostos orgânicos que apresentam em sua estrutura, além de carbono e hidrogênio, átomos de "oxigênio" e "nitrogênio". Trata-se das funções orgânicas de álcool, éter, fenol, aldeído, cetona, amina, ácido carboxílico e seus derivados, incluindo as amidas e nitrilas.

1. Álcool

Funções orgânicas: são grupos de compostos orgânicos que têm estrutura química semelhante e, consequentemente, comportamento químico similar.

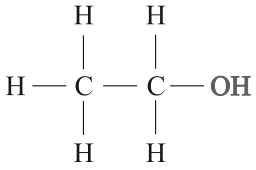
Do árabe *al-kohul*, é uma classe de compostos orgânicos de fórmula R-OH na qual R é um radical alquila. O álcool metílico ou metanol, como é chamado sistematicamente, tem fórmula molecular CH_4O e é o membro mais simples da classe dos álcoois. O grupo hidroxila (OH) ligado a um átomo de carbono sp^3 é o grupo funcional característico da classe dos álcoois.



Outro exemplo desta classe é o álcool etílico, também conhecido como etanol, de fórmula molecular C_2H_6O.

Este composto é bastante comercializado como combustível, fazendo parte da formulação da gasolina e álcool hidratado.

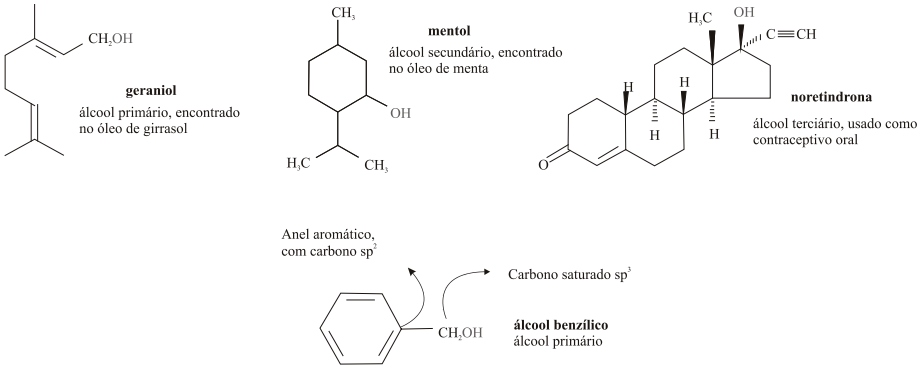
Rever na Parte 3:
Grupos alquila substituintes são grupos de átomos obtidos após a retirada de um H de um alcano e são simbolizados por R.



etanol - nome IUPAC
álcool etílico - nome comum

Os álcoois são classificados, assim como os haletos de alquila, em três grupos: álcoois primários (1º - quando o átomo de carbono que sustenta o grupo hidroxila é um carbono primário), álcoois secundários (2º - quando o átomo de carbono que sustenta o grupo hidroxila é um carbono secundário) e álcoois terciários (3º - quando o átomo de carbono que sustenta o grupo hidroxila é um carbono terciário).

Como exemplos dessa classificação, temos o geraniol (álcool 1º), mentol (álcool 2º), noretindrona (álcool 3º) e álcool benzílico (1º), que apesar de apresentar um anel aromático em sua estrutura é um álcool, pois o carbono que sustenta o grupo hidroxila é um carbono saturado *sp*^{3}.



1.1. Nomenclatura dos álcoois

A nomenclatura sistemática estabelecida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) para os álcoois é obtida substituindo-se a terminação –ano do correspondente alcano por –ol, levando em consideração que a numeração da cadeia sempre começa na ponta mais próxima do grupo funcional, OH, denominado como sufixo (ol). O nome principal de um álcool pode ainda, de acordo com a revisão das regras da IUPAC de 1993, ser dado colocando-se a numeração do localizador do sufixo (ol), imediatamente antes do sufixo. Os álcoois simples geralmente são conhecidos por seus nomes comuns que também são aprovados pela IUPAC.

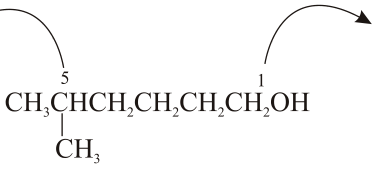
Estas e outras normalizações podem ser encontradas no site http://www.iupac.org/dhtml_home.html.

Como já foi visto, o nome de um álcool deve ser dado primeiramente selecionando-se a cadeia contínua mais longa e que contenha o grupo funcional (OH) para receber o sufixo–ol. Em seguida, numera-se a cadeia de modo a fornecer ao átomo de carbono que sustenta o grupo hidroxila (OH) o menor número possível. Usa-se esse número como o localizador do sufixo. Finalmente, indica-se as posições dos outros substituintes, como prefixos, indicando as suas

respectivas posições ao longo da cadeia do álcool. Assim sendo, o composto abaixo poderia ser nomeado como 5-metil-1-hexanol ou 5-metilhexano-1-ol.

Clique no site www.thomsonlearning.com.br, e utilize a palheta encontrada na WEB para representar os álcoois de acordo com a nomenclatura IUPAC.

localizador do prefixo, metil relativo ao substuindo da cadeia principal do álcool

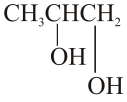


localizador do sufixo, ol, relativo a função álcool

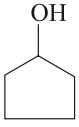
Os álcoois contendo dois grupos hidroxilas são denominados de glicois.

No sistema IUPAC, eles recebem a denominação de diois. Já os álcoois cíclicos são nomeados, levando em consideração que a numeração da cadeia começa sempre pelo carbono que sustenta o grupo hidroxila. Vejamos alguns exemplos para ilustrar isso.

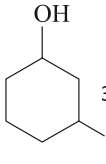
etileno glicol - nome comum
1,2-etano-diol ou etano-1,2-diol- nome substituivo



propileno glicol - nome comum
1,2 - propano-diol ou propano-1,2-diol - nome substituivo



ciclopentanol - nome substituivo

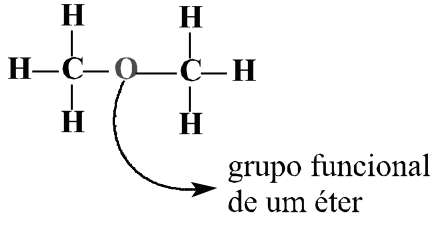


3-metilciclohexanol - nome substituivo

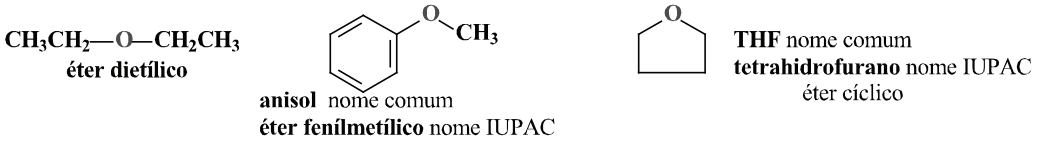
2. Éter

Um éter é uma substância que contém dois grupos orgânicos ligados ao mesmo átomo de oxigênio, R-O-R'. Os grupos orgânicos podem ser alquila, arila ou vinila e o átomo de oxigênio pode fazer parte de uma cadeia linear ou de um anel. O ângulo de ligação no átomo de oxigênio de um éter é apenas ligeiramente maior do que o da água.

Em um éter, se os dois substituintes são idênticos, este é um éter simétrico, R-O-R.
Entretanto, se os dois substituintes são diferentes, ele é um éter assimético, R-O-R'.



O éter mais simples conhecido é o éter dietílico, uma substância usada como anestésico e também como solvente na indústria. São exemplos também de éteres muitos usados o anisol, um éter aromático com odor muito agradável usado em perfumes, e o tetrahidrofurano (THF), um éter cíclico muito usado como solvente.

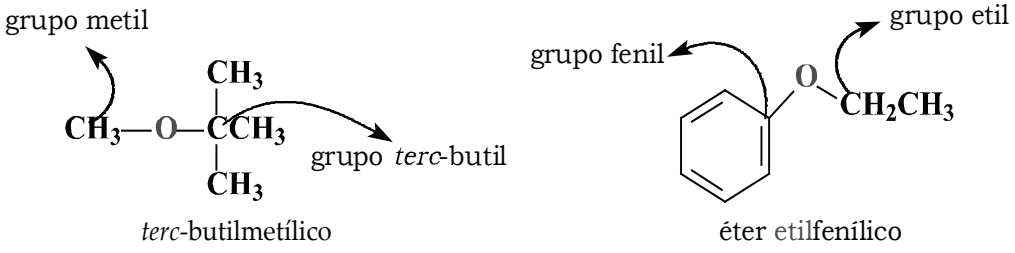


A maioria dos éteres cíclicos comporta-se como os éteres de cadeia linear. Os éteres cíclicos comuns, como o tetrahidrofurano (THF) e o dioxano, por exemplo, são frequentemente usados como solventes em razão de sua inércia.

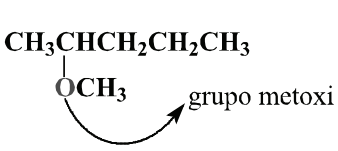
Um grupo de éteres cíclicos que se comportam de maneira diferente dos éteres de cadeia linear é constituído por compostos com anel de três átomos denominados epóxidos ou oxiranos. A tensão do anel de três átomos é responsável pela reatividade química dos epóxidos. O óxido de etileno, o epóxido mais simples, é um intermediário da preparação de polietileno glicol, utilizado como agente anticongelante em automóveis.

2.1. Nomenclatura dos éteres

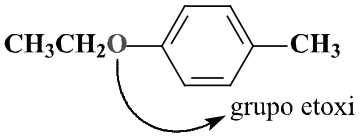
Dois sistemas diferentes de nomenclatura de éteres são permitidos pela IUPAC. Os éteres simples sem a presença de outro grupo funcional são nomeados identificando-se os dois substituintes orgânicos ligados ao átomo de oxigênio listados em ordem alfabética e adicionando-se a palavra éter.



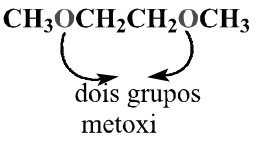
Os nomes substitutivos da IUPAC devem ser utilizados para éteres complicados e para compostos com mais de uma ligação de éter. Nesse estilo IUPAC, os éteres recebem nomes como alcoxi- alcanos, alcenos ou alcinos. O grupo RO- é um grupo alcoxila. Vejamos alguns exemplos desse tipo de compostos.



2-**metoxi**pentano



1-**etoxi**-4-metilbenzeno



1,2-di**metoxi**etano

Os éteres cíclicos podem receber nomes de várias maneiras. Uma maneira simples é usar a nomenclatura de substituição, na qual relacionamos o éter cíclico ao sistema de hidrocarbonetos cíclicos correspondente e usamos o prefixo oxa- para indicar que houve a substituição de um grupo CH_2 por um átomo de oxigênio. Casos particulares de éteres cíclicos são aqueles de anéis de três membros (oxirano), quatro membros (oxetano) e os solventes tetrahidrofurano (THF) e 1,4-dioxano, vistos a seguir.

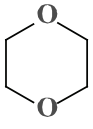
1,4-dioxaciclo-hexano

Algumas vezes os químicos negligenciam o prefixo "di" quando nomeiam éteres simétricos, mas não se deve fazer desse descuido um hábito.

oxaciclopropano
ou oxirano

oxaciclobutano
ou oxetana

oxaciclopentano
ou tetrahidrofurano

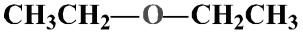


1,2-dioxaciclohexano
ou 1,4-dioxano

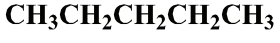
2.2. Propriedades físicas dos álcoois e éteres

As propriedades físicas de álcoois e éteres são bastante distintas umas das outras. Os éteres têm pontos de ebulição que são ligeiramente comparáveis com aqueles dos hidrocarbonetos de mesma massa molecular. Os álcoois, por outro lado, têm pontos de ebulição muito mais altos do que os éteres ou hidrocarbonetos comparáveis. Isso está relacionado com a propriedade que os álcoois têm de poderem associar-se entre si através de ligações de hidrogênio, enquanto que as moléculas de éteres e hidrocarbonetos não podem.

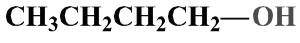
Por outro lado, os éteres são capazes de formar ligações de hidrogênio com compostos, como a água. Assim sendo, os éteres são solúveis em água de modo similar aos álcoois de mesma massa molecular.



MM = 74; pe = 34,6 °C



MM = 72; pe = 36,0 °C



MM = 74; pe = 117,7 °C

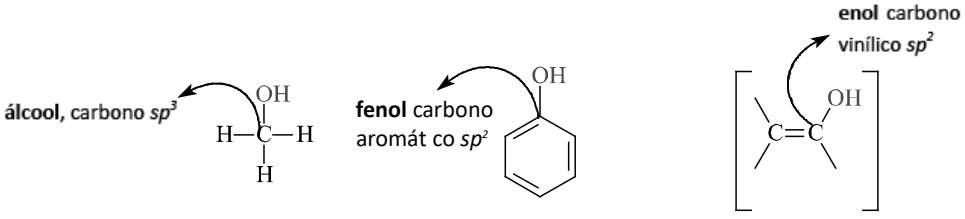
Atividades de avaliação

1. Forneça as fórmulas estruturais e os nomes apropriados para todos os álcoois e éteres com fórmulas:

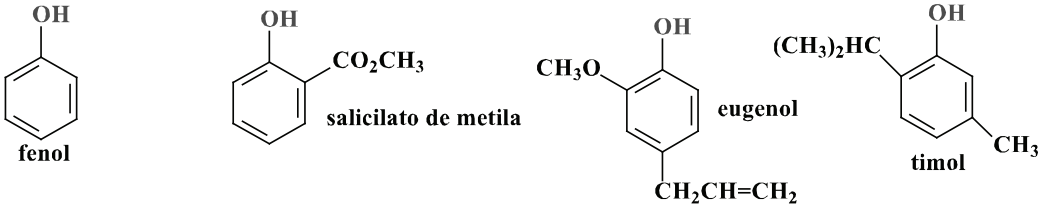
a) C_3H_8O b) $C_4H_{10}O$ c) $C_4H_8O_2$ d) C_4H_8O

3. Fenol

Enquanto os álcoois são compostos que apresentam grupos hidroxila (OH) ligados a átomos de carbono com hibridização sp^3, os fenóis são compostos que apresentam grupos hidroxila (OH) ligados ao anel aromático, ou seja, ligados a átomos de carbono com hibridização sp^2. Observe que os enóis, compostos com um grupo hidroxila (OH) ligados a um carbono vinílico, foram propositalmente excluídos neste tópico porque sua química é muito diferente de álcool e fenol. Este será visto com mais detalhes no tópico de aldeídos e cetonas (Química orgânica 2).

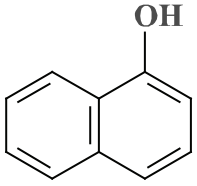


Os fenóis e compostos relacionados ocorrem em abundância na natureza e também são usados como intermediários na síntese industrial de produtos que vão desde adesivos até antissépticos. A palavra fenol é tanto o nome do mais simples exemplar da classe, como também o de uma classe de compostos orgânicos. Como exemplos desta classe, temos o fenol (desinfetante encontrado no alcatrão da hulha), o salicilato de metila (aromatizante encontrado no óleo de pirola), o eugenol (componente majoritário do óleo do cravo) e o timol (constituinte presente no óleo de tomilho).

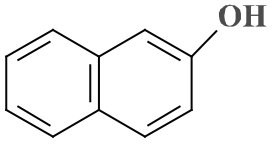


Os compostos que apresentam um grupo hidroxila (OH) ligado a um anel benzênico de naftaleno são quimicamente similares aos fenóis, mas estes são chamados de naftois.

A doxorrubicina, também conhecida como adriamicina, é uma droga anticâncer potente que contém grupos hidroxilas fenólicas. A doxorrubicina é um membro da família antraciclina de antibióticos.



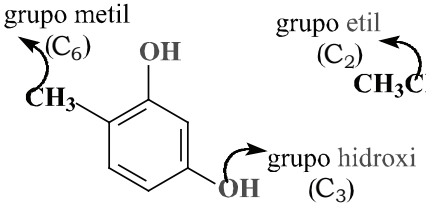
1-naftol ou α-naftol



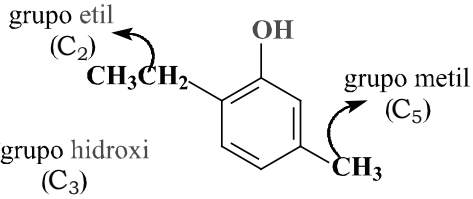
2-naftol ou β-naftol

3.1. Nomenclatura dos fenóis

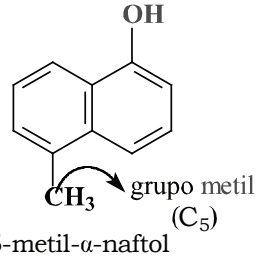
A palavra fenol é empregada como nome de uma substância específica (hidroxibenzeno) e também como nome para a classe de compostos aromáticos hidroxi-substituídos. Observe que o sufixo –fenol é utilizado como nome da cadeia principal em vez do sufixo –benzeno. A numeração da cadeia carbônica é iniciada na posição da hidroxila e os demais substituintes devem vir em ordem alfabética precedidos da numeração respectiva a sua posição na cadeia. O mesmo princípio é usado para os derivados do –naftol. Vejamos alguns exemplos a seguir.



3-hidroxi-6-metilfenol



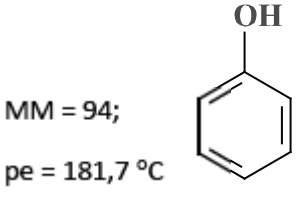
2-etil-5-metilfenol

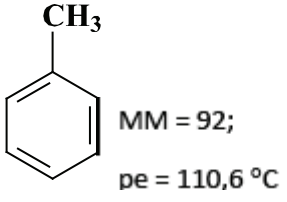


5-metil-α-naftol

3.2. Propriedades físicas dos fenóis

A existência de um grupo hidroxila nas moléculas dos fenóis implica que estes são semelhantes aos álcoois na capacidade de formar ligações de hidrogênio fortes. Esta característica particular dos fenóis faz com que estes tenham pontos de ebulição elevados em relação aos hidrocarbonetos aromáticos de massa molecular semelhante. A temperatura de ebulição do fenol, por exemplo, é de 181,7 °C, enquanto a do tolueno é de 110,6 °C.

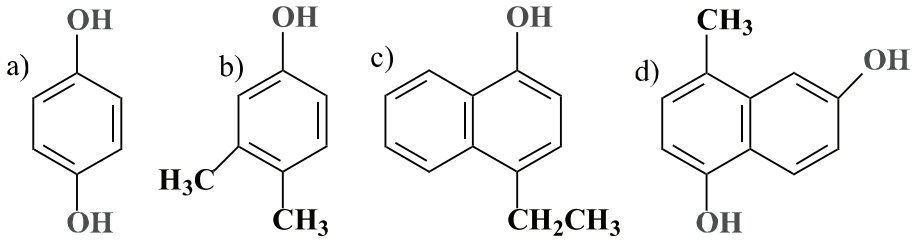




A capacidade em formar ligações de hidrogênio fortes com moléculas de água confere ao fenol uma solubilidade modesta em água.

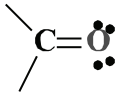
Atividades de avaliação

1. Nomeie os seguintes compostos fenólicos:



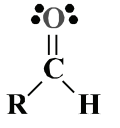
4. Aldeído e cetona

Tanto os aldeídos quanto as cetonas contêm o grupo carbonila, no qual um átomo de carbono tem uma ligação dupla com o átomo de oxigênio.



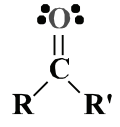
grupo funcional carbonila de aldeídos e cetonas

O grupo carbonila nos aldeídos está ligado no mínimo a um átomo de hidrogênio e nas cetonas, este grupo está ligado a dois átomos de carbono. A fórmula geral para um aldeído e uma cetona é mostrada a seguir.



ou **RCHO**

fórmula geral de um **aldeído,** onde **R** pode ser também um átomo de hidrogênio

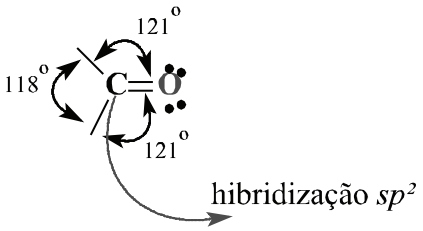


ou **RCOR'**

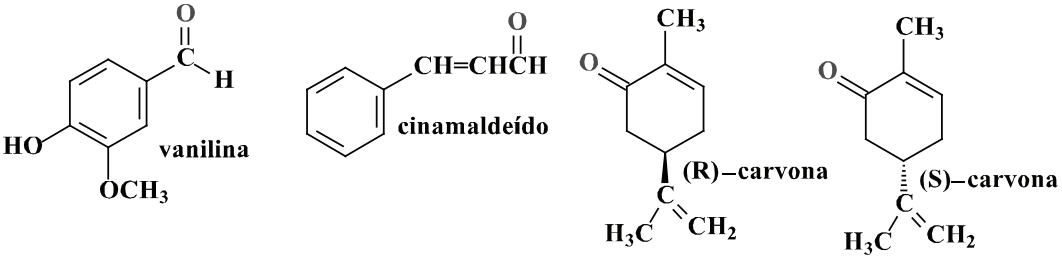
fórmula geral de uma **cetona,** onde **R** e **R'** podem ser grupos iguais ou diferentes

Os aldeídos e as cetonas estão entre os produtos mais amplamente encontrados, tanto na natureza como na indústria química. Na natureza, muitas substâncias necessárias para os organismos vivos são aldeídos ou cetonas.

Os aldeídos e as cetonas têm um arranjo trigonal planar dos grupos ao redor do átomo de carbono carbonílico. O átomo de carbono central apresenta hibridização sp^2. No formaldeído, por exemplo, os ângulos de ligação são como mostramos a seguir:

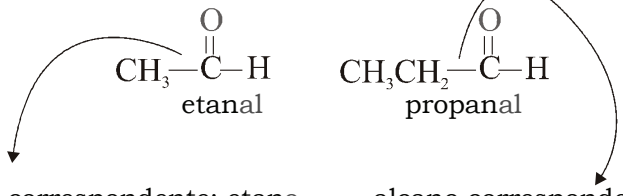


São exemplos da classe dos aldeídos a vanilina (responsável pelo aroma da baunilha) e o cinamaldeído (responsável pelo aroma da canela) e da classe das cetonas a (R)-carvona (constituinte do óleo de hortelã) e a (S)-carvona (constituinte do óleo da semente de cominho), como mostrados abaixo:



4.1. Nomenclatura dos aldeídos

Os aldeídos são nomeados pela substituição do –o terminal dos nomes dos alcanos correspondentes por –al. A cadeia carbônica principal deve conter o grupo funcional carbonila (-CHO) e o carbono carbonílico recebe a numeração 1. Por exemplo:



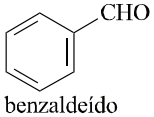
alcano correspondente: etano (2 átomos de carbono), substitui o por al

alcano correspondente: propano (3 átomos de carbono), sibstitui o por al

Os mais simples aldeídos têm nomes comuns reconhecidos pela IUPAC. Vejamos alguns exemplos:

HCHO — folmaldeído

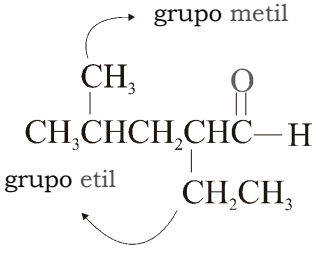
CH_2CHO — acetaldeído



benzaldeído

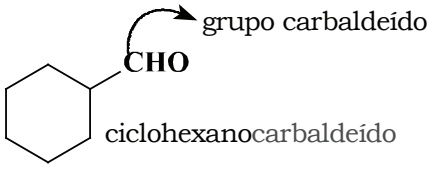
Um outro exemplo seria o 2-etil-4-metilpentanal visto a seguir.

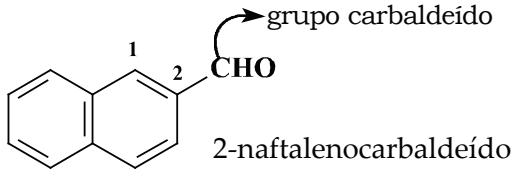
2-etil-4-metilpentanal



Observe que a cadeia mais longa desse composto é similar a um hexano, mas essa cadeia não possui o grupo –CHO e assim não é considerada a cadeia principal. Observe também que o carbono da carbonila recebe a numeração 1.

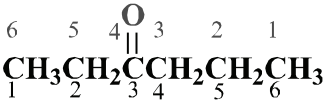
Para os aldeídos mais complexos nos quais o grupo –CHO está ligado a um anel, o sufixo –carbaldeído é utilizado, como no exemplo a seguir:



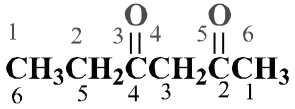


4.2. Nomenclatura das cetonas

As cetonas são nomeadas por substituição do –o terminal do nome do alcano correspondente por –ona. A cadeia principal é a mais longa e a que contenha o grupo funcional carbonila de cetona (C=O). O início da numeração da cadeia carbônica deve começar na extremidade mais próxima do grupo carbonila. Por exemplo:

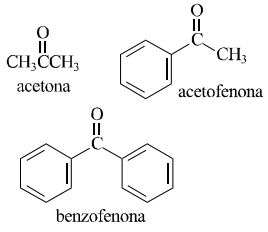


3-hexanona e não 4-hexanona

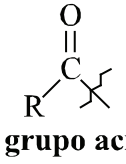


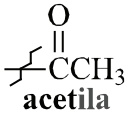
2,4-hexanodiona e não 3,5-hexanodiona

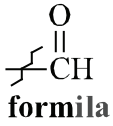
Poucas cetonas têm permissão da IUPAC para reter seus nomes comuns. Vejamos alguns desses exemplos:

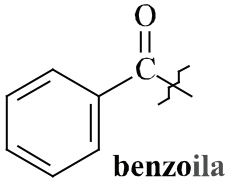


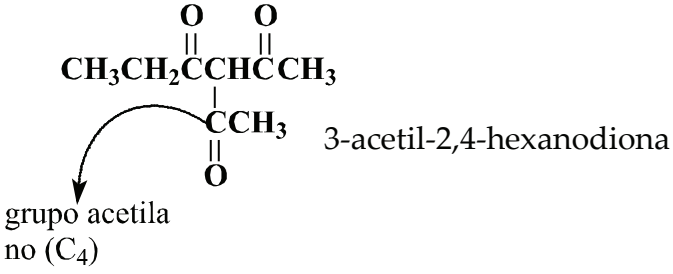
Quando é necessário se referir ao grupo (R-C=O) como um substituinte, o nome do grupo acila é usado e a terminação –ila é incorporada. Assim sendo, temos:



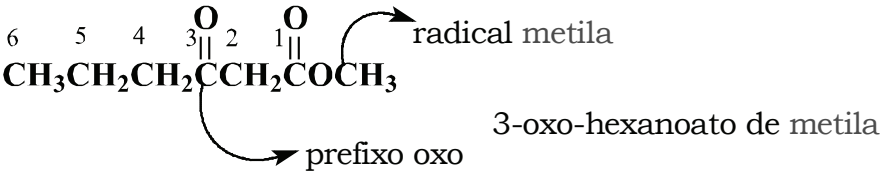








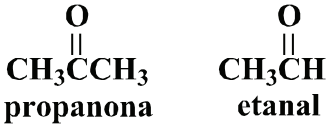
Se outros grupos funcionais estiverem presentes e o átomo de oxigênio da ligação dupla de uma cetona for considerado um substituinte na cadeia principal, o prefixo oxo- será usado. Vejamos:

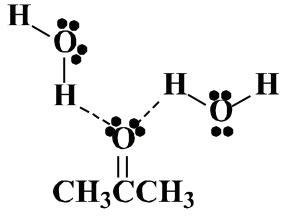


4.3. Propriedades físicas dos aldeídos e cetonas

O grupo carbonila (C=O) é um grupo polar; consequentemente os aldeídos e cetonas têm os pontos de ebulição mais altos do que os hidrocarbonetos de mesma massa molecular. Entretanto, uma vez que os aldeídos e cetonas não podem fazer ligações de hidrogênio forte entre as suas moléculas, eles têm pontos de ebulição mais baixos do que os álcoois correspondentes.

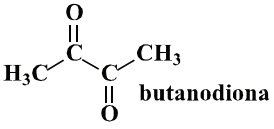
Ó átomo de oxigênio da carbonila das moléculas de aldeídos e cetonas permite que estas formem ligações de hidrogênio fortes com moléculas de água. Como consequência disto, os aldeídos e cetonas de baixa massa molecular mostram boa solubilidade em água. Em especial, a propanona e o etanal são solúveis em água em todas as proporções.





Ligação de hidrogênio (mostrada em **tracejado**) entre as moléculas de água e a acetona

Butanodiona: uma substância desagradável O início da transpiração não tem cheiro. A bactéria que está sempre presente em nossa pele produz ácido lático, criando assim, um meio ácido que permite á bactéria quebrar os componentes da transpiração, produzindo substância com odores desagradáveis associados às axilas e ao suor dos pés. Uma das substâncias é a cetona butanodiona.

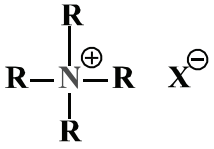


Atividades de avaliação

1. Represente as estruturas correspondentes aos seguintes nomes:

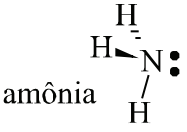
a) 3-metilbutanal
b) 4-metil-2-pentanona
c) fenilacetaldeído
d) *Cis*-3-*ter*-butilciclo-hexanocarbaldeído
e) 4-metil-3-heptananona
f) 2-(1-cloroetil)-5-metil-heptanal
g) 2,4,6-heptanotriona
h) 5-metil-1-naftalenocarbaldeído

Os compostos contendo um átomo de nitrogênio ligado a quatro grupos também existem. Entretanto, o átomo de nitrogênio deve carregar uma carga formal positiva. Esses compostos são denominados sais de amônio quaternários.

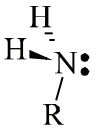


5. Amina

As aminas são substâncias orgânicas derivadas da amônia (NH_3), em que um ou mais de seus hidrogênios foram substituídos por um grupo alquila. As aminas estão entre algumas das substâncias mais abundantes no universo biológico. Como a amônia, as aminas contêm um átomo de nitrogênio com um par de elétrons isolado.



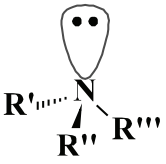
amônia



amina derivada da substituição de um hidrogênio por um radical alquila

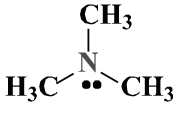
O átomo de nitrogênio da maioria das aminas é semelhante àquele da amônia; ele é aproximadamente hibridizado *sp*^{3}. Os três grupos alquila (ou átomos de hidrogênio) ocupam os vértices de um tetraedro; o orbital *sp*^{3} contendo o par de elétrons não compartilhados está dirigido para o outro vértice. A geometria da molécula é piramidal trigonal e os ângulos de ligação são aqueles que esperaríamos para uma estrutura tetraédrica e são muito próximos de 109,5^0. Os ângulos de ligação para a trimetilamina, por exemplo, são 108^0.

Os sapos venenosos colombianos são minúsculos, maravilhosos e mortais. Eles produzem um veneno chamado histrionicotoxina, uma amina que provoca paralisia e posterior morte.

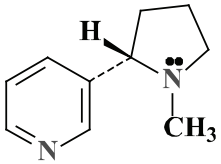


Estrutura de uma amina

As aminas são largamente encontradas em plantas e animais. A trimetilamina, por exemplo, é encontrada em tecidos animais e é parcialmente responsável pelo odor característico dos peixes. A nicotina, por exemplo, é encontrada no tabaco.



trimetilamina



nicotina

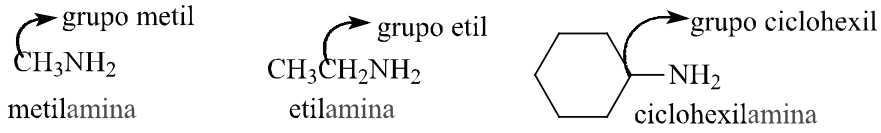
5.1. Nomenclatura das aminas

Na nomenclatura comum, muitas aminas recebem os nomes alquilaminas. Na nomenclatura sistemática, as aminas recebem os nomes adicionando-se o sufixo –amina ao nome da cadeia ou do sistema cíclico ao qual o grupo NH_2 está ligado com a substituição do final –o por -ila. As aminas são classificadas como primárias (RNH_2), secundárias (R_2NH) ou terciárias (R_3NH), dependendo do número de substituintes orgânicos ligados ao átomo de nitrogênio.

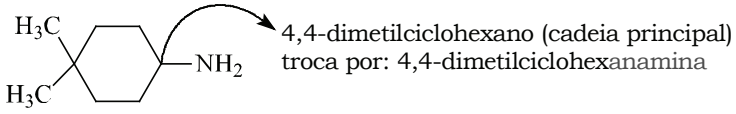
5.1.1. Aminas primárias

As aminas primárias são nomeadas de acordo com as regras da IUPAC de diversas maneiras, dependendo da estrutura. Para as aminas simples, o sufixo –amina é adicionado ao nome do substituinte alquílico.

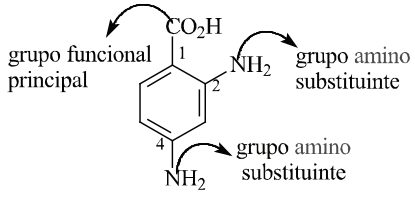
Vejamos alguns desses exemplos a seguir:



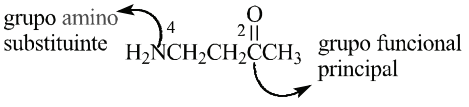
De modo alternativo, o sufixo –amina pode ser usado em substituição à terminação –o do nome do hidrocarboneto da cadeia principal.



As aminas com mais de um grupo funcional são nomeadas considerando-se o grupo $–NH_2$, como um substituinte –amino na molécula principal pelo sistema IUPAC. Vejamos:



ácido 2,4-diaminobenzóico

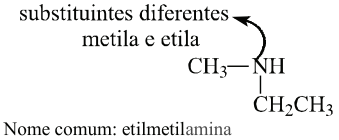


4-amino-2-butanona

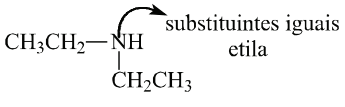
5.1.2. Aminas secundárias e terciárias

Muitas aminas secundárias e terciárias recebem os nomes da mesma maneira geral que as aminas primárias, como visto anteriormente. Na nomenclatura comum, designamos os grupos orgânicos individualmente se eles são diferentes ou utilizamos prefixos di- ou tri-, se estes grupos são iguais. Na nomenclatura sistemática, utilizamos o localizador N para designar os substituintes ligados ao átomo de nitrogênio.

Aminas secundárias

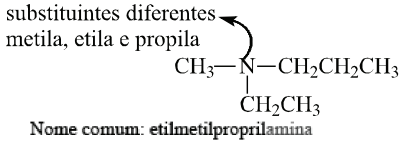


Nome comum: etilmetilamina
Nome sistemático: N-metiletanamina

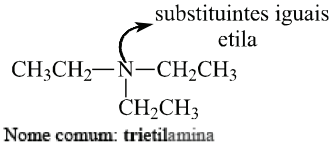


Nome comum: dietilamina
Nome sistemático: *N*-etiletanamina

Aminas terciárias



Nome comum: etilmetilproprilamina
Nome sistemático: *N*-etil,*N*-metil-1-propanamina

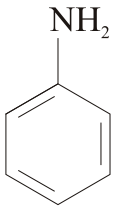


Nome comum: trietilamina
Nome sistemático: *N*,*N*-dietiletanamina

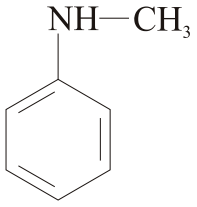
Heteroátomo: é um átomo diferente do átomo de carbono presente na molécula. Esse nome tem origem na palavra grega heteros, que significa "diferente". Uma grande variedade de átomos, como, N, O, S, entre outros, pode ser incorporada à estrutura deos anéis (anéis heterocíclicos).

5.1.3. Arilaminas

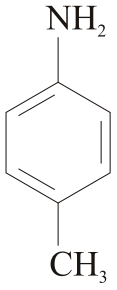
As arilaminas são as aminas em que o grupo amino primário, secundário ou terciário está ligado diretamente a um anel benzênico. Duas das arilaminas mais simples têm os seguintes nomes:



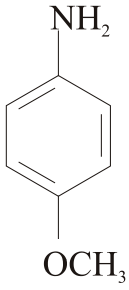
Nome comum: anilina
Nome sistemático: benzenamina



Nome comum: *N*-metilanilina
Nome sistemático: *N*-metil-benzenamina



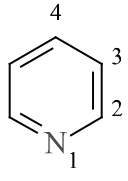
Nome comum: *p*-toluidina
Nome sistemático: 4-metil-benzenamina



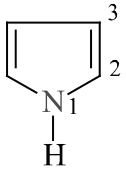
Nome comum: p-anisidina
Nome sistemático: 4-metoxi-benzenamina

5.1.4. Aminas heterocíclicas

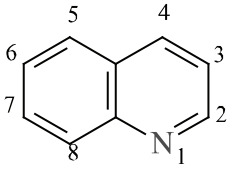
As aminas heterocíclicas são compostos em que o átomo de nitrogênio faz parte do anel. Cada anel heterocíclico diferente recebe o seu próprio nome. O átomo de nitrogênio heterocíclico sempre recebe a numeração correspondente a posição 1. Vejamos alguns exemplos:



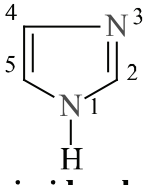
piridina



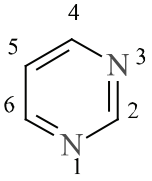
pirrol



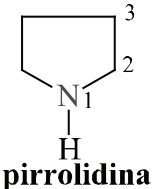
quinolina



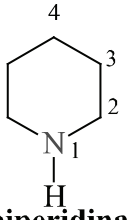
imidazol



pirimidina



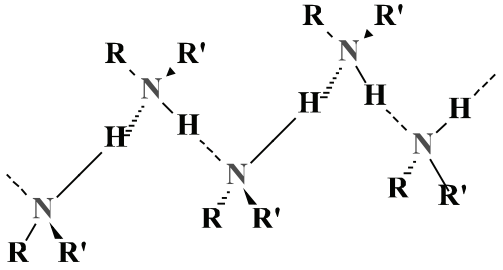
pirrolidina



piperidina

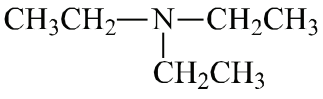
5.2. Propriedades físicas das aminas

As aminas são substâncias moderadamente polares; elas têm pontos de ebulição que são mais altos do que aqueles dos alcanos de massa molecular equivalente, mas geralmente são mais baixos do que dos álcoois de massa molecular comparável. As moléculas de aminas terciárias podem formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água ou com outros solventes hidroxilados, mas não podem formar ligações de hidrogênio com outras moléculas de aminas terciárias. Como consequência disto, geralmente entram em ebulição a temperaturas mais baixas do que as aminas primárias e secundárias de massa molecular equivalente. Já as aminas primárias e secundárias formam ligações de hidrogênios e são altamente associadas. Via de regra, todas as aminas, sejam primárias, secundárias ou terciárias e que tenham baixa massa molecular são solúveis em água.



Ligação de hidrogênio (mostrada em **tracejado**) entre as moléculas de aminas.

Outra característica das aminas é o seu odor. As aminas de baixa massa molecular, como a trietilamina, têm um odor característico de peixe, ao passo que as diaminas, como a cadaverina (1,5-pentanodiamina), têm nomes que não exigem mais explicações.



Trietilamina

cadaverina

Atividades de avaliação

1. Represente as estruturas correspondentes aos nomes dados pela IUPAC:

a) trietilamina
b) trialilamina
c) N-metilanilina
d) N-etil-N-metilciclopentilamina
e) N-isopropilciclohexilamina
f) N-etilpirrol
g) 5-metoxiindol
h) 5-aminopirimidina

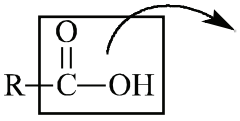
O ácido succínico é metabólito-chave no caminho do ácido cítrico. O ácido adípico é utilizado na síntese do náilon.

$HO_2C(CH_2)_2CO_2H$
Ácido succínico
$HO_2C(CH_2)_4CO_2H$
Ácido adípico

6. Ácidos carboxílicos e derivados

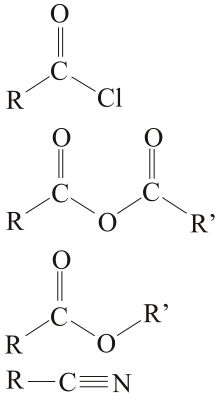
Os ácidos carboxílicos, RCO_2H, ocupam um lugar central entre os compostos carbonílicos. Eles não são importantes apenas por si só, mas também porque são materiais de partida para preparar numerosos compostos acila ou derivados acila, como os ésteres, as amidas, os anidridos, as nitrilas, entre outros.

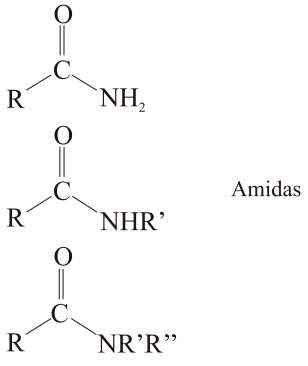
Os ácidos carboxílicos têm a fórmula geral:



O grupo funcional, $-CO_2H$, é chamado de grupo carboxila, que nada mais é que a junção das palavras (carbonila + hidroxila).

O grupo carboxila (carbonila + hidroxila = CO_2H) está relacionado ao grupo de compostos acílicos ou derivados de ácidos carboxílicos, como os ésteres, as amidas, os anidridos, as nitrilas, entre outros. A seguir, estão listados os principais derivados dos ácidos carboxílicos com os seus respectivos grupos funcionais.



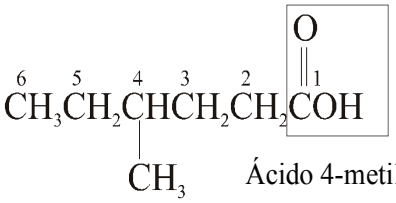


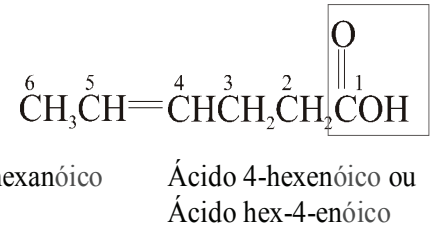
Aproximadamente 2 milhões de toneladas de ácido acético são produzidas a cada ano nos Estados Unidos para a preparação do polímero acetato de vinila, usado em pinturas e adesivos.

CH_3CO_2H

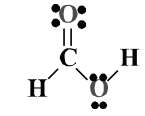
6.1. Nomenclatura dos ácidos e derivados de ácidos carboxílicos

Na nomenclatura da IUPAC, a terminação do alcano –o correspondente é substituída por –oico . A cadeia principal será a que tiver o maior número de átomos de carbono e contiver o grupo funcional. O grupo carboxila, como está na posição 1, não precisa ser assinado. Os exemplos relacionados abaixo ilustram como isso é feito:

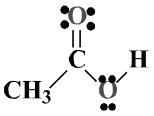

Ácido 4-metilhexanóico


Ácido 4-hexenóico ou
Ácido hex-4-enóico

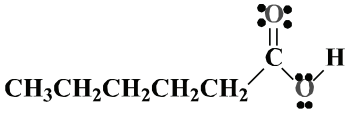
Muitos ácidos carboxílicos têm nomes comuns derivados das palavras do latim ou grego que informam suas fontes naturais. Por exemplo, o ácido metanóico é chamado ácido fórmico (latim: formica, formiga), e o ácido etanóico é conhecido comercialmente como ácido acético (latim: acetum, vinagre). Já o ácido hexanóico é um composto associado com o odor das cabras, consequentemente seu nome comum é ácido capróico (latim: caper, cabra). Muitos desses nomes comuns são usados há muito tempo e, provavelmente, continuarão sendo por muito tempo ainda. Assim sendo, é útil familiarizar-se com eles.



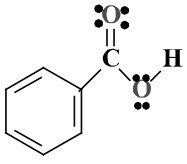
ácido fórmico



ácido acético

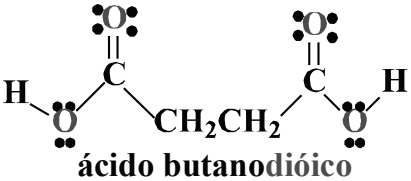


ácido capróico



ácido benzóico

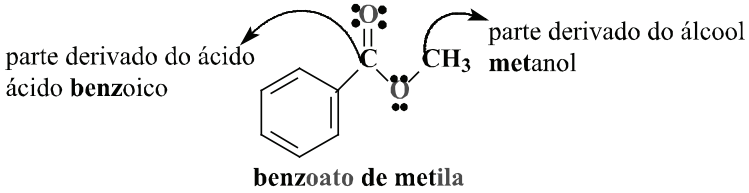
Os ácidos que apresentam dois grupos funcionais (carboxila), os ácidos dicarboxílicos, recebem seus nomes da mesma forma que os ácidos alcanodióicos no sistema sistemático IUPAC, e alguns desses têm nomes comuns. Como exemplo, temos:



ácido butanodióico

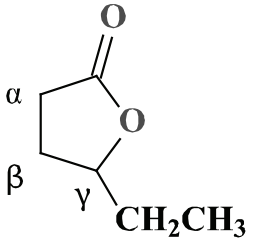
6.1.2. Ésteres

Os ésteres são substâncias que tem um grupo OR' no lugar do grupo OH do ácido carboxílico. São obtidos da reação de um ácido carboxílico com um álcool. Assim sendo, seus nomes são derivados dos nomes do ácido (substituindo –oico por –ato ou - oato) e do álcool (com a terminação –ila). A parte do nome derivado do ácido vem na frente seguida da preposição de e mais a parte derivada do álcool. Senão, vejamos:

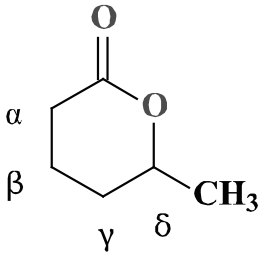


benzoato de metila

Os ésteres cíclicos são chamados lactonas. Na nomenclatura sistemática são nomeados como 2-oxacicloalcanos. Os nomes comuns são derivados dos nomes comuns dos ácidos dos quais são derivados. Designam o tamanho da cadeia carbônica precedida da letra grega para indicar a posição do átomo de carbono ao qual o átomo de oxigênio estiver ligado. Dessa forma, lactonas com um ciclo de quatro membros são ditas β-lactonas (o átomo de oxigênio da carboxila está no carbono β); as lactonas com um ciclo de cinco membros são γ-lactonas; e com ciclos de seis membros são as δ-lactonas.



3-etil-2-oxaciclopentanona ou γ-caprolactona

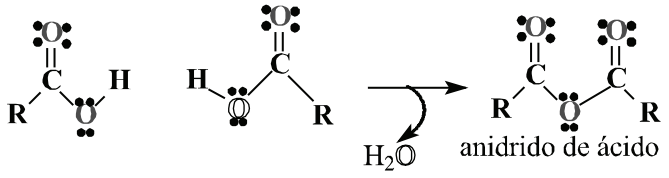


3-metil-2-oxaciclohexanona ou δ-caprolactona

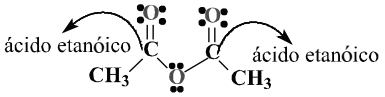
6.1.3. Anidridos carboxílicos

A palavra **anidrido** significa sem água.

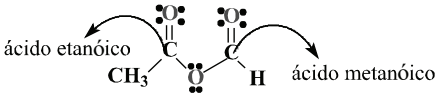
A perda de água na reação entre dois ácidos carboxílicos resulta em um anidrido de ácido. Se as duas moléculas de ácido carboxílico que formam o anidrido de ácido forem iguais, o anidrido é chamado anidrido simétrico. Se as duas moléculas de ácido carboxílico forem diferentes, o anidrido é dito anidrido misto.



Os anidridos simétricos são designados pelo nome do ácido carboxílico correspondente, substituindo a palavra ácido por anidrido. Os anidridos mistos são nomeados de modo a manter os mesmos nomes dos ácidos carboxílicos correspondentes em ordem alfabética, também substituindo a palavra ácido por anidrido.



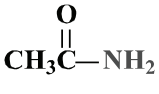
anidrido simétrico
anidrido etanóico (sistemática)
anidrido acético (comum)



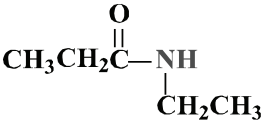
anidrido misto
anidrido etanóico metanóico (sistemática)
anidrido acético fórmico (comum)

6.1.4. Amidas

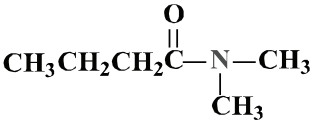
Uma amida apresenta um grupo funcional NH_2, NHR ou NR_2 no lugar do grupo OH de um ácido carboxílico. As amidas que não têm substituintes no átomo de nitrogênio recebem seus nomes trocando-se a palavra ácido e a terminação –ico do nome comum ou –oico do nome substitutivo pela terminação –amida. Os grupos alquila do átomo de nitrogênio das amidas recebem seus nomes como substituintes e o nome do substituinte é precedido por *N*- ou *N*,*N*-, como podemos ver nos exemplos a seguir.



acetamida
etanamida

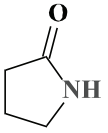


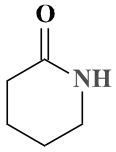
N-etilpropionamida
N-etilpropanamida



N,*N*-dimetilbutiramida
N,*N*-dimetilbutanamida

As **amidas cíclicas** são chamadas de lactamas. Sua nomenclatura é similar à das lactonas. As lactamas são chamadas 2-azacicloalcanos na nomenclatura sistemática. O termo aza é usado para designar a presença do átomo de nitrogênio. Abaixo temos 2-azaciclopentanona e 2-azaciclohexanona, respectivamente.

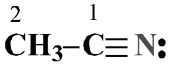




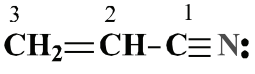
6.1.5. Nitrilas

As nitrilas são substâncias que contêm o grupo funcional C≡N. São consideradas derivadas dos ácidos carboxílicos porque elas reagem com água para formar ácidos carboxílicos. Os ácidos carboxílicos podem ser convertidos a nitrilas e vice-versa. Na nomenclatura substitutiva IUPAC, as nitrilas acíclicas recebem os nomes adicionando-se o sufixo –nitrila ao nome do hidrocarboneto correspondente. Ao átomo de carbono do grupo C≡N é atribuído o número 1. A acetonitrila (nome comum para CH_3CN) e a acrilonitrila (nome comum para CH_2=CHCN) mostradas abaixo são exemplos do que acabamos de afirmar.

Os átomos de carbono e nitrogênio de uma nitrila são hibridizados *sp*.

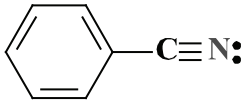


etanonitrila

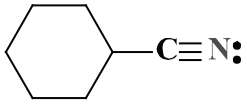


propenonitrila

As nitrilas cíclicas são nomeadas adicionando-se o sufixo carbonitrila ao nome do sistema cíclico ao qual o grupo –CN está ligado. A benzonitrila é um nome comum aceitável para C_6H_5CN:.



benzenocarbonitrila ou
benzonitrila



ciclohexanocarbonitrila

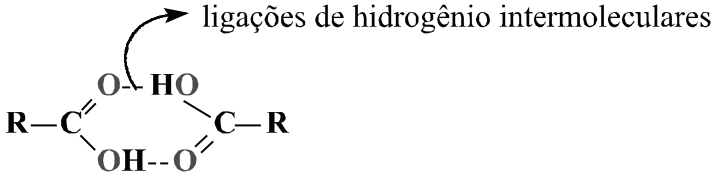
6.2. Propriedades físicas dos ácidos e derivados de ácidos

Os ácidos carboxílicos e seus derivados apresentam pontos de ebulição relativos, mostrados abaixo:

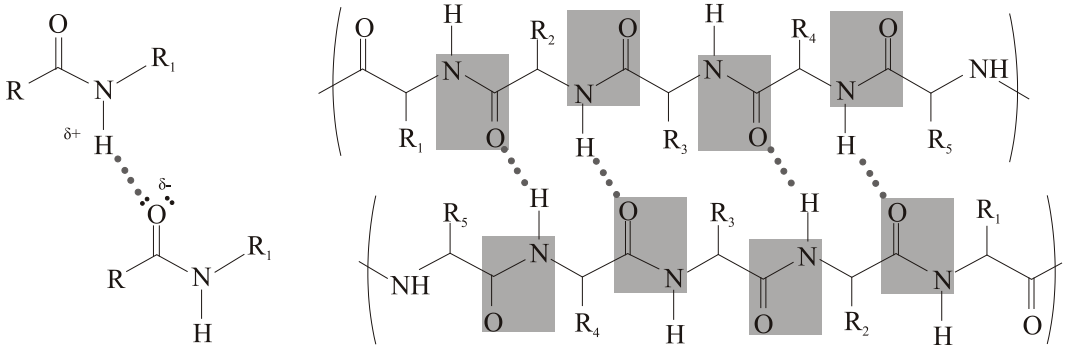
pontos de ebulição relativos

amida > ácido carboxílico > nitrila >> éster ~ cloreto de acila ~ aldeído ~ cetona

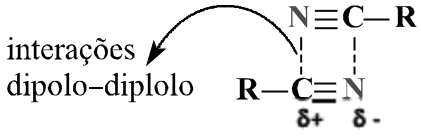
Os pontos de ebulição de ésteres, cloretos de acila, cetonas e aldeídos são menores do que os pontos de ebulição de um álcool com massas moleculares equivalentes porque as moléculas dessas substâncias carbonílicas são incapazes de formar ligações de hidrogênio umas com as outras. Já os ácidos carboxílicos têm pontos de ebulição relativamente altos porque formam ligações de hidrogênio intermoleculares, dando a eles massas moleculares efetivas maiores.



As amidas apresentam os pontos de ebulição mais altos porque têm fortes interações dipolo-dipolo umas com as outras. Se o nitrogênio de uma amida estiver ligado a um hidrogênio, haverá formação de ligação de hidrogênio entre as moléculas.



O ponto de ebulição de uma nitrila é similar ao de um álcool, pois a nitrila tem forte interação de dipolo-dipolo.



Os derivados de ácidos carboxílicos são solúveis em solventes, como éteres, alcanos clorados e hidrocarbonetos aromáticos. Assim como os álcoois e éteres, as substâncias carboniladas com menos de quatro átomos de carbono são solúveis em água.

Atividades de avaliação

1. Escreva as fórmulas estruturais para os seguintes compostos:

a) propanoato de metila
b) malonato de metila
c) N,N-dimetilbenzamida
d) pentanonitrila
e) succinato de dietila
f) ftalato de dimetila
g) acetato de vinila
h) ciclopentanonitrila

Referências

ALLINGER, N. L., Cava, M. P., JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL N. A. e STEVENS, C. L. **Química Orgânica**, 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**, vol. 1, 4ª ed., São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**, 6. ed. vol.1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**, 8. ed., vol. 1, Rio de Janeiro: LTC, 2005.

VOLHARD, K. P. C., SCHORE, N. E. **Química Orgânica**: Estrutura e função, 4. ed., Porto Alegre: Bookman, 2004.

Capítulo 6

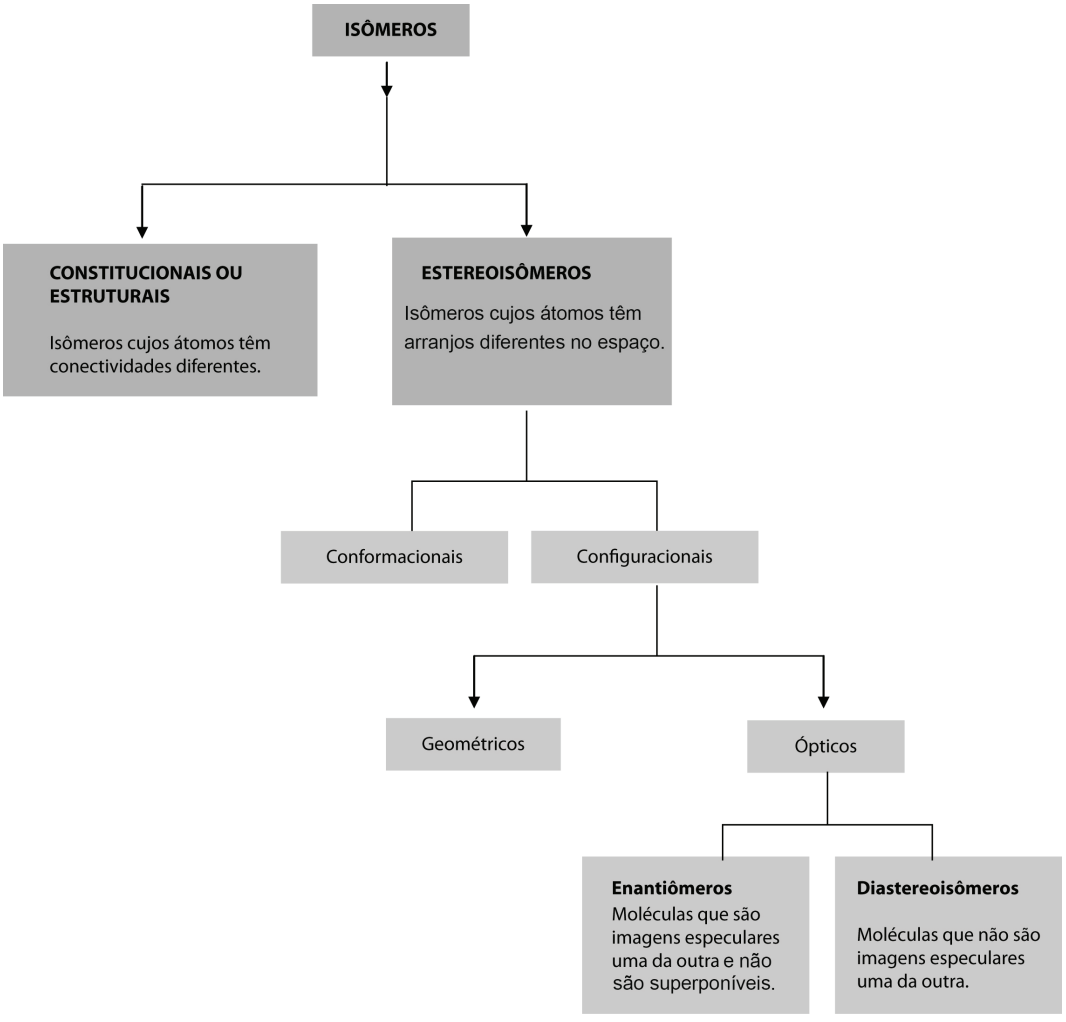
Estereoquímica

Objetivo

- Identificar todos os isômeros de uma dada fórmula (incluindo os estereoisômeros), caracterizando-os como isômeros constitucionais, enantiômeros, ou diastereoisômeros; Reconhecer moléculas quirais, identificando seus centros assimétricos ou estereogênico, e interpretar os termos quiral, aquiral, meso, opticamente ativo, opticamente inativo e racêmico; Ser capaz de predizer o número máximo de estereoisômeros possíveis para uma dada estrutura; nomear e desenhar moléculas quirais apropriadamente, utilizando o sistema de nomenclatura R/S.

1. Isomerismo

Isômeros são compostos diferentes que têm a mesma fórmula molecular. Os isômeros podem ser classificados em duas classes principais: Constitucionais e Estereoisômeros, como podemos ver no organograma a seguir:



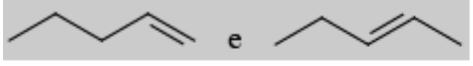
1.1. Isômeros Constitucionais

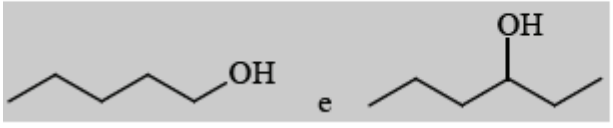
São isômeros que diferem porque seus átomos estão conectados em uma ordem diferente. São às vezes classificados em subcategorias: Isômeros de cadeia, isômeros de posição, isômeros de grupo funcional ou função. Já vimos alguns exemplos de isômeros constitucionais quando estudamos alcanos. Neste caso, exemplificamos os isômeros de cadeia que é o caso de isomeria plana na qual os compostos isômeros pertencem à mesma função química, mas apresentam cadeias carbônicas diferentes. Outros exemplos de isômeros constitucionais podem ser observados em diferentes funções orgânicas, como álcool, haletos de alquila, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, etc.

Tabela 1

Exemplos de isômeros constitucionais	
Fórmula molecular	**Isômeros constitucionais**
C_4H_{10}	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ e $CH_3CH(CH_3)$ Isômeros de cadeia
C_3H_7Cl	$CH_3CH_2CH_2Cl$ e $CH_3CH(Cl)CH_3$ Isômeros de posição
C_2H_6O	CH_3CH_2OH e CH_3OCH_3 Isômeros de função

No caso da isomeria de posição (Tabela 1), os isômeros pertencem à mesma função química e apresentam a mesma cadeia carbônica, mas diferem entre si pela posição de um grupo funcional ou uma insaturação na cadeia carbônica. Outros exemplos são:

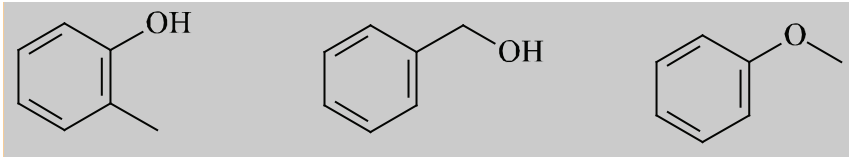




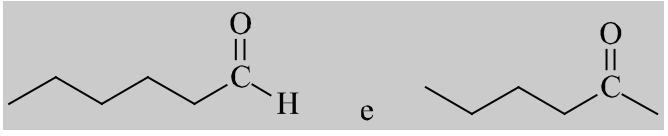
Na isomeria de função, os isômeros pertencem a funções químicas diferentes. Os principais casos de isomeria funcional são:

a) Álcool e éter:

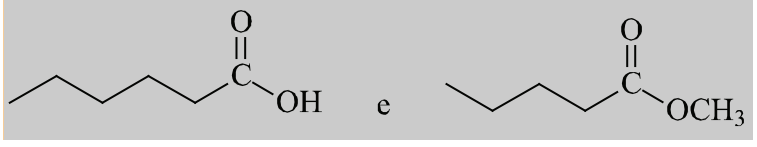
b) Álcool aromático, fenol e éter:



c) Aldeído e cetona:



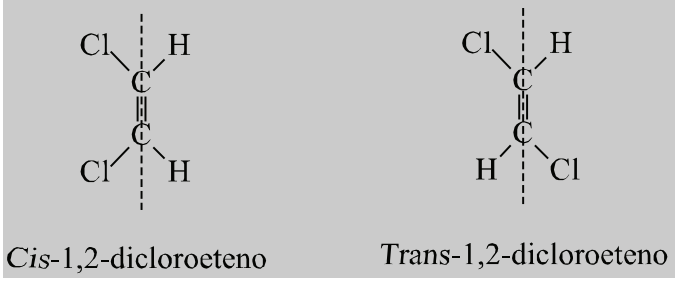
d) Ácido carboxílico e éster:



Os isômeros constitucionais como são compostos diferentes possuem propriedades físicas diferentes como solubilidade, ponto de ebulição e fusão.

1.2. Estereoisômeros

São isômeros que tem seus átomos ligados na mesma sequência e diferem apenas no arranjo de seus átomos no espaço. Como exemplo, temos os isômeros geométricos ***cis*** e ***trans***, já estudados quando vimos a unidade de alcenos.



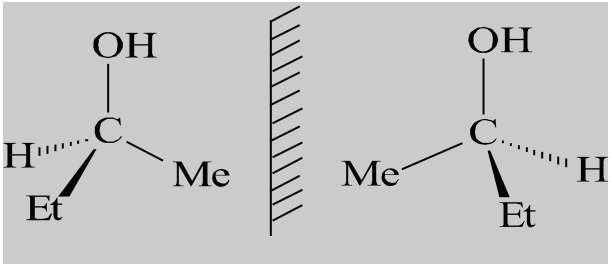
Cis-1,2-dicloroeteno Trans-1,2-dicloroeteno

Os dois compostos têm a mesma fórmula molecular ($C_2H_2Cl_2$), mas são diferentes em seus arranjos espaciais. Vale ressaltar que os estereoisômeros conformacionais também já foram estudados na unidade 3-Alcanos.

Os estereoisômeros configuracionais podem ser divididos em dois tipos: enantiômeros e diastereoisômeros.

1.2.1. Enantiômeros

Estereoisômeros que guardam entre si a relação objeto-imagem especular não superponíveis.



Enantiômeros

Quando falamos em moléculas com imagens especulares não superponíveis (enantiômeros), falamos em termos de quiralidade. Um objeto quiral é aquele que possui a propriedade de "lateralidade", ou seja, é um objeto que não pode ser colocado sobre a sua imagem especular de forma que todas as partes coincidam. Em outras palavras, um objeto quiral não é superponível à sua imagem especular. A palavra quiral é derivada do grego *cheir*, que significa mão. Logo, o exemplo mais comum é cada uma das nossas mãos, que guardam a relação de imagem especular entre si (esquerda e direita), mas não podem ser superpostas. A mão é, portanto, um objeto quiral. Se observarmos a Figura 1, veremos que apesar de a mão esquerda possuir a relação objeto imagem especular, ela e a direita não são superponíveis, pois as partes não coincidem.

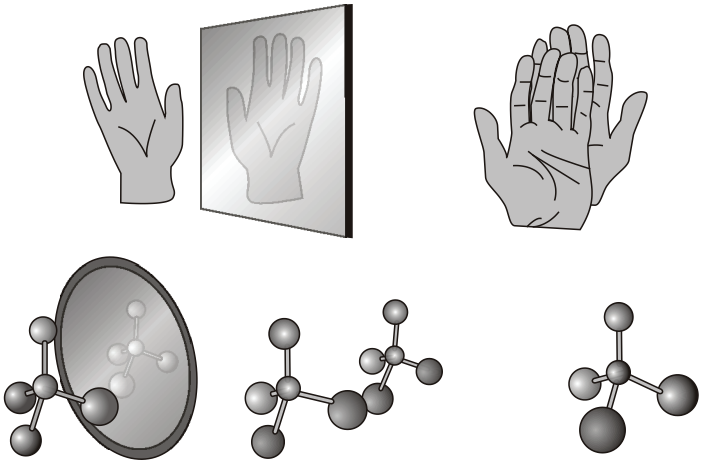


Figura 1 – Relação enantiomérica ilustrada pelas mãos esquerda e direita

Os enantiômeros foram descobertos por Louis Pasteur em seu famoso experimento com os sais de ácido tartárico. (Veja no livro do McMurry, cap. 9, 6ª edição).

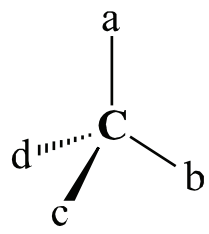
Existem muitos outros exemplos de objetos que são quirais: um pé de tênis, uma orelha, um parafuso de madeira, um carro, etc. O corpo humano é estruturalmente quiral, com o coração localizado à esquerda do centro e o

fígado à direita. O DNA é uma molécula quiral, uma vez que a forma de hélice dupla do DNA gira para o lado direito.

As moléculas que possuem 1 (um) centro de quiralidade são sempre quirais.

Origem da quiralidade nas moléculas orgânicas

Todas as moléculas quirais possuem imagens especulares não superponíveis. E, como regra geral, devem possuir um ou mais centros quirais, ou seja, carbonos que possuem quatro substituintes diferentes ao seu redor.



$a \neq b \neq c \neq d$

C – Centro Assimétrico, estereogênico ou quiral.

Um exemplo clássico de uma molécula quiral simples é o derivado halogenado do metano, apresentado na Figura 2 abaixo:

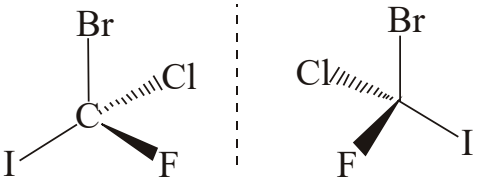
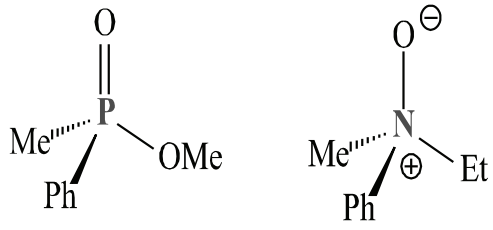


Figura 2 – Exemplo de um centro estereogênico de uma molécula quiral.

Como podemos observar, este átomo de C possui quatro substituintes diferentes ao seu redor, tornando-o um centro quiral e, como prova de sua quiralidade, a molécula possui imagem especular não superponível (Figura 2) e não apresenta um plano de simetria. Embora nós estejamos estudando os compostos de carbono, vale lembrar que esta regra também se aplica a outros compostos, cujo centro de quiralidade não é o carbono. Veja os exemplos a seguir:



Algumas moléculas quirais apresentam heteroátomos (N, S e P) como centro de quiralidade.

Plano de simetria

Uma outra forma de testarmos a quiralidade de uma molécula é verificar se ela possui plano de simetria, que é definido como um plano imaginário que divide uma molécula de tal forma que as duas metades da molécula são imagens especulares uma da outra. Veja a Figura 3.

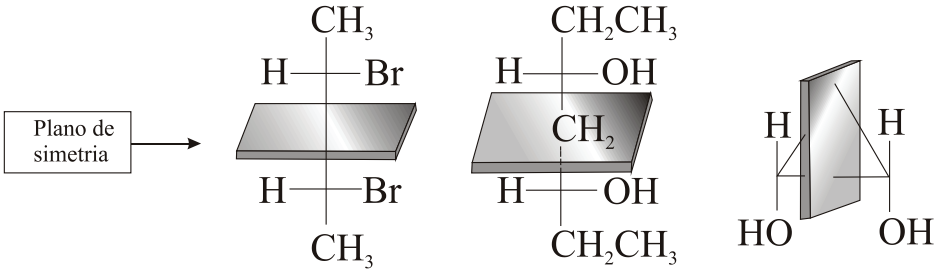
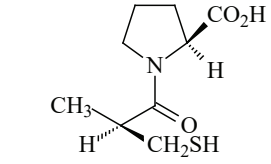


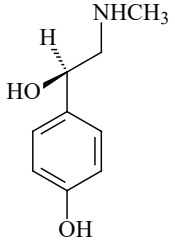
Figura 3 – Exemplos de plano de simetria

Atividades de avaliação

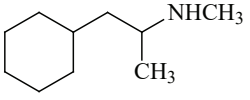
1. Identifique os centros de quiralidade das seguintes moléculas



Captopril (medicamento antidepressivo)



Adrenalina (estimulante)



benzedrex (descongestionante nasal)

Propriedades físico-químicas de enantiômeros

Os enantiômeros têm propriedades físicas idênticas (PF, PE, densidades, índices de refração, solubilidades, espectros de infravermelho, etc), exceto o sentido da rotação do plano de polarização da luz. Um deles gira o plano da luz para a direita e o outro para a esquerda (de um mesmo ângulo).

Substâncias Opticamente Ativas

Jean Baptiste Biot observou que quando um feixe de luz plano polarizada passa através de uma solução de certas moléculas, como o açúcar ou a cânfora, o plano de vibração da luz polarizada gira. As substâncias que têm esta propriedade são denominadas opticamente ativas.

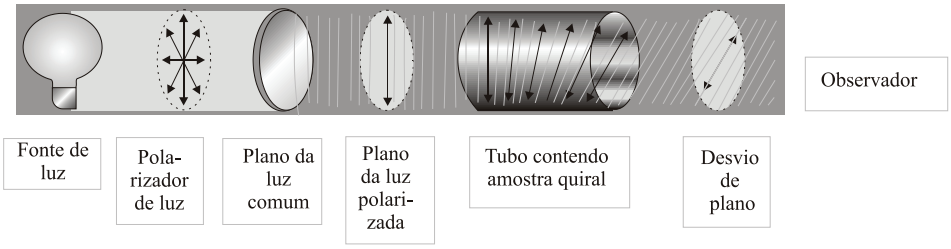


Figura 4 – Representação esquemática de um polarímetro

Um feixe de luz comum consiste de ondas eletromagnéticas que oscilam em um número infinito de planos perpendiculares à direção de propagação da luz. Quando este feixe passa através de um aparelho chamado polarizador, somente as ondas luminosas que oscilam em um determinado plano atravessam o polarizador, daí o nome de luz plano- polarizada.

Substâncias dextrógiras são as que desviam o plano de vibração da luz polarizada para a direita. Substâncias levógiras são as que desviam o plano de vibração da luz polarizada para a esquerda. Por convenção, a rotação para a esquerda recebe o sinal de menos (-) e a rotação para direita recebe o sinal de mais (+). A (+)-sacarose, por exemplo, é uma substância dextrógira, já a (-)-morfina é uma substância levógira.

O número de graus que o plano de polarização é girado, depende do número de moléculas quirais que ele encontra e pode ser medido por meio de um instrumento chamado **polarímetro** (Figura 4). A rotação observada é simbolizada pela letra grega α (alfa), expressa em graus e depende ainda do comprimento do tubo, concentração do enantiômero, temperatura (T) e comprimento de onda (λ) da luz utilizada. A fórmula é dada por:

$$\textbf{Rotação óptica específica } [\alpha] = \frac{\alpha \text{ (graus)}}{l \text{ (dm)} \times C \text{ (g.mL)}}$$

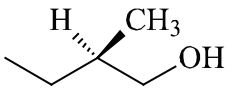
onde α é a rotação observada, l o comprimento do tubo em dm e C a concentração da amostra em g/mL.

A rotação específica é uma constante física característica de um determinado composto opticamente ativo. Por exemplo, a (+)-penicilina apresenta **[α] = +233** e a (-)-penicilina apresenta **[α] = -233**. Outros exemplos podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2

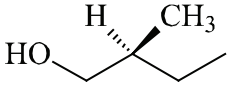
Rotação específica para algumas moléculas orgânicas	
Composto	**[°] (graus)**
Penicilina	+233
Sacarose	+66,47
Colesterol	-31,5
Morfina	-132
Benzeno	0

Não existe correlação óbvia entre a configuração dos enantiômeros (R,S) e a direção na qual eles giram o plano da luz plano-polarizada (+, -). Assim, pode existir R(+); R(-); S(+) e S(-).



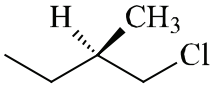
(*R*)-(+)-2-Metil-1-butanol

$[\alpha]^{25} = + 5{,}756^0$



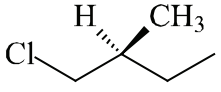
(*S*)-(-)-2-Metil-1-butanol

$[\alpha]^{25} = - 5{,}756^0$



(*R*)-(-)-1-Cloro-2-metilbutano

$[\alpha]^{25} = - 1{,}64^0$



(*S*)-(+)-1-Cloro-2-metilbutano

$\alpha]^{25} = + 1{,}64^0$

Atividades de avaliação

1. Uma solução com 0,1 g/mL de açúcar comum (sacarose natural) em água, colocada em uma célula de 10 cm, tem rotação óptica de 6,65º. Calcule o valor da rotação específica, [α].

2. Representação tridimensional das moléculas orgânicas: projeções

Devido às representações das moléculas orgânicas no papel terem uma conotação bidimensional, algumas projeções foram desenvolvidas para representar adequadamente as estruturas tridimensionais. As projeções de **Fischer**, **Newman** e **zig-zag** são as mais empregadas (Figura 5).

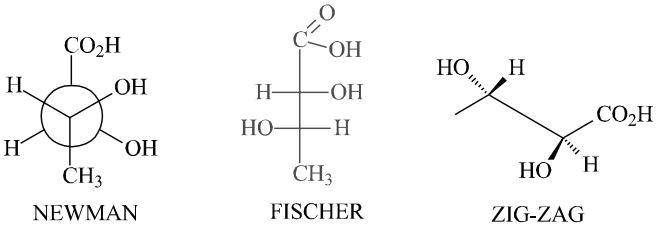
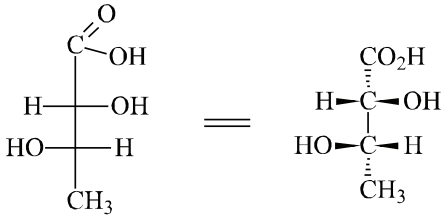


Figura 5 – Projeções de Newman, Fischer e zig-zag da molécula do ácido 2,3-dihidroxibutanóico

As ligações devem ser empregadas seguindo as recomendações da IUPAC, conforme modelo a seguir:

Ligação no plano	Ligação para fora do plano	Ligação para dentro do plano

A projeção de Fischer é uma forma simplificada de representar em duas dimensões os átomos de carbono tetraédricos e seus substituintes. Neste método, a molécula é desenhada na forma de cruz, com o átomo central no ponto de intersecção. As linhas verticais representam as ligações que se afastam do observador, e as linhas horizontais representam as ligações que estão na direção do observador, como podemos ver no exemplo a seguir:



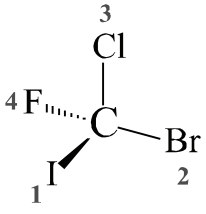
Nomenclatura de enantiômeros: O sistema R, S

Descritores estereoquímicos: Podem ser definidos como sistemas de notação que descrevem de forma simples e não duvidosa a disposição dos substituintes numa molécula

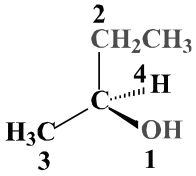
Originados do Latim **Rectus** (direita) e **Sinister** (esquerda), os descritores **R** e **S** são os mais amplamente empregados na especificação da configuração absoluta de moléculas orgânicas.

Para distinguir entre enantiômeros, os químicos usam os descritores **R** e **S**. Se a molécula tem um estereocentro de configuração **R**, a sua imagem especular terá configuração **S** e vice-versa. A determinação da configuração **R** e **S** pode ser aplicada em três etapas:

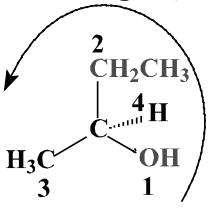
1. Ordenar os substituintes ao redor do C quiral usando as regras de Cahn-Ingold-Prelog (CIP). De acordo com estas regras, cada átomo ligado ao átomo central terá uma prioridade que será atribuída inicialmente de acordo com o valor do nº atômico do átomo que está diretamente ligado ao C quiral. A aplicação da regra pode ser ilustrada através da molécula Bromo-cloro-fluoro-iodometano onde o flúor por possuir menor número atômico terá menor prioridade e o iodo com maior número atômico receberá prioridade 1.



Se o primeiro átomo de 2 substituintes forem idênticos, deve-se ir para o próximo átomo e fazer a comparação do número atômico. Este processo continua até que uma decisão possa ser tomada. (Por exemplo, um grupo etil deve ter maior prioridade que um grupo metil).

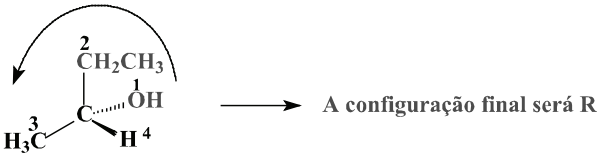


2. Rotacionar a molécula de forma que o substituinte de menor prioridade (número 4) fique atrás.
3. Desenhar uma curva do substituinte número 1 para o número 2 até o número 3. Se a curva seguir o sentido horário, o estereocentro terá configuração **R**. Se a curva for no sentido anti-horário, o estereocentro será **S**.



configuração S

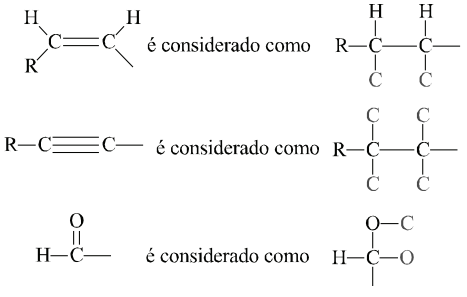
De acordo com a IUPAC, a nomenclatura do composto será (S)-2-Butanol. Para facilitar, caso o grupo de menor prioridade esteja para frente do plano, atribuir a configuração do plano do papel e inverter a configuração final.



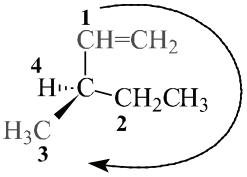
Configuração S

De acordo com a IUPAC, a nomenclatura do composto será (R)-2--butanol.

As ligações duplas e triplas são tratadas como se fossem ligações simples, mas os átomos nelas envolvidos são duplicados ou triplicados nos dois átomos das insaturações. Logo, temos:



Atribuindo as prioridades no composto a seguir, teremos a seguinte configuração:



Configuração **R**

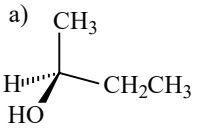
Atividades de avaliação

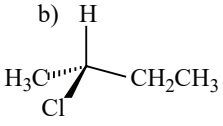
1. Atribua prioridades aos seguintes conjuntos de substituintes:

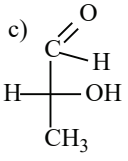
a) —Cl, —H, —CH_3, —CH_2CH_3 b) —OH, —Br, —CO_2H, —CHO

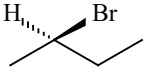
c) —CH_2NH_3, —NH_3, —CN, —CH_2NHCH_3 d) —$C(CH_3)_3$, —H, —$CH{=}CH_2$, —$HC(CH_3)_2$

2. Escreva as formas enantioméricas dos compostos abaixo e atribua a cada enantiômero sua designação correta.

a) 

b) 

c) 

d) 

Sistema de notação D / L

O sistema de notação **D** e **L** é empregado para especificar a configuração relativa de carboidratos e aminoácidos, embora o sistema R e S seja mais recomendado. A atribuição desses descritores é feita desenhando a projeção de Fisher da molécula de forma que o plano vertical acomode todos os átomos de carbono da molécula (o centro estereogênico é o carbono central) e o carbono de maior grau de oxidação se situe na parte superior do centro estereogênico. Em seguida, os dois outros ligantes são adicionados à projeção de Fisher. Observa-se então a posição dos grupos OH (no caso de carboidratos) e NH_2 (no caso de aminoácidos). Se estiverem situados do lado direito, denomina-se **D** e do lado esquerdo denomina-se **L** (Figura 6).

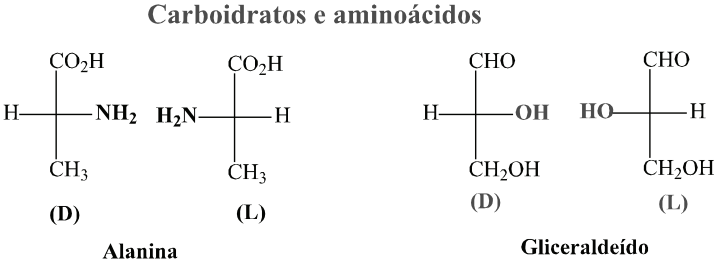
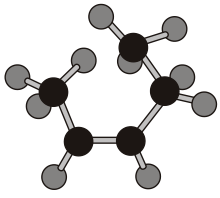


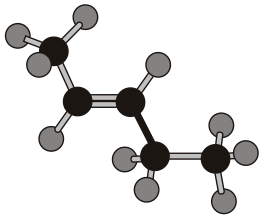
Figura 6 – Representação das projeções de Fischer das moléculas D-alanina e L-alanina. D-gliceraldeído e L-gliceraldeído

Sistema de notação *Cis/ trans* e *E / Z*

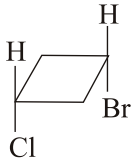
Os descritores ***E*** e ***Z*** são empregados na especificação da estereoquímica em torno de ligações duplas. Estes descritores surgiram da necessidade de solucionar os problemas anteriormente encontrados no emprego da notação ***cis*** e ***trans*** de alcenos contendo grupos substituintes distintos. Fazendo uso da regra de prioridade de CIP, o descritor ***Z*** é atribuído a moléculas que apresentam em cada um dos carbonos da dupla os grupos prioritários do mesmo lado. Quando estes grupos encontram-se de lados opostos, atribui-se a notação ***E***. Este assunto já foi abordado na unidade referente a alcenos. Veja os exemplos a seguir:



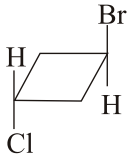
cis-2-penteno



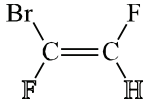
trans-2-penteno



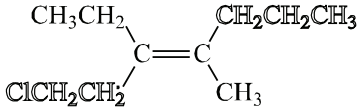
cis-1-bromo-3-clorociclobutano



trans-1-bromo-3-clorociclobutano



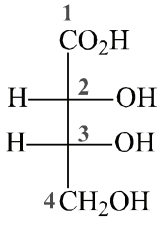
(*Z*)-1-bromo-1,2-difluoro-eteno



(*E*)-1-cloro-3-etil-4-metil-3-hepteno

2.2. Compostos com mais de um centro quiral: Diastereoisômeros

Para exemplificar enantiômeros foram utilizadas moléculas com apenas um centro quiral. Vejamos agora uma molécula com dois centros de quiralidade, como o ácido 2,3,4-trihidroxibutanóico.

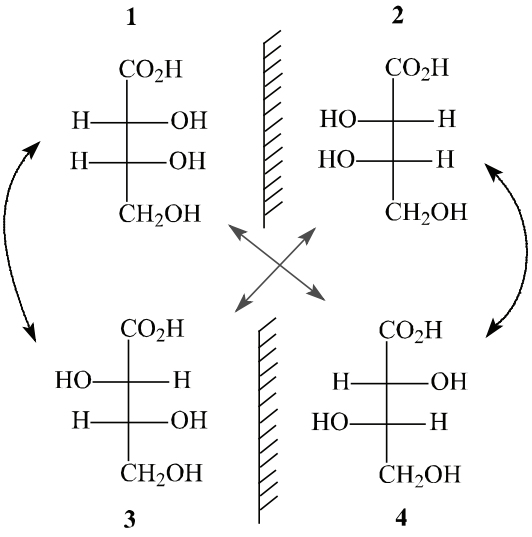


Para saber quantos estereoisômeros são possíveis utilizamos a regra:

2^n, onde **n** = n° de **centros quirais**.

Logo, no ácido 2,3,4-trihidroxibutanóico, não se deve esperar mais do que quatro estereoisômeros, uma vez que existem somente 2 centros estereogênicos (C-2 e C-3).

O colesterol possui oito centros de quiralidade, logo, ele terá $2^8 = 256$ estereoisômeros. Embora somente 1 seja produzido na natureza.



Dos quatro estereoisômeros do ácido 2,3,4-trihidroxibutanóico, temos dois pares de enantiômeros (1 e sua imagem especular 2 e 3 e sua imagem especular 4). E qual será a relação entre os compostos que não são imagens especulares entre si, como 1 e 4, por exemplo?

Para responder esta pergunta é necessário que aprendamos um novo termo: Diastereoisômeros: estereoisômeros que não são imagens especulares um do outro.

Analisando os 4 estereoisômeros acima, podemos concluir que os compostos 1 e 4, 2 e 3, 1 e 3 e finalmente 2 e 4 não apresentam nenhuma relação objeto-imagem especular; logo são classificados de diastereoisômeros.

Os diastereoisômeros têm propriedades químicas semelhantes, mas não idênticas (energias de ativação, estados de transição e velocidades de reação diferentes).

Os diastereoisômeros têm propriedades físicas diferentes (PE, PF, solubilidades em dado solvente, densidades, índices de refração, etc.).

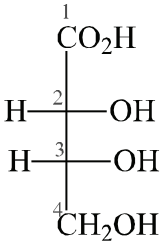
Devido às diferenças nas propriedades físicas, os diastereoisômeros podem ser separados por cristalização fracionada, destilação e cromatografia (diferenças na polaridade), por exemplo.

Nomenclatura de compostos com mais de um centro quiral

Utilizamos as regras de nomenclatura R, S, analisando cada centro separadamente e atribuímos números a cada um dos carbonos.

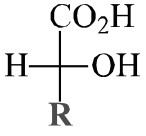
Atribuindo Configuração R e S na projeção de Fischer

Consideremos o exemplo do ácido 2,3,4-trihidroxibutanóico.

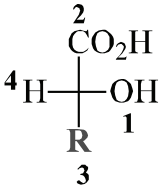


Para calcularmos a configuração R/S dos centros estereogênicos, seguiremos as regras abaixo:

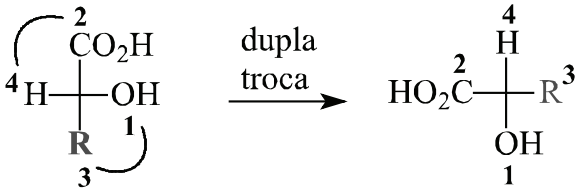
1. Descubra os centros de quiralidade. Já vimos que este composto tem dois carbonos quirais (C-2 e C-3).
2. Calcule separadamente a configuração de cada centro quiral.
3. Para cálculo da configuração do C-2, considere o grupo ligado ao C-3 como radical e coloque a letra R (-CHOH(CH_2OH), conforme modelo abaixo:



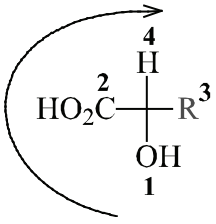
4. Atribua as prioridades dos substituintes conforme as regras de Canh Ingold Prelog.



5. Faça dupla troca levando o de menor prioridade para posição vertical e no alto. No caso, será trocado o substituinte 4 com 2 e 3 com 1.

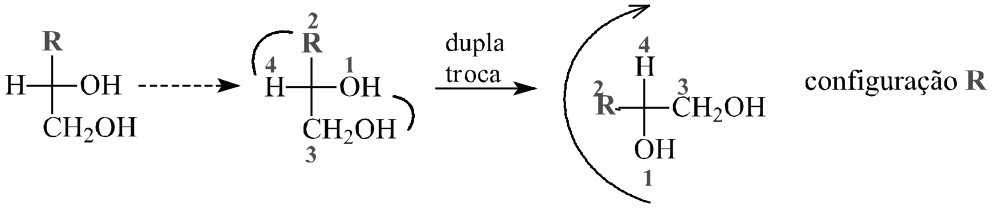


6. E, por último, atribua a configuração, levando em consideração o sentido da rotação.



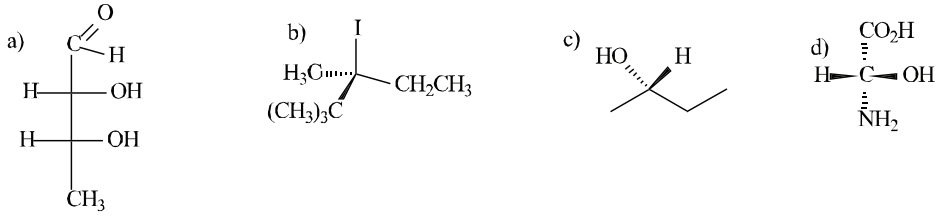
Sentido horário
Configuração **R**

O mesmo procedimento deve ser feito para calcularmos a configuração do carbono 3.



Atividades de avaliação

1. Qual a configuração absoluta das seguintes moléculas:



Os diastereoisômeros quirais possuem configurações opostas em um ou mais centros quirais, mas o restante da molécula apresenta a mesma configuração. Já os enantiômeros apresentam configurações opostas em todos os centros de quiralidade. Observe todos os estereoisômeros da treonina, na Tabela 3.

Treonina

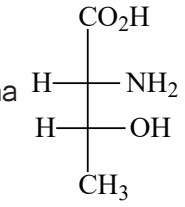


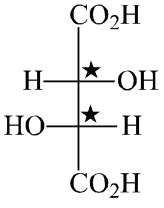
Tabela 3

Relação entre os quatro estrereoisômeros da Treonina		
Estereoisômero	**Enântiomeros**	**Diastereoisômeros**
2**R**, 3**R**	2**S**, 3**S**	2**R**, 3**S** e 2**S**, 3**R**
2**S**, 3**S**	2**R**, 3**R**	**2R, 3S e 2S, 3R**
2**R**, 3**S**	2**S**, 3**R**	2**R**, 3**R** e 2**S**, 3**S**
2**S**, 3**R**	2**R**, 3**S**	2**R**, 3**R** e 2**S**, 3**S**

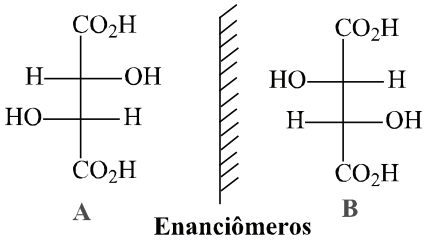
Composto meso

Vimos que o ácido 2,3,4-trihidroxibenzóico tinha dois centros quirais e, consequentemente, apresentava o número total de 4 estereoisômeros. Vale ressaltar, entretanto, que nem sempre uma molécula com dois centros de quiralidade irá ter quatro estereoisômeros. Algumas vezes teremos apenas três.

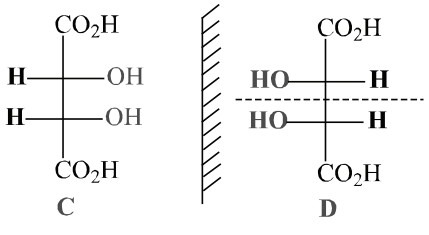
Vejamos por exemplo o ácido 2,3-dihidroxi-butanodióico:



Se aplicarmos a regra $2^n \rightarrow$ Esperaríamos 4 estereoisômeros. No entanto, só apresenta 3 (A, B e C).



A Enanciômeros B



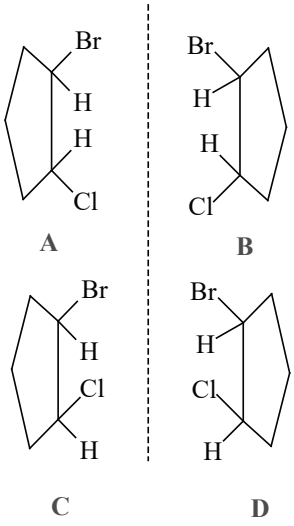
C Meso D

O primeiro par de estereoisômeros é visivelmente um par de enantiômeros (A e B). No segundo par, observa-se que um é a imagem especular do outro e são superponíveis, logo são idênticas. Isto significa dizer que os compostos C e D não são enantiômeros, e sim duas orientações diferentes de um mesmo composto. A molécula representada pela estrutura C ou D é aquiral, apesar dela conter carbono quiral. Uma molécula contendo dois ou mais centros estereogênicos e cuja estrutura se superponha a sua imagem no espelho é chamado de composto meso (mesos, do grego, meio) opticamente inativa (aquiral). Uma característica importante do composto meso é a presença de um plano de simetria.

Moléculas aquirais que contêm centros quirais são chamadas compostos meso (opticamente inativos).
• Metade da molécula é a imagem da outra metade

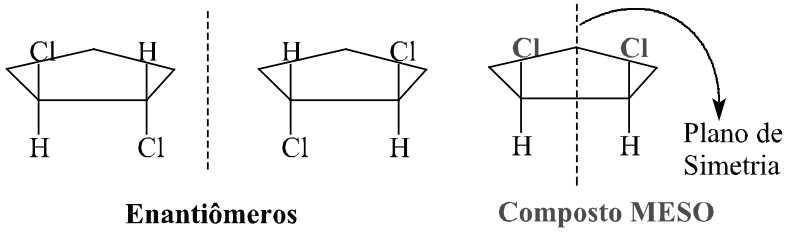
Estereoisomerismo de compostos cíclicos

Os isômeros cíclicos ***cis*** e ***trans*** são diastereoisômeros. Consideremos os estereoisômeros do 1-bromo-2-clorociclopentano. Observa-se a presença de 2 centros quirais, logo teremos um total de $2^n = 4$ estereoisômeros.



Observe que as substâncias A e B e C e D são pares de enantiômeros e os compostos A e D, C e B, A e C e B e D são diastereoisômeros.

Vale ressaltar que, quando o composto tem substituintes iguais nos dois carbonos quirais, teremos só três estereoisômeros (2 enantiômeros e um meso), pois a estrutura ***cis*** apresentará um plano de simetria e será um composto meso. Veja o exemplo do 1,2- diclorociclopentano.



Atividades de avaliação

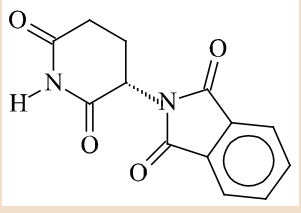
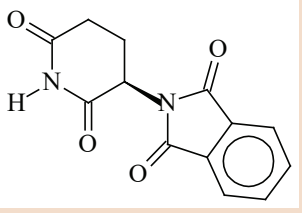
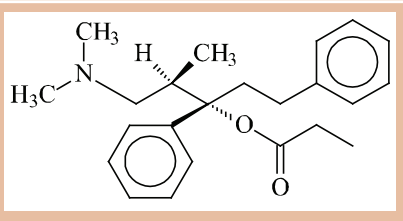
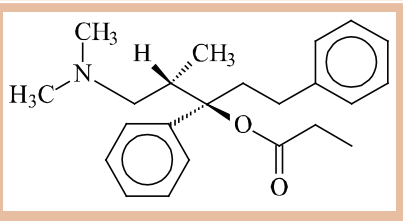
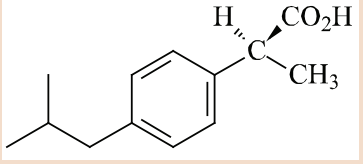
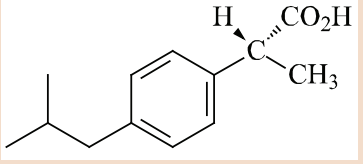
1. Escreva as fórmulas estruturais para todos os estereoisômeros do 1,2-dimetilciclopentano. Indique os pares de enantiômeros e compostos meso, se eles existirem.
2. Escreva jfórmulas de Fischer para todos os estereoisômeros dos compostos abaixo. Indique os pares de enantiômeros e indique os compostos meso.

   a) $CH_3CHBrCHBrCH_3$ b)$CH_3CHOHCHOHCH_3$

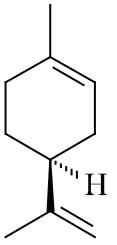
Importância da Quiralidade

A quiralidade tem uma importância muito grande no dia a dia. Muitos medicamentos são quirais. Normalmente, apenas uma forma de imagem especular de uma droga fornece o efeito desejado. A outra forma de imagem especular é geralmente inativa, menos ativa, ou mesmo nociva à saúde, provocando efeitos colaterais sérios ou toxicidade. Alguns exemplos podem ser observados na Tabela 4.

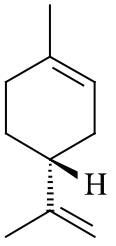
Tabela 4

Drogas quirais	
 (S)-Talidomida (Teratogênico)	 (R)-Talidomida (Sedativo e hipnótico)
 (2R,3S)-(-)-levopropoxifeno (antitussígeno)	 (2S,3R)-(+)-dextropropoxifeno (analgésico)
 (S)-Ibuprofren(analgésico e anti-inflamatório)	 (R)-Ibuprofren (inativo)

Mesmo os sentidos do paladar e do olfato também dependem, muitas vezes, da quiralidade. Uma forma especular de uma molécula quiral pode ter um determinado sabor ou odor, enquanto a sua imagem especular cheira e tem um sabor completamente diferente. Um exemplo é o caso da molécula do limoneno e de sua imagem especular, que têm fragrâncias muito distintas: uma molécula (o enantiômero S) ocorre no fruto dos pinheiros e tem odor semelhante ao do limão, enquanto o outro isômero (R) é responsável pelo cheiro característico das laranjas.



(S)-Limoleno (odor de limão)



(R)–Limoleno (odor de laranja)

Misturas racêmicas

É uma mistura de partes iguais (equimoleculares) de ambos os enantiômeros, É especificada com o símbolo (±) ou com o prefixo d, l que indica a mistura de partes iguais de formas dextrógiras e levógiras.

Uma mistura racêmica ou racemato é opticamente inativa. Misturando-se os dois enantiômeros um com o outro, a rotação (+) causada pelas moléculas de um dos isômeros é anulada por uma rotação exatamente igual e de sinal contrário (-) por um número igual de moléculas do outro.

LOUIS PASTEUR conseguiu separar os enantiômeros da mistura racêmica ácido tartárico por meio de uma simples cristalização fracionada. Infelizmente, nem sempre esse método funciona para outras misturas racêmicas, logo devemos conhecer outras técnicas de separação ou resolução de enantiômeros.

Muitas vezes para separar os enantiômeros é necessário recorrer à "Resolução das modificações racêmicas", por meio de reagentes opticamente ativos.

Separação de enantiômeros: Resolução

As propriedades físicas (exceto o desvio da luz plano polarizada) e as propriedades químicas das misturas racêmicas são idênticas. Os métodos convencionais de separação dos compostos orgânicos (cristalização e destilação) falham quando aplicados a misturas racêmicas.

O processo mais útil para a separação de enantiômeros baseia-se em permitir que uma mistura racêmica reaja com um só enantiômero de um outro composto (opticamente ativo).

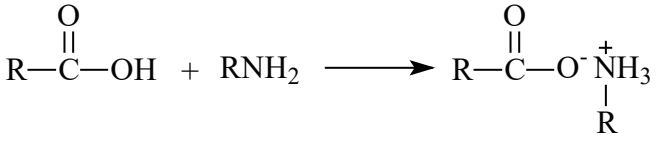
Uma substância opticamente ativa que consista de um único enantiômero se diz ser "opticamente pura".

Portanto, uma mistura racêmica é convertida em uma mistura de diastereoisômeros que apresentam pontos de ebulição e fusão diferentes, e podem ser separados por métodos convencionais.

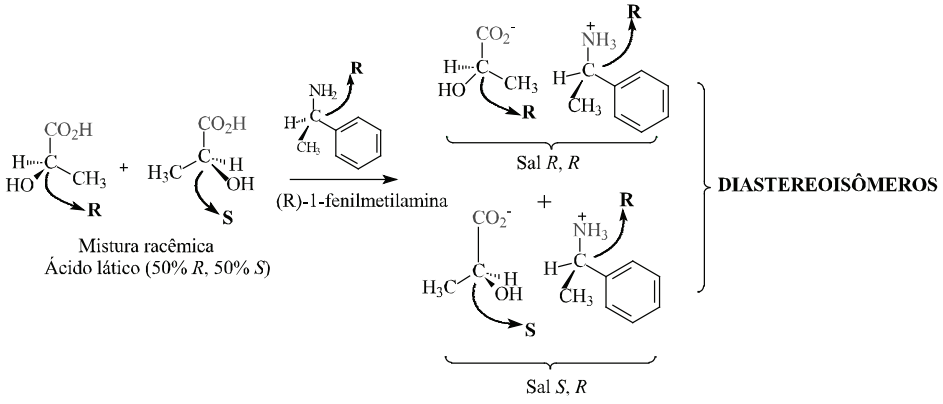
Alguns compostos opticamente ativos obtêm-se de fontes naturais, pois os organismos vivos usualmente produzem apenas um dos enantiômeros do par (estereoespecificidade).

A maioria das resoluções até agora realizadas depende da reação de bases orgânicas com os ácidos orgânicos com formação de sais. Considere o exemplo:

Aminas naturais opticamente ativas são: (-) Quinina, (-) Estricnina e (-) Brucina.



Vejamos o que acontece quando a mistura racêmica do ácido lático reage com uma base quiral, no caso a (R)-1-fenilmetilamina, produzindo um sal de amônio.



Observe que o (R) - ácido lático reagiu com a (R)-1-fenilmetilamina que é quiral, formando o sal R,R. Já o (S)- ácido lático reagiu com a (R)-1-fenilmetilamina para formar o sal S,R. Os dois sais formados são diastereoisômeros que, como vimos, apresentam propriedades físicas e químicas diferentes. Logo, a separação dos dois sais diastereoisômeros será possível. No caso em particular, podemos separá-los fazendo uma cristalização. Após a separação, acidificamos os dois sais com ácido forte e como resultado teremos o isolamento dos dois enantiômeros do ácido lático, com recuperação da amina quiral.

Referências

ALLINGER, N. L., Cava, M. P., JONGH, D. C., JOHNSON, C. R., LEBEL N. A. e STEVENS, C. L. **Química Orgânica**, 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1976.

BRUICE, P. Y. **Química Orgânica**, vol. 1, 4ª ed., São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

MCMURRY, J. **Química Orgânica**. 6. ed. vol.1. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

SOLOMONS, T. W. G., FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 8. ed., vol. 1, Rio de Janeiro: LTC, 2005.

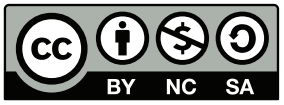
VOLHARD, K. P. C., SCHORE, N.E. **Química Orgânica**: Estrutura e função, 4. ed., Porto Alegre: Bookman, 2004.

Disponível em: educacao.uol.com.br/.../compostos-organicos.jhtm. acesso em 20/04/09.

Sobre as autoras

Sonia Maria Oliveira da Costa: Possui graduação em Pedagogia pela Faculdade Notre Dame (1.976) e Especialização em Didática do Ensino Superior pela Universidade do Sagrado Coração (1.997). Atualmente é professora e coordenadora do curso de pós-graduação da Faculdade Victor Hugo. Tem experiência na área de Educação, com ênfase em Didática do Ensino Superior e Gestão Educacional.

Jane Eire Silva Alencar de Menezes: Possui graduação em Licenciatura Plena em Química pela Universidade Estadual do Ceará (1990), Mestrado em Química Orgânica pela Universidade Federal do Ceará (2000), Doutorado em Química Orgânica pela Universidade Federal do Ceará (2005) e Pós-Doutorado em Química pela Universidade Federal do Ceará (2008). Atualmente é Pesquisadora e Professor efetivo (classe adjunto M) da Universidade Estadual do Ceará. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química dos Produtos Naturais e mais especificamente espécies nativas da caatinga cearense e testes biológicos das espécies estudadas. Atua também na área de biopolímeros com objetivo de encapsulação de compostos ativos. Pesquisadora do grupo de pesquisa cadastrado no CNPq: Química, Espectrocópia e Farmacologia de produtos naturais na UFC). Membro colaborador do projeto GRUPO DE ESTUDO INTEGRADO QUÍMICA/BIOLOGIA/FARMACOLOGIA/AGRONOMIA) DE RECURSOS NATURAIS (TERRESTRE/MARINHO) DE ECOSSISTEMAS CEARENSES , referente edital FUNCAP/MCT/CNPq ? No. 06/2006, PROGRAMA DE APOIO A NÚCLEOS DE EXCELÊNCIA ? PRONEX. Presidente da Comissão que elaborou e implementou o Novo Currículo do Curso de Química da FACEDI em 2007. Pesquisadora com Bolsa de Produtividade (BPI) da FUNCAP de 2008 A 2012. Professora permante do Mestrado Acadêmico em Recursos Naturais da UECE (MARENA) desde 2012. Professora permante do Curso de Especialização no Ensino em Química da UECE - Fortaleza desde 2014. Membro da Comissão Permanente de Acecibilidade e Mobilidade das Pessoas com Deficiencia na UECE desde 2014. Vice-Coordenadora do Curso de Libras - FAEC desde 2015. Coordenadora do Laboratório de Ensino do Curso de Química - Itaperi desde 2015. Professora permanente do Curso de Química - Itaperi desde 2016.



A não ser que indicado ao contrário a obra **Química Orgânica I**, disponível em: **http://educapes.capes.gov.br**, está licenciada com uma licença **Creative Commons Atribuição-Compartilha Igual 4.0 Internacional (CC BY-SA 4.0).** Mais informações em: **<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.pt_BR**. Qualquer parte ou a totalidade do conteúdo desta publicação pode ser reproduzida ou compartilhada. Obra sem fins lucrativos e com distribuição gratuita. O conteúdo do livro publicado é de inteira responsabilidade de seus autores, não representando a posição oficial da EdUECE.

Química

Fiel a sua missão de interiorizar o ensino superior no estado Ceará, a UECE, como uma instituição que participa do Sistema Universidade Aberta do Brasil, vem ampliando a oferta de cursos de graduação e pós-graduação na modalidade de educação a distância, e gerando experiências e possibilidades inovadoras com uso das novas plataformas tecnológicas decorrentes da popularização da internet, funcionamento do cinturão digital e massificação dos computadores pessoais.

Comprometida com a formação de professores em todos os níveis e a qualificação dos servidores públicos para bem servir ao Estado, os cursos da UAB/UECE atendem aos padrões de qualidade estabelecidos pelos normativos legais do Governo Federal e se articulam com as demandas de desenvolvimento das regiões do Ceará.

ISBN 978-85-7826-611-0

Universidade Estadual do Ceará

UAB UNIVERSIDADE ABERTA DO BRASIL

CAPES