

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA “LUIZ DE QUEIROZ”**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS – QUÍMICA**

**QUÍMICA ORGÂNICA**

Material de apoio baseado em:

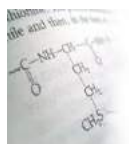
**Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B.**, Química Orgânica, vol. 1 e 2, 7<sup>o</sup> edição, Editora LTC, 2000.

**McMurry, J.**, Química Orgânica, vol. 1 e 2, 6<sup>o</sup> edição, Editora Thomson, 2005.

**Morrison, R.T., Boyd, R.N.**, Química Orgânica, 11<sup>o</sup> edição, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1994.

**Barbosa, L.C.A.**, Química Orgânica, uma introdução para as ciências agrárias e biológicas, Editora UFV, 2003.

**Atkins, P.W.**, Physical Chemistry, 5<sup>o</sup> edição, Editora Oxford, 1994.



# SUMÁRIO

<b>1. Introdução</b>	<b>4</b>
1.1. Histórico	5
1.2. Compostos de Carbono	6
<b>2. Ligações Químicas</b>	<b>8</b>
2.1. Teoria do Orbital Atômico e Molecular	10
<b>3. Propriedades físico-Químicas</b>	<b>18</b>
3.1. Polaridade	18
3.2. Forças intermoleculares	21
3.3. Propriedades físico-químicas	23
<b>4. Reações Químicas</b>	<b>26</b>
4.1. Tipos de reações	26
4.2. Mecanismos de reação	27
<b>5. Grupos Funcionais</b>	<b>37</b>
<b>6. Hidrocarbonetos</b>	<b>44</b>
6.1. Alcanos	45
6.1.1. Principais Reações	47
6.2. Estereoquímica	48
6.3. Alcenos	65
6.4. Principais Reações	70
6.5. Alcinos	80
6.6. Principais Reações	81
<b>7. Haletos de alquila</b>	<b>83</b>
7.1. Principais Reações	84
<b>8. Álcool</b>	<b>104</b>
8.1. Preparação de álcoois	107
8.2. Principais reações de álcoois	112
8.3. Fenol	116
<b>9. Sistemas insaturados Conjugados</b>	<b>123</b>
9.1. Substituição alílica e o radical alila	123
9.2. Estabilidade do radical alila	128
9.3. O cátion alila	132
9.4. Resumo das regras de ressonância	133
<b>10. Compostos Aromáticos</b>	<b>135</b>
10.1. Benzeno e aromaticidade	135
10.2. Principais reações	144
<b>11. Compostos Carbonílicos</b>	<b>155</b>

<b>12. Aldeídos e Cetonas</b>	<b>158</b>
12.1. Preparo de aldeídos e cetonas	159
12.2. Principais reações	163
<b>13. Ácidos Carboxílicos e Derivados</b>	<b>172</b>
13.1. Reações dos ácidos carboxílicos	176
13.2. Reações dos derivados do ácido carboxílico	180
<b>14. Aminas</b>	<b>183</b>
14.1. Principais reações	188
<b>15. Outros Grupos</b>	<b>192</b>
15.1. Tióis	192
15.2. Sulfetos	194
15.3. Fosfatos	195
<b>16. Carboidratos</b>	<b>197</b>
16.1. Monossacarídeos	198
16.2. Estereoquímica	199
16.3. Estrutura	200
16.4. Glicosídeo	203
16.5. Oligossacarídeos e Polissacarídeos	204
16.6. Reações químicas de carboidratos	206
<b>17. Lipídeos</b>	<b>209</b>
17.1. Classificação geral	210
17.2. Propriedades físico-químicas	214
17.3. Reações químicas	216
<b>18. Aminoácidos e Proteínas</b>	<b>222</b>
18.1. Propriedades ácido-base de aminoácidos	225
18.2. Proteínas	228
18.3. Propriedades ácido-base de proteínas	229

## “A VIDA É QUÍMICA ORGÂNICA”

(T.W. Graham Solomons & Craig B. Fryhle)

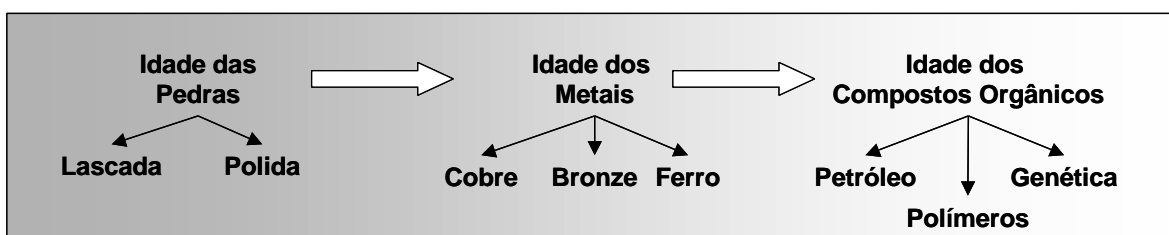
*Há muito que os cientistas têm se preocupado com a questão de como a vida começou na Terra, e se existe vida em algum outro lugar no universo. Há alguma evidência de que no início da história da Terra muitos compostos orgânicos necessários para o surgimento da vida foram criados quando relâmpagos passavam pela atmosfera da Terra. Outra evidência sugere que a vida começou nas profundezas do oceano, onde saídas de jatos quentes poderiam ter suprido a energia para as reações entre matérias-primas que levaram a moléculas de base carbono. Há ainda uma outra evidência que sugere que sedimentos de barro poderiam ter fornecido o ambiente no qual ocorreram reações que resultaram nas moléculas orgânicas necessárias à vida.*

*Recentemente, a possibilidade de se encontrar moléculas orgânicas no espaço interestrelar e em meteoritos de Marte trouxe uma excitação mundial, aumentando o interesse pela idéia de que, de fato, poderia existir vida ale da incubadora azul e verde de nossa Terra. Poderiam as moléculas orgânicas ter evoluído em algum lugar diferente do universo, da mesma maneira elaborada como na Terra? Poderiam os blocos de construção orgânica simples para a vida terem vindo para a Terra embutidos em meteoritos de outras esferas do espaço? Os tipos de moléculas orgânicas encontradas em alguns meteoritos incluem aminoácidos, dos quais são feitas as proteínas, e moléculas de lipídios, a partir das quais podem ser formados os compartimentos moleculares chamados de vesículas. Certos meteoritos continham em média 7% de matéria orgânica por peso. Algumas estimativas indicam que uma quantidade de material orgânico ( $10^{20}$  g) maior que o existente no total da biomassa presente na Terra ( $10^{18}$  g) poderia ter sido depositada na Terra há 300 milhões de anos, através de meteoritos contendo carbono. Estes meteoritos teriam fornecido bastante matéria-prima orgânica para iniciar a vida.*

*O mais importante em todas as teorias é a idéia de que as moléculas orgânicas são o coração da vida – tanto a existência de vida na Terra como a possibilidade de vida em algum outro lugar.*

A química orgânica é a química dos compostos de carbono. Os compostos de carbono são o centro de vida neste planeta. Os compostos de carbono incluem os ácidos desoxirribonucléicos (DNAs), as moléculas helicoidais gigantes que contêm toda nossa informação genética. Elas incluem as proteínas que catalisam todas as reações em nosso corpo, e isso constitui os compostos essenciais de nosso sangue, músculos e pele. Junto com o oxigênio do ar que respiramos, os compostos de carbono fornecem a energia que sustenta a vida.

Observando a evolução da humanidade, figura 1, podemos dizer que atualmente vivemos na era dos compostos orgânicos. As roupas que usamos, sejam de substância natural como a lã ou algodão ou sintética como o náilon ou o poliéster, são feitas com compostos de carbono. Muitos dos materiais que entram nas casas e que nos protegem são orgânicos. A gasolina que move nossos automóveis, a borracha de seus pneus e o plástico de seus interiores são todos orgânicos. A maioria dos medicamentos que nos ajuda a curar as doenças e aliviar o sofrimento é orgânica.



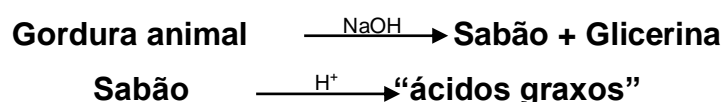
**Figura 1.** Evolução da humanidade

A grande importância dos compostos orgânicos no cotidiano é um grande incentivo para tentarmos entender os mecanismos das principais reações químicas, a função de cada grupo e como este pode influenciar nas características físico-química dos mais diversos compostos.

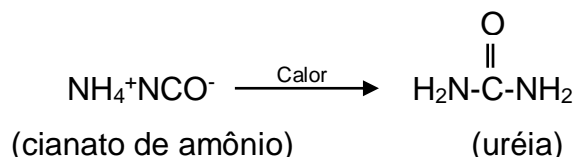
## 1.1. HISTÓRICO

Os fundamentos da química orgânica datam da metade do século XVIII, quando ela evoluía da arte dos alquimistas a uma ciência moderna. O químico sueco Torbern Bergman, em 1770, foi o primeiro a expressar a diferença entre substâncias “orgânicas” e “inorgânicas”. Compostos orgânicos eram definidos como compostos que poderiam ser obtidos a partir de *organismos vivos*. Os compostos inorgânicos eram aqueles originados de fontes não-vivas. Junto com esta distinção, crescia uma crença chamada *Vitalismo*. De acordo com essa idéia, a intervenção de uma “força vital” se tornava necessária para a síntese de um composto orgânico.

Por volta de 1816, essa teoria da força vital foi abalada quando Michel Chevreul descobriu que o sabão, preparado pela reação de álcalis com gordura animal, poderia ser separado em diversos compostos orgânicos puros, que ele próprio denominou “ácidos graxos”. Pela primeira vez, uma substância orgânica (gordura) fora convertida em outras (ácidos graxos e glicerina) sem a intervenção de um força vital externa.



Um pouco mais de uma década depois, a teoria da força vital sofreu outro golpe quando Fridrich Wöhler descobriu, em 1828, que era possível converter o sal “inorgânico” cianato de amônio na substância orgânica já conhecida como uréia, que havia sido previamente encontrada na urina humana.



Mesmo com a falência do vitalismo na ciência, a palavra “orgânico” continua ainda hoje sendo usada por algumas pessoas como significando “o que vem de organismos vivos”, da mesma maneira como nos termos “vitaminas orgânicas” e “fertilizantes orgânicos”. O termo geralmente usado

“alimento orgânico” significa que o alimento foi cultivado sem o uso de fertilizantes e pesticidas sintéticos.

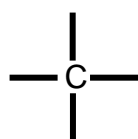
## 1.2. Compostos de carbono

A evolução dos estudos das substâncias orgânicas com: *Antoine Lavoisier* (1784) que demonstrou que as substâncias orgânicas eram compostas principalmente de Carbono (C), hidrogênio (H), e Oxigênio (O); *Justus Liebig, J.J. Berzelius e J.B.A. Dumas* (1811) que desenvolveram métodos quantitativos para determinação de C, H e O (Fórmulas empíricas). Permitiram que *Stanislao Cannizzaro* (1860) desenvolvesse a teoria das fórmulas moleculares. Até então muitas moléculas que pareciam ter a mesma fórmula (fórmulas empíricas) foram vistas como sendo compostas por diferentes números de carbono. Por exemplo, eteno, ciclopentano e cicloexano, todos têm a mesma fórmula empírica:  $\text{CH}_2$ . Contudo, elas têm fórmulas moleculares de  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  e  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , respectivamente.

Entre 1858 a 1861, *August Kekulé, Archibald Scott Couper e Alexander M. Butlerov*, trabalhando independentemente, implantaram a base de uma das teorias mais fundamentais na química: **A teoria estrutural**.

Dois critérios centrais fundamentam a teoria estrutural de Kekulé:

- 1) Os átomos dos elementos nos compostos orgânicos podem formar um número de ligações fixas. A medida desta habilidade é chamada valência.



Tetravalente

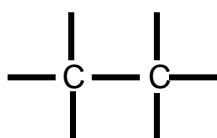


Divalente

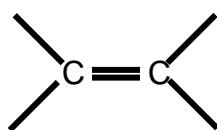


Monovalente

- 2) Um átomo de carbono pode utilizar uma ou mais de suas valências para formar ligações com outros átomos de carbono.



Ligações simples



Ligações duplas



Ligações triplas

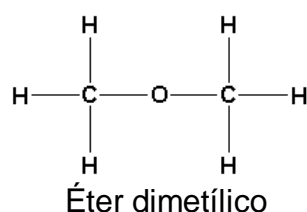
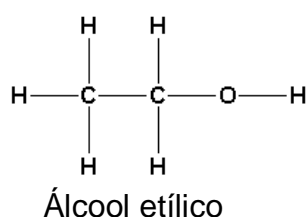
A Teoria estrutural permitiu aos químicos orgânicos antigos a solucionar um problema fundamental que os estava incomodando: o problema do **isomerismo**. Estes químicos encontravam freqüentemente exemplos de compostos diferentes que tinham a mesma fórmula molecular. Tais compostos eram chamados de isômeros.

Por exemplo, dois compostos com fórmula molecular  $C_2H_6O$  que são claramente diferentes, pois têm propriedades diferentes (Tabela 1). Esses compostos, portanto, são classificados como sendo isômeros um do outro, são considerados isoméricos. Um isômero chamado éter dimetílico, é um gás a temperatura ambiente e o outro isômero, chamado de álcool etílico, é um líquido a temperatura ambiente.

**Tabela 1.** Propriedades do álcool etílico e do éter dimetílico.

	Álcool etílico	Éter dimetílico
Ponto de ebulição (°C)	78,5	-24,9
Ponto de fusão (°C)	-117,3	-138

Uma olhada nas fórmulas estruturais, abaixo, para esses dois compostos revela sua diferença. Eles diferem em sua conectividade: o átomo de oxigênio se conecta de forma diferente para o álcool e para o éter o que não podia ser percebido com o uso das fórmulas moleculares ( $C_2H_6O$ ).





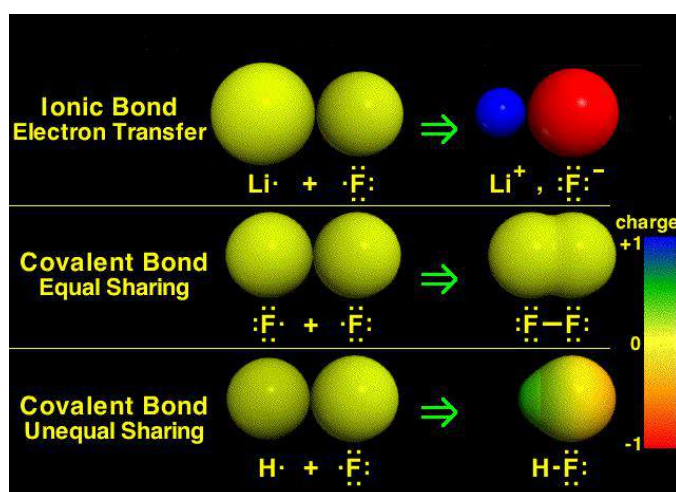


## 2. LIGAÇÕES QUÍMICAS

Em 1916 G. N. Lewis e W. Kössel começaram a estudar como as ligações químicas eram formadas e propuseram dois tipos principais:

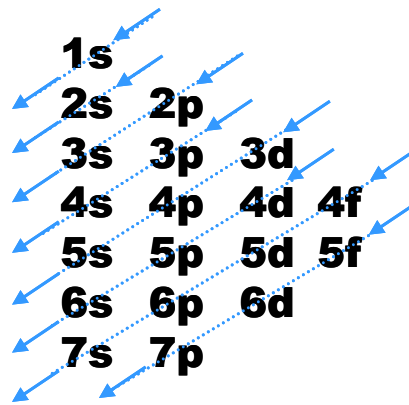
- 1) A **Ligação iônica** (ou eletrovalente), formada pela transferência de um ou mais elétrons de um átomo para outro para criar íons.
- 2) A **ligação covalente**, uma ligação que resulta quando os átomos partilham os elétrons.

A idéia central no trabalho deles sobre ligação é que os átomos sem a configuração eletrônica de um gás nobre geralmente reagem para produzir tal configuração, que passou a ser chamada de **Regra do Octeto**.

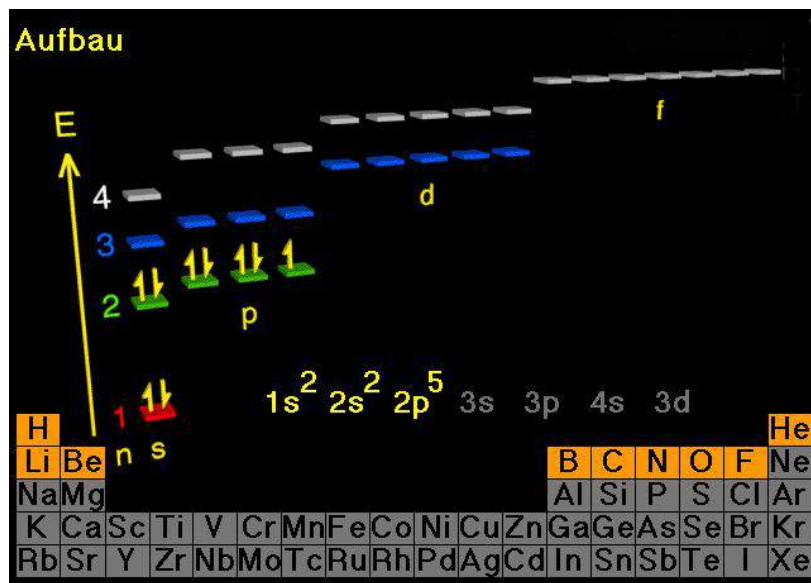


As distribuições dos elétrons nos orbitais dos átomos foram estudadas por três pesquisadores (Aufbau, Pauli e Hund) definindo as regras que descreve o arranjo de menor energia, ou configuração eletrônica do estado fundamental:

- 1) Os orbitais de menor energia são preenchidos primeiramente de acordo com a ordem  $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow \dots$  (princípio de Aufbau).



- 2) Os elétrons agem de certa forma como se eles estivessem girando em torno de um eixo da mesma maneira que a Terra gira. Esse movimento denominado *spin* tem duas orientações, denominadas para cima  $\uparrow$  e para baixo  $\downarrow$ . Somente dois elétrons podem ocupar um orbital e eles devem ter spins opostos (o princípio de exclusão de Pauli).
- 3) Se dois ou mais orbitais vazios de mesma energia estão disponíveis, todo elétron ocupa cada um dos orbitais com seus spins paralelos até que todos os orbitais estejam ocupados pela metade (regra de Hund).



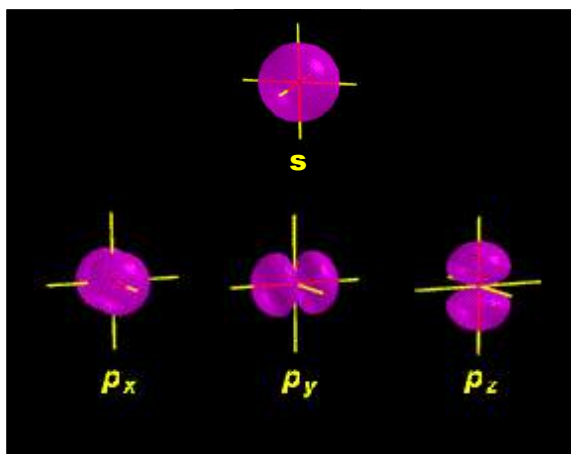
**Figura 1.** Configuração eletrônica do estado fundamental do Flúor. (Diagrama de Aufbau)

## 2.1 TEORIA DO ORBITAL ATÔMICO E MOLECULAR

Discutimos como os elétrons estariam distribuídos nos orbitais, mas o que é um orbital? De acordo com o modelo da *mecânica quântica* de um átomo, o comportamento de um elétron específico em um átomo pode ser descrito pela expressão matemática denominada *equação de onda* – o mesmo tipo de expressão usado para descrever o movimento das ondas em fluidos. A solução de uma equação de onda é denominada *função de onda*, ou **orbital**, e é descrita pela letra grega psi,  $\Psi$ .

Quando o quadrado da função de onda  $\Psi^2$  é expresso em um espaço tridimensional, o orbital descreve o volume do espaço em volta do núcleo onde o elétron tem maior probabilidade de ser encontrado. Entretanto, você pode pensar em um orbital como uma fotografia do elétron sendo tirada a uma velocidade lenta. Tal fotografia mostraria o orbital como uma nuvem borrada indicando a região do espaço em volta do núcleo onde o elétron estava. Essa nuvem eletrônica não tem uma fronteira bem-definida, mas por questões de praticidade podemos fixar os limites dizendo que um orbital representa o espaço onde o elétron passa a maior parte do tempo (90%).

Quais as formas de um orbital? Existem quatro tipos diferentes de orbitais, denominados **s**, **p**, **d** e **f**. Dos quatro, os mais importantes para química orgânica são os orbitais **s** e **p** (Figura 2). Sendo que o orbital p se distribui em três eixos o  **$p_x$** ,  **$p_y$**  e  **$p_z$** .



**Figura 2.** Orbitais atômicos **s** e **p**.

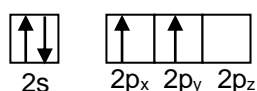
Esta delimitação de orbitais permitiu uma melhor compreensão das ligações químicas, definindo a chamada **teoria do orbital atômico**. Esta teoria permite determinar quantas ligações um átomo pode realizar, sendo esta determinada pelo número de elétrons no orbital da camada de valência (última camada ou camada externa). Como por exemplo, a distribuição eletrônica do flúor, figura 1, com dois pares completos e um elétron desemparelhado, indicando que o flúor necessita de mais um elétron para se estabilizar (regra do octeto).

Apesar das teorias de Lewis e Kössel permitirem determinar como as ligações químicas ocorrem, ela não explicava porque o carbono com uma distribuição eletrônica  $1s^2, 2s^2, 2p^2$  poderia fazer quatro ligações químicas, sendo que o átomo de carbono somente teria dois elétrons desemparelhados (conseqüentemente duas ligações).

Para explicar as quatro ligações do carbono, foi necessária uma outra teoria, denominada teoria do orbital molecular, que propunha que as ligações químicas seriam realizadas pela união dos orbitais de cada átomo e estes poderiam se modificar (unindo orbitais) formando orbitais chamados **híbridos**.

O composto orgânico mais simples é o gás metano  $CH_4$ . Para satisfazer a Valência de todos os cinco átomos, os hidrogênio devem ligar-se ao carbono por meio de ligações simples, denominadas Ligações sigma ( $\sigma$ ).

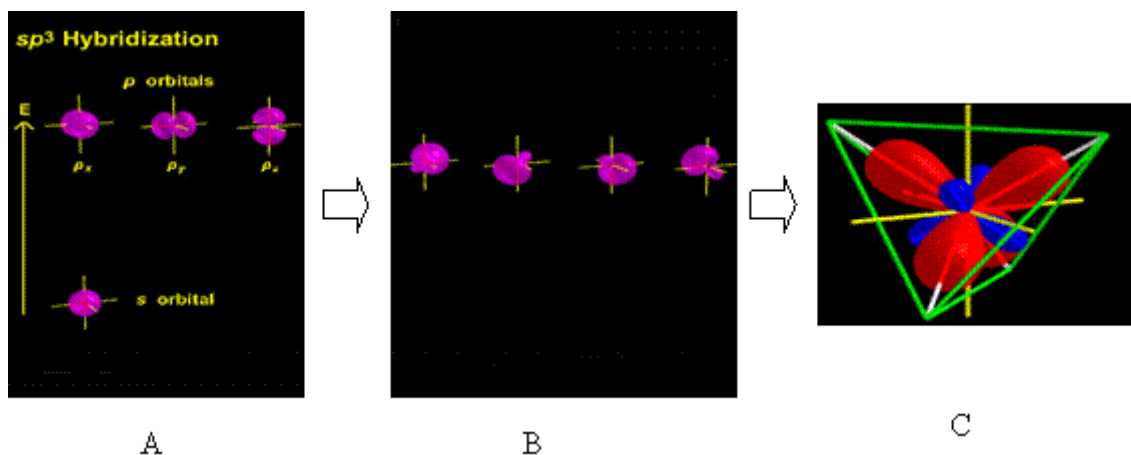
No estado fundamental, a configuração eletrônica do átomo de carbono é  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Com essa distribuição eletrônica, o carbono não é capaz de se ligar a quatro átomos de hidrogênio, mas apenas a dois.



Se, no entanto, um elétron do orbital 2s for transferido para o orbital 2p<sub>z</sub> vazio, o carbono passará a ter quatro elétrons desemparelhados (estado excitado), sendo, portanto, capaz de fazer quatro ligações. Desse modo, explica-se a tetra valência do átomo de carbono.

Porém, se os átomos de hidrogênio se ligassem aos orbitais 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> e 2p<sub>z</sub>, os ângulos entre as ligações H-C-H não seriam de 109,47°, (tetraedro), pois o ângulo entre os orbitais p é de 90°. Também não seriam iguais todos os comprimentos das ligações C-H, pois o orbital 2s possui raio diferente dos orbitais 2p. O que acontece, na verdade, é uma hibridação dos orbitais s e p,

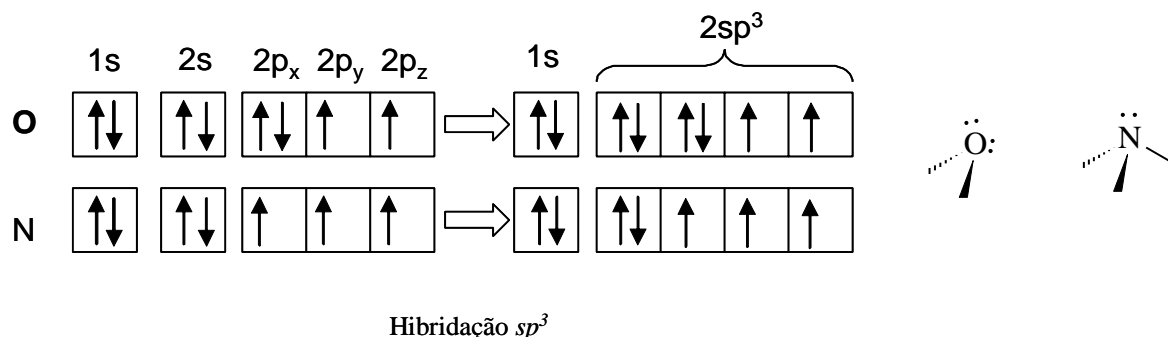
dando origem a quatro novos orbitais denominados **híbridos  $sp^3$** . Esses orbitais são todos iguais, e o ângulo entre eles é de  $109,47^\circ$ , conforme representado na Figura 3.



**Figura 3.** Hibridização  $sp^3$ . a) orbitais não hibridizados  $s$  e  $p$ . b) quatro orbitais hibridizados  $sp^3$ . c) arranjo tetraédrico de todos orbitais  $sp^3$  em torno do átomo de carbono, ângulo entre os orbitais de  $109,47^\circ$ .

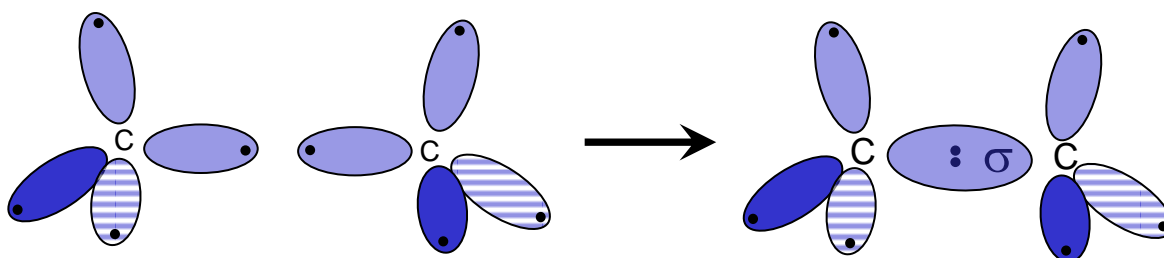
Como na molécula de metano, todo carbono que se encontrar ligado a quatro outros átomos ou grupo de átomos apenas por meio de ligações  $\sigma$ , terá hibridação  $sp^3$ , ou seja, geometria tetraédrica. Tetracloreto de carbono, por exemplo, tem a mesma geometria do metano.

Além do carbono, outros elementos como o oxigênio e o nitrogênio também podem ter hibridação  $sp^3$ . Nestes dois casos, as distribuições eletrônicas antes e depois da hibridação dos orbitais são as seguintes:



**Figura 4.** Hibridização  $sp^3$  do átomo de oxigênio e nitrogênio. Nota: o átomo de oxigênio possui dois pares de elétrons desemparelhados e o nitrogênio apenas um.

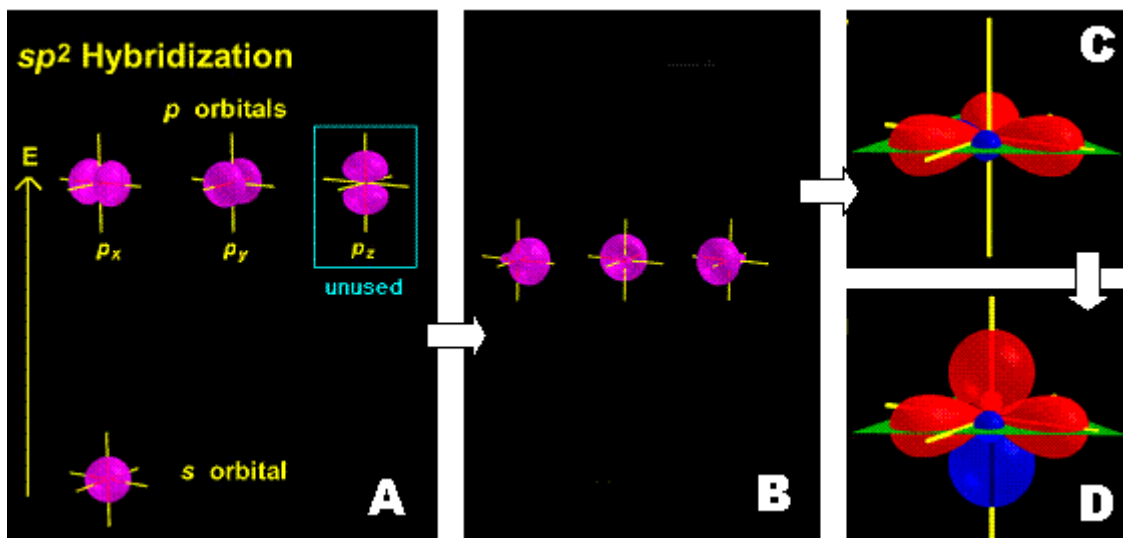
O mesmo tipo de hibridização que explica a estrutura do metano também explica como os átomos de carbono podem-se ligar uns aos outros em cadeias e anéis para tornar possíveis tantos milhões de compostos orgânicos. O etano,  $C_2H_6$ , é a molécula mais simples que contém uma ligação carbono-carbono:



Podemos ter uma idéia da molécula do etano ao imaginar dos dois átomos de carbono ligados entre si por uma sobreposição  $\sigma$  de um orbital híbrido  $sp^3$  proveniente de cada átomo. Os três orbitais híbridos  $sp^3$  remanescentes de cada carbono se sobrepõem com os orbitais 1s do hidrogênio para formar seis ligações C-H.

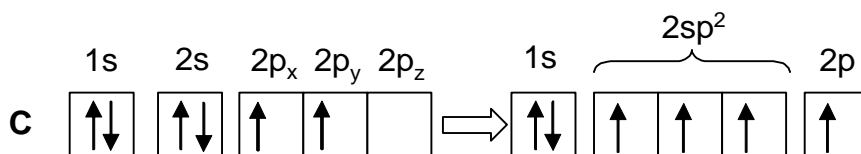
A hibridização  $sp^3$  é o estado eletrônico mais comum do carbono, mas não é a única possibilidade. Verificamos que existem muitos compostos orgânicos importantes nos quais os átomos de carbono compartilham mais que dois elétrons com outro átomo. Nas moléculas desses compostos, algumas ligações que são formadas são ligações covalentes múltiplas. Quando dois átomos de carbono compartilham dois pares de elétrons, por exemplo, o resultado é uma ligação dupla carbono-carbono. Os hidrocarbonetos cujas moléculas contêm uma ligação dupla carbono-carbono, são chamados de alcenos.

O arranjo espacial dos átomos dos alcenos é diferente dos alcanos. Os seis átomos de eteno são coplanares e o arranjo dos átomos em torno de cada átomo de carbono é triangular (Figura 5).



**Figura 5.** Hibridização  $sp^2$ . a) orbitais não hibridizados  $s$  e  $p$ . b) Três orbitais hibridizados  $sp^2$  (2 orbitais  $p$  e 1  $s$ ). c) arranjo triangular de todos orbitais  $sp^2$  em torno do átomo de carbono, ângulo entre os orbitais de  $120^\circ$ . d) adição do orbital  $p$  não hibridizado, coplanar.

Um modelo satisfatório para a ligação dupla carbono-carbono, pode ser baseado nos átomos de carbono hibridizados  $sp^2$ . A mistura de orbitais que fornece os orbitais  $sp^2$  para nosso modelo pode ser visualizada abaixo:

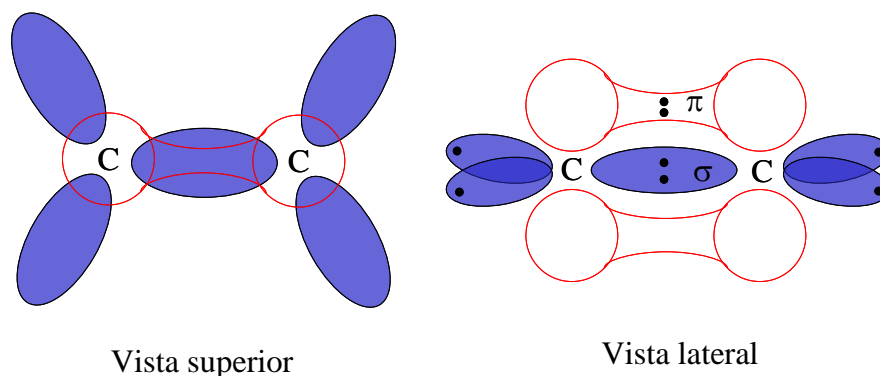


O orbital  $2s$  é hibridizado com dois dos orbitais  $2p$ . Um orbital  $2p$  permanece não-hibridizado. Um elétron então é colocado em cada um dos orbitais híbridos  $sp^2$  e um elétron continua no orbital  $2s$ .

Os três orbitais  $sp^2$ , resultantes da hibridização, são direcionados para os cantos de um triângulo regular (com ângulos de  $120^\circ$  entre si). O orbital  $p$  do carbono que não é hibridizado está perpendicular ao plano do triângulo formado pelos orbitais híbridos.

Quando dois orbitais hibridizados  $sp^2$  se aproximam um do outro, eles formam uma ligação  $\sigma$  através da sobreposição  $sp^2-sp^2$  de acordo com a teoria de ligação de valência (teoria de ligação de valência: uma ligação covalente forma quando dois átomos se aproximam tão perto um do outro que o orbital

ocupado de um átomo se sobrepõe ao orbital ocupado do outro átomo). Ao mesmo tempo, os orbitais  $p$  não-hibridizados se aproximam com uma geometria correta para que ocorra uma **sobreposição lateral**, originando a formação de uma ligação pi ( $\pi$ ). A combinação de uma ligação  $\sigma$   $sp^2-sp^2$  e uma ligação  $\pi$   $2p-2p$  resulta no compartilhamento de quatro elétrons e na formação de uma dupla ligação carbono-carbono, Figura 6.



**Figura 6.** Ligação de dois átomos de carbono com hibridização  $sp^2$ .

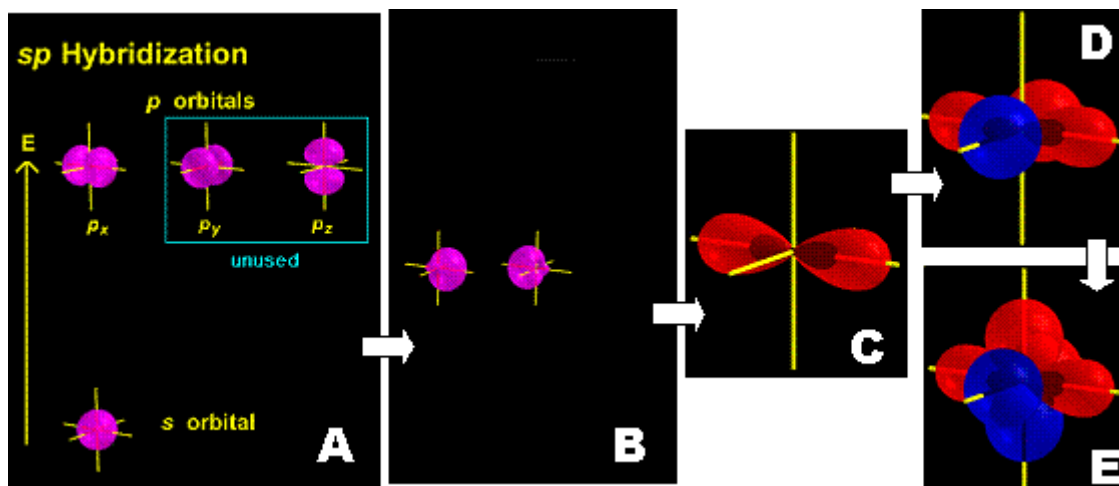
O modelo  $\sigma$ - $\pi$  para a ligação dupla carbono-carbono é também responsável por uma propriedade importante da ligação dupla: *Há uma grande barreira de energia à rotação, associada aos grupos unidos pela ligação dupla*. Estimativas baseadas em cálculos termodinâmicos indicam que a força de uma ligação  $\pi$  é de  $264 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Esta então é a barreira à rotação da ligação dupla. Ela é visivelmente mais elevada do que a barreira rotacional dos grupos unidos pelas ligações simples carbono-carbono ( $13\text{-}26 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Enquanto os grupos unidos pelas ligações simples giram de modo relativamente livre à temperatura ambiente, isso não acontece àqueles unidos pelas ligações duplas.

Além da formação de ligações simples e duplas pelo compartilhamento de dois e quatro elétrons, respectivamente, o carbono também pode formar uma *tripla* ligação pelo compartilhamento de seis elétrons. Para explicar a ligação tripla em um molécula como o etino (acetileno),  $C_2H_2$ , precisamos de um terceiro tipo de orbital híbrido, um **híbrido  $sp$** .

Imagine que, em vez de combinar com dois ou três orbitais  $p$ , o orbital  $2s$  do carbono hibridiza apenas com um único orbital  $p$ . Surgem dois orbitais híbridos  $sp$  e dois orbitais  $p$  permanecem inalterados. Os dois orbitais  $sp$  são

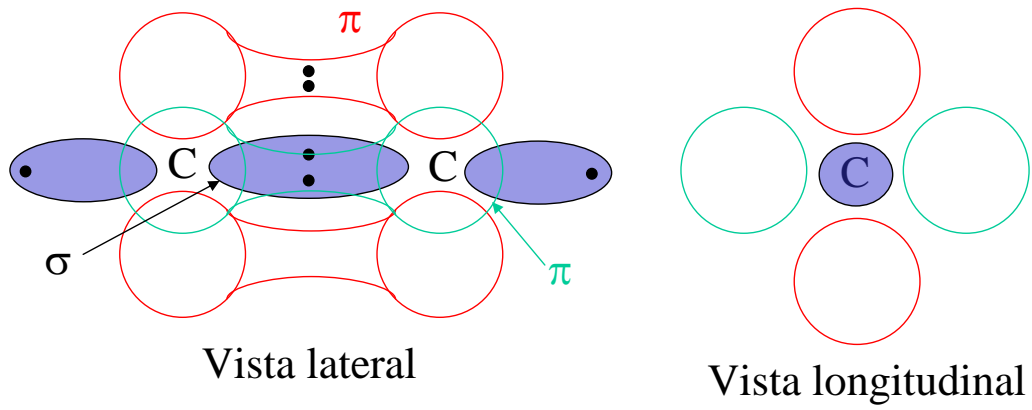


lineares ou estão afastados um do outro em  $180^\circ$  no eixo x, enquanto os dois orbitais  $p$  remanescentes situados nos eixos y e z são perpendiculares, conforme Figura 7.



**Figura 7.** Hibridização  $sp$ . a) orbitais não hibridizados  $s$  e  $p$ . b) dois orbitais hibridizados  $sp$  (1 orbitais  $p$  e 1  $s$ ). c) arranjo linear dos dois orbitais  $sp$  em torno do átomo de carbono, ângulo entre os orbitais de  $180^\circ$ . d-e) adições dos orbitais  $p$  não hibridizados, perpendicular ao orbital híbrido.

Quando dois átomos de carbono hibridizados  $sp$  aproximam-se um do outro, os orbitais híbridos  $sp$  de cada carbono se sobrepõem frontalmente para formar uma ligação  $\sigma$  forte  $sp-sp$ . Além do mais, os orbitais  $p_z$  de cada átomo de carbono formam uma ligação  $\pi$   $p_z-p_z$  através da sobreposição lateral, e os orbitais  $p_y$  se sobrepõem de forma análoga para formar uma ligação  $\pi$   $p_y-p_y$ . O efeito total é o compartilhamento de seis elétrons e a formação da ligação tripla carbono-carbono. Cada um dos orbitais híbridos  $sp$  remanescente formam um ligação  $\sigma$  com o hidrogênio para completar a molécula de etino (acetileno) (Figura 8).



**Figura 8.** Ligação de dois átomos de carbono com hibridização  $sp$ .



### 3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

O entendimento de como a estrutura de uma molécula irá influenciar as propriedades físico-químicas de uma determinada solução é de crucial importância para entender as características peculiares de alguns alimentos, como por exemplo: Por que a gelatina endurece? Por que o mel não estraga? Por que o amido aumenta a viscosidade de uma solução? Por que a carne possui aroma quando assado? E diversos outros questionamentos que podem ser levantados.

#### 3.1. POLARIDADE

Os hidrocarbonetos possuem apenas ligações C-C e C-H, isto é, ligações com pouca ou nenhuma diferença de eletronegatividade entre os átomos ligados. Logo veremos o grupo de átomos chamados grupos funcionais. Muitos grupos funcionais contêm átomos de eletronegatividade diferentes. Quando dois átomos de eletronegatividade diferentes formam uma ligação covalente, os elétrons não são divididos igualmente entre eles. O átomo com maior eletronegatividade (figura 1), puxa o par de elétrons para si, resultando em uma **ligação covalente polar**.

H 2,2																	He 0
Li 0,98	Be 1,67											B 2,04	C 2,66	N 3,04	O 3,44	F 3,98	Ne 0
Na 0,98	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,8	P 2,19	S 2,68	Cl 3,16	Ar 0
K 0,82	Ca 1	Sc 1,38	Ti 1,64	V 1,82	Cr 1,88	Mn 1,66	Fe 1,8	Co 1,82	Ni 1,81	Cu 1,86	Zn 1,86	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,66	Br 2,88	Kr 0
Rb 0,82	Sr 0,96	Y 1,22	Zr 1,38	Nb 1,8	Mo 2,24	Tc 1,8	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,2	Ag 1,92	Cd 1,68	In 1,78	Sn 1,82	Sb 2,06	Te 2,1	I 2,88	Xe 2,8
Cs 0,79	Ba 0,89	La	Hf 1,5	Ta 1,6	W 2,38	Re 1,8	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,28	Au 2,64	Hg 2	Tl 1,82	Pb 2,1	Bi 2,02	Po 2	At 2,2	Rn 0
Fr 0,7	Ra 0,8	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uul	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo
			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Figura 1. Tabela de eletronegatividade dos átomos.

Exemplo:



Como o átomo de cloro possui uma eletronegatividade maior, puxa os elétrons para si. Isso torna o átomo de hidrogênio deficiente de elétrons e dá a ele uma carga positiva e uma carga negativa ao cloro.

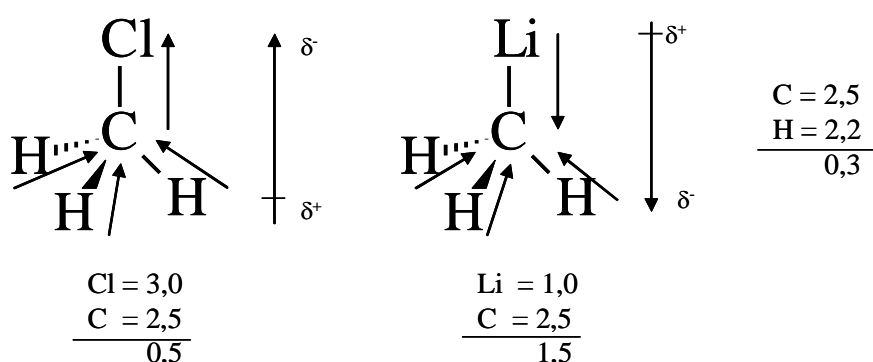
A molécula com extremidades com cargas é uma molécula com **dipolo** e que possui um **momento de dipolo ( $\mu$ )**.

De maneira geral:

- As ligações entre átomos com valores de eletronegatividade próximos são ligações covalentes apolares.
- Ligações entre átomos cujos valores de eletronegatividade diferem menos de duas unidades são ligações covalentes polares.
- Ligações entre átomos cujos valores diferem de duas ou mais unidades são iônicas.

## MOLÉCULAS POLARES E APOLARES

Quando observamos moléculas diatômicas simples é fácil verificarmos a polaridade da molécula. Para moléculas orgânicas com mais átomos podem se avaliar da mesma forma, porém considerando todas as ligações entre os átomos.



**Figura 2.** Polaridade da molécula avaliando a eletronegatividade de cada átomo.

Esse deslocamento do par de elétrons para o átomo mais eletronegativo e freqüentemente chamado de **Efeito indutivo**. Esses efeitos indutivos têm

uma importância grande na reatividade química, influenciando as ligações químicas e propriedades físicas.

A polaridade das moléculas é um resultado do somatório vetorial das polaridades individuais das ligações e das contribuições dos elétrons isolados na molécula.

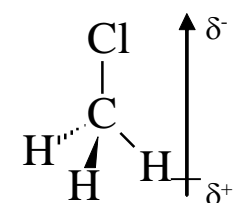
A polaridade resultante é chamada de **momento de dipolo,  $\mu$** . Que é calculado considerando as cargas resultantes produzidas pelos efeitos indutivos.

O momento dipolo é uma propriedade física que pode ser medida experimentalmente. É definida como o produto da magnitude da carga em unidades eletrostáticas (ue) e a distância que as separa em centímetros (cm)

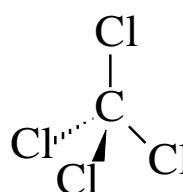
$$\text{Momento de dipolo} = \text{carga (ue)} \times \text{distância (cm)}$$

$$\mu = Q \times r$$

As cargas estão tipicamente na ordem de  $10^{-10}$  ue e as distâncias estão na ordem de  $10^{-8}$  cm. Conseqüentemente, os momentos de dipolo estão tipicamente na ordem de  $10^{-18}$  ue cm. Por conveniência, esta unidade,  $1 \times 10^{-18}$  ue cm, é definida como um **debye** e é abreviada como **D**.



$$\mu = 1,87 \text{ D}$$



$$\mu = 0 \text{ D}$$

A primeira observação que certamente fazemos em qualquer trabalho experimental é se certa substância é um sólido, um líquido ou um gás. A solubilidade de um composto e as temperaturas nas quais ocorrem transições entre fase, isto é, pontos de fusão (pf) e pontos de ebulição (pe) também estão entre as propriedades físicas mais facilmente medidas.

Essas propriedades físicas simples podem nos ajudar a identificar ou até mesmo isolar diversos compostos orgânicos. Um exemplo é a destilação do

álcool, em que o etanol (ponto de ebulição de 78 °C) pode ser separado de uma solução aquosa através de um aquecimento controlado (destilação).

As constantes físicas, que ajudam a separar e caracterizar os inúmeros compostos orgânicos pode ser encontrado facilmente na literatura.

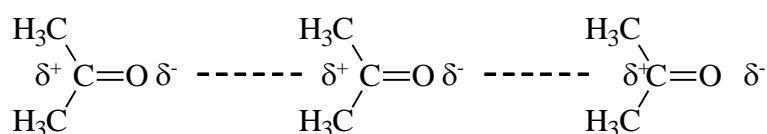
Quando uma substância é desconhecida, iniciamos os estudos realizando estimativas destas propriedades físicas macroscópicas podemos estimar qual será a estrutura mais provável das substâncias e nas forças que atuam entre as moléculas e os íons. Podemos citar algumas forças que influenciam estas propriedades físicas como a **força íon-íon, forças de dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals (ou forças de London)**.

### 3.2. FORÇAS INTERMOLECULARES

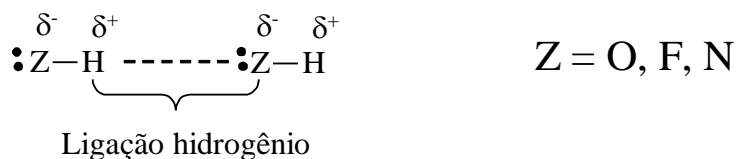
**Força Íon-Íon:** São atrações eletrostáticas entre os íons, sendo bem organizado no estado sólido. Uma grande quantidade de energia térmica é necessária para quebrar a estrutura organizada do sólido e levá-la para a estrutura líquida. Conseqüentemente, o ponto de fusão dos compostos orgânicos iônicos, apresenta um ponto de ebulição bastante alto e a maioria dos compostos se decompõem antes de atingirem o ponto de ebulição.

Exemplo: Acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ), ponto de fusão: 324 °C, ponto de ebulição: Decomposição antes da evaporação.

**Forças dipolo-dipolo:** A maioria das moléculas orgânicas não é plenamente iônica, mas possui um momento dipolo permanente que resulta em moléculas polares. Acetona e o acetaldeído são exemplos de moléculas com dipolos permanentes, pois o grupo carbonila que contém é altamente polarizado. As atrações dipolo-dipolo forçam as moléculas a se orientarem de modo que a extremidade positiva de uma molécula se direcione para a extremidade negativa da outra.

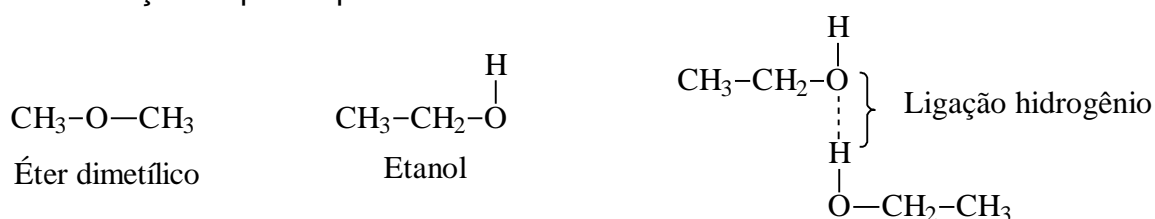


**Ligações de hidrogênio:** São ligações dipolo-dipolo muito fortes que ocorrem entre os átomos de hidrogênio ligados a átomos pequenos e fortemente eletronegativos (O, N ou F) e pares de elétrons não ligantes de outros desses átomos. Esse tipo de força intermolecular é denominada ligação hidrogênio. A ligação hidrogênio é mais fraca que uma ligação covalente comum, porém muito mais forte do que as interações dipolo-dipolo que ocorrem na acetona.

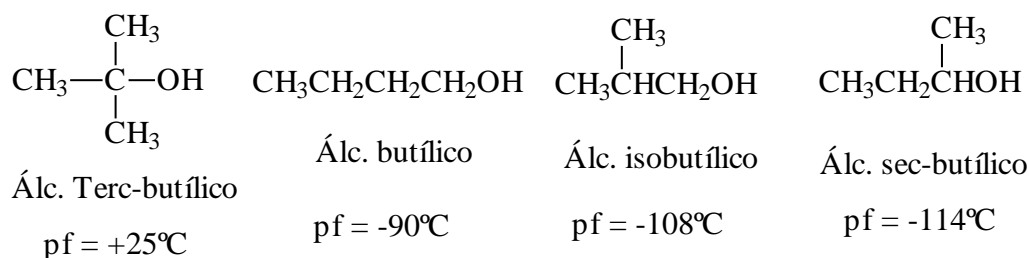


A ligação de hidrogênio é responsável pelo fato de o álcool etílico ter um ponto de ebulição muito mais elevado (+78,5 °C) que o do éter dimetílico (-24,9 °C), apesar de ambos possuírem o mesmo peso molecular. As moléculas do álcool etílico podem formar ligações hidrogênio muito fortes entre si, já que apresentam um átomo de hidrogênio ligado covalentemente a um átomo de oxigênio.

As moléculas do éter dimetílico, por não terem átomo de hidrogênio ligado a um átomo fortemente eletronegativo, não podem formar ligação hidrogênio uma com as outras. No éter dimetílico as forças intermoleculares são interações dipolo-dipolo mais fracas.



Outro fator (além da polaridade e ligação de hidrogênio) que afeta o ponto de fusão de muitos compostos orgânicos é a compactação e a rigidez de suas moléculas individuais. Moléculas simétricas geralmente possuem pontos de fusão anormalmente elevados.



### **Forças de Van der Walls ou forças de London**

Se considerarmos uma substância como o metano, cujas partículas são moléculas apolares, veremos que o ponto de fusão e ebulição é muito baixo: - 182,6 °C e -162 °C, respectivamente. Em vez de perguntar “*porque metano funde ou evapora a temperaturas tão baixas*” a pergunta mais apropriada seria “*por que o metano, uma substância não iônica e apolar, pode tornar-se um líquido ou um sólido?*” A resposta é porque existem forças intermoleculares atrativas chamadas força de Van der Walls (ou London).

Devido à movimentação dos elétrons estes podem gerar um pequeno dipolo temporário que podem induzir dipolos opostos em moléculas vizinhas. Tais dipolos temporários alteram-se constantemente, mas o resultado final de sua existência é produzir forças atrativas entre moléculas apolares e assim tornar possível a existência nos estados líquidos e sólidos.

A magnitude da força de Van der Walls é determinada pela polarizabilidade dos elétrons dos átomos envolvidos. Quanto mais forte a ligação menos polarizável será a molécula.

A força de Van der Walls influencia diretamente no estado físico dos compostos apolares de longa cadeia de hidrocarbonetos, como óleos, margarinas e manteigas.

### **3.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS**

#### **VISCOSIDADE**

Viscosidade é a resistência apresentada por um fluido à alteração de sua forma, ou aos movimentos internos de suas moléculas umas em relação às



outras. A viscosidade de um fluido indica sua resistência ao escoamento sendo o inverso da viscosidade, a fluidez.

Diversos compostos são utilizados para aumentar a viscosidade de alimentos, geralmente polissacarídeos como o amido, xantanas (gomas) e os derivados da celulose como a carboximetilcelulose. Estes polissacarídeos possuem em sua estrutura molecular diversos grupos –OH que em presença de água formam arranjos bem organizados, pontes de hidrogênio, que restringem a mobilidade da água tornando as soluções menos fluidas.

### **Atividade de água e a conservação de alimentos**

A deterioração de um alimento é, normalmente, resultante do crescimento de microorganismos, atividade enzimática e reações químicas, as quais, na sua maioria, dependem da presença de água. Perecibilidade é o termo utilizado para designar a facilidade com que um alimento se deteriora.

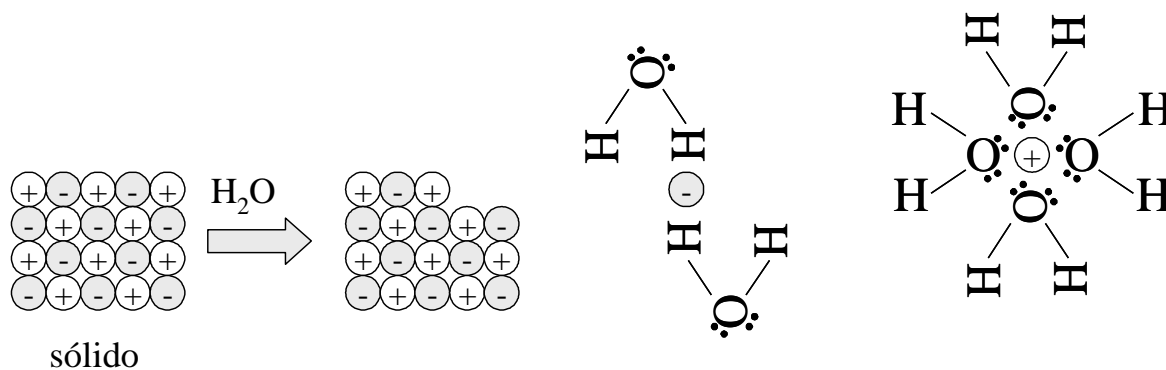
Observou-se que vários alimentos com o mesmo teor de água diferem significativamente em perecibilidade. Isto é atribuído ao fato de a água estar presente no alimento, porém, sem estar disponível para o crescimento de microorganismos e reações, já que está ligada aos constituintes sólidos do alimento e/ ou apresentando mobilidade reduzida e não se comportando como água pura.

### **SOLUBILIDADE**

As forças intermoleculares são de importância vital para explicar as solubilidades das substâncias.

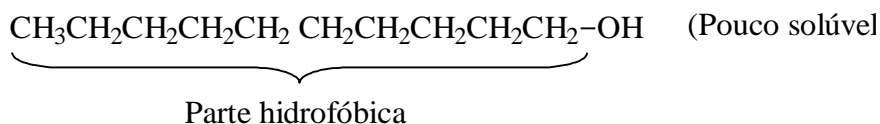
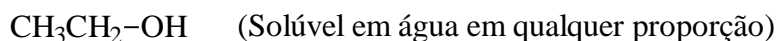
Solubilidade nada mais é que a quebra das ligações químicas que compõe o sólido, retirando de um arranjo ordenado para um desordenado em que o composto tem uma interação como o solvente.

Exemplo: Substância iônica sofre um hidratação (água) ou solvatação (outro solvente).



De modo geral podemos dizer que iguais dissolvem iguais, compostos polares são dissolvidos em solventes polares e vice-versa. Porém a estrutura irá definir também a solubilidade.

Exemplo: O etanol é miscível em qualquer proporção com a água devido as pontes de hidrogênio, já o decanol (álcool com 10 carbonos) é pouco solúvel, devido a sua estrutura possuir uma parte hidrofóbica, ou seja pouco polarizada.



Os químicos orgânicos definem usualmente um composto solúvel em água se pelo menos 3 g do composto se dissolvem em 100 ml de água (3% m/v).

Compostos que possuem grupos hidrofílicos seguem algumas regras:

- 1) Compostos com 1 a 3 átomos de carbono são solúveis;
- 2) Compostos com 4 a 5 átomos de carbono estão no limite da solubilidade;
- 3) Compostos com mais de 6 átomos são insolúveis.

Essas regras não se aplicam quando um composto contém mais de um grupo hidrofílico. Os polissacarídeos, as proteínas e os ácidos nucleicos contêm milhares de átomos de carbono e são todos solúveis. Porque eles possuem também milhares de grupos hidrofílicos.



## 4. REAÇÕES QUÍMICAS

Vimos que as propriedades físicas dos compostos são devido às características como:

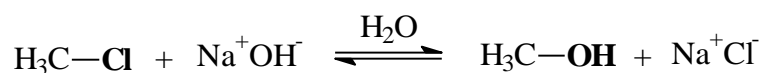
- Tipo de ligação atômica (covalente apolar, covalente polar ou iônica)
- Tipos de forças envolvidas entre as moléculas (força íon-íon, força dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals)

E de modo geral, podemos dizer que as propriedades físicas dos compostos estão diretamente ligadas a atrações de elementos de cargas opostas (+) com (-). Não somente as propriedades físicas, mas também diversas reações químicas só ocorrem devido a polaridade dos compostos orgânicos (grupos funcionais).

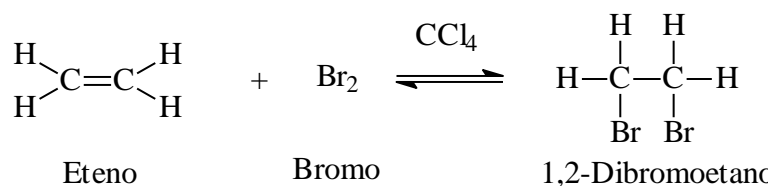
As reações químicas podem ser descritas de duas formas, pelo tipo de reação química (substituição, adição, eliminação e rearranjo) e como ela ocorre (mecanismo da reação).

### 4.1. Tipos de reações

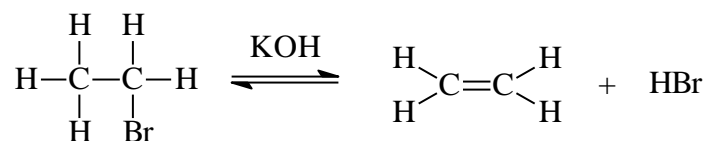
- a) **Reações de substituição:** substituição de um grupo por outro. Característicos de compostos saturados, tais como alcanos e haletos de alquila.



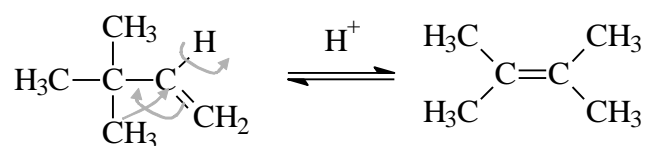
- b) **Reação de adição:** soma de um composto em outro. Característico de compostos com ligações múltiplas.



- c) **Reação de eliminação:** é o oposto da reação de adição. Método de preparo de compostos de dupla e tripla ligação.



- d) **Reações de rearranjo:** A molécula sofre uma reorganização de suas partes substituintes.



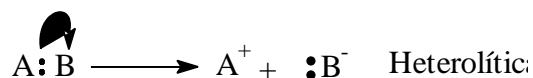
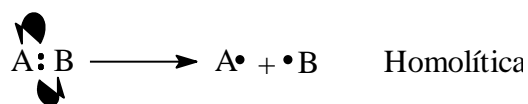
## 4.2. Mecanismos de reação

O mecanismo de reação descreve quais ligações são realizadas ou quebradas e em que ordem isso se dá.

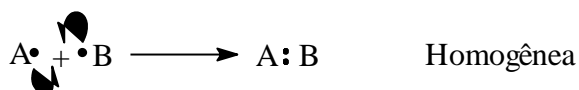
Toda reação química envolve a quebra e a formação de ligações entre os átomos. Em química orgânica as principais reações envolvem ligações covalentes.

Uma ligação covalente pode ser quebrada de duas maneiras:

- De modo simétrico – Ruptura homolítica, em que cada átomo fica com um elétron. Os processos que envolvem quebras e ligações simétricas (homolíticas e homogêneas) produzem fragmentos com elétrons desemparelhados chamados de **radicais**.
- De modo assimétrico – Ruptura heterolítica, em que um dos átomos fica com o par de elétrons. A ruptura heterolítica normalmente requer que a ligação esteja polarizada. A polarização de uma ligação geralmente resulta de eletronegatividades diferentes dos átomos unidos pela ligação. Quanto maior a eletronegatividade, maior a polarização.



Da mesma forma a recombinação da quebra (ligação) pode ser:

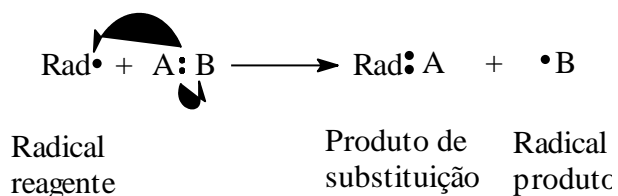


### Mecanismo de reações radicalares

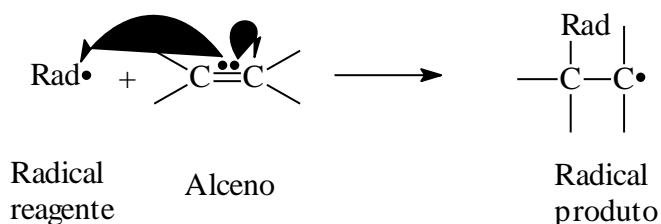
Essas reações são menos comuns, mas nem por isso menos importantes. Elas agem principalmente em alguns processos industriais e em alguns processos metabólicos. Os radicais formados pela quebra homolítica da ligação, são muito reativos, porque possuem uma deficiência de elétrons na camada de valência e procuram fazer novas ligações químicas para se estabilizar (regra do octeto).

Os radicais se estabilizam realizando principalmente reações de substituição e de adição. Abaixo é apresentado o mecanismo destas reações.

- a) **Reações de substituição via radical:** substitui um átomo de uma outra molécula dando origem a um novo radical. Este novo radical formado pode reagir com outros compostos formando novos radicais e assim por diante, em uma reação contínua (reação em cadeia).



b) **Reações de adição via radical:** um radical liga-se a um composto (geralmente com múltiplas ligações) formando um novo radical.

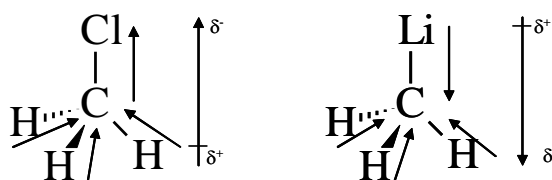


### Mecanismo de reações polares

As reações polares ocorrem devido à atração entre as cargas positivas e as negativas nos diferentes grupos funcionais das moléculas.

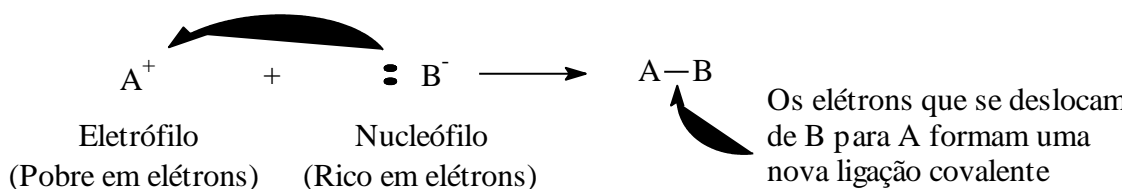
A maioria dos compostos orgânicos é eletricamente neutra; eles não possuem carga positiva ou negativa. Entretanto, vimos que certas ligações na molécula, principalmente aquelas em grupos funcionais, são polares. A polaridade de uma ligação é uma consequência da distribuição de elétrons assimétrica em uma ligação devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos.

Os elementos como o oxigênio, nitrogênio, fluor, cloro e bromo são mais eletronegativos que o carbono. Dessa maneira, um átomo de carbono ligado a um desses átomos possui uma carga parcial positiva ( $\delta^+$ ). De modo contrário, os metais são menos eletronegativos que o carbono, assim um átomo de carbono ligado a um metal possui uma carga parcial negativa ( $\delta^-$ ). Os mapas de potencial eletrostático do clorometano e do metil-lítio ilustram essas distribuições de carga, mostrando que o átomo de carbono no clorometano é pobre em elétrons, enquanto o átomo de carbono no metil-lítio é rico em elétrons.

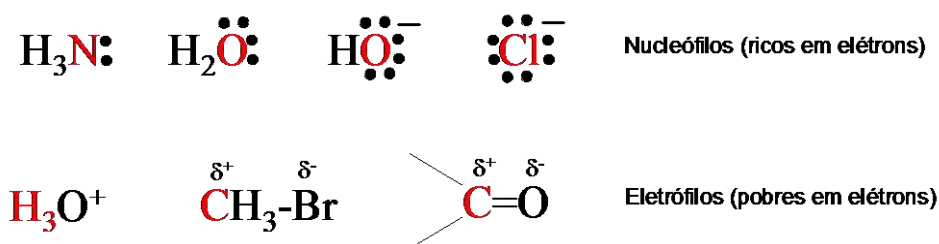


Qual significado tem a polaridade de um grupo funcional em relação à reatividade química? Como as cargas diferentes se atraem, a característica fundamental de todas as reações orgânicas polares é aquela em que os átomos ricos em elétrons de uma molécula reagem com os átomos pobres em elétrons de outra molécula. As ligações são formadas quando átomos ricos em elétrons doam um par de elétrons para um átomo pobre em elétrons. As ligações são quebradas quando um átomo deixa a molécula com ambos os elétrons da ligação química.

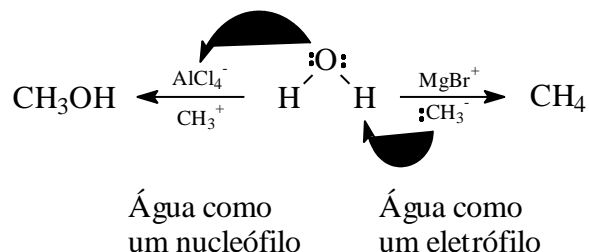
Reação polar geral:



Os químicos, ao se referirem às espécies envolvidas em uma reação polar, empregam as palavras nucleófilo e eletrófilo. Um nucleófilo é uma substância “amante de núcleos”. Um nucleófilo tem um átomo rico em elétrons e pode formar ligações doando um par de elétrons para um átomo pobre em elétrons. Os nucleófilos podem ser neutros ou carregados negativamente. A molécula de amônia, água, íon hidróxido e íon brometo são exemplos de nucleófilos. Um eletrófilo, ao contrário, é uma substância “amante de elétrons”. Um eletrófilo tem um átomo pobre em elétrons e pode formar ligações aceitando um par de elétrons de um nucleófilo. Os eletrófilos podem ser neutros ou carregados positivamente. Os ácidos (doadores de H<sup>+</sup>), haletos de alquila e compostos carbonílicos são exemplos de eletrófilos.



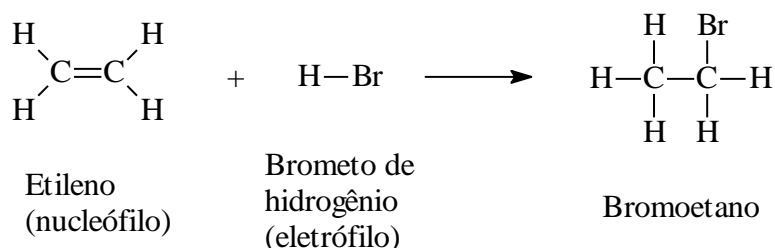
Observe que algumas espécies podem ser tanto um nucleófilo como um eletrófilo, dependendo das circunstâncias. A água, por exemplo, atua como um nucleófilo quando doa um par de elétrons, mas age como um eletrófilo quando doa um íon  $H^+$ .



Se as definições de nucleófilos e eletrófilos soam familiares com as definições de ácidos e bases de Lewis, é porque de fato, existem uma correlação entre eletrofilidade/nucleofilidade e basicidade/acidez de Lewis. As bases de Lewis são doadoras de elétrons e se comportam como nucleófilos, enquanto os ácidos de Lewis são receptores de elétrons e comportam-se como eletrófilos. Assim, a maior parte da química orgânica é explicada em termos de reações ácido-base. A principal diferença é que os termos nucleófilos e eletrófilos são empregados quando as ligações com átomos de carbono estão envolvidas.

### Um exemplo de reação polar: Adição do HBr ao Etileno

Vamos examinar uma reação polar típica – a reação de adição de um alceno como o etileno com brometo de hidrogênio. Quando o etileno é tratado com o HBr à temperatura ambiente, produz-se o bromoetano. A reação total pode ser representada como:

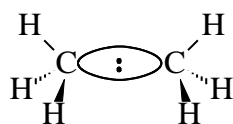




Essa reação, um exemplo de um tipo de reação polar conhecida como *adição eletrofílica*, pode ser compreendida por meio dos conceitos discutidos na teoria do orbital molecular.

O que sabemos sobre o etileno? Vimos que a dupla ligação carbono-carbono é o resultado da sobreposição de dois átomos de carbono hibridizados  $sp^2$ . A parte  $\sigma$  da ligação dupla é o efeito da sobreposição  $sp^2-sp^2$  e a parte  $\pi$  é a seqüência da sobreposição p-p.

Que tipo de reatividade química podemos esperar de uma ligação dupla carbono-carbono? Sabemos que os alcanos, tal como o etano, são relativamente inertes, porque todos os elétrons de valência estão fortemente amarrados em torno das ligações fortes C-C e C-H, apolares. Além do mais, os elétrons de ligação nos alcanos são relativamente inacessíveis à aproximação de moléculas de reagentes, pois estão protegidos em ligações  $\sigma$  entre os núcleos. Entretanto, a situação dos elétrons nos alcenos é um pouco diferente. Primeiramente, as ligações duplas têm uma densidade eletrônica maior que as ligações simples – quatro elétrons em uma ligação dupla versus dois elétrons em uma ligação simples. Outro ponto importante é que os elétrons da ligação  $\pi$  são acessíveis à aproximação de moléculas do reagente, porque eles estão localizados acima e abaixo do plano da dupla ligação em vez de estarem protegidos entre os núcleos.



Ligação sigma carbono-carbono:

Mais forte; os elétrons de ligação são menos acessíveis



Ligação pi carbono-carbono

Mais fracas; os elétrons são mais acessíveis

Tanto uma densidade eletrônica maior quanto uma maior acessibilidade aos elétrons de ligação fazem que as ligações duplas carbono-carbono sejam nucleofílicas. Ou seja, a química dos alcenos envolve reações entre a dupla ligação, rica em elétrons com reagentes pobres em elétrons ou eletrófilos.

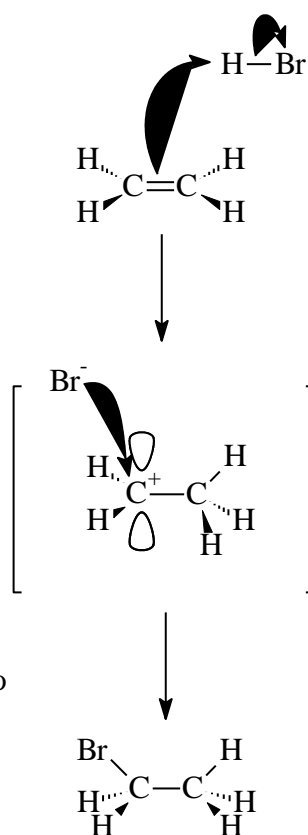
E o segundo reagente, HBr? Como um ácido forte, o HBr é um poderoso doador de prótons ( $H^+$ ). Uma vez que o próton é carregado positivamente e deficiente em elétrons, ele é um bom eletrófilo. Assim, a

reação entre o HBr e o etileno é uma típica combinação eletrófilo-nucleófilo, característica de todas as reações polares.

A reação se inicia quando o alceno doa um par de elétrons da ligação C=C para o HBr, para formar uma nova ligação C-H e Br<sup>-</sup>, como indicado pela seta curva na primeira etapa da Figura xx. A seta curva parte do meio da ligação dupla e aponta para o átomo de hidrogênio no HBr. Essa seta indica que uma nova ligação C-H foi formada a partir dos elétrons da ligação dupla C=C. Uma segunda seta curva se inicia no meio da ligação H-Br e em direção ao Br, indicando que a ligação H-Br se quebra e os elétrons permanecem com o átomo de bromo, formando Br<sup>-</sup>.

O eletrófilo HBr é atacado pelos elétrons pi da ligação dupla, e uma nova ligação sigma C-H é formada, deixando o átomo de carbono com uma carga positiva (+) e um orbital p vazio.

O Br<sup>-</sup> doa um par de elétrons para o átomo de carbono carregado positivamente, formando uma ligação sigma C-Br e originando um novo produto (neutro) de adição.



Quando um dos átomos de carbono do alceno se liga ao átomo de hidrogênio, o outro átomo de carbono, tendo perdido elétrons, possui agora apenas seis elétrons de valência e uma carga positiva. Esta espécie carregada positivamente – um cátion de carbono ou um carbocátion – também é um eletrófilo e pode aceitar um par de elétrons do ânion nucleofílico de Br<sup>-</sup>, na segunda etapa, para formar a ligação C-Br, originando o produto de adição

observado. Novamente, a seta curva mostrada na Figura xx indica o movimento do par de elétrons do  $\text{Br}^-$  para o carbono carregado positivamente.

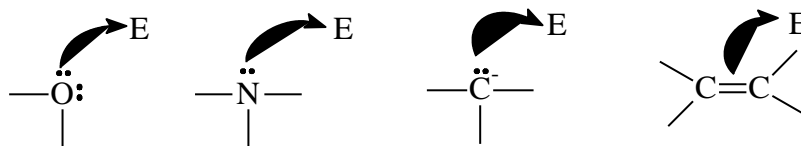
Independente dos detalhes de cada reação, podemos de modo geral dizer que todas as reações polares ocorrem entre os átomos pobres em elétrons e os átomos ricos em elétrons, envolvendo a doação de um par de elétrons de um nucleófilo para um eletrófilo.

### Tópicos: Usando setas curvas em mecanismos de reações polares

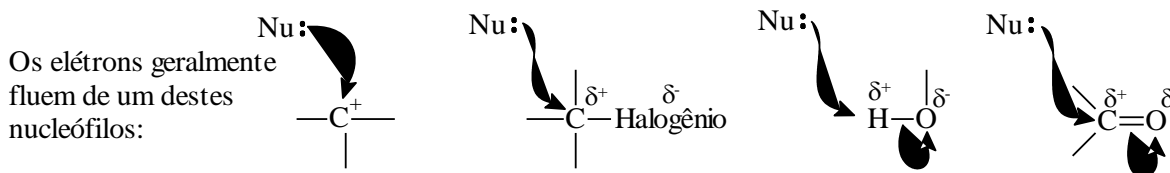
A utilização de setas curvas em mecanismos de reação devem seguir algumas regras e padrões:

**Regra 1) Os elétrons se deslocam de um nucleófilo (Nu:) para um eletrófilo (E).** O nucleófilo deve possuir um par de elétrons disponíveis, geralmente um par de elétrons isolado ou uma ligação múltipla. Por exemplo:

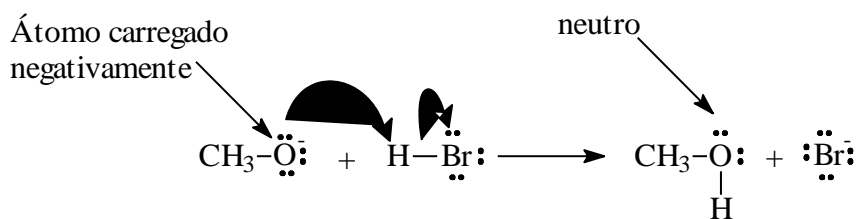
Os elétrons geralmente fluem de um destes nucleófilos:



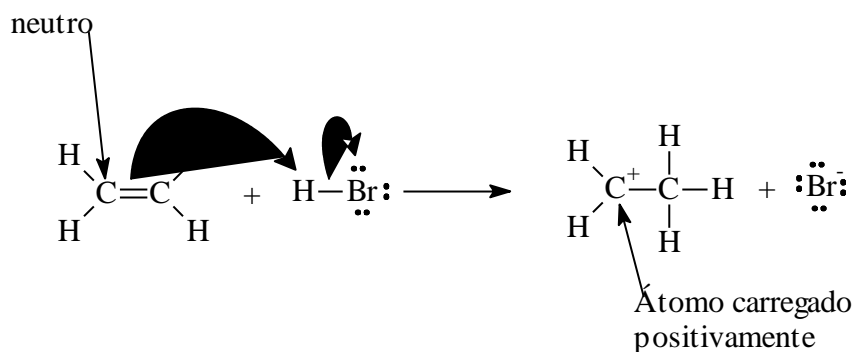
O eletrófilo pode ser capaz de aceitar o par de elétrons, geralmente ele possui um átomo com carga positiva ou um átomo polarizado positivamente no grupo funcional. Por exemplo:



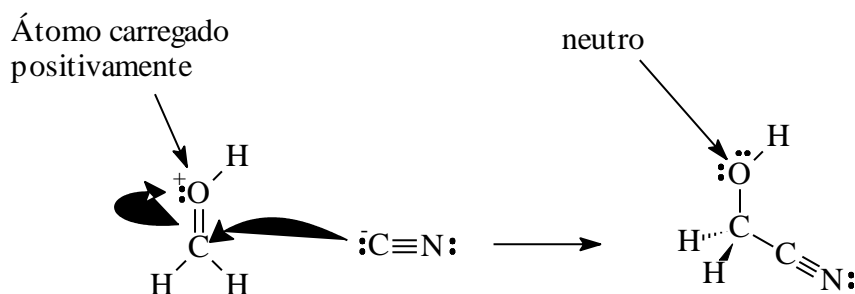
**Regra 2) O nucleófilo pode ser tanto carregado negativamente quanto neutro.** Se o nucleófilo for carregado negativamente, o átomo que fornece o par de elétrons torna-se neutro. Por exemplo:



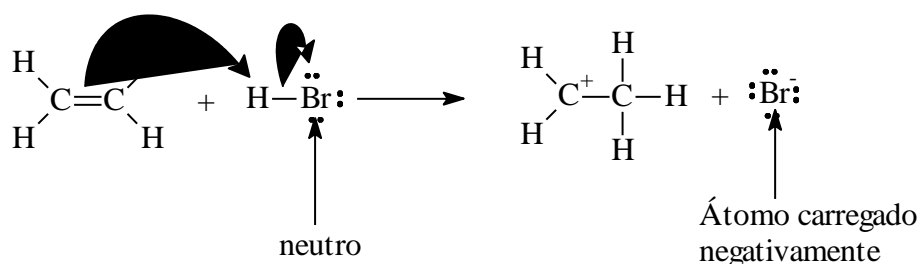
Se o nucleófilo for neutro, o átomo que doa o par de elétrons adquire uma carga positiva. Por exemplo:



**Regra 3) O eletrófilo pode ser tanto carregado positivamente quanto neutro.** Se o eletrófilo for carregado positivamente, o átomo que exibe essa carga torna-se neutro após aceitar um par de elétrons. Por exemplo:

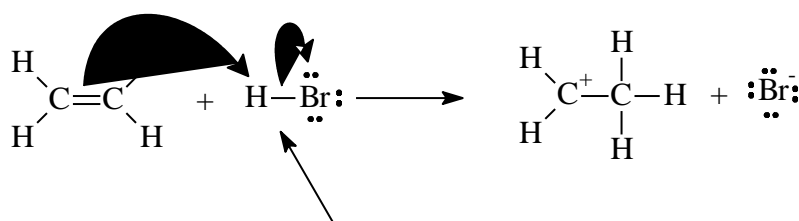


Se um eletrófilo for neutro, o átomo que aceita o par de elétrons adquire uma carga negativa. No entanto, para que isso ocorra, a carga negativa deve ser estabilizada, permanecendo no átomo eletronegativo tal como o oxigênio, o nitrogênio ou o halogênio. Por exemplo:



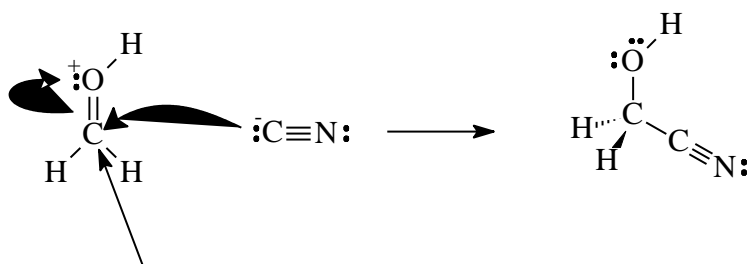
De acordo com as regras 2 e 3, a carga é conservada durante a reação. Uma carga negativa nos reagentes origina outra negativa no(s) produto(s), e uma positiva nos reagentes origina outra positiva no(s) produto(s).

**Regra 4) A regra do octeto deve ser obedecida.** Nenhum átomo do segundo período da tabela periódica pode ficar com dez elétrons (ou quatro elétrons para o átomo de hidrogênio). Se um par de elétrons se desloca para um átomo que já possui um octeto (ou dois elétrons para o átomo de hidrogênio), outro par de elétrons deve deslocar-se simultaneamente para que o octeto seja obedecido. Quando dois elétrons são deslocados da ligação C=C do etileno para o átomo de hidrogênio do HBr, por exemplo, dois elétrons devem deixar o átomo de hidrogênio. Isso significa que a ligação H-Br deve ser quebrada e os elétrons devem permanecer no bromo, formando um brometo estável.



Este hidrogênio já possui dois elétrons. Quando outro par de elétrons se desloca da ligação dupla para o hidrogênio o par de elétrons da ligação H-Br deve sair.

Da mesma maneira, quando os elétrons se deslocam do íon cianeto ( $\text{CN}^-$ ) para o átomo de carbono do formaldeído protonado ( $\text{H}_2\text{C}=\text{OH}^+$ ), dois elétrons devem deixar o carbono. Isso significa que a ligação dupla C=O deve se tornar uma ligação simples e os dois elétrons devem ficar no átomo de oxigênio, neutralizando a carga positiva.



Este carbono já possui oito elétrons. Quando outro par de elétrons se desloca do íon  $\text{CN}^-$  para o carbono, um par de elétrons da ligação C=O deve sair.




## 5. GRUPOS FUNCIONAIS

A habilidade do carbono em formar quatro ligações fortes com outros átomos de carbono, bem como com H, O, S e N, fornece a versatilidade necessária à estrutura, que torna possível a existência de um vasto número de moléculas diferentes presentes em organismos vivos complexos. Os inúmeros compostos orgânicos podem ser organizados em famílias chamados **grupos funcionais**.

São esses grupos funcionais que determinam a maioria das propriedades químicas e físicas de cada família, Tabela 1.

Tabela 1. Principais grupos funcionais.

	Família						
	Alcano	Alceno	Alcino	Aromático	Haloalcano	Álcool	Éter
Grupo Funcional	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C} \\   \\ \text{ligações} \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\begin{array}{c} \text{Anel} \\ \text{Aromático} \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{C}-\ddot{\text{X}}: \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \\ \text{C}-\ddot{\text{O}}\text{H} \\   \end{array}$	$\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{C} \\   \quad   \end{array}$
Fórmula Geral	RH	$\begin{array}{l} \text{RCH}=\text{CH}_2 \\ \text{RCH}=\text{CHR} \\ \text{R}_1\text{C}=\text{CHR} \\ \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{RC}\equiv\text{CH} \\ \text{RC}=\text{CR}' \end{array}$	ArH	RX	ROH	ROR'
Exemplo Específico	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	HC≡CH		CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>
Nome da IUPAC	Etano	Eteno	Etino	Benzeno	Cloroetano	Etanol	Metoximetano
Nome Comum	Etano	Etileno	Acetileno	Benzeno	Cloreto de Etila	Álcool Etilico	Éter Dimetilico

continuação

Família						
Amina	Aldeído	Cetona	Ácido Carboxílico	Éster	Amida	Nitrila
RNH <sub>2</sub> R <sub>2</sub> NH R <sub>3</sub> N	 RCHO	 RCR' ou RCOR'	 RCOOH ou RCO <sub>2</sub> H	 RCOR' ou RCOOR' ou RCO <sub>2</sub> R'	 RCNH <sub>2</sub> RCNHR' RCNR'R''	RCN
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	 CH <sub>3</sub> CH (CH <sub>3</sub> CHO)	 CH <sub>3</sub> CCH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> )	 CH <sub>3</sub> COH (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H)	 CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	 CH <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> )	CH <sub>3</sub> C≡N
Metanamina	Etanal	Propanona	Ácido Etanóico	Etanoato de Metila	Etanamida	Etanonitrila
Metilamina	Acetaldeído	Acetona	Ácido Acético	Acetato de Metila	Acetamida	Acetonitrila

**Grupo alquila:** São provenientes dos alcanos. Existem para facilitar a nomenclatura dos compostos. São grupos que seriam obtidos pela remoção de um átomo de hidrogênio de um alcano, Tabela 2:

Tabela 2. Grupo alquila, nomenclatura e abreviações.

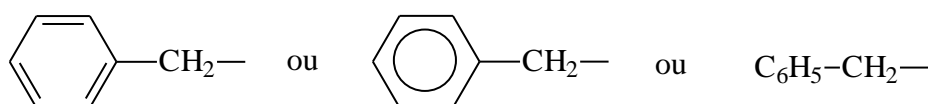
Alcano	Grupo alquila	Abreviação
CH <sub>4</sub> (metano)	CH <sub>3</sub> - (Grupo metila)	Me-
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> (etano)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> - (Grupo etila)	Et-
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (propano)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> - (Grupo propila)	Pr-
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (propano)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{(Grupo isopropila)} \end{array}$	i-Pr-
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (Butano)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \\   \\ \text{(Grupo terc-butila)} \end{array}$	

Freqüentemente é utilizado um símbolo (**R**) que representa qualquer grupo alquila em um composto orgânico. Assim a fórmula geral para um alcano é **R-H**.

**Grupo fenila e benzila:** Quando o anel do benzeno está ligado a algum outro grupo de átomos em uma molécula ele é chamado de **grupo fenila**.



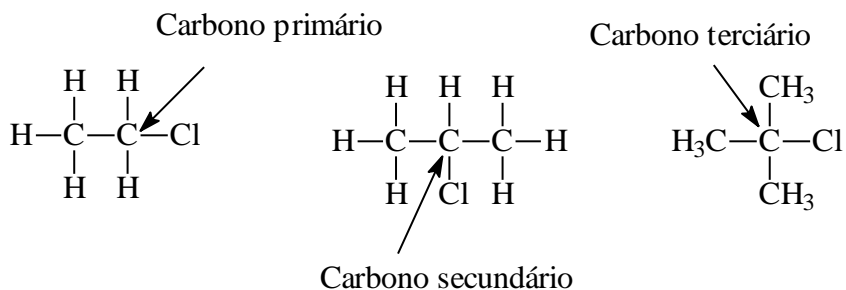
A combinação de um grupo fenila e um grupo -CH<sub>2</sub>- são chamados de grupo **benzila**.



**Haletos de alquila ou haloalcanos:** São compostos nos quais um átomo halogênio (F, Cl, Br ou I) substitui um átomo de hidrogênio de um alcano. Exemplo: CH<sub>3</sub>Cl (cloreto de metila); CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl (Cloreto de etila).



Os haletos de alquila são classificados como primários, secundários ou terciários. Esta classificação refere-se ao átomo de carbono ao qual o halogênio está diretamente ligado.



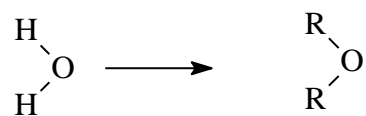
**Álcoois:** O grupo funcional característico para esta família é a hidroxila (-OH) ligada a um átomo de carbono com hibridização  $sp^3$ .

Os álcoois podem ser reconhecidos estruturalmente de dois modos: a) como derivados hidroxilados de alcanos; b) Como derivados alquilados da água.



Assim como os haletos de alquila, os álcoois são classificados em três grupos: primários, secundários e terciários. Esta classificação baseia-se no grau de substituição do carbono ao qual o grupo hidroxila está diretamente ligado, de modo análogo ao haleto de alquila.

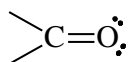
**Éteres:** Possuem a fórmula geral R-O-R ou R-O-R', onde R' pode ser um grupo alquila (ou fenila) diferente de R. Éteres podem ser vistos como derivados da água em que ambos os átomos de hidrogênio foram substituídos por grupos alquila.



**Aminas:** Assim como os álcoois e os éteres podem ser considerados como derivados orgânicos da água, as aminas podem ser consideradas como derivados orgânicos da amônia.

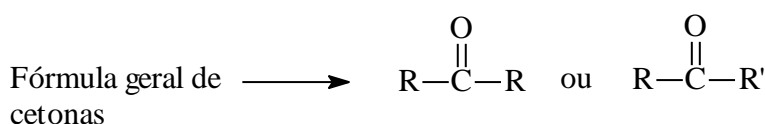
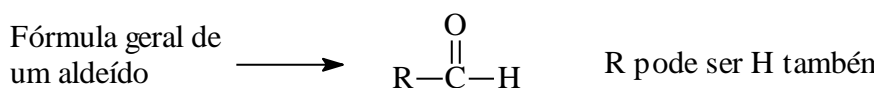
Portanto, uma amina é uma molécula da amônia com um átomo ou mais de hidrogênio substituído por um grupo alquila. As aminas podem ser classificadas como primárias, secundárias e terciárias. Esta classificação baseia-se no número de grupos orgânicos que estão ligados ao átomo de nitrogênio.

**Aldeídos e cetonas:** Aldeídos e cetonas contêm o grupo carbonila, um grupo no qual um átomo de carbono se liga ao oxigênio por uma ligação dupla, ou seja um carbono  $sp^2$ .

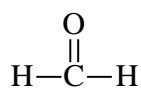


Grupo carbonila

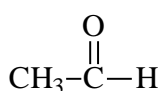
O grupo carbonila nos aldeídos está ligado a pelo menos um átomo de hidrogênio, e nas cetonas está ligado a dois átomos de carbono.



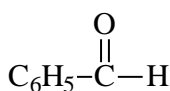
Exemplos:



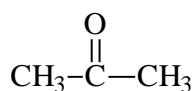
Formaldeído



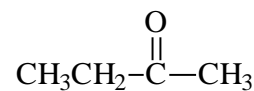
Acetaldeído



Benzaldeído



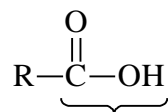
Acetona



Etilmetil cetona

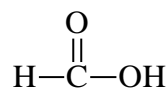
**Ácidos carboxílicos, amidas e ésteres:** São grupos que como o aldeído também possui uma carbonila, porém o hidrogênio é substituído por outro grupamento.

**Ácidos carboxílicos:** possuem fórmula geral RCO-OH. O grupo funcional é chamado de grupo carboxila (carbonila + hidroxila).

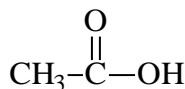


Grupo funcional

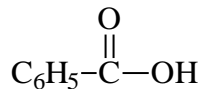
Exemplos:



Ácido fórmico

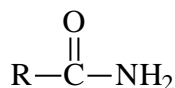


Ácido acético

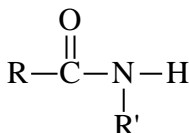


Ácido benzóico

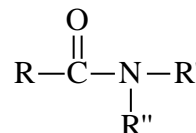
**Amidas:** Possuem as fórmulas gerais RCO-NH<sub>2</sub>, RCO-NHR', RCO-NR'R''.



Amidas primárias

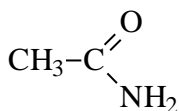


Amidas Secundárias

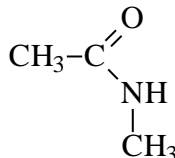


Amidas Terciária

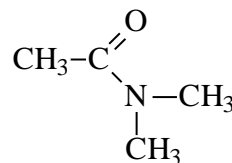
Exemplos:



Acetamida

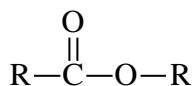


N-Metilacetamida

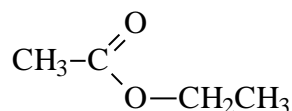
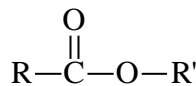


N,N-Dimetilacetamida

**Éster:** como o aldeído, ácido carboxílico, aminas e outros, os ésteres diferem apenas no grupo ligado a carbonila. Possuem fórmula geral RCO-OR ou RCO-OR'.



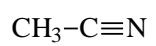
Fórmulas gerais



Ex: Acetato de etila

**Nitrilas:** possui fórmula geral R-C≡N. O carbono e o nitrogênio de um nitrila possuem hibridização do tipo sp.

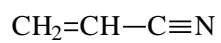
Exemplos:



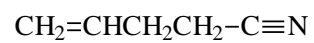
Etanonitrila



butanonitrila

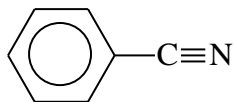


propenitrila

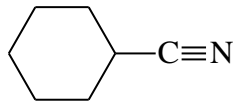


4-Pentenitrila

Quando são cíclicos as nitrilas o sufixo passa a ser carbonitrilas.



Benzenocarbonitrila



Ciclohexanocarbonitril



## 6. HIDROCARBONETOS

---

Hidrocarbonetos, como o sugere o nome, são compostos cujas moléculas contêm apenas átomos de carbono e hidrogênio. Metano ( $\text{CH}_4$ ) e etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) são hidrocarbonetos. Eles também pertencem a um subgrupo de hidrocarbonetos conhecidos como alcanos, cujos membros não possuem ligações múltiplas entre os átomos de carbono. Hidrocarbonetos cujas moléculas possuem uma ligação dupla carbono-carbono são chamados **alcenos** e aqueles com uma ligação tripla são chamados **alcinos**. Hidrocarbonetos que contêm um anel especial são chamados **hidrocarbonetos aromáticos**.

Geralmente, compostos como os alcanos, cujas moléculas possuem apenas ligações simples, são chamados de compostos saturados pois contêm o número máximo de átomos de hidrogênio que um composto de carbono pode possuir. Compostos com ligações múltiplas, tais como alcenos, alcinos e hidrocarbonetos aromáticos, são chamados de compostos insaturados pois possuem menos que o número máximo de átomos de hidrogênio, podendo ser hidrogenados em condições apropriadas.

**Alcanos** - As principais fontes de alcanos são os gases naturais e o petróleo. Os alcanos menores (metano até butano) são gases a temperatura ambiente. Os alcanos de maior peso molecular são obtidos principalmente através do refinamento do petróleo.

**Alcenos** - Eteno e propeno, os dois alcenos mais simples, estão entre os mais importantes produtos químicos industriais produzidos nos Estados Unidos. A cada ano as indústrias químicas produzem mais de 15 milhões de toneladas de eteno e cerca de 7,5 milhões de toneladas de propeno. Eteno é usada como matéria-prima para a síntese de diversos compostos industriais, incluindo etanol, óxido de etileno, etanal e o polímero polietileno. Propeno é usado na preparação do polímero polipropileno e, além de outros usos, o propeno é a matéria-prima para a síntese de acetona e cumeno.

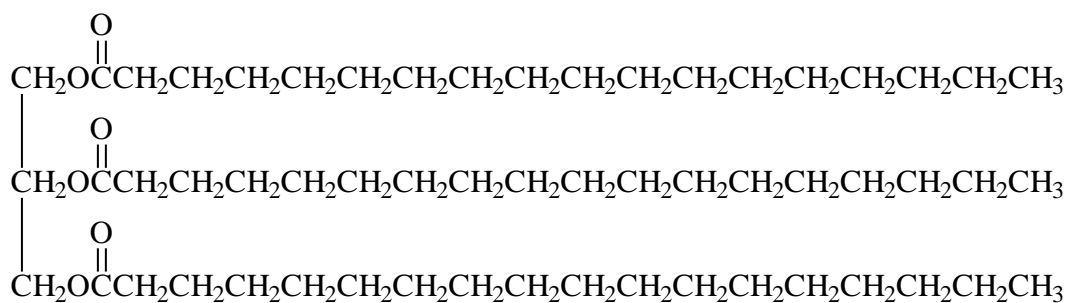
Eteno também ocorre na natureza como hormônio de plantas. É produzido naturalmente por frutos tais como tomates e bananas, estando ainda envolvido no processo de amadurecimento dessas frutas. Hoje em dia se faz muito uso de eteno no comércio de frutas para causar o amadurecimento de tomates e bananas colhidos ainda verdes, já que frutas verdes são menos suscetíveis a danos durante o transporte.

**Alcinos** – O Alcino mais simples é o etino (também chamado acetileno). Alcinos ocorrem na natureza e podem ser sintetizados em laboratório. Um exemplo de aplicação do acetileno é a produção do PVC (policloreto de vinila), etanol e ácido acético.

**Hidrocarboneto aromático** – São hidrocarbonetos cíclicos insaturados. Um exemplo é o composto conhecido como benzeno. O benzeno é utilizado amplamente na indústria de polímeros, solventes, defensivos agrícolas e indústria química em geral.

## 6.1. Alcanos

Os alcanos são geralmente descritos como hidrocarbonetos saturados – **hidrocarbonetos** porque contêm apenas átomos de carbono e hidrogênio; **saturados** porque possuem somente ligações simples C-C e C-H, e assim os alcanos apresentam o número máximo possível de hidrogênio por átomo de carbono. Os alcanos tem fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ , em que  $n$  é qualquer número inteiro. Ocasionalmente, eles também são chamados de **alifáticos**, derivado do grego (aleiphas = gordura). Para se ter uma idéia, as gorduras de origem animal contêm longas cadeias de átomos de carbono de forma semelhante às dos alcanos.



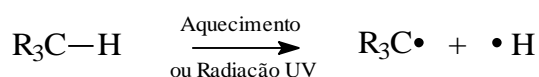
Uma típica gordura de origem animal

Os alcanos podem ser chamados de parafinas, uma palavra derivada do latim, *parum affinis*, que significa “pouca afinidade”. Esse termo descreve o comportamento desses compostos. Os alcanos possuem pouca afinidade química por outras substâncias e são quimicamente inertes para com a maioria dos reagentes encontrados no laboratório. Entretanto, os alcanos reagem com o oxigênio, halogênios e algumas poucas substâncias sob condições apropriadas.

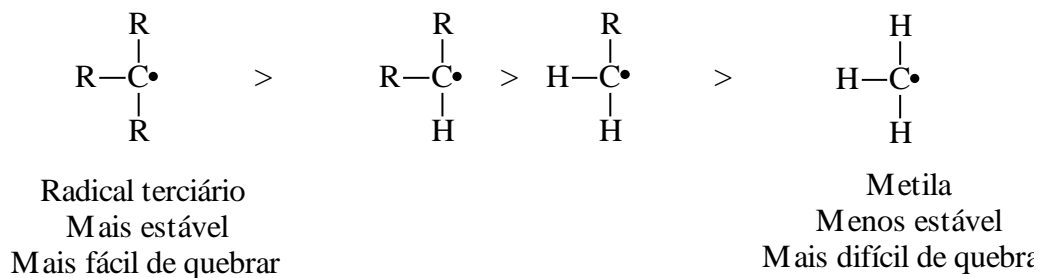
As reações com o oxigênio ocorrem durante a combustão em um motor ou forno quando o alcano é utilizado como combustível. O dióxido de carbono e a água são formados como produto da reação, e uma quantidade enorme de energia é liberada.

A reação de um alcano com  $\text{Cl}_2$  (reação de halogenação) ocorre quando uma mistura de dois compostos é irradiada com luz na região do ultravioleta. Dependendo da quantidade relativa dos reagentes e do tempo de reação, ocorre uma reação de substituição dos átomos de hidrogênio pelos átomos de cloro, formando uma mistura de produtos clorados.

Como a eletronegatividade do carbono e hidrogênio são próximos, a quebra das ligações atômicas frequentemente são homolíticas (quebras simétricas) realizando reações radiculares.



A facilidade com que a ligação C-H pode ser rompida depende dos grupamentos da molécula.

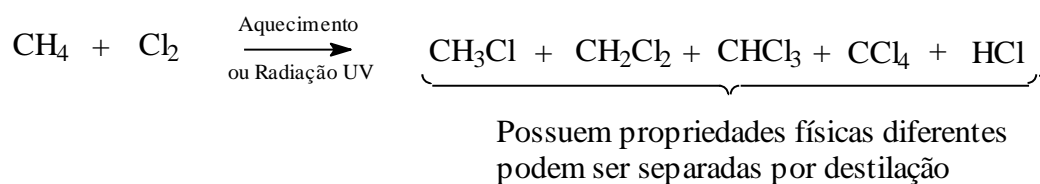


O pequeno efeito indutivo dos grupos alquil estabilizam o átomo de carbono terciário, facilitando a saída do hidrogênio.

### 6.1.1. PRINCIPAIS REAÇÕES

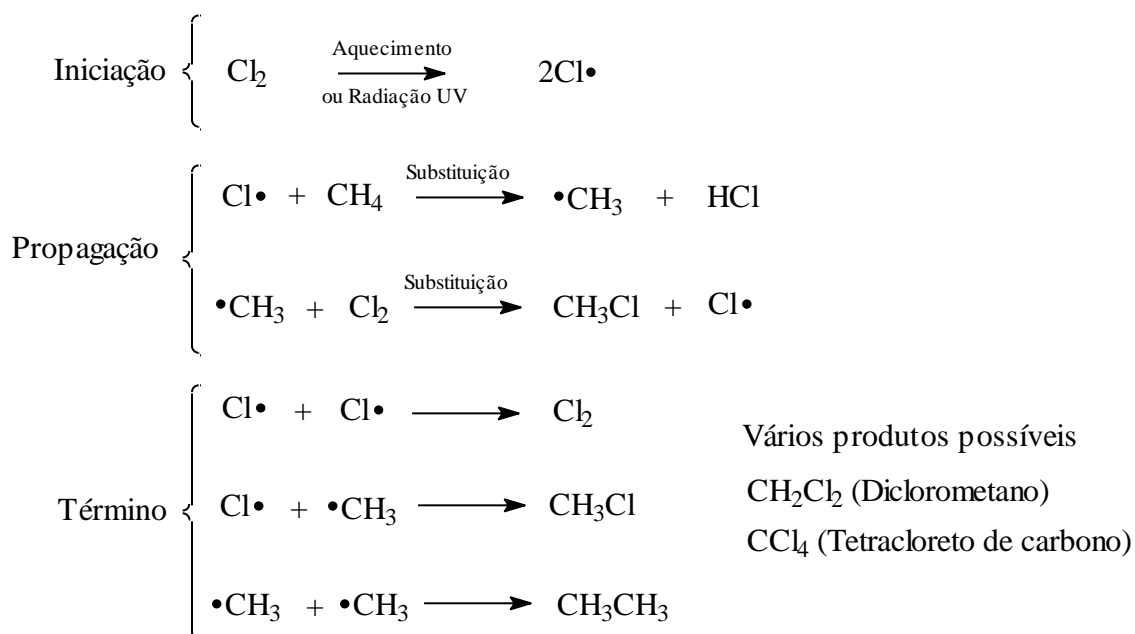
#### Reação de halogenação

Nessas reações um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por um halogênio (Cl, Br, I = X)



O mecanismo para essa reação envolve três etapas fundamentais: iniciação, propagação e término.

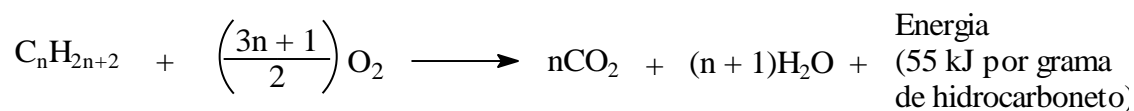




Os demais alcanos também reagem da mesma forma com os halogênios, só que quanto mais carbono maior o número de produtos possíveis.

### Reação de Oxidação

Os alcanos como todo hidrocarboneto são combustíveis. Do ponto de vista químico a oxidação dos alcanos tem pouca importância, uma vez que a molécula é destruída. Porém do ponto de vista prático é muito importante pois é a base da utilização dos alcanos como fonte de energia.



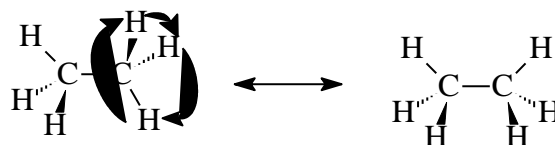
## 6.2. ESTEREOQUÍMICA

Até este ponto, vimos moléculas inicialmente em duas dimensões e temos dado pouca atenção a qualquer consequência que possa provir do arranjo espacial de átomos em moléculas. Agora, é hora de adicionarmos uma terceira dimensão aos nossos estudos. A estereoquímica é o ramo da química

que concerne com os aspectos tridimensionais da molécula. Vimos em muitas ocasiões nas aulas anteriores que a estrutura tridimensional correta de uma molécula é crucial pra determinar sua propriedade, particularmente seu comportamento biológico.

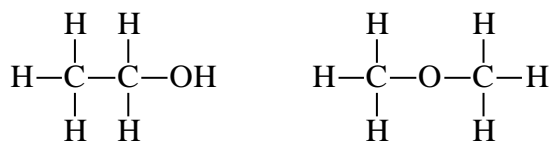
## Conformação do Eteno

Vimos que a rotação da ligação simples carbono-carbono, em uma molécula de cadeia aberta, como o etano, ocorre livremente mudando constantemente a rotação geométrica dos hidrogênios sobre um carbono com aqueles sobre o outro carbono.



Os diferentes arranjos de átomos que resultam dessa rotação são chamados **conformação** e uma conformação específica é denominado **isômero conformacional** (ou estereoquímica).

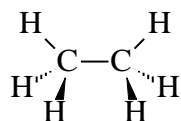
Ao contrário, dos **isômeros constitucionais**, os quais possuem diferentes conexões de átomos.



Os diferentes isômeros conformacionais têm as mesmas conexões de átomos e não podem, geralmente, ser isolados porque eles se convertem muito rapidamente.

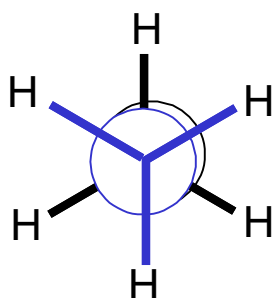
Os químicos representam os isômeros conformacionais de 2 maneiras:

## Representação de Sawhorse



Visualização mostrando todas as ligações C-H

## Projeção de Newman



Representam os átomos de carbono por um círculo, sobrepondo o carbono da frente (cabeça) com o de trás (cauda)

Apesar do que dissemos que a rotação do átomo é livre, experimentalmente verificamos que existem algumas conformações mais estáveis que outras.



**Conformação Estrela (anti)**

**99% mais estável  
Menor energia**

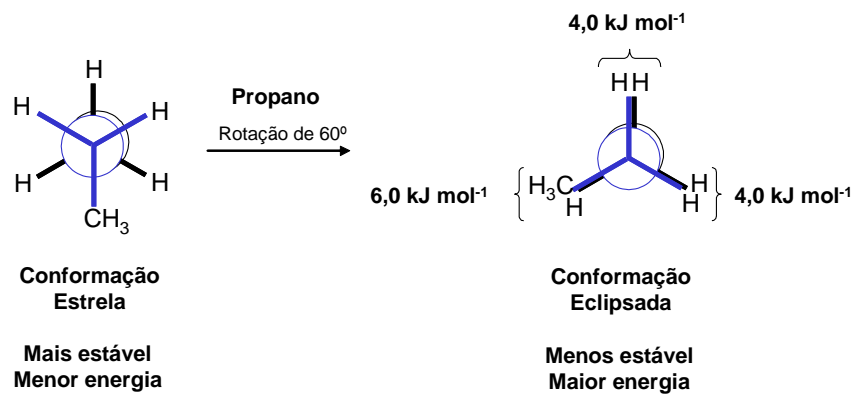
**Conformação Eclipsada (syn)**

**1% menos estável  
Maior energia**

Devido a aproximação das ligações C-H de cada grupo metil, uma diferença de energia de 12 KJ mol<sup>-1</sup> entre a conformação estrela e eclipsada é que permite que a forma estrela seja majoritária. Esta energia é denominada energia de torção.

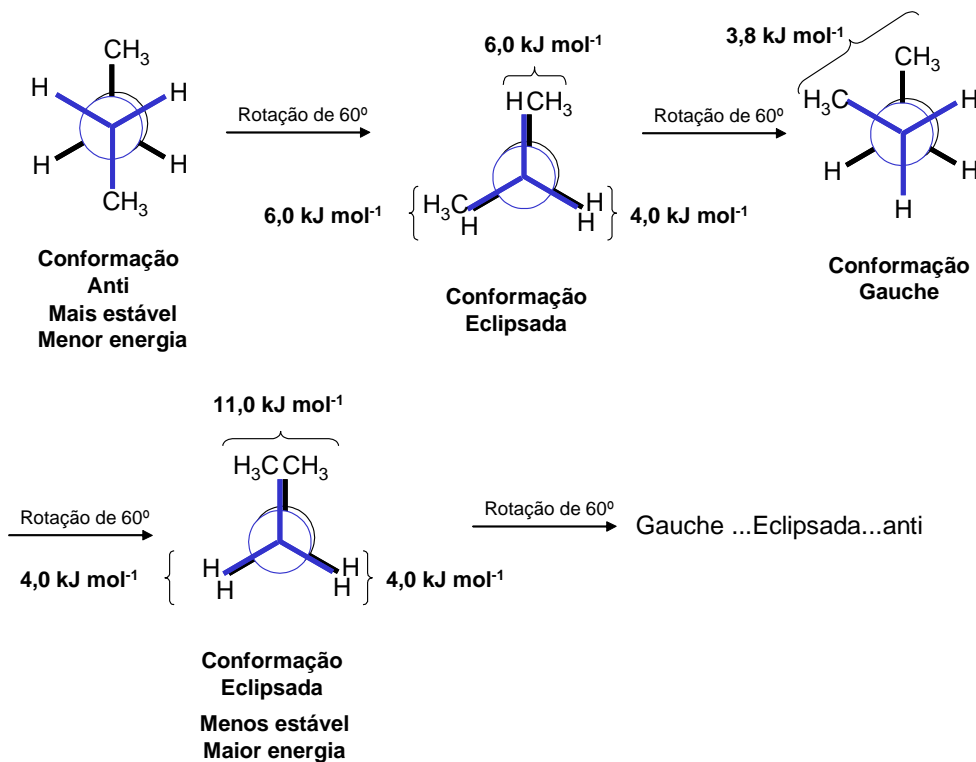
## Conformação do propano

O propano também tem uma barreira de torção que resulta na rotação em torno das ligações carbono-carbono. Essa barreira é livremente maior que no etano ( $14 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).



## Conformação do butano

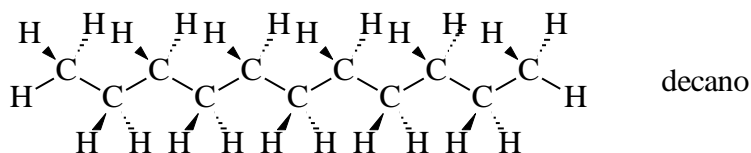
A situação conformacional fica mais complexa conforme o alcano se torna maior. No butano, por exemplo, um gráfico de energia potencial versus rotação em torno da ligação  $\text{C}_2\text{-C}_3$  é exibido abaixo.



A conformação de menor energia logicamente é a que apresenta mais distantes os grupamentos.

Na conformação Gauche existe uma certa energia devido a existência de um Impedimento estérico. **Impedimento estérico** é a interação de repulsão que acontece quando os átomos são forçados a permanecer junto além daquilo que seu raio atômico permite.

Os mesmos princípios desenvolvidos para o butano aplicam-se para o pentano, hexano e todos os alcanos de cadeia maior. A configuração mais favorável para qualquer alcano possui ligação carbono-carbono em arranjo estrela e os substituintes volumosos com arranjo anti um ao outro.



Quando falamos que um isômero conformacional é mais estável não que dizer que as outras formas não ocorram. A temperatura ambiente, ou qualquer outra energia pode fazer a molécula rotacionar.

## Estrutura e isomeria em alcanos cíclicos

Dos alcanos cíclicos, o ciclopropano e o ciclobutano são os mais instáveis. Esta instabilidade é, em parte, devido a tensão no anel, pois, como todos os carbonos possuem hibridização  $sp^3$ , os ângulos entre as ligações C-C deveriam ser de  $109,47^\circ$ .

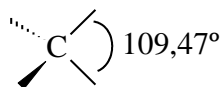
Pela geometria do ciclopropano, tal ângulo é de  $60^\circ$ . Esse desvio de ângulo tetraédrico resulta num decréscimo da superposição dos orbitais  $sp^3$ - $sp^3$ , levando à criação de tensão no anel.

O ciclobutano não é totalmente plano. Os ângulos de ligação carbono-carbono são de  $88^\circ$ . Essa redução do ângulo resulta num aumento da estabilidade do ciclobutano em relação à estrutura plana (neste caso, o ângulo deveria ser de  $90^\circ$ ), pois permite uma redução na tensão torcional. Esse assunto, entretanto, está além do objetivo desse nosso curso.

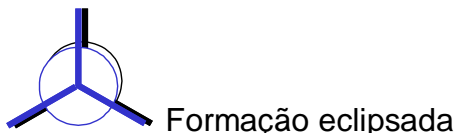
Em todos os outros cicloalcanos, os átomos se dispõem no espaço, afastando-se da forma plana e adotando conformações diversas, de modo que os ângulos das ligações carbono-carbono se aproximem o máximo possível do tetraédrico ( $109,47^\circ$ ).

Em resumo, os cicloalcanos adotam sua conformação de energia mínima por 3 razões:

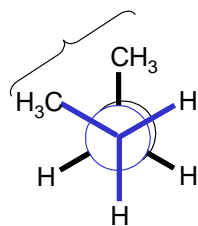
1. **Tensão angular** – tensão provocada pela expansão ou compressão dos ângulos de ligação.



2. **Tensão de torção** – tensão provocada pela interação de ligações sobre átomos vizinhos.



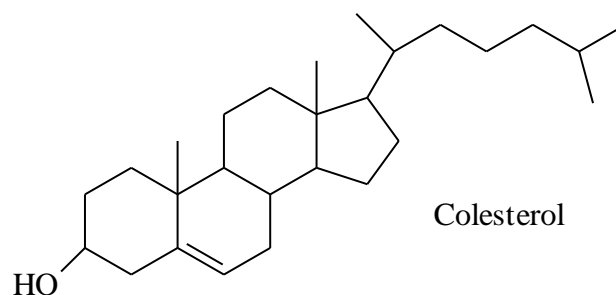
3. **Impedimento estérico** – tensão provocada pelas interações repulsivas quando átomo se aproxima muito um do outro.



**Conformação  
Gauche**

- Repulsão dos grupamentos metila

Os ciclo-hexanos substituídos são os cicloalcanos mais comuns em razão de sua larga ocorrência na natureza. Um grande número de compostos como os esteróides e numerosos agentes farmacêuticos.

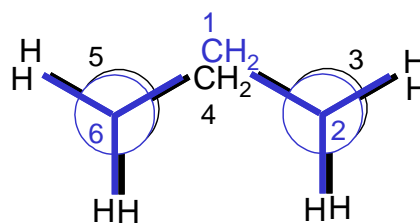
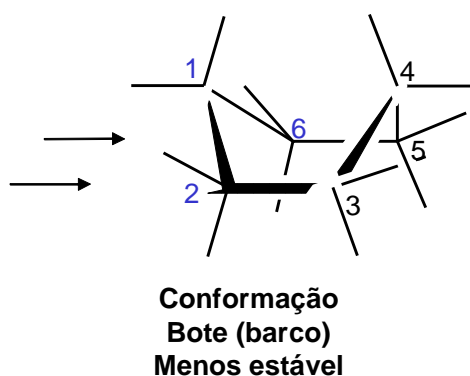
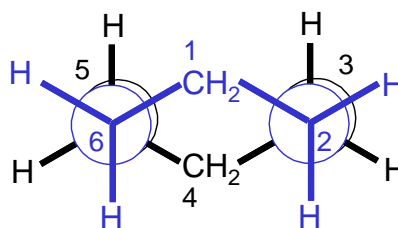
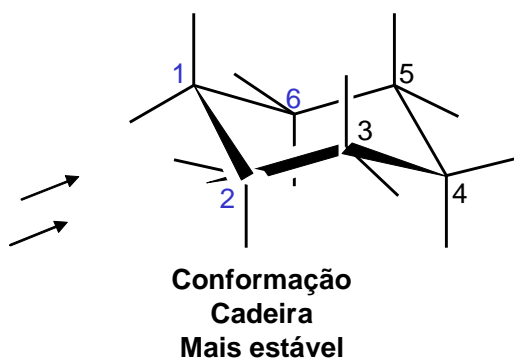


Colesterol

Os dados de combustão (calorias) revelam que o ciclo-hexano é livre de tensão, com nenhuma tensão angular nem tensão de torção. Como pode ser isso se o ideal é ângulo de  $109,47^\circ$  ?

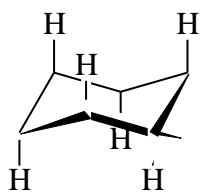
A resposta foi sugerida por Ernst Mohr e Hermam Sachse, propondo que a molécula de ciclohexano não seja plana, mas que possua uma conformação tridimensional que libera as tensões. Os ângulos C-C-C do ciclohexano pode alcançar o valor do tetraedro livre ( $109,47^\circ$ ) de tensão se o anel adota uma conformação do tipo cadeira ou Bote.

A conformação cadeira é mais estável que o Bote devido a um impedimento estérico entre os átomos de hidrogênio.

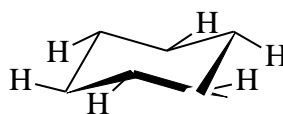


A conformação cadeira do cicloexano possui muitas conseqüências químicas. As reações dependem da conformação pois os substituintes podem existir em dois tipos de posições no anel: posição axial e equatorial.

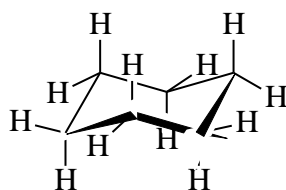
O cicloexano possui seis H axiais e seis equatoriais.



Axila (perpendicular ao anel)



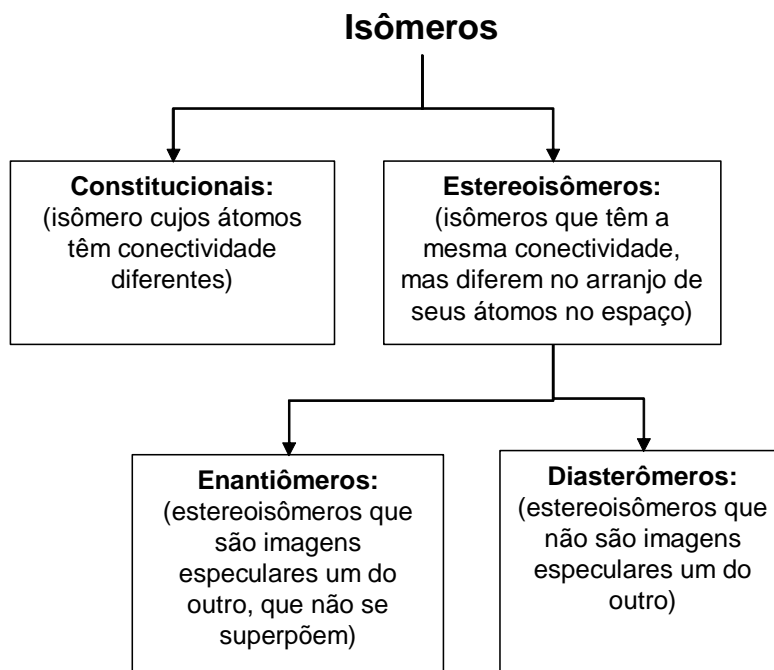
Equatorial (no plano do anel)





## Isomerismo: Isômeros constitucionais e estereoisômeros

Isômeros são compostos diferentes que têm a mesma fórmula molecular. O organograma abaixo apresenta as classificações dos isômeros:

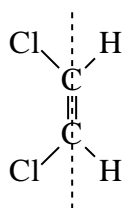


**Isômeros Constitucionais** – são isômeros que diferem porque seus átomos estão conectados em uma ordem diferente.

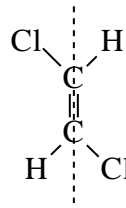
Fórmula molecular	Isômeros constitucionais
$C_4H_{10}$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ e $\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3CH_2CH_3 \end{array}$
$C_3H_7Cl$	$CH_3CH_2CH_2Cl$ e $\begin{array}{c} Cl \\   \\ CH_3CHCH_3 \end{array}$
$C_2H_6O$	$CH_3CH_2OH$ e $CH_3OCH_3$

Os isômeros constitucionais como são compostos diferentes possuem propriedades físicas diferentes como ponto de ebulição e fusão, solubilidade.

**Estereoisômeros** – são isômeros que diferem apenas no arranjo de seus átomos no espaço.



Cis-1,2-dicloroeteno

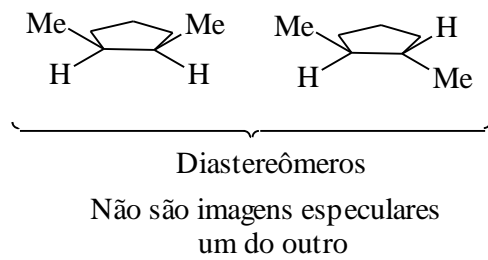
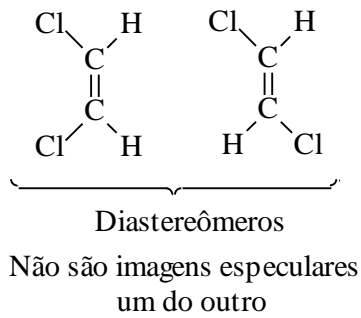
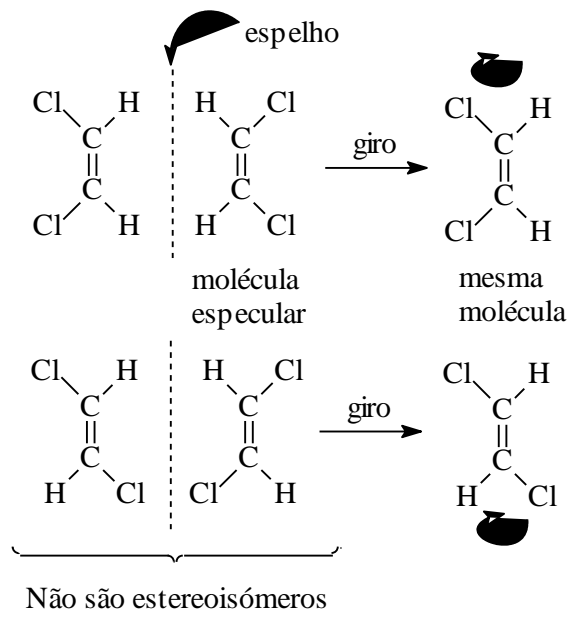


Trans-1,2-dicloroeteno

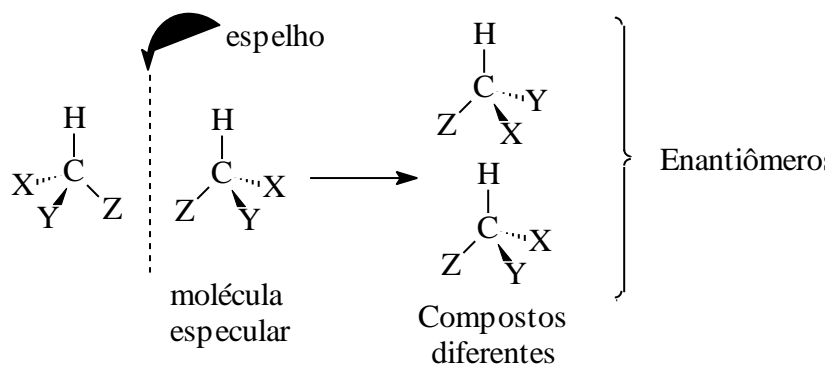
Os dois compostos têm a mesma fórmula molecular ( $C_2H_2Cl_2$ ) mas, são diferentes. Estereoisômeros não são isômeros constitucionais porque a ordem de conexão dos átomos em ambos os compostos é a mesma. Conseqüentemente as propriedades físicas como P.E., P.F., solubilidade são as mesmas.

Dentro dos estereoisômeros podemos dividir em dois tipos: os diastereômero e enantiômero.

**Diastereômeros:** são isômeros cujas moléculas não são imagens especulares umas das outras.



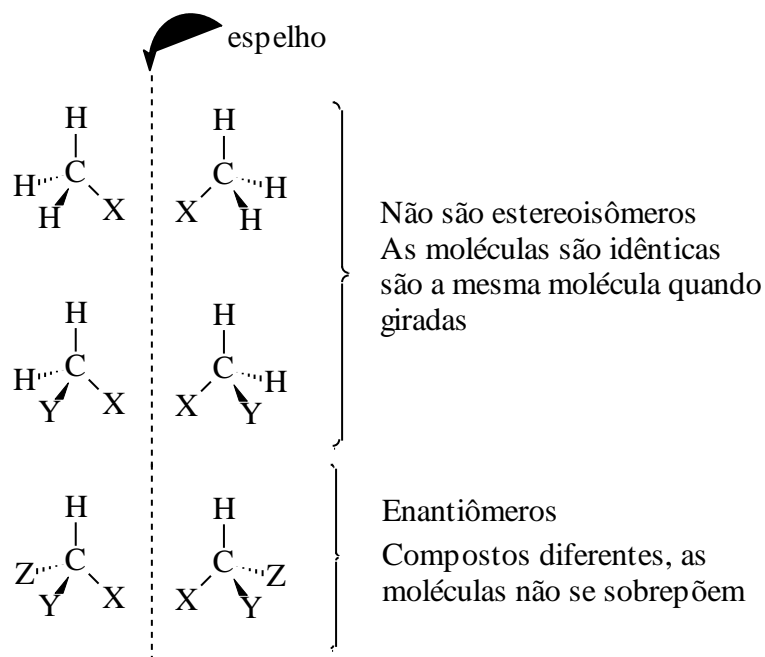
**Enantiômeros:** são estereoisômeros cujas moléculas são imagens especulares umas das outras, que não se superpõem.



## Enantiômeros e moléculas quirais

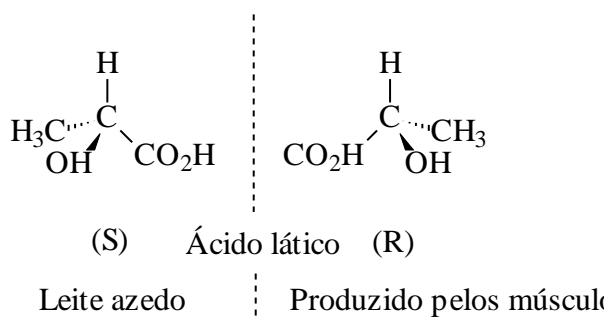
Enantiômeros ocorrem apenas com compostos cujas moléculas são quirais. Uma molécula quiral é definida como uma que não é idêntica a sua imagem no espelho.

Observe as moléculas do tipo  $\text{CH}_3\text{X}$ ,  $\text{CH}_2\text{XY}$  e  $\text{CHXYZ}$ .



Os enantiômeros são os resultados da presença de um carbono tetraédrico ligado a quatro substituintes diferentes.

Por exemplo, o ácido láctico (ácido 2-hidroxiopropanóico). Ele existe como um par de enantiômeros porque possui 4 grupos diferentes ligados ao átomo de carbono central.



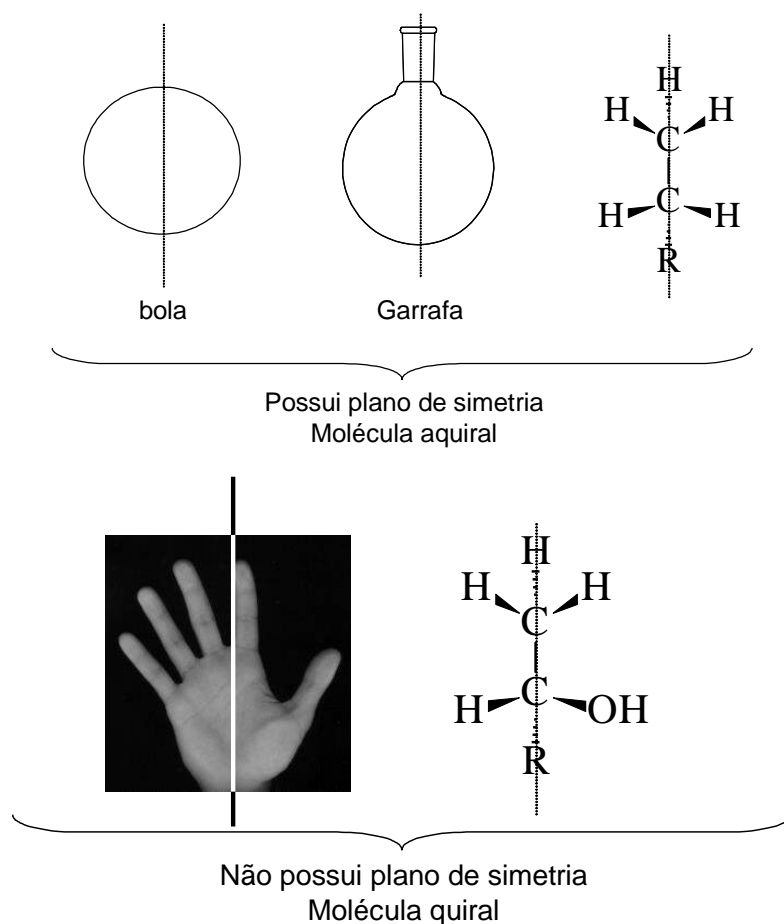
## Razão para a quiralidade em moléculas

Moléculas que não se sobrepõem com suas imagens especulares originando duas formas enantiômeras são chamadas moléculas quirais (do grego não).

Como prever se uma molécula é ou não quiral?

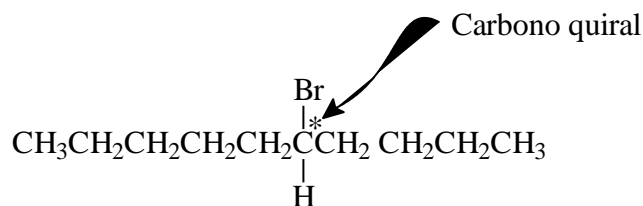
Uma molécula não é quiral se ela contém um plano de simetria. Um plano de simetria é aquele que passa pelo meio de um objeto (ou uma molécula) de forma que a metade desse objeto seja a imagem especular da outra.

Por exemplo:

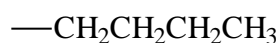


A causa mais comum da quiralidade em uma molécula orgânica ainda que não seja a única, é a presença de um átomo de carbono ligado a quatro grupos diferentes. Esses carbonos são denominados centros de quiralidade.

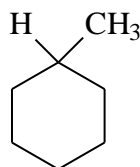
Por exemplo:



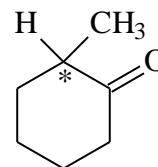
Se substituir o H por: — Br



} Torna a molécula aquir:



Não possui carbono quiral

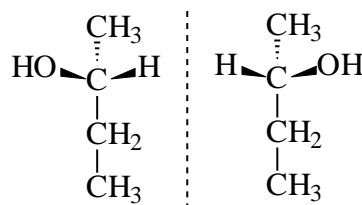


Possui um carbono quiral

Os átomos de carbono nos grupos —CH<sub>2</sub>—, —CH<sub>3</sub>, —C=C—, C=O e C≡C não podem ser centros de quiralidade.

### Tópicos: Nomenclatura de enantiômeros: simetria (R-S)

Os dois enantiômeros do 2-butanol são os seguintes:



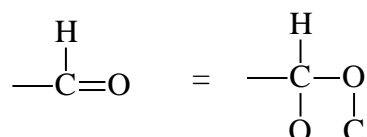
2-butanol

Se nomearmos estes dois enantiômeros usando apenas o sistema de nomenclatura IUPAC, que já vimos, eles terão o mesmo nome : 2-butanol (ou

álcool sec-butílico). Isso é indispensável porque cada composto deve ter seu próprio nome.

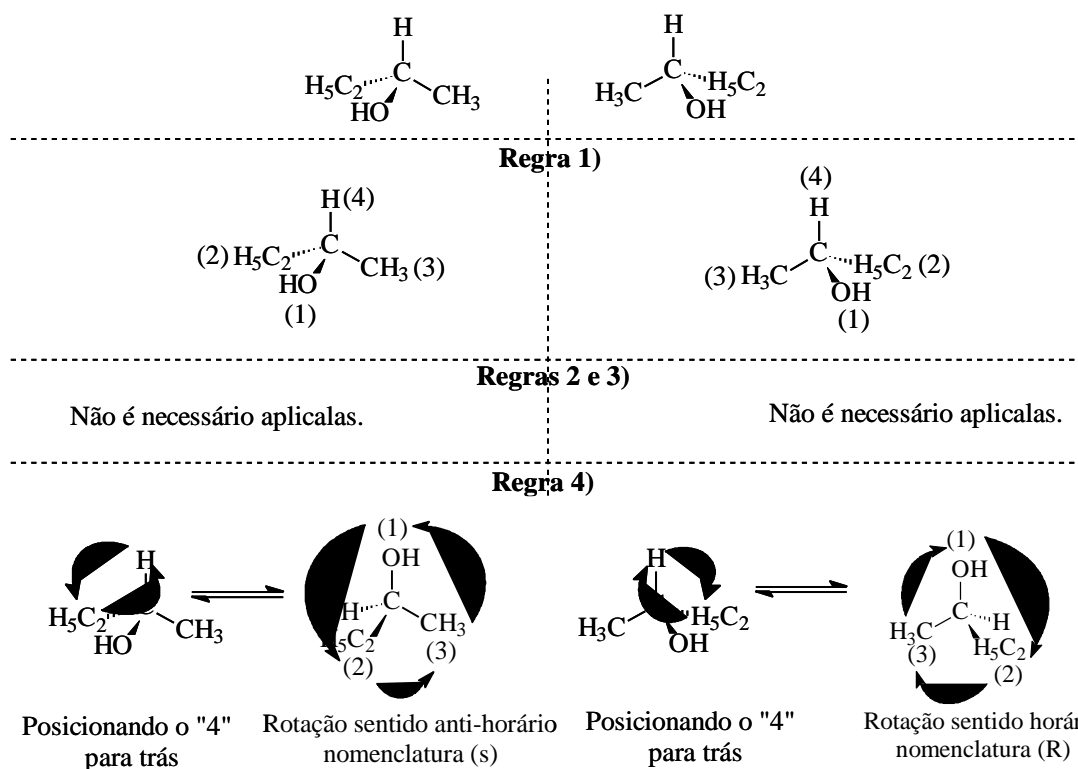
Cahn-Ingold-Prelog desenvolveram o sistema (R-S) para solucionar esse problema. As configurações R e S são atribuídas com base no seguinte procedimento:

- 1) Observe os quatro átomos ligados ao centro de quiralidade e atribua prioridades em ordem decrescente de número atômico. O átomo com número atômico mais alto é o primeiro da série e o de menor número atômico é o quarto.
- 2) Se não for possível determinar a prioridade pela aplicação da regra 1, compare os números atômicos dos átomos seguintes de cada substituinte e assim por diante.
- 3) Os átomos com ligações múltiplas são equivalentes ao mesmo número de átomos com ligações simples:

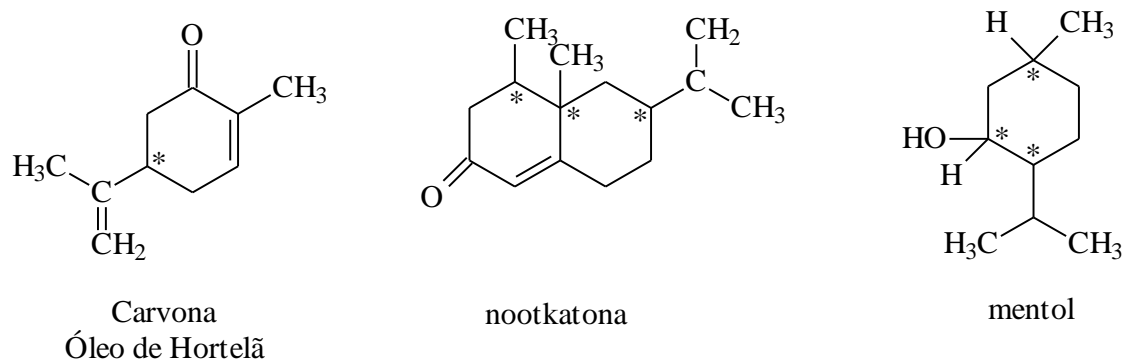


- 4) Tendo decidido a ordem dos grupos ligados ao carbono quiral, posicionamos o grupo (4) apontado para trás, afastado do observador. Em seguida, atribuímos setas curvas do grupo (1) para as demais, definindo o sentido de rotação.

Exemplo:



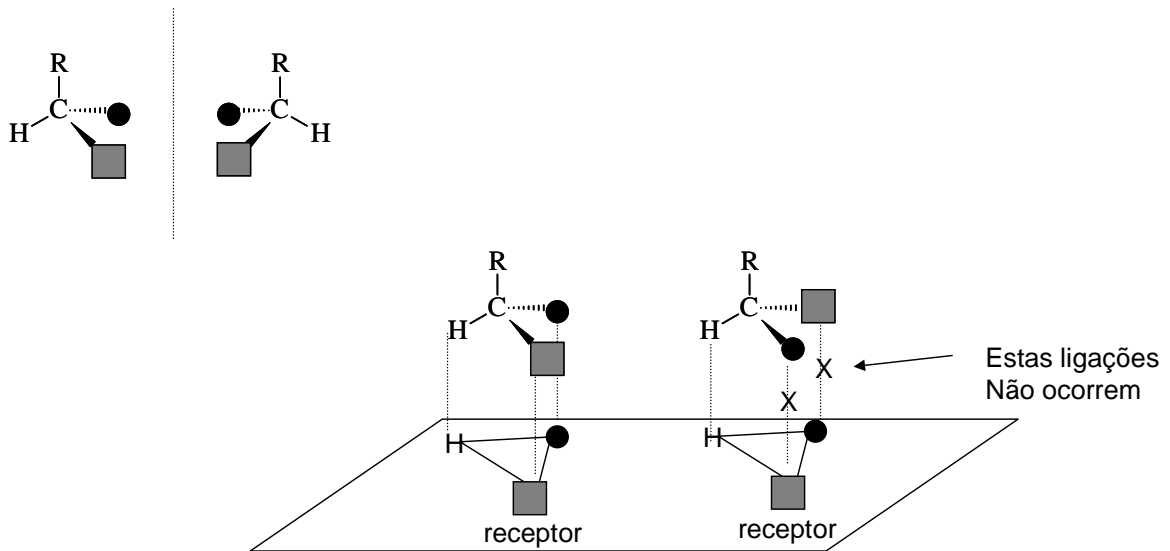
Exemplo de carbonos quirais:



### Importância biológica da quiralidade

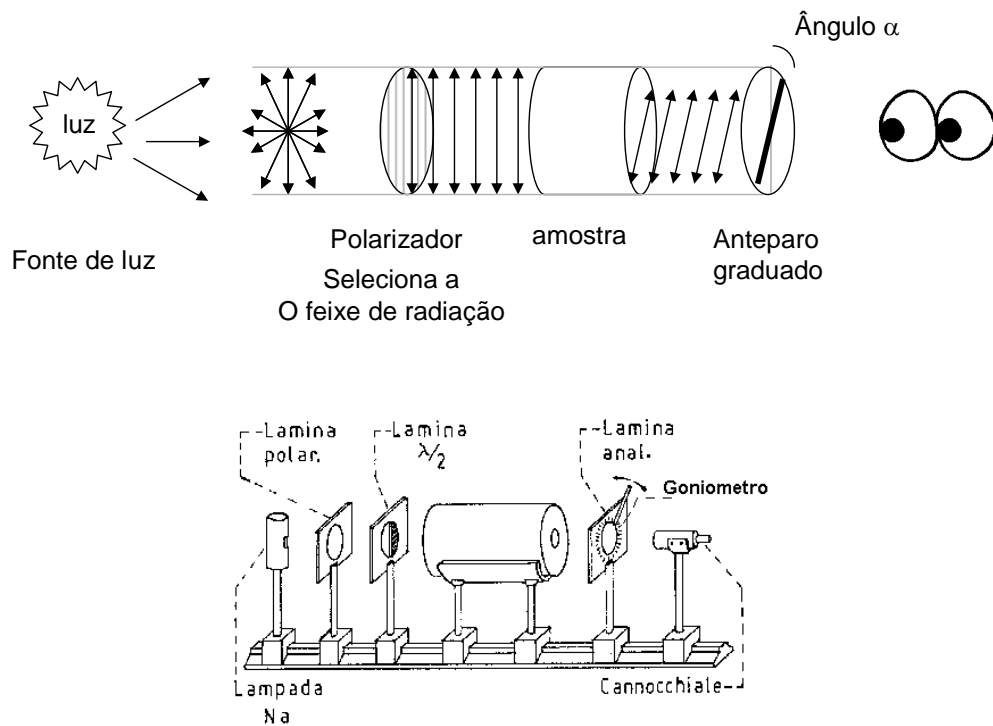
A origem das propriedades biológicas relacionadas à quiralidade é freqüentemente comparada à especificidade de nossas mãos com suas respectivas luvas; a especificidade para uma molécula quiral (como uma mão) em um sítio de recepção quiral (uma luva). Se tanto a molécula quanto o receptor não combinam perfeitamente não ocorrerá a reação.





### Atividade Óptica

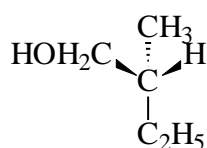
O estudo da estereoquímica tem sua origem no trabalho do químico francês Jean Baptiste Biot, no século XIX, que investigou a natureza da luz-plana polarizada.



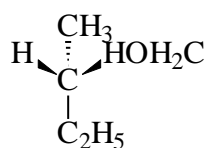
**Figura 1.** Equipamento para verificar a atividade ótica, Polarímetro.

Biot observou que algumas substâncias poderiam alterar a rotação da luz polarizada (EX. açúcar ou cânfora). Nem todas as substâncias apresentam essa propriedade mas, as que fazem são denominadas opticamente ativas.

A partir da observação das substâncias no polarímetro, podemos tirar informações como o ângulo de rotação das substâncias e também o sentido. **Horário**, chamado de dextrógiro ou **anti-horário**, chamado de levógiro. Por convenção a rotação anti-horária recebe o sinal (-) e a rotação horária o sinal (+).



(R)-(+)-2-metil-1-butanol  
dextrógiro



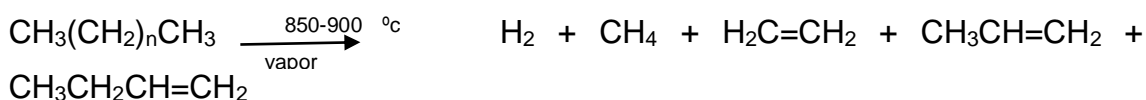
(S)-(-)-2-metil-1-butano  
Levógiro

### 6.3. ALCENOS

Um alceno é um hidrocarboneto que contém uma ligação dupla carbono-carbono. A palavra *olefina* é freqüentemente usada como sinônimo, mas alceno é o termo mais empregado. Os alcenos ocorrem abundantemente na natureza. O etileno, por exemplo, é um hormônio de uma planta que induz o amadurecimento da fruta. O etileno também é utilizado como matéria prima para a formação de um dos polímeros mais utilizados na atualidade o polietileno, um dos produtos orgânicos mais fabricados industrialmente.

A importância dos alcenos para indústria, além da sua aplicação direta, é a possibilidade do seu uso na síntese de diversos outros produtos, como exemplo, o etanol, acetaldeído, ácido acético, óxido de etileno, etileno glicol, cloreto de vinila, álcool isopropílico, polietileno, polipropileno, etc.

O etileno, o propileno e o buteno são sintetizados industrialmente por craqueamento térmico de alcanos leves (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>):



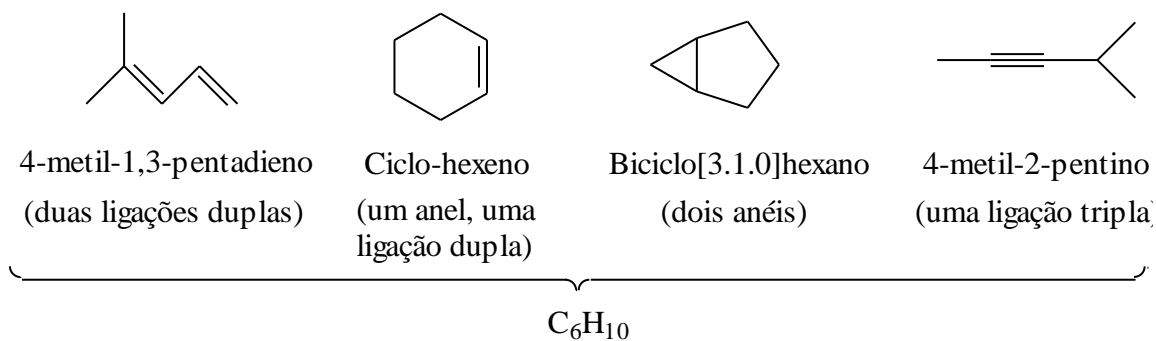
O processo exato é complexo, embora envolva, podemos afirmar que ocorrem reações radicalares. As condições das reações a altas temperaturas provocam homólise espontânea das ligações C-C e C-H, resultando a formação de fragmentos menores, que se recombinaem ou rearranjam formando os alcenos.

### Tópicos: Calculando o grau de insaturação

Por causa de sua dupla ligação, um alceno possui menos hidrogênio que um alcano com o mesmo número e carbonos ( $C_nH_{2n}$  para um alceno versus  $C_nH_{2n+2}$  para um alcano) e é, portanto, designado como insaturado. O etileno, por exemplo, possui a fórmula  $C_2H_4$ , enquanto o etano tem a fórmula  $C_2H_6$ .

Em geral, cada anel ou dupla ligação em uma molécula corresponde a uma perda de dois átomos de hidrogênio a partir da fórmula de alcano  $C_nH_{2n+2}$ . Conhecendo-se essa relação, é possível, a partir de uma fórmula molecular, calcular o grau de insaturação da molécula – o número de anéis e/ou múltiplas ligações presentes na molécula.

Como exemplo, vamos supor que através de uma análise elementar determinamos a fórmula molecular de um hidrocarboneto desconhecido, igual a  $C_6H_{10}$ . Uma vez que o alcano  $C_6$  saturado (hexano) possui a fórmula  $C_6H_{14}$ , o composto desconhecido contém dois pares de hidrogênio a menos ( $H_{14} - H_{10} = H_4 = 2H_2$ ), e seu grau de insaturação é dois. O composto desconhecido, portanto, pode ter: duas ligações duplas, um anel e uma ligação dupla, dois anéis ou uma ligação tripla. Ainda falta muito para estabelecer a estrutura do composto, mas um cálculo simples como este nos diz muito a respeito da molécula.



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

- a) Compostos halogenados contendo C, H, X (F, Cl, Br e I):** como um halogênio toma o lugar do hidrogênio em uma molécula orgânica, podemos adicionar o número de halogênios e hidrogênio para chegar a uma fórmula equivalente de hidrocarboneto a partir do qual o grau de insaturação pode ser encontrado. Ex:  $C_4H_6Br_2$  é equivalente à fórmula  $C_4H_8$  que possui um grau de insaturação ( $C_4H_{10} - C_4H_8 = H_2$ ).
- b) Compostos oxigenados contendo C, H, O:** Como o oxigênio forma duas ligações, ele não afeta a fórmula de um hidrocarboneto equivalente e pode ser ignorado no cálculo do grau de insaturação. Você pode certificar-se disso observando o que acontece quando um átomo de oxigênio é inserido em uma ligação de um alcano: C-C torna-se C-O-H ou C-H torna-se C-O-H, e não há mudanças no número de átomos de hidrogênio. Ex:  $C_5H_8O$  é equivalente a fórmula  $C_5H_8$  e possui dois graus de insaturação.
- c) Compostos nitrogenados contendo C, H, N:** Como o nitrogênio forma três ligações, um composto orgânico nitrogenado possui um hidrogênio a mais que um hidrocarboneto equivalente e, portanto, é necessário **subtrair** o número de nitrogênios do número de hidrogênios para chegar à fórmula do hidrocarboneto equivalente. Você pode certificar-se disso observando o que acontece quando um átomo de nitrogênio é inserido em uma ligação de um alcano: C-C torna-se C-NH-C ou C-H torna-se C-NH-H. Ex:  $C_5H_9N$  é equivalente a  $C_5H_8$  ( $1 N = - 1 H$ ), e possui dois graus de insaturação.

**Em resumo:**

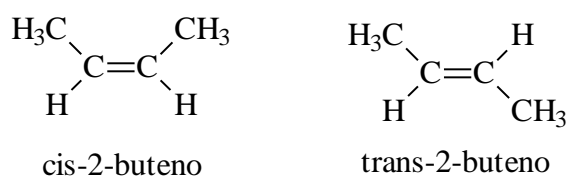
Para os Halogênios – some o número de halogênios ao número de hidrogênios.

Para os oxigênios – ignore o número de oxigênios.

Para os Nitrogênios – subtraia o número de nitrogênios do número de hidrogênios.

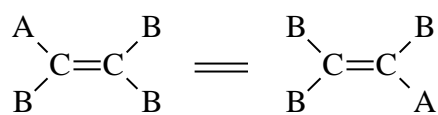
### Isomeria cis-trans em alcenos

A ausência de rotação da ligação dupla carbono-carbono dos alcenos, tem como consequência química a formação de estereoisômeros. Considere a situação para o alceno dissustituído, 2 buteno. Os dois grupos metilas em 2-buteno podem estar do mesmo lado da ligação dupla (cis) ou em lados opostos (trans).

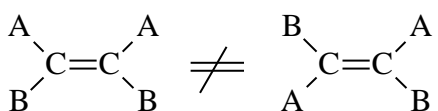


Desde que a rotação da ligação não venha a ocorrer, os dois 2-butenos não podem interconverter-se espontaneamente, ou seja eles são compostos diferentes e podem ser separados.

A isomeria cis e trans não estão limitadas aos alcenos dissustituídos. Ela pode ocorrer sempre que ambos os carbonos da ligação dupla são ligados a dois grupos diferentes. Se um dos carbonos da ligação dupla estiver unido a dois grupos idênticos, a isomeria cis-trans desaparece.



São compostos idênticos  
não são isômeros cis-trans



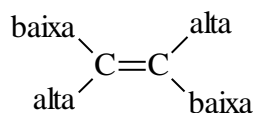
Não são compostos idênticos  
São isômeros cis-trans

## Tópicos: Regra de seqüência: A designação E, Z

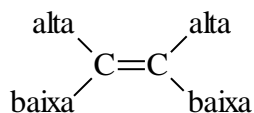
A nomenclatura cis-trans utilizada na seção anterior funciona bem apenas com alcenos dissustituídos, compostos que possuem dois outros substituintes do que o hidrogênio sobre a ligação dupla. Para ligações duplas trissustituídas e tetrassustituída, entretanto, uma metodologia mais geral é necessária para descrever a geometria da ligação dupla.

De acordo com a sistema de nomenclatura E, Z, um grupo de regras de seqüência é utilizado para atribuir prioridades aos grupos substituintes sobre o carbono da ligação dupla (regras iguais as prioridades R-S (enantiômeros)). Quando cada átomo de carbono ligado duplamente está sendo considerado separadamente, as regras de seqüência são usadas para decidir quais dos grupos unidos têm prioridade.

Se os grupos de alta prioridade sobre cada carbono estão do mesmo lado da ligação dupla, o alceno é designado como Z (do alemão *Zusammen* (*juntos*)), se os grupos de alta prioridade estão em lados opostos, o alceno é indicado como E (Entgegen (*oposto*)).



Ligação dupla E  
(grupos de alta prioridade de lados oposto)



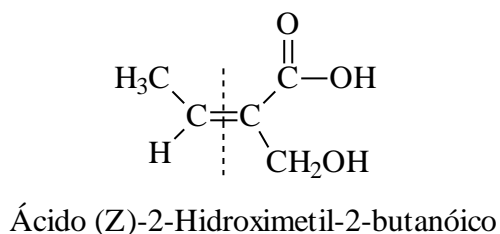
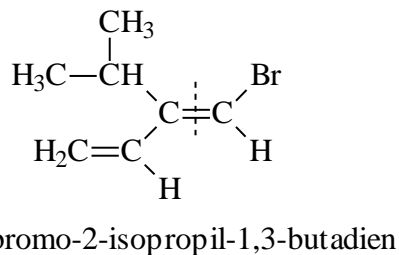
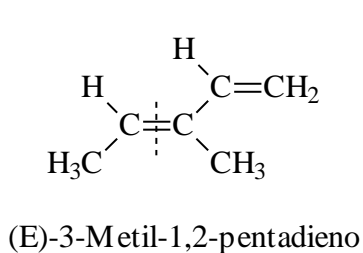
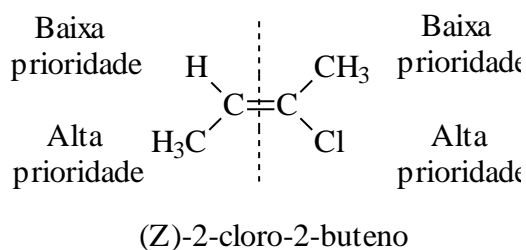
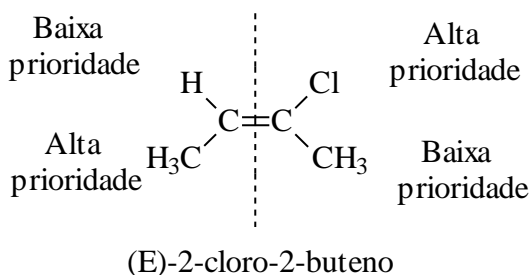
Ligação dupla Z  
(grupos de alta prioridade do mesmo lado)

As regras de prioridades, denominadas regras de Cahn-Ingold-Prelog, podem ser aplicadas em 3 passos, como já vimos no capítulo de estereoquímica.

- 1) Considere separadamente cada um dos carbonos da ligação dupla, olhe para os dois átomos diretamente ligados a eles e atribua prioridades de acordo com os números atômicos. (Br>Cl>O>N>C>H)

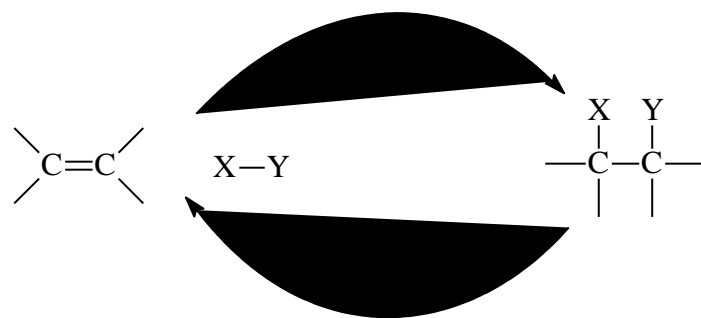
- 2) Se não for possível resolver a geometria usando o átomo imediatamente ligado aos carbonos da ligação dupla, use sucessivamente os grupos de átomos mais afastados até encontrar a primeira diferença.
- 3) Os átomos com ligações múltiplas são equivalentes ao mesmo número de átomos com ligações simples.

Ex:



#### 6.4. Principais Reações dos Alcenos

Enquanto as reações químicas dos alcenos é denominada pelas reações de adição, a preparação de alcenos é influenciada pelas reações de eliminação.

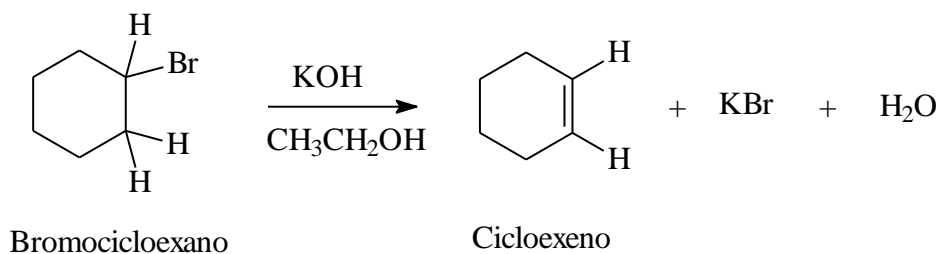


As duas reações de eliminação mais comuns para a formação de alcanos são a **desidroalogenação** (a perda de HX a partir do haleto de alquila) e a **desidratação** (a perda de água a partir de um álcool).

### Desidroalogenação

A desidroalogenação normalmente ocorre pela reação de um haleto de alquila com uma base forte, como KOH.

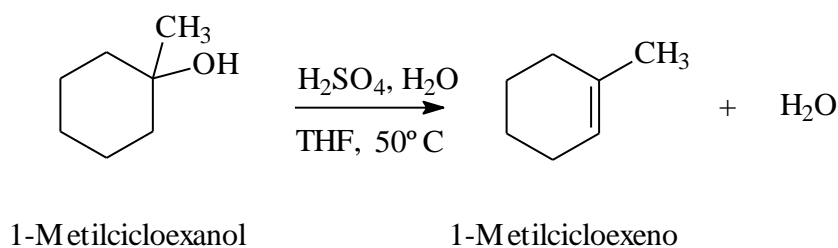
Ex.:



### Desidratação

A desidratação é frequentemente realizada pelo tratamento de um álcool com um ácido forte.

Ex.:



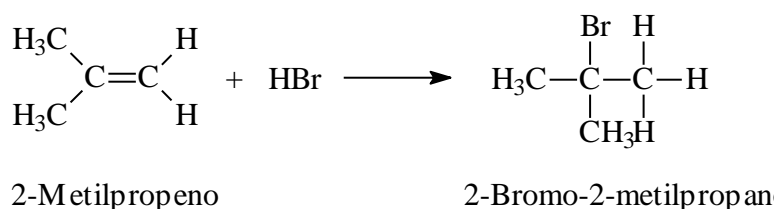


## Reação de adição de alceno

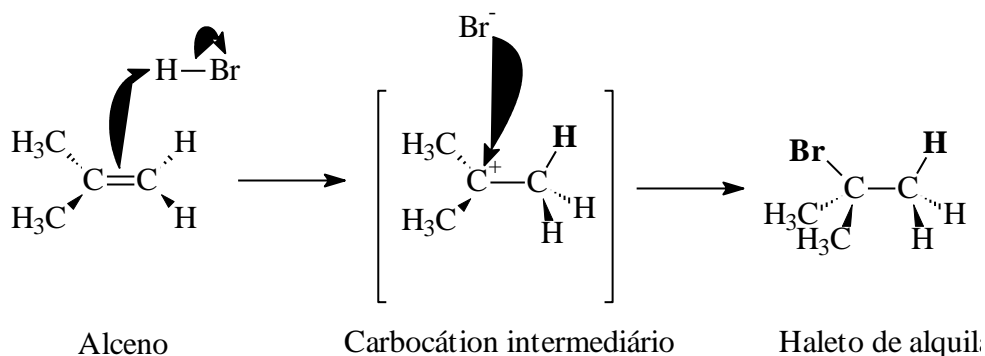
### A) Reações de adição de HX

Os alcenos se comportam como nucleófilos (bases de Lewis) em reações polares. A ligação dupla carbono-carbono é rica em elétrons e pode doar um par de elétrons para um eletrófilo (ácido de Lewis).

Ex.:



### Mecanismo da reação de adição:

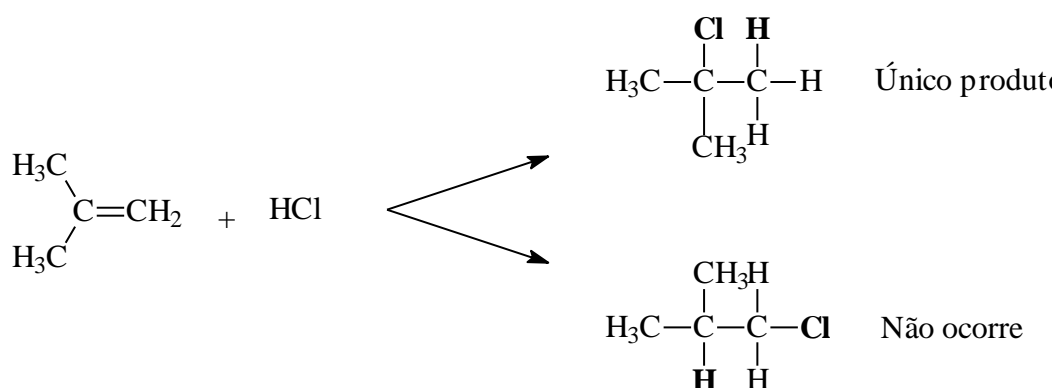


O eletrófilo HBr é atacado pelos elétrons  $\pi$  da ligação dupla, e sendo formado uma nova ligação  $\sigma$  (C-H). Isso leva a outro átomo de carbono com uma carga positiva e a um orbital  $p$  vazio. O  $\text{Br}^-$  doa um par de elétrons para o átomo de carbono carregado positivamente, formando uma ligação  $\sigma$  (C-Br) e produzindo o produto de adição neutro.

### Orientação de adição nucleofílica: regra de Markovnikov

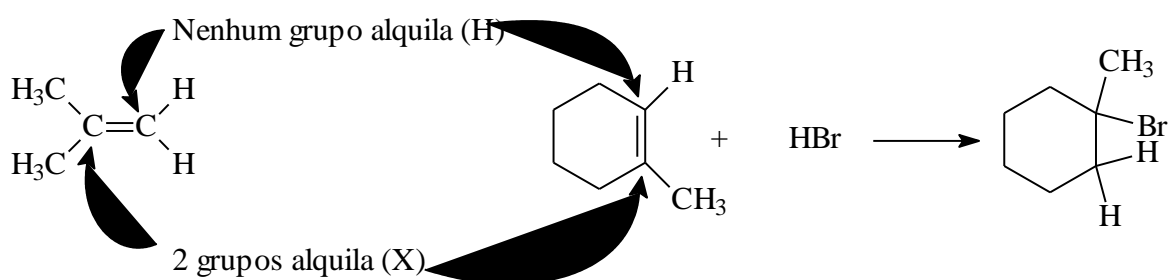
Observe cuidadosamente as reações apresentadas no mecanismo anterior. Um alceno substituído assimetricamente produz um único produto de

adição, preferencialmente a uma mistura. Por exemplo, o 2-metilpropeno poderia ter reagido com o HCl para produzir o 1-cloro-2-metilpropano (cloreto de isobutila) além do 2-cloro-2-metilpropano, mas não o faz. Dissemos que tais reações são **regioespecíficas**, quando apenas uma das duas possíveis orientações de adição ocorrem.

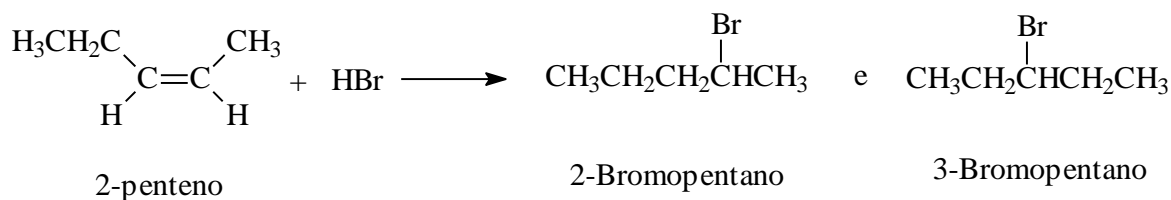


Depois de examinar os resultados de muitas dessas reações, o químico russo Vladimir Markovnikov propôs uma regra que ficou conhecida como **regra de Markovnikov**:

- 1) Na adição de HX a um alceno, o H liga-se ao carbono com menos substituintes alquila e o X liga-se ao carbono com mais substituintes alquila.

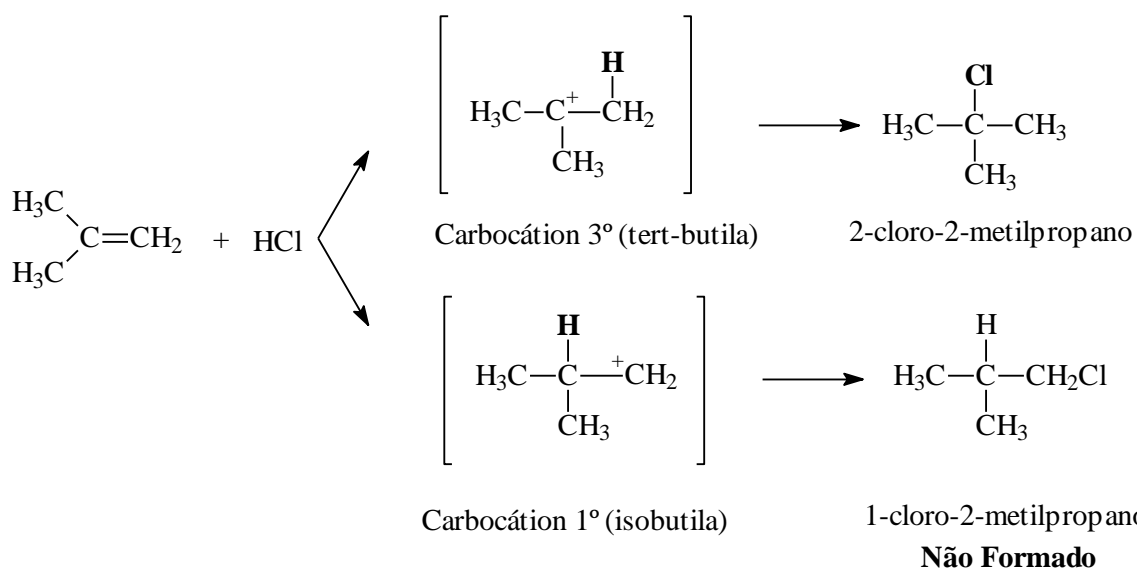


- 2) Quando ambos átomos de carbono da dupla ligação possuem o mesmo grau de substituição, o resultado é uma mistura de produtos de adição:

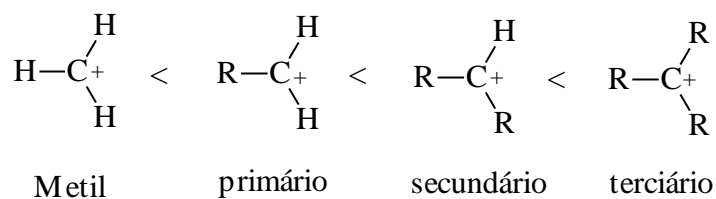


A formação de uma ligação regioespecífica pode ser explicada pela estabilidade relativa dos carbocátions formados durante a reação:

Ex.:



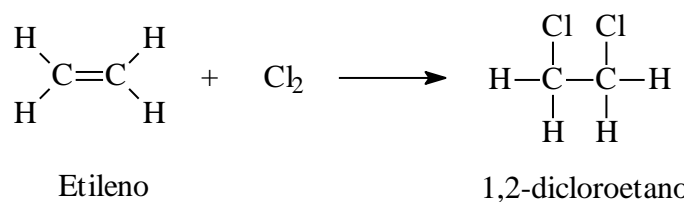
A estabilidade dos carbocátions é a seguinte:



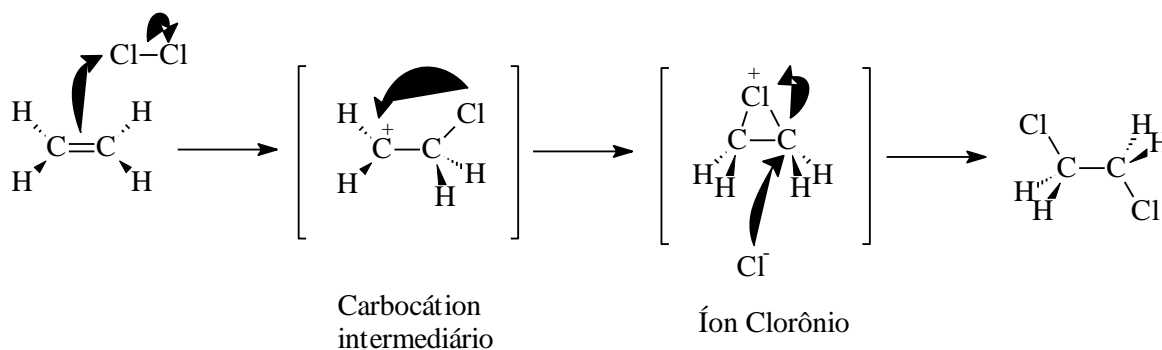
### b) Reações de adição de X<sub>2</sub> (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>)

A reação de um alceno com um halogênio se procede de forma similar ao HX porém obtendo como produto um di-haleto de alquila.

### Reação geral:



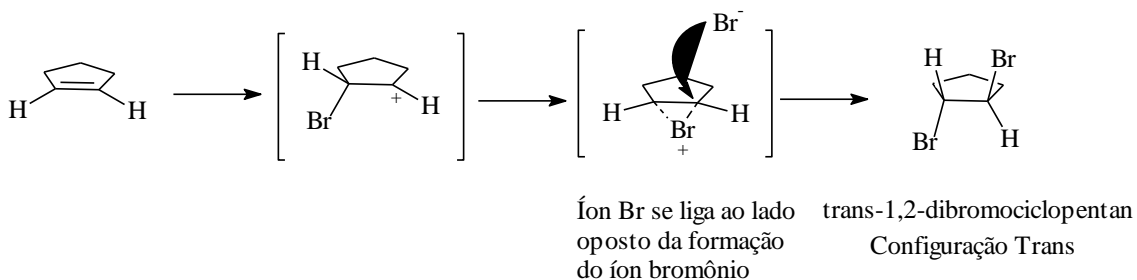
### Mecanismo da reação de adição:



O alceno atuando como nucleófilo se liga com a molécula de  $\text{Cl}_2$  formando uma nova ligação  $\sigma$  (C-Cl) e tornando o outro carbono carregado positivamente, diferentemente do mecanismo do HX o carbocátion intermediário se rearranja compartilhando o átomo de cloro com o carbono deficiente em elétron, formando o íon clorônio, com a introdução de mais um íon  $\text{Cl}^-$  a formação intermediária se rearranja formando o dihaleto de alquila, 1,2-dicloroetano.

### Estereoquímica da reação de adição:

Se observarmos a reação de adição de um halogênio a uma molécula eteno verificamos uma disposição dos halogênios em uma configuração *Trans*, esse arranjo estereoquímico pode ser melhor visualizado com uma molécula cíclica, como o ciclopenteno:

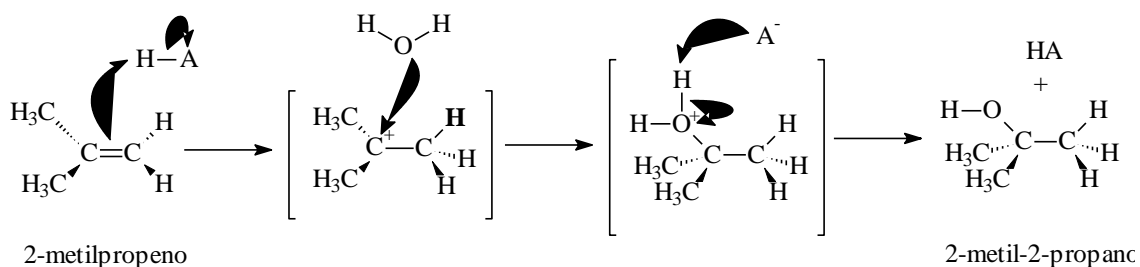


As duas reações de halogenação (HX e X<sub>2</sub>) são utilizadas em determinações da insaturação de ácidos graxos. Onde os halogênios se ligam as insaturações das gorduras ou do óleo e uma determinação posterior do halogênio indicam o grau de insaturação. Geralmente para esta determinação é utilizado o iodo.

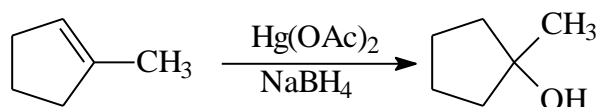
### c) Hidratação de alcenos

É reação de adição de água a alcenos para produzir alcoóis. A reação ocorre sobre o tratamento de alceno com a água e um ácido forte como catalisador (HA) por um mecanismo similar ao de adição de HX.

#### **Mecanismo da reação de hidratação:**



A hidratação também pode ser feita empregando um composto de mercúrio orgânico (acetato de mercúrio (II)), formando o íon mercurínio, com estrutura semelhante a do íon bromônio, que é oxidado pelo boro hidreto de sódio formando o álcool correspondente.



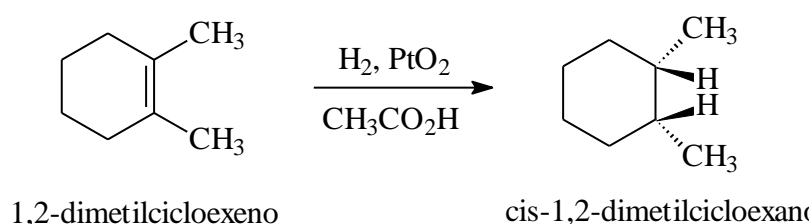
#### d) Reação de hidrogenação

A reação de hidrogenação ou redução de alcenos, é a reação entre o  $H_2$  com o alceno na presença de um catalisador para formar os alcanos saturados correspondentes.

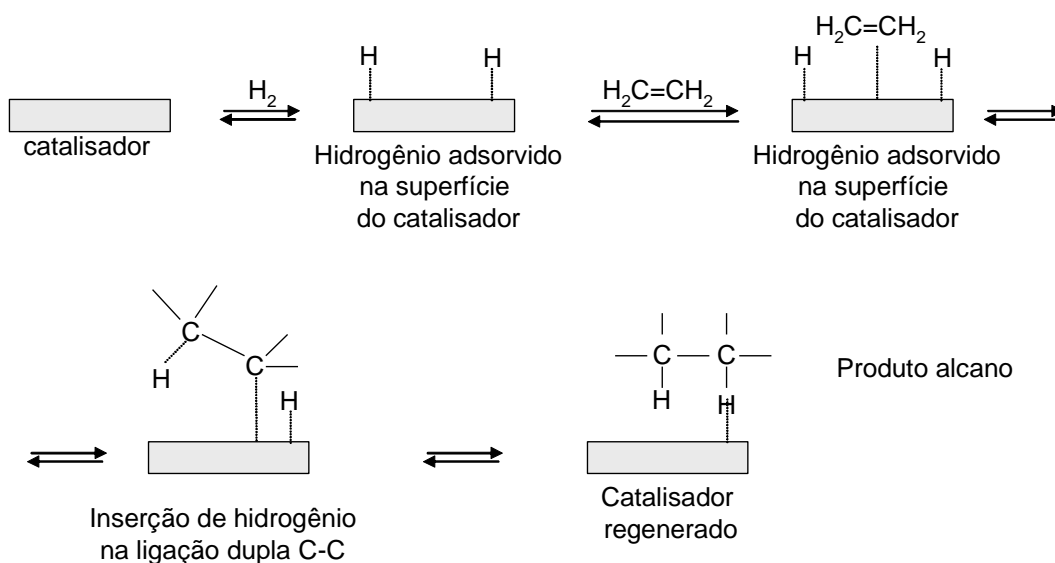
A platina e o paládio são os catalisadores mais comuns para a hidrogenação de alcenos. O paládio é normalmente usado como um pó muito fino em um suporte de material inerte como o carvão (Pd/C) para maximizar a área superficial. A platina é geralmente utilizada como  $PtO_2$ , um reagente conhecido como catalisador de Adams.

A hidrogenação catalítica, ao contrário da maioria das outras reações orgânicas, é um processo heterogêneo. Isto é, a reação de hidrogenação não ocorre em uma solução homogênea, em vez disso, ocorrem na superfície de partículas sólidas do catalisador.

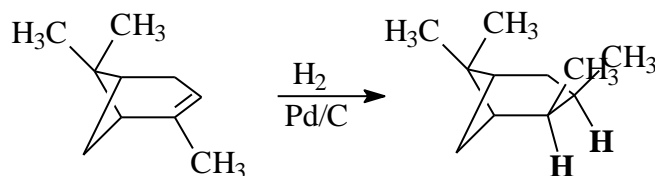
A hidrogenação geralmente ocorre com estereoquímica Syn (cis) – com ambos hidrogênios adicionados do mesmo lado da ligação dupla.



#### Mecanismo de hidrogenação:

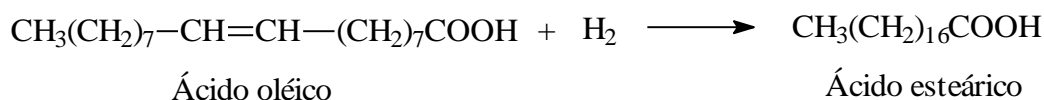


Devido a esse mecanismo o produto da reação geralmente é do tipo *Cis*. Em moléculas com um grupo que bloqueie o contato (impedimento estérico) a reação irá ocorrer na superfície oposta.



Duplas ligações estáveis como a ligação C=O das cetonas, C=C dos anéis aromáticos, e C≡N das nitrilas, geralmente não são hidrogenadas.

A reação de hidrogenação possui grande importância industrial, porque permite a conversão de óleos em gorduras adequadas para a produção de margarinas e produtos de panificação. Esta hidrogenação melhora a consistência das gorduras e reduz a sensibilidade à rancidez (deterioração de alimentos ricos em lipídeos, muda a cor, sabor, aroma e a consistência).



Os óleos vegetais são predominantemente poliinsaturados (soja, girassol, milho, açafrão). E conseqüentemente líquidos devido sua baixa estabilidade. Os óleos são ésteres glicerídeos de ácido carboxílicos com longas cadeias de carbono.

Nosso organismo não é capaz de produzir gorduras poliinsaturadas, portanto é importante ela estarem presentes em nossa dieta em quantidades moderadas. Já as saturadas são sintetizadas através de alimentos como carboidratos.

Um problema potencial que surge do uso da hidrogenação catalítica para produzir óleos vegetais parcialmente hidrogenados é que os catalisadores usados para hidrogenação causam isomerização de algumas das ligações duplas de ácido graxos (algumas não absorvem o hidrogênio). Na maioria dos óleos e gorduras naturais as duplas ligações tem configuração *cis*. Durante o

processo algumas dessas configurações *cis* podem se converter em *trans* não naturais.

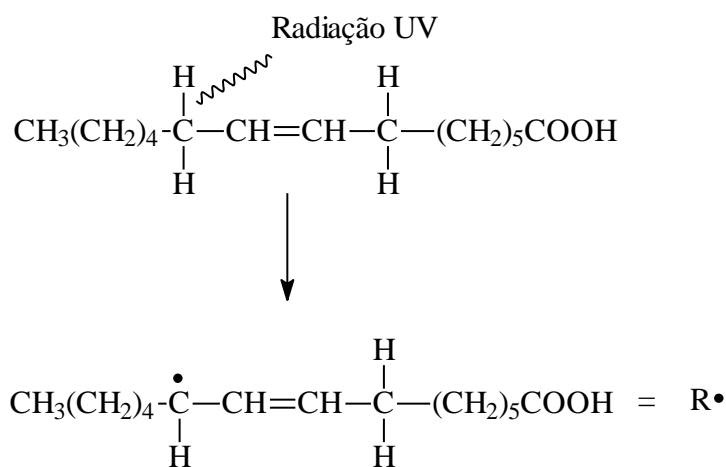
Os efeitos de ácidos graxos *trans* na saúde estão ainda em estudos, mas experimentos indicam que eles causam um aumento nos níveis de colesterol e de triacilgliceróis no soro, o que, por sua vez, aumenta o risco de doenças cardiovasculares.

### e) Reações Radicalares

**Rancidez oxidativa:** é a principal responsável pela deterioração de alimentos ricos em lipídeos, porque resulta em alteração indesejável de cor, sabor, aroma e consistência do alimento.

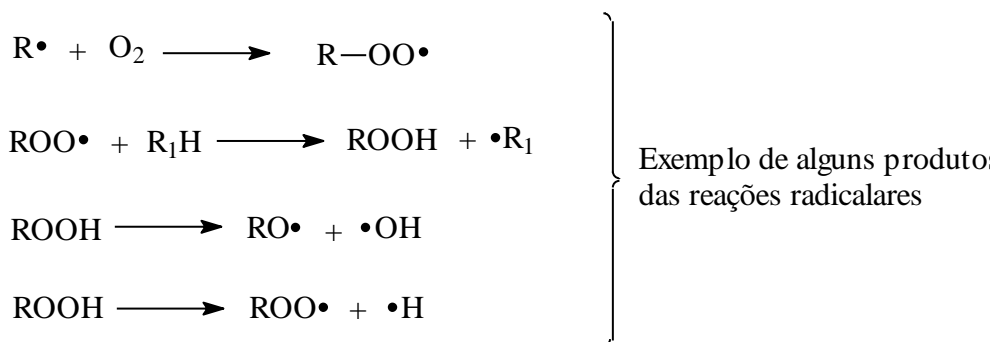
A rancidez ocorre devido uma série de reações extremamente complexa que ocorre entre o oxigênio e os ácido graxos insaturados dos lipídeos. Essas reações geralmente ocorrem em três etapas (iniciação, propagação e terminação).

- 1) Iniciação: formação de um radical livre a partir de uma fonte energética (calor, radiação UV). A fonte energética quebra a ligação química do carbono como o hidrogênio adjacente à dupla ligação C-C. Essa quebra ocorre porque a ligação dupla estericamente estão mais expostas e suscetíveis a radiação.

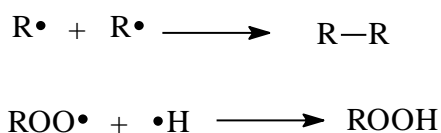




- 2) Propagação: O radical livre formado pela radiação UV pode reagir com o oxigênio presente formando novos radicais livres, principalmente o radical peróxido, muito reativo.



- 3) Terminação: os radicais formados podem se ligar entre si, formando os mais diversos produtos, como hidrocarbonetos, aldeídos, alcoóis, ésteres, etc.



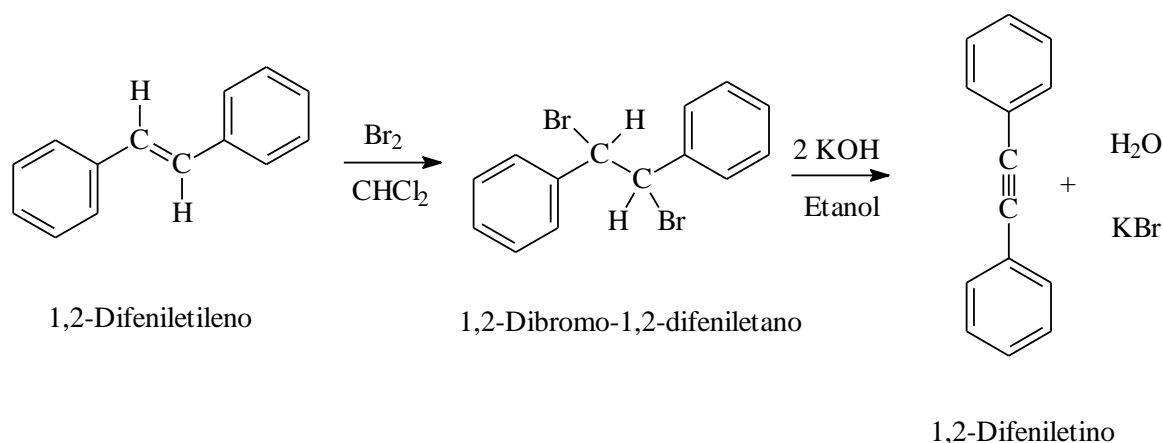
## 6.5. Alcinos

O Alcino é um hidrocarboneto que contém uma ligação tripla carbono-carbono. O acetileno,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , o Alcino mais simples, era muito empregado na indústria como matéria prima para a preparação de acetaldeídos, ácido acético, cloreto de vinila e outros produtos químicos de importância, mas hoje, rotas mais eficientes dessas substâncias utilizam o etileno como matéria prima disponível. Entretanto, o acetileno é ainda usado na preparação de polímeros acrílicos, e é preparado industrialmente pela decomposição de metano a altas temperaturas.

No laboratório os alcinos podem ser preparados por eliminação de HX a partir de haletos de alquila, como ocorre com os alcenos. O tratamento de um di-haleta vicinal, com excesso de base forte, como KOH ou  $\text{NaNH}_2$ , resulta na eliminação de duas moléculas de HX e formação de alcinos.

Os di-haletos vicinais são facilmente disponíveis pela adição de  $\text{Br}_2$  ou  $\text{Cl}_2$  a alcenos. Assim, a seqüência total de halogenação/desidroalogenação provê um método de transformação de um alceno em um alcino.

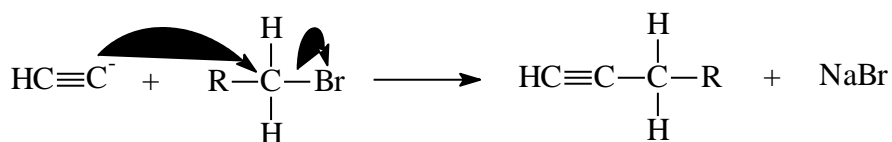
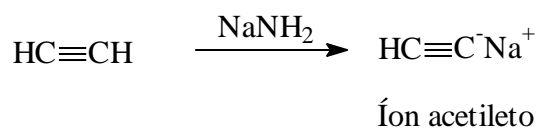
Ex.:



A presença de carga negativa e um par de elétrons não compartilhado sobre o carbono forma um ânion acetileno fortemente nucleófilo ( $\text{H-C}\equiv\text{C}^-\text{Na}^+$ ).

Como resultado um ânion acetileno pode reagir com um haleto de alquila, produzindo um novo alcino.

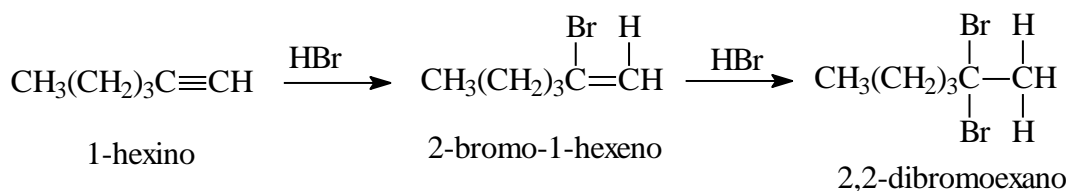
*Produção do íon acetileno e produção de um novo alcino:*



## 6.6. Principais Reações dos alcinos

### a) Reações de adição de HX e X<sub>2</sub>

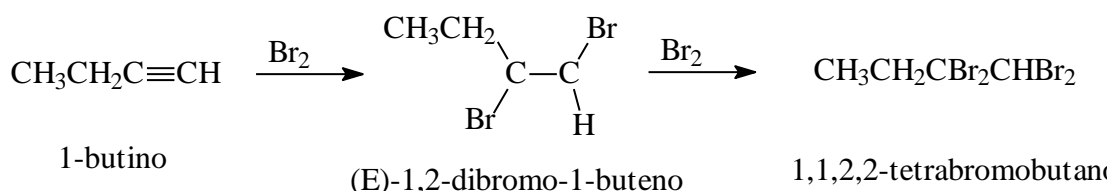
De modo geral as reações de alcenos e alcinos são semelhantes, porém existem algumas diferenças significativas. A adição de HX ou X<sub>2</sub> a um Alcino, de modo geral, produz um alceno ligado a um halogênio, dando seqüência a reação o produto formado é um alceno dissubstituído, um dihalogênio.



Como nos alcenos a regioquímica de adição segue a regras de Markovnikov: halogênio adicionado no carbono mais substituído e o hidrogênio no carbono menos substituído.

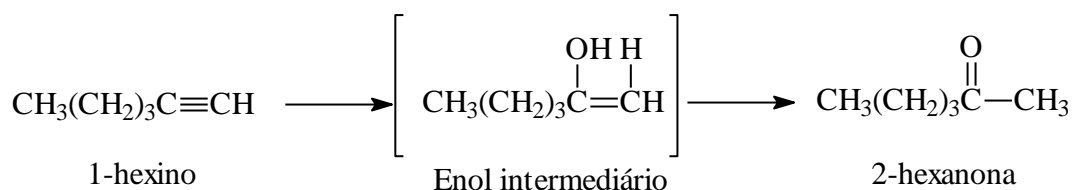
A estereoquímica *trans* de H e X é normalmente encontrado no produto de reação.

Os X<sub>2</sub> como o bromo e o cloro também se adicionam a alcinos para produzindo compostos com uma estereoquímica *Trans*.

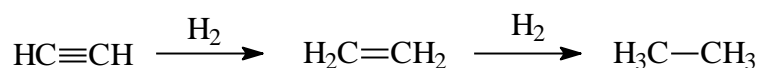


**b) Reação de hidratação:** Como os alcenos os alcinos podem ser hidratados por dois métodos. A adição direta de água catalisada por íon mercúrio (II) produzindo um composto que segue a regra de Markovnikov. E adição indireta de água por hidroboração/oxidação, produz como produto um composto com adição anti-Markovnikov (que não será discutida).

Os alcinos quando hidratados tem como produto final a formação de uma cetona.



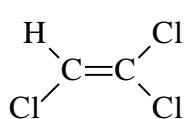
**c) Reação de hidrogenação:** Os alcinos são facilmente hidrogenados a alcanos pela adição de H<sub>2</sub> sobre um catalisador metálico, com mecanismo idêntico ao já visto nos alcenos. A reação ocorre em duas etapas, por meio de um alceno intermediário.



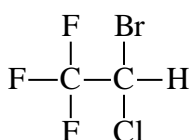


## 7. HALETOS DE ALQUILA

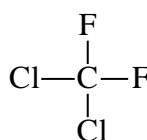
Os compostos orgânicos contendo halogênios são muito comuns na natureza e muito utilizado em vários processos industriais modernos. Milhares de organo-haletos são encontrados em algas e vários outros organismos marinhos. O clorometano, por exemplo, é liberado em grandes quantidades por um tipo de alga marinha, em queimadas e vulcões. Os organo-haletos são muito utilizados como solventes industriais, anestésicos de inalação em medicina, refrigerantes e pesticidas.



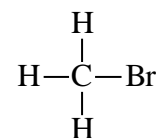
Tricloroetileno  
(solvente)



Haloetano  
(anestésico de inalação)



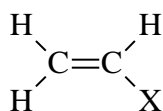
Diclorodifluormetano  
(agente refrigerante)



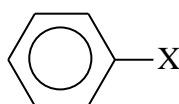
Bromometano  
(fumigante)

O átomo de halogênio do haleto de alquila é ligado a um carbono  $sp^3$ . Por isso, a disposição dos grupos em torno do átomo de carbono é normalmente tetraédrica e o composto sempre é polarizado, pois os halogênios são mais eletronegativos que o átomo de carbono.

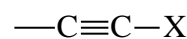
Os halogênios ligados a um carbono hibridizado em  $sp^2$ , são chamados haletos vinílicos ou haletos de fenila. Os halogênios ligados a um carbono hibridizado em  $sp$  não ocorrem devido sua baixa estabilidade.



Haleto vinílico



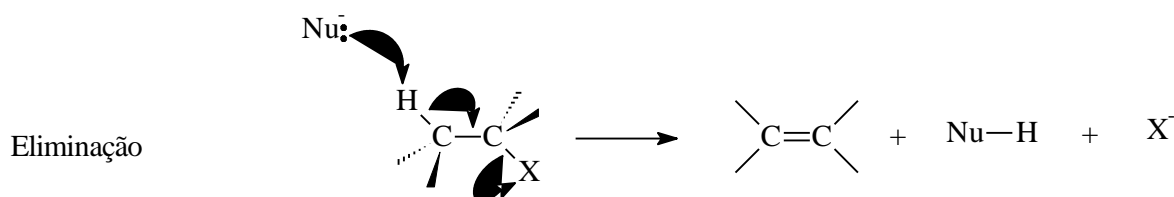
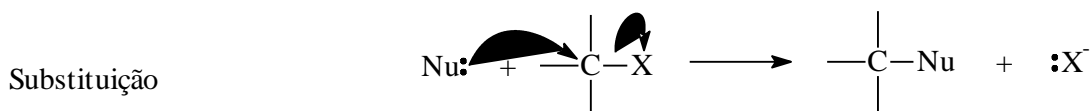
Haleto de fenila  
ou haleto de arila



não ocorre porque existe  
a tendência em formar  
haleto vinílico

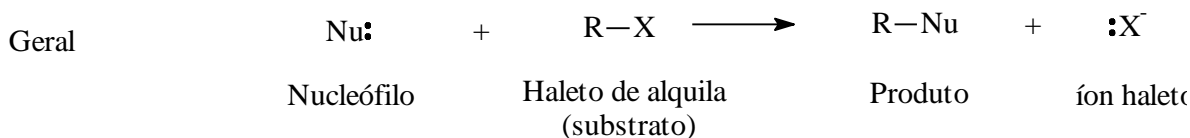
A ligação carbono-halogênio nos haletos de alquila é polar e que o átomo de carbono é deficiente em elétrons. Portanto, podemos dizer que os haletos de alquila são eletrófilos, e muito da química desses compostos

envolve as reações polares com o nucleófilos e bases. Os haletos de alquila podem reagir com o nucleófilos/base de duas maneiras: por meio de *substituição* do grupo X por um nucleófilo (Nu), ou pela *eliminação* de HX para formar um alceno:

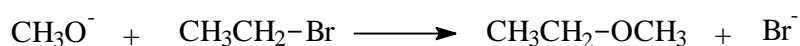
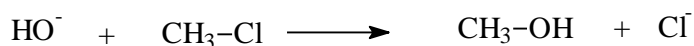


As reações de substituição nucleofílica e eliminação na presença de base estão entre as reações mais versáteis e utilizadas em química orgânica.

### 7.1. Reações de substituição nucleofílica



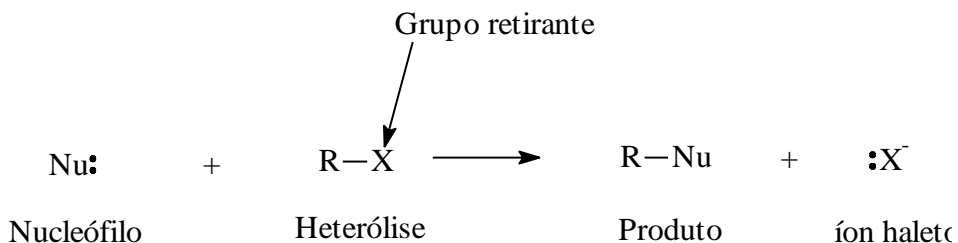
Exemplos:



Nesse tipo de reação, um nucleófilo, uma espécie com um par de elétrons não-compartilhados, reage com um haleto de alquila (chamado de substrato) pela reposição do halogênio substituinte. Acontece uma *reação de substituição*, e o halogênio substituinte, chamado de grupo retirante, se afasta como um íon haleto.

Como a reação de substituição é iniciada por um nucleófilo, ela é chamada de *reação de substituição nucleofílica (SN)*.

Nas reações SN, a ligação C-X do substrato passa por uma heterólise, e o par não compartilhado do nucleófilo é usado para formar uma nova ligação para o átomo de carbono:

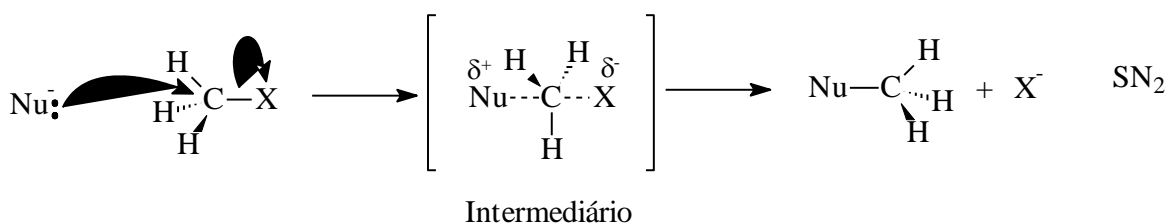
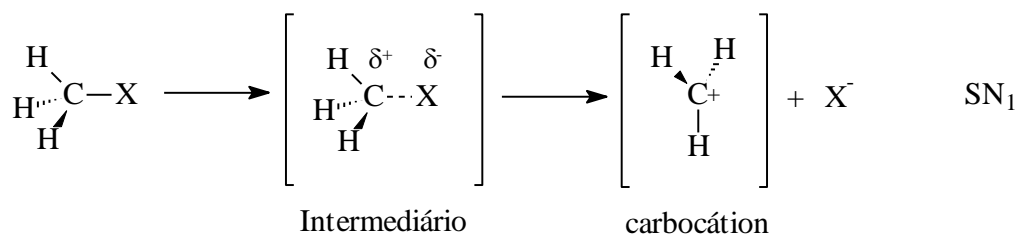


Os haletos de alquila não são as únicas substâncias que podem agir como substratos nas reações SN.

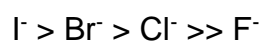
Para ser reativo, isto é, para ser capaz de agir como substrato em uma reação SN, uma molécula precisa possuir um bom grupo retirante. Nos haletos de alquila o grupo retirante é o halogênio, que se afasta como um íon haleto. Para ser um bom grupo retirante, o substituinte deve ser capaz de se afastar como um íon ou uma molécula básica fraca, relativamente estável.

Os melhores grupos retirantes são aqueles que se tornam os íons mais estáveis depois que se desprendem. Como a maioria dos grupos se desprendem como um íon com carga negativa, os melhores grupos retirantes são aqueles íons que estabilizam uma carga negativa mais eficazmente.

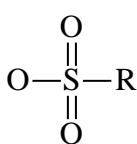
Como as bases fracas executam isso melhor, os melhores grupos retirantes são as bases fracas.



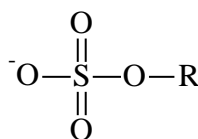
Dos halogênios, o íon iodeto é o melhor grupo retirante e o íon fluoreto o mais fraco:



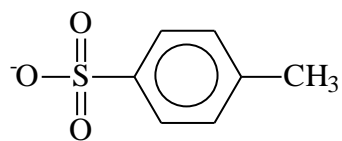
Outras bases fracas que são bons grupos retirantes, e que iremos estudar mais adiante, são os íons alcanossulfonatos, íon sulfato de alquila e o p-toluenosulfonato.



Íon Alcanosulfonato

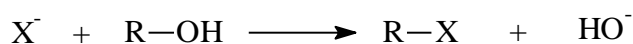


sulfato



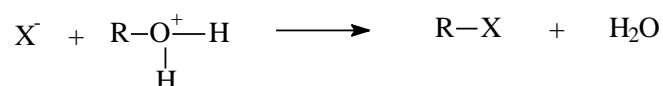
p-Toluenosulfonato

Íons muito básicos, raramente atuam como um grupo retirante. O íon hidróxido, por exemplo, é uma base forte e portanto reação como a apresentada abaixo, não ocorrem:

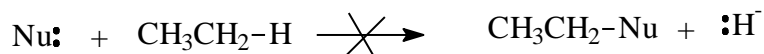


Não ocorre, pois  $\text{OH}^-$  é base forte

Entretanto quando um álcool é dissolvido em um ácido forte, ele pode reagir com o íon haleto ( $\text{H}^+$ ). Como o ácido protona o grupo  $-\text{OH}$  do álcool, o grupo retirante não necessita mais ser um íon hidróxido, ele agora é uma molécula de água, uma base muito mais fraca que o íon hidróxido.

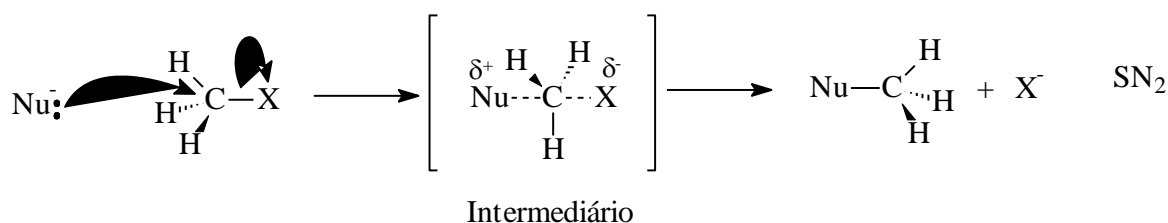


Bases muito poderosas, tais como os íons hidretos ( $\text{H}^-$ ) e íons alcanido ( $\text{R}^-$ ), quase nunca atuam como grupos retirantes portanto, reações do tipo que se segue não são possíveis:

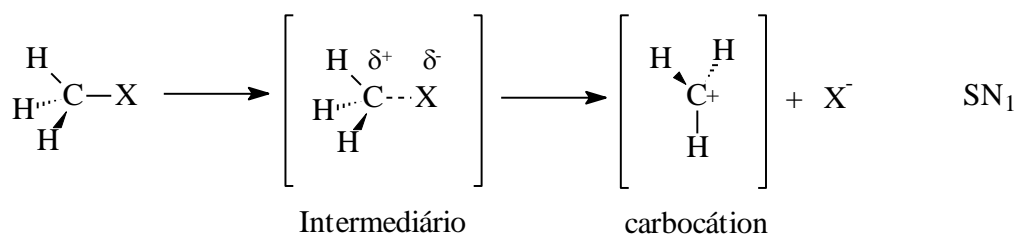


O mecanismo das reações SN podem ocorrer de duas maneiras:

- a) Reações do tipo SN<sub>2</sub>: em que é necessário o choque do nucleófilo com o haleto de alquila. Onde as ligações carbono-halogênio se rompem ao mesmo tempo em que uma nova ligação se forma entre o nucleófilo e o carbono.



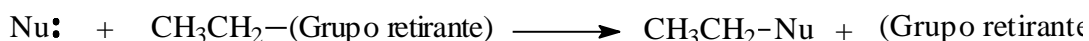
- b) Reações do tipo SN<sub>1</sub>: onde é necessário apenas o haleto de alquila. Onde a ligação carbono-halogênio se rompe formando um carbocátion, que posteriormente reage com o nucleófilo.



### Reações do tipo SN<sub>2</sub>

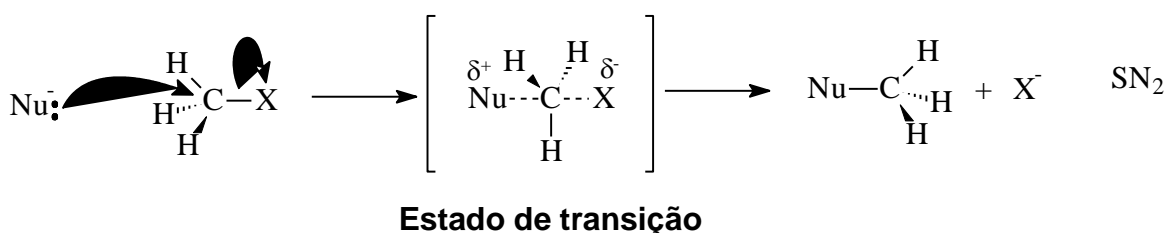
São reações de segunda ordem global. É razoável concluir, portanto, que para que a reação se realize, um íon hidróxido e uma molécula de cloreto de metila precisam colidir. Dizemos também que a reação é *bimolecular* (duas espécies estão envolvidas na reação) ou do tipo SN<sub>2</sub>, que significa *substituição nucleofílica bimolecular*.





De acordo com esse mecanismo (Hughes-Ingold), o nucleófilo aborda o carbono que carrega o grupo retirante *por trás*, isto é, pelo lado diretamente oposto ao grupo retirante. Com a ligação do nucleófilo ocorre uma inversão da configuração.

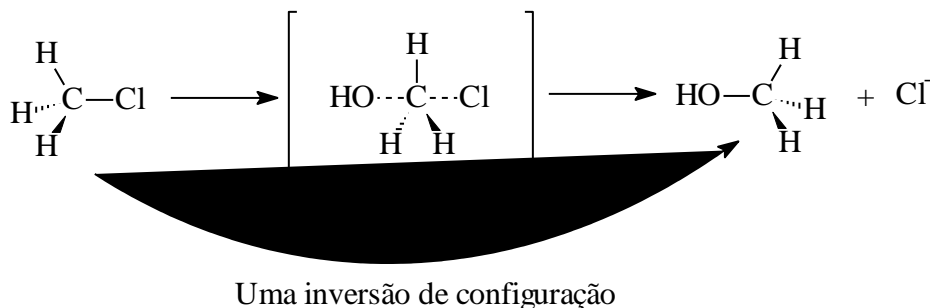
O mecanismo Hughes-Ingold para a reação  $\text{S}_{\text{N}}2$  envolve apenas uma etapa. Não há intermediários. A reação prossegue através da formação de uma disposição instável de átomos chamados *estado de transição*.



### **Estereoquímica das reações $\text{S}_{\text{N}}2$**

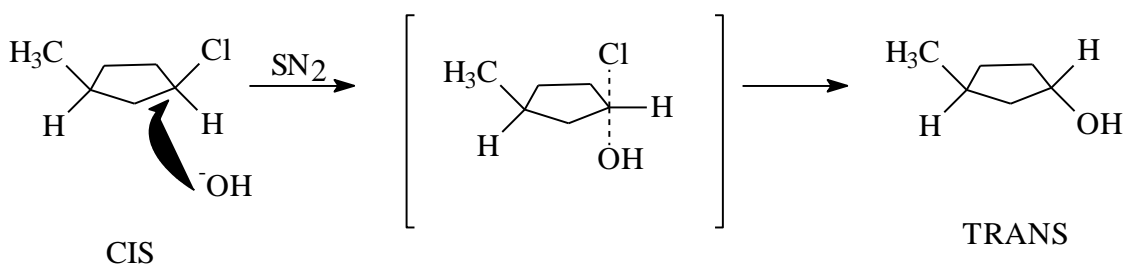
Em uma reação  $\text{S}_{\text{N}}2$  o nucleófilo ataca por trás, isto é, pelo lado oposto ao grupo retirante. Esse modelo de ataque causa uma mudança na configuração do átomo de carbono que é o alvo do ataque nucleofílico.

À medida que ocorre o deslocamento, a configuração do átomo de carbono sob ataque se inverte, de dentro para fora, como um guarda-chuva que vira pelo avesso devido a uma ventania.



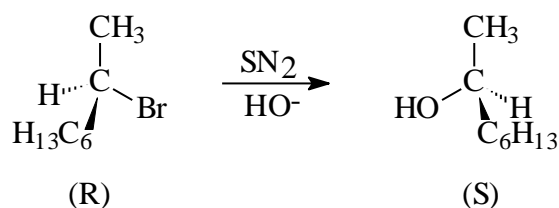
Com uma molécula do tipo cloreto de metila, não há como provar que o ataque pelo nucleófilo inverte a configuração do átomo de carbono, pois uma forma de cloreto de metila é idêntica à sua forma invertida.

Entretanto, com uma molécula cíclica, tal como *cis-1-cloro-3-metilciclopentano* reage com o íon hidróxido, em uma reação  $S_N2$ , o produto é o *trans-3-metilciclopentanol*. O íon hidróxido acaba se ligando ao lado do anel oposto ao cloro que ele substituiu.



Também podemos observar uma inversão de configuração com uma molécula acíclica, quando a reação  $S_N2$  ocorre em um estereocentro (carbono quiral). Aqui também descobrimos que as reações  $S_N2$  sempre levam a uma inversão da configuração.

Ex: 2-bromooctano

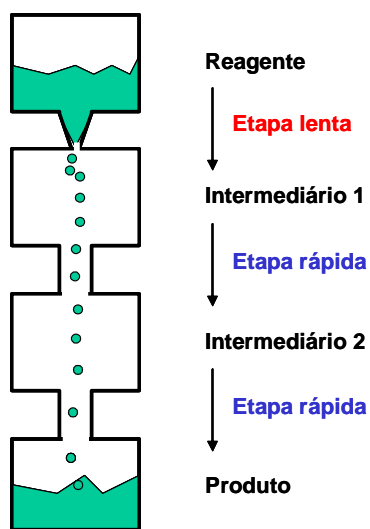


## Reações $S_N1$

Quando os íons hidróxido não participam no estado de transição da etapa que controla a velocidade da reação, e que apenas moléculas de cloreto de terc-butila são envolvidos. Essa reação é chamada de *unimolecular*. Denominamos esse tipo de reação de  $S_N1$ , substituição nucleofílica unimolecular.

As reações  $SN_1$  são reações multietapas, onde existe uma etapa determinante da velocidade.

Se uma reação acontece em uma série de etapas, e se uma etapa é intrinsecamente mais lenta que todas as demais, então a velocidade da reação global será essencialmente a mesma velocidade dessa etapa mais lenta. Conseqüentemente, essa etapa lenta é chamada de *etapa limitante da velocidade*.

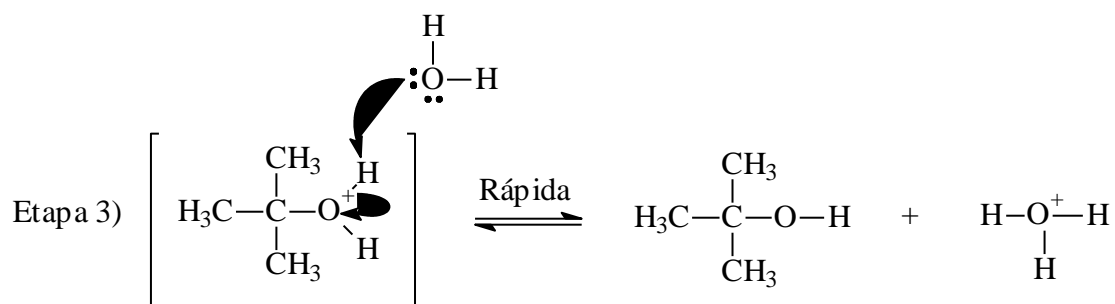
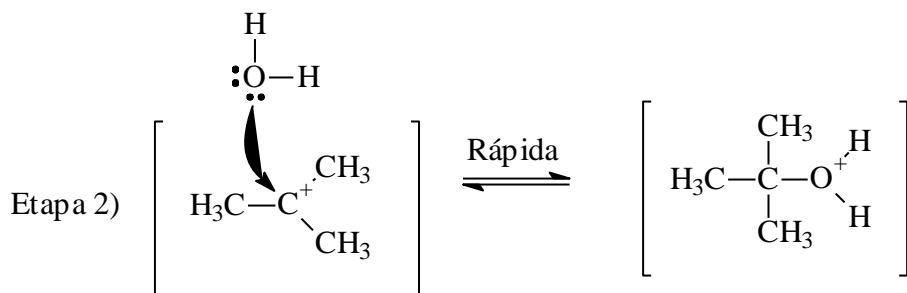
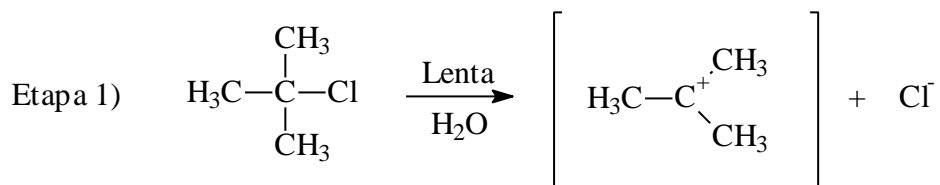


**Figura 1** – Esquema da velocidade de reação (substituição nucleofílica unimolecular).

**Exemplo:**



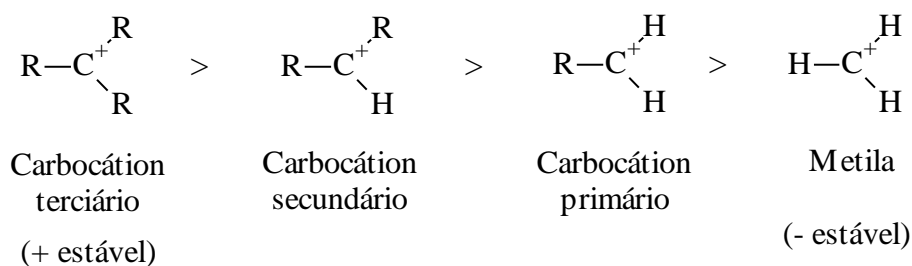
## Mecanismo para a reação SN<sub>1</sub>



## Carbocátions

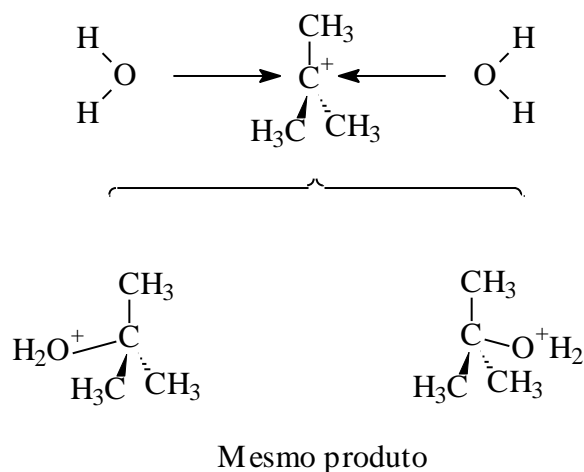
A partir de 1920, muita evidência começava a se acumular, sugerindo simplesmente que os cátions de alquila eram os intermediários em um variedade de reações iônicas. Em 1962 o pesquisador George A. Olah comprovou a existência do carbocátion, elucidando diversos mecanismos de reação.

A estabilidade relativas dos carbocátions se refere ao número de grupos alquila ligados ao átomo de carbono trivalente carregado positivamente.



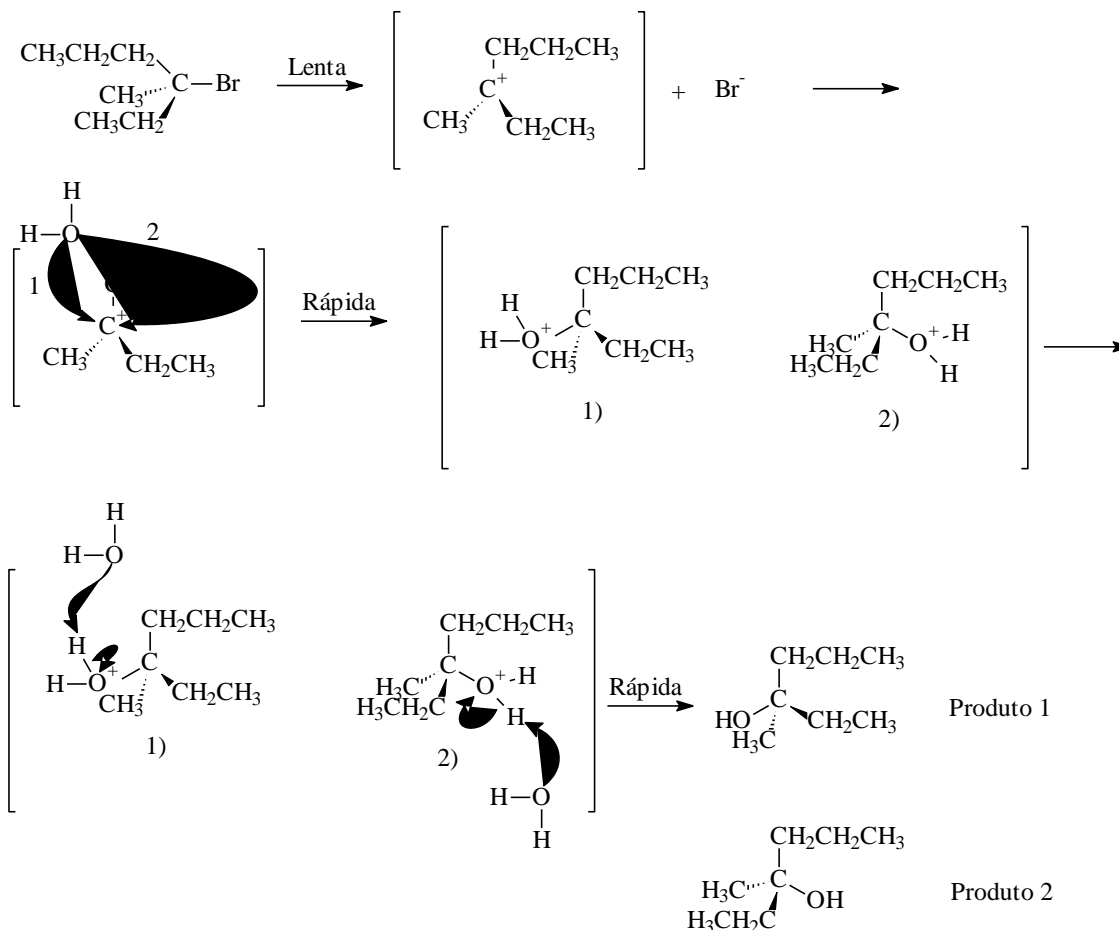
### Estereoquímica das reações SN<sub>1</sub>

O carbocátion formado na primeira etapa de um reação SN<sub>1</sub> é plana triangular. Quando reage com um nucleófilo, ele pode reagir tanto pelo lado da frente, quanto por trás. Com o cátion terc-butila não faz diferença, pois o produto formado é o mesmo, independentemente do modo de ataque.



### Estereoquímica de uma reação SN<sub>1</sub>

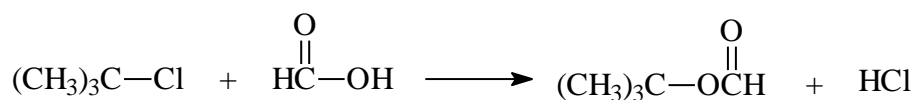
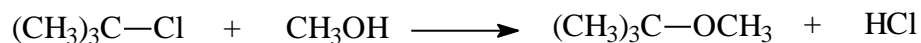
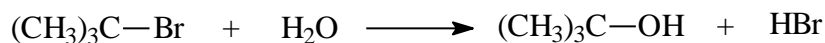
Abaixo é apresentado a estereoquímica de uma reação SN<sub>1</sub> envolvendo 3-bromo-3-metilexano e moléculas de água:



## Solvólise

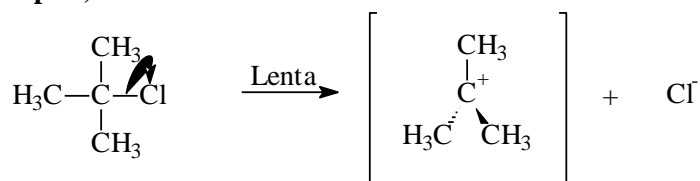
É uma substituição nucleofílica na qual o nucleófilo é uma molécula do solvente. Quando o solvente é água a reação também é chamada de hidrólise. Se for metanol é metanólise e assim por diante.

Ex:

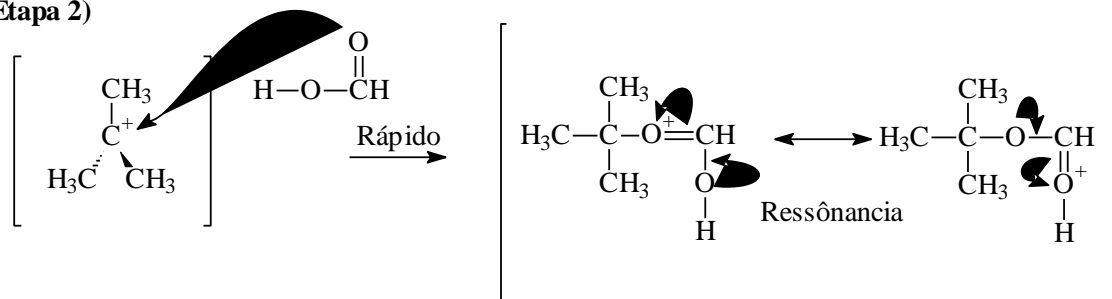


O mecanismo da solvólise ocorre por substituição nucleofílica unimolecular, demonstrada abaixo:

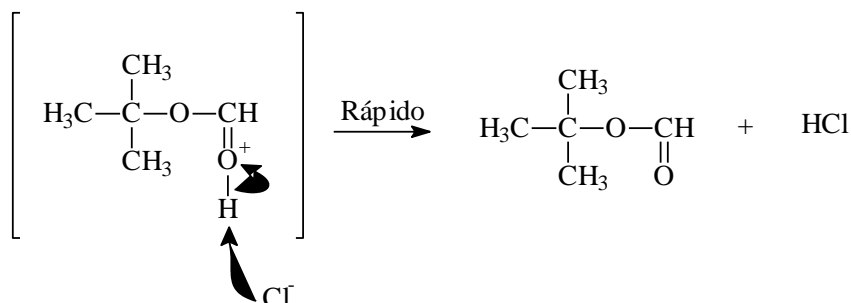
**Etapa 1)**



**Etapa 2)**



**Etapa 3)**



Alguns fatores podem afetar a velocidade das reações de substituição nucleofílica do tipo  $\text{S}_{\text{N}}1$  e  $\text{S}_{\text{N}}2$ :

- 1) O efeito da estrutura do substrato;
- 2) O efeito da concentração e da força do nucleófilo ( $\text{S}_{\text{N}}2$ );
- 3) Efeitos do solvente sobre as reações  $\text{S}_{\text{N}}2$ : solventes polares próticos e apróticos (com ou sem átomos de hidrogênio);
- 4) Efeito do solvente sobre as reações  $\text{S}_{\text{N}}1$ : a capacidade de ionização do solvente;
- 5) A natureza do grupo retirante.

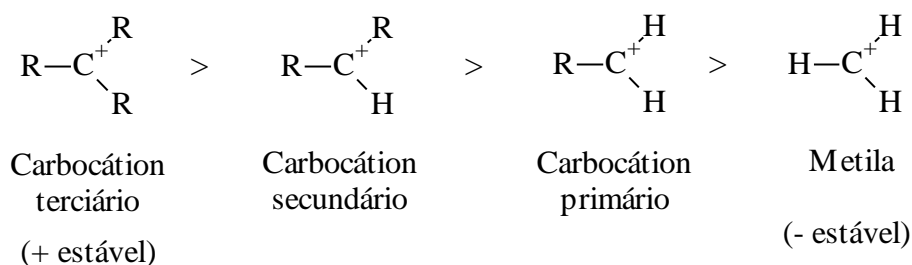
**1) O efeito da estrutura do substrato.**

Reações  $\text{S}_{\text{N}}2$ : haletos de alquila simples mostram a seguinte ordem de reatividade nas reações bimoleculares.

Metila > carbono primário > carbono secundário > carbono terciário

A metila é bastante reativa, já o carbono terciário dificilmente reage por  $S_N2$ .

*Reações  $S_N1$ :* O fator primário que determina a reatividade de substratos orgânicos em uma reação  $S_N1$  é a estabilidade relativa do carbocátion que se forma.



## 2) Efeito da concentração e da força do nucleófilo.

A influencia da concentração e da força do nucleófilo só ocorre em reações do tipo  $S_N2$ , porque é necessário que ocorra o choque de duas moléculas para ocorrer a substituição.

- Um nucleófilo com carga negativa é sempre um nucleófilo mais reativo que seu ácido conjugado. Ex.:  $\text{HO}^-$  é melhor que  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{RO}^-$  é melhor que  $\text{ROH}$ .
- Em um grupo de nucleófilos, no qual o átomo nucleofílico é o mesmo, a força dos nucleófilos acompanha as basicidades respectivas. Ex.: composto de oxigênio.



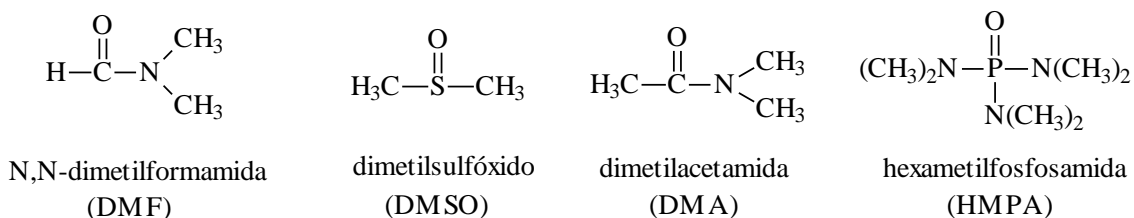
## 3) Efeito do solvente sobre as reações $S_N2$ : solventes polares próticos e Apróticos.

Solventes polares próticos são aqueles com um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de um elemento fortemente eletronegativo



(reage mais rápido)  $\text{SH}^- > \text{CN}^- > \text{I}^- > \text{OH}^- > \text{NH}_3^- > \text{CH}_3\text{CO}_2^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{O}$

Solventes polares apróticos são aqueles que em solução não liberam um íon  $\text{H}^+$  em solução, por exemplo:



#### 4) Efeito do solvente sobre as reações $\text{SN}_1$ : A capacidade de ionização do solvente.

Devido a capacidade de solvatar cátions e ânions tão eficazmente, o uso de um solvente polar prótico irá aumentar em muito a velocidade da ionização de um haleto de alquila em qualquer reação  $\text{SN}_1$ .

Isso acontece porque a solvatação estabiliza o estado de transição que leva ao carbocátion intermediário e ao íon haleto mais do que com os reagentes, assim, a energia livre de ativação é mais baixa, ou seja, quanto mais polar é o solvente mais eficaz é a ionização.

(+ polar)  $\text{H}_2\text{O} > \text{ác. Fórmico} > \text{DMSO} > \text{DMF} > \text{acetonitrila} > \text{metanol} > \text{HMPA} > \text{etanol} > \text{acetona} > \text{ác. Acético} (- \text{ polar})$

#### 5) Natureza do grupo retirante

O melhor grupo retirante são as bases fracas, pois são mais estáveis depois de se desprenderem da molécula. Vide tabela de ácidos bases (material fornecido em aula).

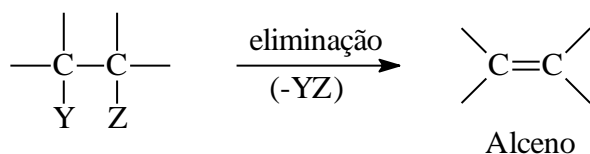
## Resumo: $SN_1$ versus $SN_2$

Na tabela abaixo é descrito um breve resumo dos principais fatores que favorecem reações do tipo  $SN_1$  ou  $SN_2$ .

Fator	$SN_1$	$SN_2$
Substrato	Compostos de carbono terciários (formação de carbocátion estável)	Metila > $1^\circ$ > $2^\circ$ (substratos com pequeno bloqueio estérico)
Nucleófilo	Bases fracas de Lewis, moléculas neutras, o nucleófilo pode ser o solvente (solvólise)	Base de Lewis forte, a velocidade é favorecida pela alta concentração do nucleófilo.
Solvente	Solvente polar prótico (álcool, água)	Solvente polar aprótico (DMF, DMSO)
Grupo retirante	$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ para ambos $SN_1$ e $SN_2$ (quanto mais fraca a base, depois da partida do grupo, melhor será o grupo retirante)	

## 7.2. Reações de eliminação dos haletos de alquila

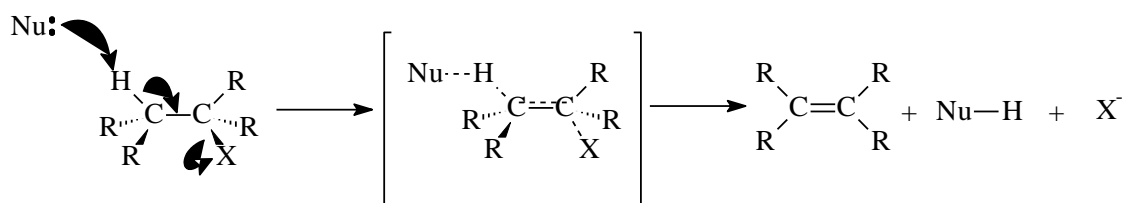
As reações de eliminação de haletos de alquila podem ser representado pela reação geral:



A eliminação de HX de um haleto de alquila é um excelente método de preparação de alcenos (reação de desidroalogenação), porém esse assunto é muito complexo porque as reações de eliminação ocorrem por meio de vários mecanismos diferentes da mesma maneira que as reações de substituição. Vamos estudar os dois tipos mais comuns: as reações de eliminação  $E_1$  e  $E_2$ .

## Reação de eliminação bimolecular (E<sub>2</sub>)

A reação E<sub>2</sub> ocorre quando um haleto de alquila é tratado com uma base forte, como um íon hidróxido ou alcóxido (RO<sup>-</sup>). Esse é o caminho de eliminação mais comum e pode ser formulado como descrito abaixo.



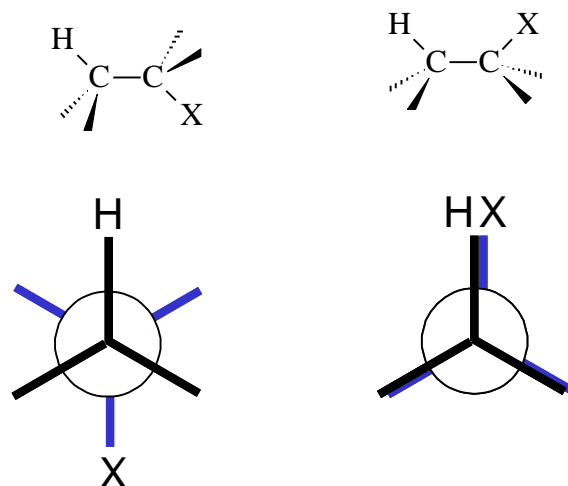
A base (nucleófilo: Nu) ataca um hidrogênio vizinho e inicia a remoção do H ao mesmo tempo em que a ligação dupla do alceno se forma e o grupo X deixa a molécula

O alceno neutro é produzido quando a ligação C-H estiver completamente rompida e o grupo X partir com o par de elétrons da ligação C-X.

Do mesmo modo que as reações S<sub>N</sub>2, a reação E<sub>2</sub> ocorre em uma única etapa sem intermediários. À medida que a base começa a abstrair o H<sup>+</sup> do carbono, próximo ao grupo de saída, a ligação C-H inicia o rompimento, uma ligação C=C começa a se formar e o grupo de saída inicia sua saída, levando com ele o par de elétrons da ligação C-X.

### A estereoquímica de eliminação E<sub>2</sub>

Conforme visto por um grande número de experimentos, as reações E<sub>2</sub> sempre ocorrem com uma geometria periplanar, o que significa que todos os quatro átomos reagentes – o hidrogênio, os dois carbonos e o grupo de saída – estão no mesmo plano. Duas geometrias são possíveis: a geometria anti (estrela, de menor energia) e a geometria syn (eclipsada de maior energia).

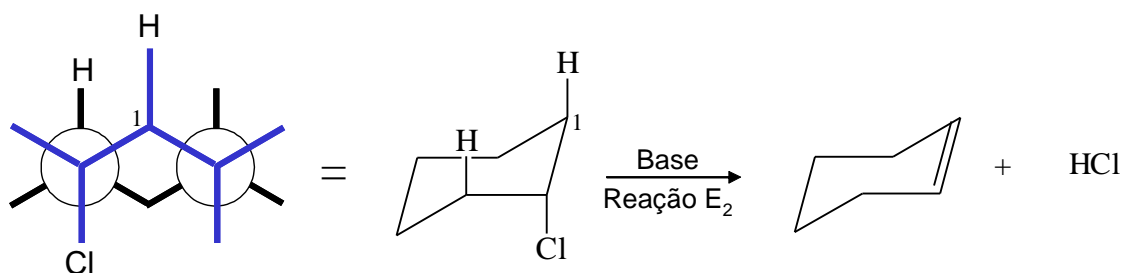


Entre as duas escolhas, a geometria anti é preferida energeticamente porque permite que os substituintes nos dois carbonos adotem uma relação em estrela, enquanto a geometria syn requer que os substituintes sobre o carbono sejam eclipsados.

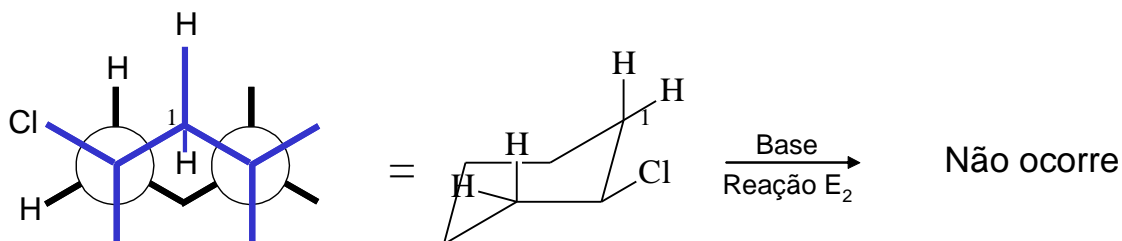
É importante pensar em reações de eliminação  $E_2$  com geometria periplanar, como similar às reações  $SN_2$  com geometria a  $180^\circ$ . Em uma reação  $SN_2$ , um par de elétrons do nucleófilo de entrada empurra o grupo de saída do lado oposto da molécula. Na reação  $E_2$ , um par de elétrons de uma ligação C-H vizinha empurra o grupo de saída do lado oposto da molécula (periplanar anti).

A geometria periplanar anti para reações  $E_2$  é particularmente importante em anéis de ciclo-hexanos, em que a geometria cadeira força uma relação rígida entre os substituintes nos átomos de carbonos vizinhos. Conforme indicado por Derek Barton em uma nota em uma publicação de 1950, a reatividade química dos ciclo-hexanos substituídos é controlada principalmente pela sua conformação. Vamos observar a desidro-halogenção  $E_2$  de clorociclohexanos para ver um exemplo de controle conformacional. Para que as reações  $E_2$  em ciclohexanos ocorra é necessário que os grupos substituintes estejam em configuração periplanar. Se o grupo de saída ou hidrogênio for equatorial, a eliminação  $E_2$  não ocorre.

**Cloro axial:** H e Cl estão em posição periplanar anti

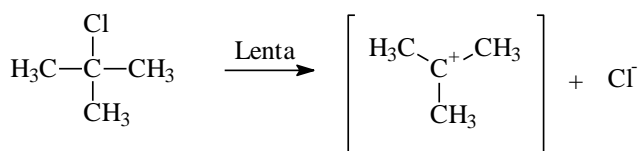


**Cloro equatorial:** H e Cl não estão em posição periplanar anti

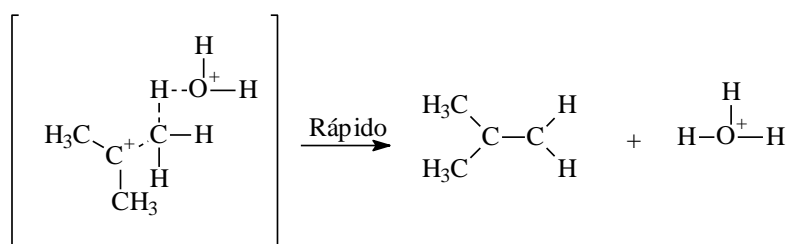
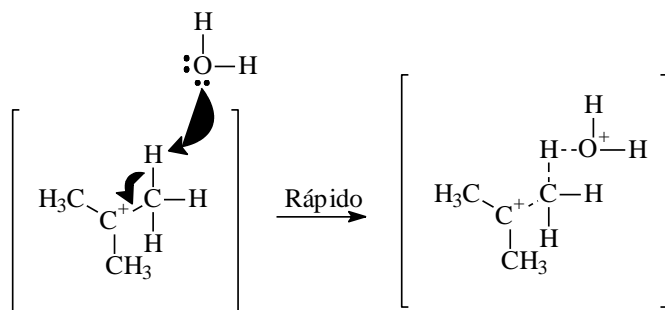


### Reação de eliminação unimolecular (E<sub>1</sub>)

Da mesma forma que a reação E<sub>2</sub> é semelhante à reação SN<sub>2</sub>, a reação SN<sub>1</sub> possui um análogo próximo chamado reação E<sub>1</sub>. A reação E<sub>1</sub> pode ser formulada como indicada no mecanismo abaixo, para eliminação de HCl a partir de 2-cloro-2-metilpropano.



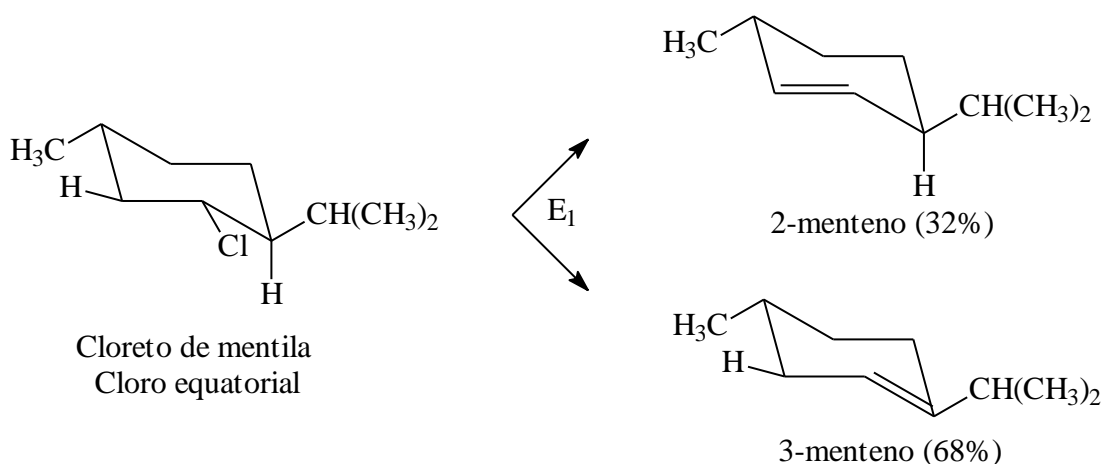
A dissociação espontânea do cloreto de alquila terciário produz um carbocátion em uma etapa lenta-limitante da velocidade



A perda de um hidrogênio vizinho em uma rápida etapa gera um alceno neutro. O par de elétrons da ligação C-H forma a ligação pi do alceno.

## Estereoquímica de eliminação E<sub>1</sub>

Ao contrário da reação E<sub>2</sub>, na qual geometria periplanar é requerida, não há pré-requisitos de geometria sobre a reação E<sub>1</sub> porque o haleto e o hidrogênio são perdidos em etapas separadas. Devemos esperar, portanto, obter o produto mais estável a partir da reação E<sub>1</sub>, o qual é o único que encontramos. Tomando como exemplo o cloreto de mentila que perde HCl sob condições E<sub>1</sub> em um solvente polar para produzir uma mistura de alcenos na qual o produto, 3-menteno predomina.



### Resumo das Reatividades: SN<sub>1</sub>, SN<sub>2</sub>, E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>

SN<sub>1</sub>, SN<sub>2</sub>, E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>: Como você pode se orientar? Como prever o que acontecerá em cada caso? Ocorrerá substituição ou eliminação? A reação será bimolecular ou unimolecular? Não há respostas rígidas para essas questões, mas é possível reconhecer algumas tendências e fazer algumas generalizações.

Tipo de haleto	SN <sub>1</sub>	SN <sub>2</sub>	E <sub>1</sub>	E <sub>2</sub>
RCH <sub>2</sub> X (primário)	Não ocorre	Altamente favorecido	Não ocorre	Ocorre quando bases fortes são utilizadas
R <sub>2</sub> CHX (secundário)	Pode ocorrer com haletos de benzina e alila	Ocorre em competição com a reação E <sub>2</sub>	Pode ocorrer com aletos de benzina e alila	Favorecido quando bases fortes são utilizadas
R <sub>3</sub> CX (terciário)	Favorecido em solventes hidroxílicos	Não ocorre	Ocorre em competição com a reação SN <sub>1</sub>	Favorecido quando as bases são utilizadas.

**Haletos de alquila primários:** A substituição SN<sub>2</sub> ocorre se um bom nucleófilo, como RS<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NH<sub>3</sub> ou Br<sup>-</sup>, for usado. A eliminação ocorre se uma base forte, volumosa, como tert-butóxido, for utilizada.

**Haletos de alquila secundários:** A substituição  $SN_2$  e a eliminação  $E_2$  ocorrem juntas, freqüentemente levando a mistura de produtos. Se um nucleófilo fracamente básico for usado em um solvente aprótico polar, predomina a substituição  $SN_2$ . Se uma base forte como  $CH_3CH_2O^-$ ,  $OH^-$  ou  $NH_2^-$  for usada, predomina a eliminação  $E_2$ .

**Haletos de alquila terciários:** A eliminação  $E_2$  ocorre quando uma base como  $OH^-$  ou  $RO^-$  for usada. A reação sob condições neutras (aquecimento em etanol puro) leva a uma mistura de produtos, resultante de ambas, substituição  $SN_1$  e eliminação  $E_1$ .





## 8. ÁLCOOL

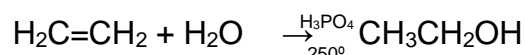
---

Os alcoóis são compostos que apresentam grupos hidroxila ligados a átomos de carbono saturados com hibridização  $sp^3$ . São compostos derivados da água da qual um dos átomos de hidrogênio é substituído por um grupo orgânico: H-O-H *versus* R-O-H.

Os alcoóis estão entre os compostos orgânicos mais versáteis, sendo abundantes na natureza. Além disso, os álcoois são muito importantes industrialmente e apresentam uma química muito rica. O metanol e o etanol, por exemplo são alguns dos produtos químicos mais importantes.

O metanol é uma substância tóxica aos seres humanos, causando cegueira pela ingestão de pequenas doses (aproximadamente 15 mL) e morte em grandes quantidades (100-250 mL). Industrialmente, o metanol é usado como solvente e como material de partida para a produção de formaldeído ( $CH_2O$ ), de ácido acético ( $CH_3CO_2H$ ) e do aditivo de gasolina éter tert-butilico e metílico [MTBE,  $CH_3O(CH_3)_3$ ].

O etanol foi um dos primeiros compostos orgânicos a ser preparado e purificado. A produção de etanol por meio da fermentação de grãos e açúcar é conhecida desde a antiguidade e a purificação pela destilação teve seu início no século XII. O etanol (com exceção do etanol para uso em bebidas alcoólicas) é obtido pela hidratação do etileno catalisada por ácido. Possui grande utilização como solvente ou como reagente intermediário em outras reações industriais.

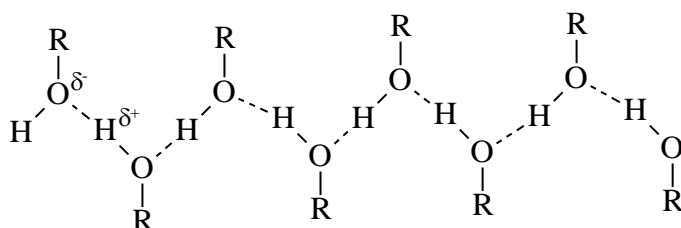


### Propriedades dos alcoóis

Os alcoóis são um pouco diferentes dos hidrocarbonetos e dos haletos de alquila estudados anteriormente. Além de a química dos alcoóis ser mais rica, as propriedades físicas também são diferentes. Observando os pontos de

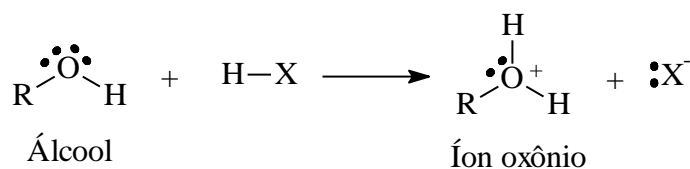
fusão e ebulição de alcoóis, alcanos e haletos de alquila com o mesmo número de carbonos, verificamos que os alcoóis tem temperaturas de fusão e ebulição mais elevadas. Por exemplo, o 1-propanol (MM=60), o butano (MM=58) e o cloroetano (MM=65) têm massas molares semelhantes, porém a temperatura de ebulição do 1-propanol é de 97 °C, se comparado com -0,5 °C para o alcano e 12,5°C para o cloroalcano.

Os alcoóis têm temperaturas de ebulição elevadas em decorrência da formação de *ligações de hidrogênio* no estado líquido, como ocorre com a água. O átomo de hidrogênio –OH polarizado positivamente de uma molécula é atraído pelo par de elétrons isolados de um átomo de oxigênio polarizado negativamente de outra molécula. Isso resulta em uma força intermolecular que une as moléculas. Para que as moléculas passem do estado líquido para o estado gasoso, essas atrações intermoleculares devem ser rompidas, por isso a temperatura de ebulição é maior.

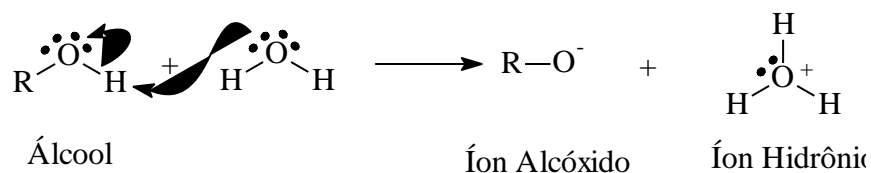


### Propriedades químicas de Alcoóis: acidez e basicidade.

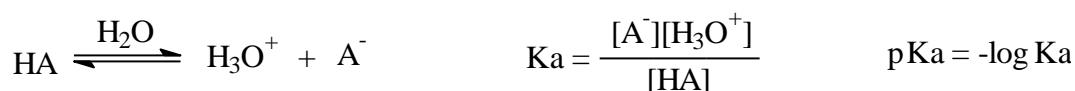
Como a água, os alcoóis são fracamente ácidos (eletrófilos) e básicos (nucleófilos). Como bases fracas, os alcoóis são reversivelmente protonados pelo tratamento com ácidos fortes formando o íon oxônio, ROH<sub>2</sub><sup>+</sup>:



Como ácidos fracos, os alcoóis se dissociam fracamente em solução aquosa diluída, doando um próton para a água, formando  $\text{H}_3\text{O}^+$  e um íon alcóxido,  $\text{RO}^-$ , ou um íon fenóxido,  $\text{ArO}^-$ :



A força de um ácido é a capacidade com que esse composto tem de se dissociar em solução, e essa propriedade pode ser expressa pela constante de acidez,  $K_a$ :

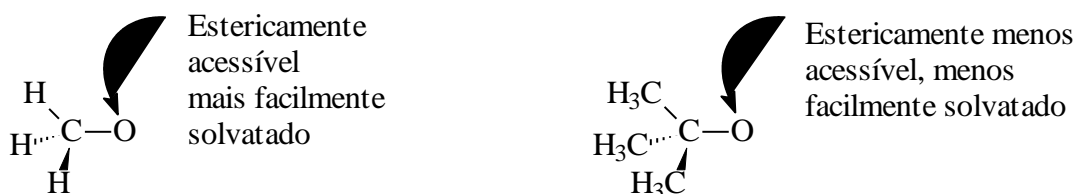


Os compostos com valores de  $K_a$  baixos (ou valores de  $\text{p}K_a$  elevados) são menos ácidos, enquanto os compostos com valores de  $K_a$  elevados são mais ácidos. A tabela abaixo mostram a acidez de alguns alcoóis:

álcool	$\text{p}K_a$	Característica
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18,00	Fraco
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16,00	
$\text{HOH}$ (Água)	15,74	↓
$\text{CH}_3\text{OH}$	15,54	
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12,43	Médio
Fenol	9,89	Forte

O efeito da substituição de grupos alquílicos na acidez dos alcoóis deve-se principalmente à solvatação do íon alcóxido resultante da dissociação. Quanto mais facilmente o íon alcóxido é solvatado pelas moléculas de água, mais estável e mais energeticamente favorável é sua formação e, conseqüentemente, maior sua acidez. Por exemplo, o átomo de oxigênio de um íon alcóxido desprotegido, como o metanol, é estericamente acessível e

facilmente solvatado pela água, como o álcool *tert*-butila, é menos facilmente solvatado e, portanto, menos estabilizado.



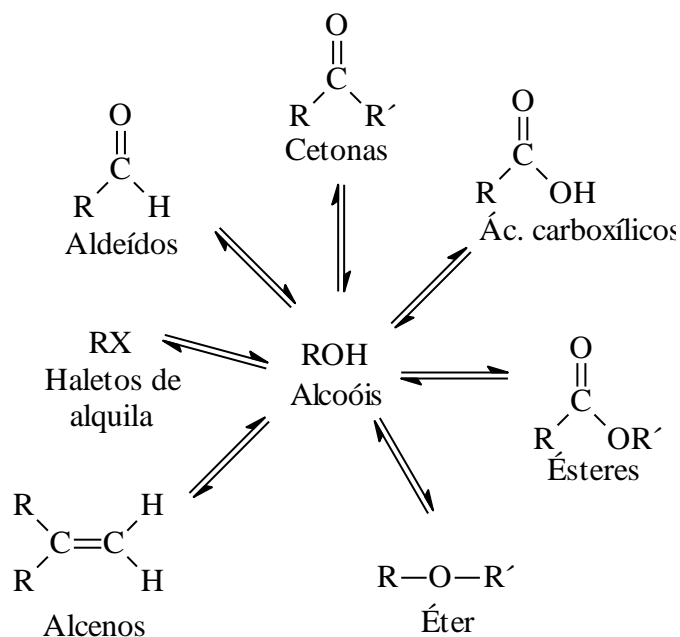
Os efeitos indutivos também são importantes na determinação da acidez dos alcoóis. Os substituintes retiradores de elétrons, como, por exemplo, os halogênios, estabilizam o íon alcóxido, pois distribuem a carga negativa sobre toda a molécula, tornando o álcool mais ácido. Compare, por exemplo, a acidez do etanol ( $pK_a = 16,00$ ) com o 2,2,2-trifluoroetano ( $pK_a = 12,43$ ).



Uma vez que são muito menos ácidos em comparação aos ácidos carboxílicos ou ácido minerais, os alcoóis não reagem como bases fracas, como com as aminas ou com o íon bicarbonato. Também reagem de maneira limitada como os hidróxidos metálicos, como NaOH. Os alcoóis, entretanto, reagem com os metais alcalinos e com as bases fortes, como o hidreto de sódio (NaH), o amideto de sódio (NaNH<sub>2</sub>) e os reagentes de Grignard (RMgX). Os alcóxidos são bases e, portanto, muito utilizados como reagentes em química orgânica.

### 8.1. Preparação de alcoóis

Os alcoóis ocupam uma posição central na química orgânica. Podem ser preparados a partir de vários tipos de compostos (alcenos, haletos de alquila, cetonas, ésteres, aldeídos, entre outros). Os alcoóis também podem ser igualmente transformados em uma variedade de compostos diferentes.



## Alcoóis a partir da redução de compostos carbonílicos

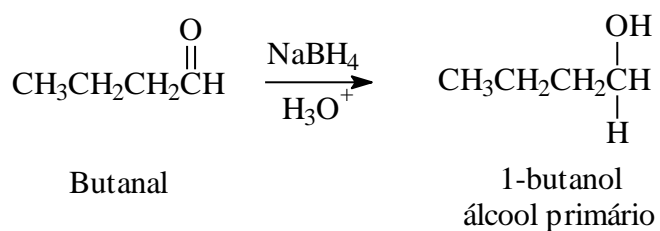
### Redução de aldeídos e cetonas

Os aldeídos e cetonas podem ser facilmente reduzidos a alcoóis. Os aldeídos são convertidos em álcoois primários, enquanto as cetonas são convertida em alcoóis secundários.

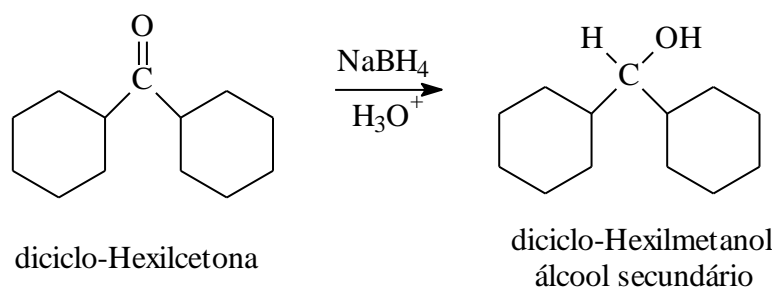


Muitos agentes são utilizados para reduzir as cetonas e os aldeídos, entretanto o boro-hidreto de sódio, NaBH<sub>4</sub>, é o mais usado por questões de segurança e facilidade de manusear.

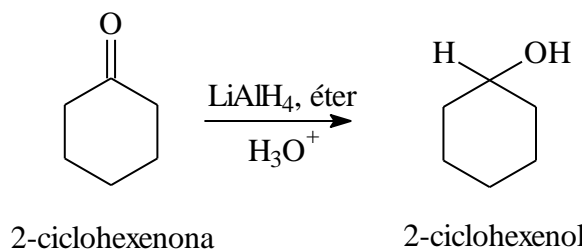
## Redução de aldeído



## Redução de cetona

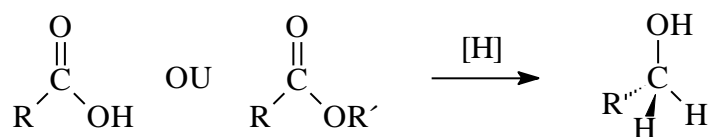


O hidreto de alumínio lítio,  $\text{LiAlH}_4$ , é outro agente redutor muito utilizado para aldeídos e cetonas. Porém sua utilização requer maior cuidado, devido sua característica explosiva em reação com a água.



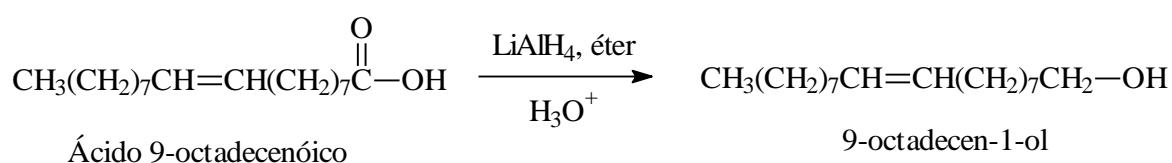
## Redução de ácidos carboxílicos e ésteres

Os ácidos carboxílicos e os ésteres podem ser reduzidos a alcoóis primários:

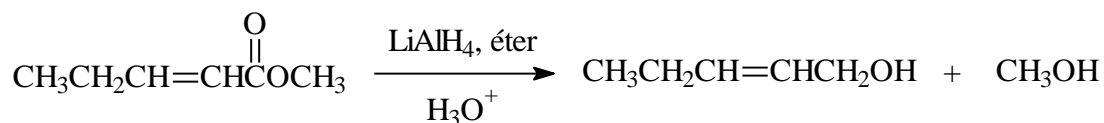


Essas reações não são tão rápidas quanto às dos aldeídos e cetonas. O  $\text{NaBH}_4$  reduz os ésteres muito lentamente e praticamente não faz o mesmo com os ácidos carboxílicos. A redução de ácidos carboxílicos e ésteres, portanto, ocorrem na presença de um agente redutor mais forte, como o  $\text{LiAlH}_4$ . Observe que um átomo de hidrogênio é transferido para o átomo de carbono do grupo carbonila durante a redução de aldeídos e de cetonas, mas que dois átomos de hidrogênio se ligam ao carbono carbonílico durante a redução dos ácidos e dos ésteres.

### Redução de ácido carboxílico



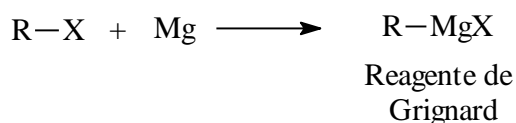
### Redução de éster



### Alcoóis a partir da reação de compostos carbonílicos com reagentes de Grignard

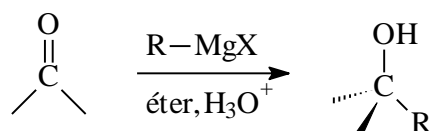
O reagente de Grignard são compostos formados da reação do magnésio metálico com haletos de alquila, formando um composto de fórmula geral  $\text{RMgX}$ . Os reagentes de Grignard provocam uma reação com os compostos carbonílicos para formar alcoóis da mesma maneira que os hidretos metálicos o fazem. O resultado final é um método geral e muito utilizado na síntese de alcoóis.

## Formação do reagente de Grignard



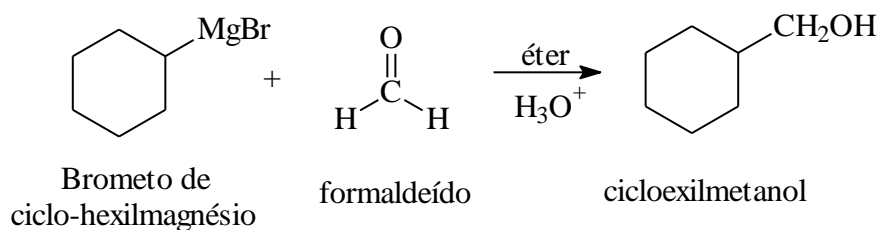
R = pode ser um grupo alquil, vinil, aril primário, secundário e terciário

X = Cl, Br ou I

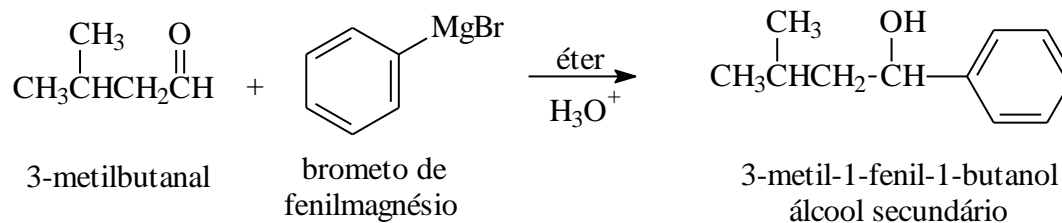


Muitos alcoóis podem ser obtidos a partir de reagentes de Grignard, dependendo dos reagentes. Por exemplo, os reagentes de Grignard provocam uma reação com o formaldeído,  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , para formar os alcoóis primários, e com os aldeídos para gerar os alcoóis secundários e, ainda, com as cetonas para produzir os álcoois terciários:

### Reação com o formaldeído

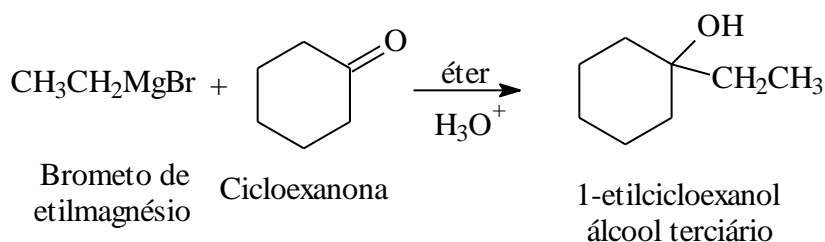


### Reação com o aldeído

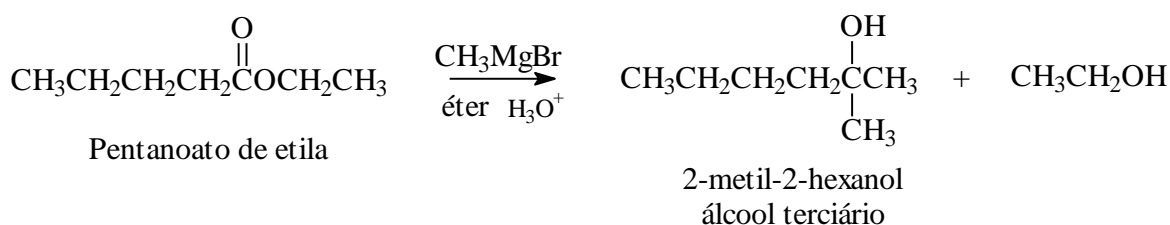




## Reação com a cetona



Os ésteres provocam uma reação com os reagentes de Grignard para formar os alcoóis terciários em que dois dos substituintes ligados ao carbono do grupo hidroxila são provenientes desse reagente.



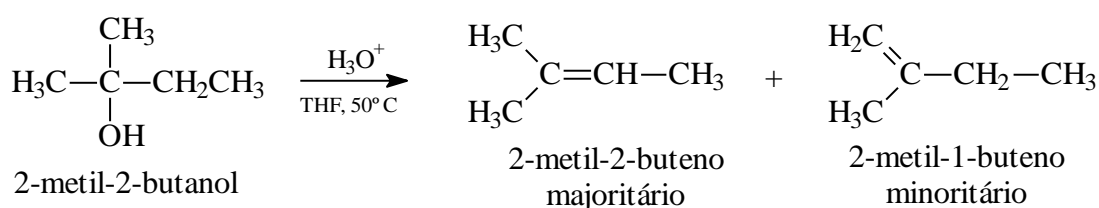
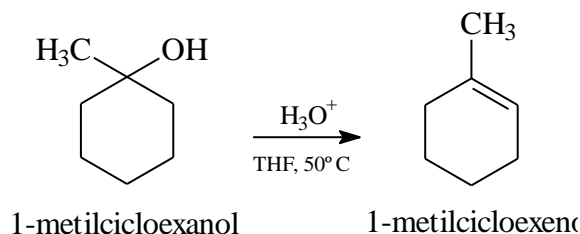
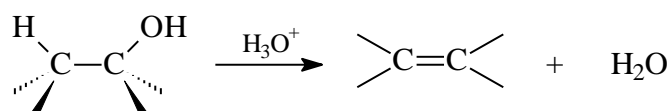
Os ácidos carboxílicos não dão origem a produtos de adição com os reagentes de Grignard, porque o átomo de hidrogênio ácido do grupo carboxílico provoca uma reação com o reagente de Grignard básico, formando um hidrocarboneto e um sal de magnésio como produtos.

## 8.2. Reações de alcoóis

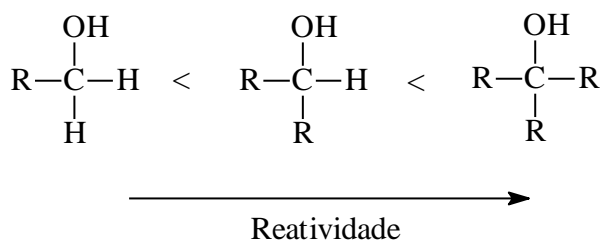
As reações dos alcoóis dividem-se em dois grupos – aquelas que ocorrem na ligação C-O e as que ocorrem na ligação O-H.

### Desidratação de alcoóis para produzir alcenos

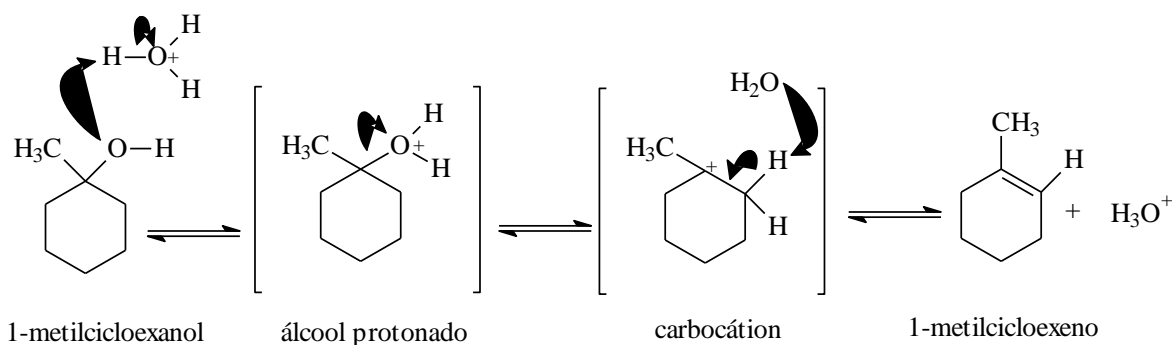
Uma das reações mais valiosas envolvendo a ligação C-O é a reação de desidratação de alcoóis na formação de alcenos. A ligação C-O e a ligação vizinha C-H são rompidas e um ligação  $\pi$  no alceno é formado:



Apenas os alcoóis terciários são rapidamente desidratados com ácido. Os alcoóis secundários podem reagir, porém as condições são mais drásticas (75% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 100 °C). Os álcoois primários são ainda menos reativos que os alcoóis secundários, sendo necessárias condições ainda mais severas (95% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 150°C).



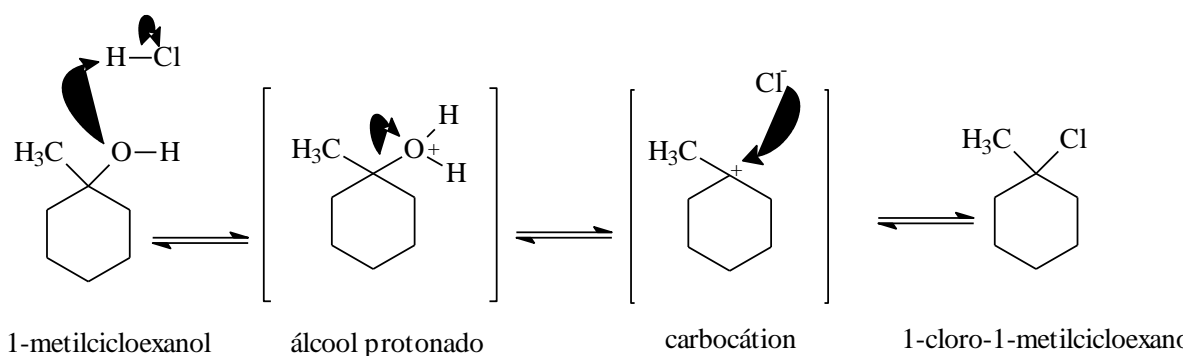
Podemos compreender a ordem de reatividade observada visualizando o mecanismo da reação. As desidratações catalisadas por ácido são reações E<sub>1</sub>, que ocorrem por um mecanismo que envolve três etapas, a protonação do oxigênio do grupo hidroxila, a perda espontânea de água para formar o intermediário carbocátion e a perda final de um próton (H<sup>+</sup>) do átomo de carbono vizinho.



### Conversão de alcoóis em haleto de alquila

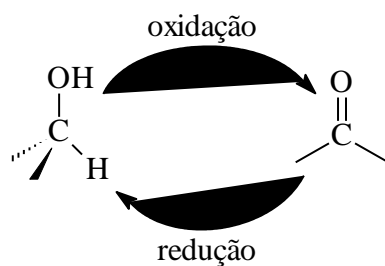
Outra reação de alcoóis envolvendo a ligação C-O é a sua conversão em haletos de alquila. Os alcoóis terciários são rapidamente convertidos em haletos de alquila pelo tratamento com o HCl ou o HBr a 0°C. Os alcoóis primários e secundários são muito mais resistentes ao tratamento ácido, geralmente são convertidos em haletos a partir da reação com o SOCl<sub>2</sub> ou o PBr<sub>3</sub>.

A reação de um álcool terciário com o HX ocorre por um mecanismo SN<sub>1</sub>. O ácido protona o átomo e oxigênio do grupo hidroxila, eliminando a água para formar um carbocátion. O cátion então reage com o íon halogênio nucleofílico para formar um haleto de alquila como produto.



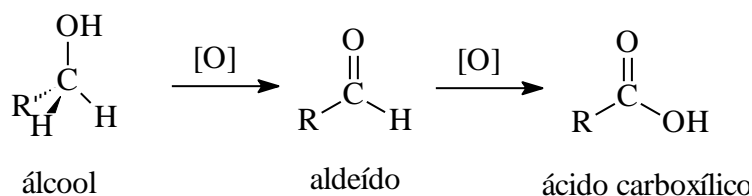
### Oxidação de alcoóis

Uma das reações mais importantes dos alcoóis é a reação de oxidação para preparar compostos carbonílicos – a reação oposta de redução de um composto carbonílico para formar os alcoóis:

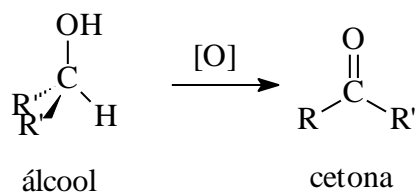


Os alcoóis primários reagem para formar os aldeídos ou os ácidos carboxílicos, os alcoóis secundários para dar origem às cetonas, porém os alcoóis terciários normalmente não reagem com a maioria dos agentes oxidantes.

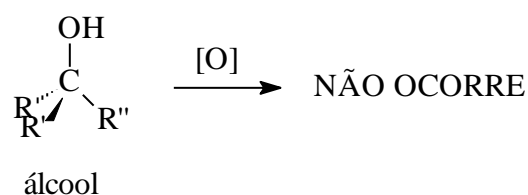
Álcool primário



Álcool secundário



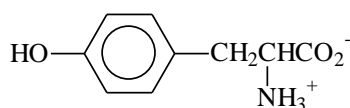
Álcool terciário



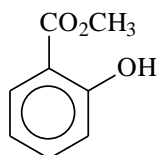
Os agentes oxidantes mais comuns são o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), trióxido de crômio ( $\text{CrO}_3$ ) e dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

### 8.3. FENOL

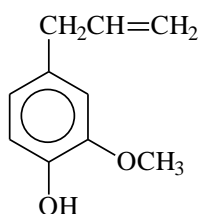
Fenóis e compostos relacionados são amplamente encontrados na natureza. A tirosina é um aminoácido que ocorre nas proteínas. O salicilato de metila é encontrado no óleo de gualtéria, o eugenol é encontrado no óleo do cravo e o timol é encontrado no tomilho (*thymus vulgaris*).



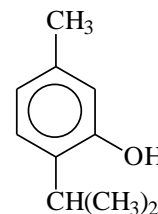
Tirosina



Salicilato de metila  
(óleo de gualtéria)

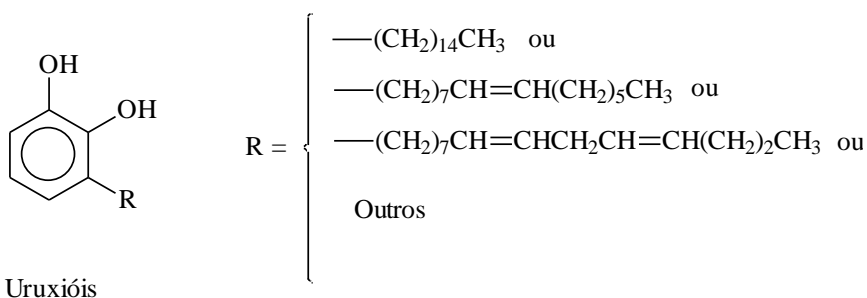


Eugenol  
(óleo de cravos)



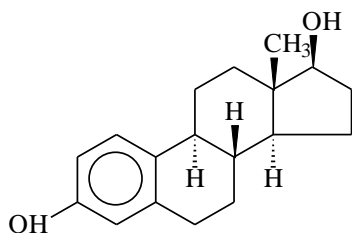
Timol  
(do tomilho)

Os uruxióis são agentes vesicantes (produzem bolhas, queimaduras), encontrados na hera venenosa.

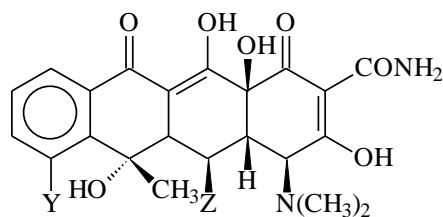


Uruxióis

O estradiol é um hormônio sexual feminino e as tetraciclina são antibióticos importantes.



Estradiol



Tetraciclina

(Y = Cl, Z = H; Aureomicina)  
(Y = H, Z = OH; Terramicina)

## PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FENÓIS

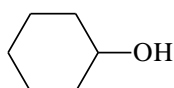
A presença de grupos hidroxila nas moléculas de fenóis significa que os fenóis são semelhantes aos álcoois, na sua capacidade para formar fortes ligações de hidrogênio intermolecular. Estas ligações de hidrogênio fazem com que os fenóis sejam associados, possuindo portanto pontos de ebulição mais elevados do que os hidrocarbonetos de peso molecular igual. Por exemplo, o fenol (pe 182° C), possui um ponto de ebulição superior a 70°, mais alto que o tolueno (pe 110,6° C), apesar dos dois compostos possuírem quase o mesmo peso molecular.

A habilidade de formar fortes ligações de hidrogênio com as moléculas de água confere aos fenóis uma solubilidade modesta em água.

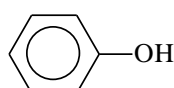
## REAÇÕES DOS FENÓIS COMO ÁCIDOS

Apesar dos fenóis serem estruturalmente semelhantes aos álcoois, são ácidos muito mais fortes. Os valores pKa da maioria dos álcoois são da ordem de 18 e os dos fenóis em sua grande maioria menores que 11.

Um exemplo é o cicloexanol e o fenol.



Cicloexanol  
pKa = 18



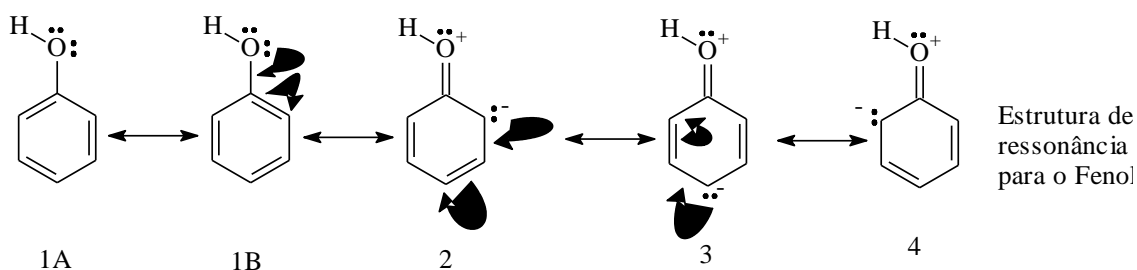
Fenol  
pKa = 9,89

Apesar de o fenol ser um ácido fraco, quando comparado a um ácido carboxílico do tipo ácido acético ( $pK_a = 4,75$ ), o fenol é um ácido muito mais forte do que o cicloexanol.

Resultados experimentais e teóricos mostram que a maior acidez dos fenóis é devida, principalmente, a uma distribuição de carga elétrica no fenol que faz com que o oxigênio do  $-OH$  seja mais positivo; portanto, o próton está ligado com menos força. De fato, o anel benzênico do fenol atua como se fosse um grupo retirante de elétrons quando comparado com o anel do cicloexano do cicloexanol.

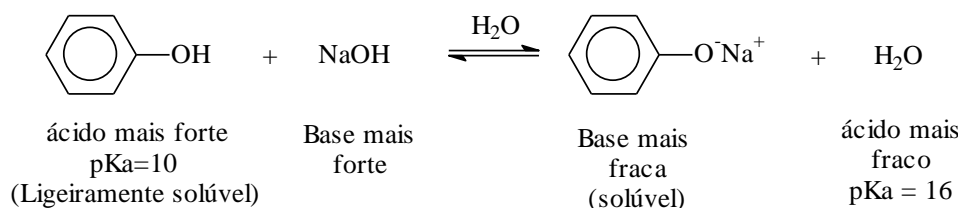
Podemos entender esse efeito se observarmos que o átomo de carbono que carrega o grupo hidroxila no fenol está hibridizado em  $sp^2$ , enquanto no cicloexano ele está hibridizado em  $sp^3$ . Devido a seu caráter mais acentuado em  $s$ , os átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$  são mais eletronegativos que os átomos de carbono hibridizados em  $sp^3$ .

Um outro fator que influi na distribuição de elétrons pode ser as contribuições ao híbrido da ressonância global do fenol, feitas pelas estruturas 2-4. Observe que o efeito dessas estruturas é de retirar os elétrons do grupo hidroxila e tornar o oxigênio positivo.

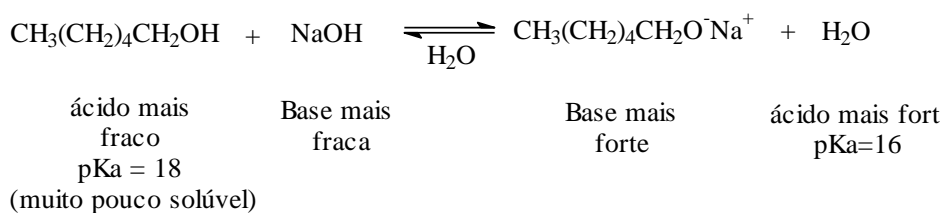


## REAÇÃO DE NEUTRALIZAÇÃO

Sendo os fenóis mais ácidos que a água, a seguinte reação se completa e produz o fenóxido de sódio solúvel em água.



A reação correspondente do 1-hexanol com hidróxido de sódio aquoso não avança significativamente, porque o 1-hexanol é um ácido mais fraco que a água.

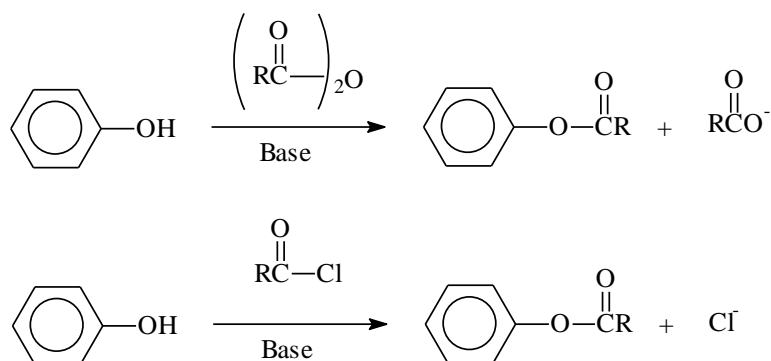


O fato de que os fenóis se dissolvem no hidróxido de sódio aquoso, enquanto a maioria dos álcoois com seis átomos de carbono ou mais não dissolve, nos fornece um meio conveniente de distinguir e separar os fenóis da maioria dos álcoois. (álcoois com cinco átomos de carbono ou menos são bastante solúveis em água – alguns o são infinitamente – e portanto se dissolvem no hidróxido de sódio aquoso apesar de não terem sido convertidos em alcóxidos de sódio em quantidade apreciável.)

A maioria dos fenóis, contudo, não é solúvel em bicarbonato de sódio aquoso ( $\text{NaHCO}_3$ ), mas os ácidos carboxílicos são solúveis. Assim, o  $\text{NaHCO}_3$  aquoso fornece um método para distinguir e separar a maioria dos fenóis dos ácidos carboxílicos.

### Outras reações do grupo –OH dos Fenóis.

Os fenóis reagem como os anidridos do ácido carboxílico e os cloretos de ácido para formar ésteres. Essas reações são bastante semelhantes àquelas dos álcoois.

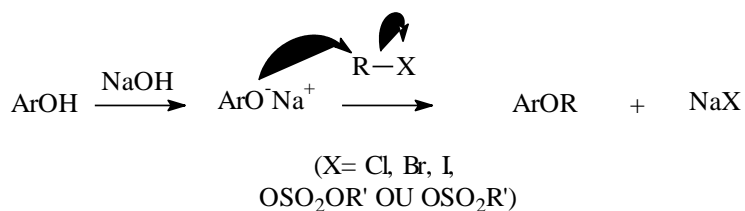




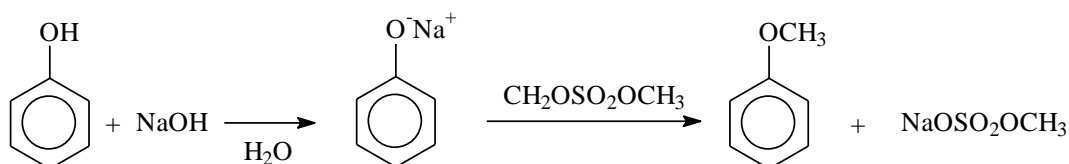
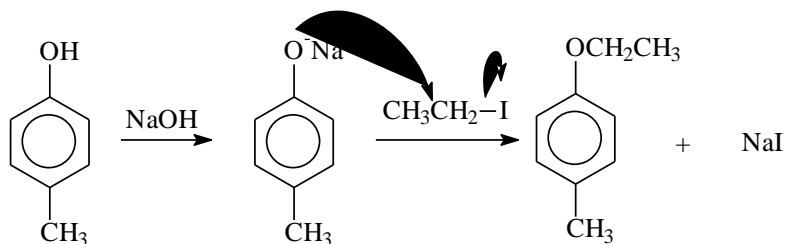
## Síntese de Williamson

Os fenóis podem ser convertidos em éteres através da síntese de Williamson. Como os fenóis podem ser convertidos em fenóxidos de sódio através do uso de hidróxido de sódio em uma etapa subsequente ele pode reagir com um haleto de alquila para formar um éter.

### Reação geral



### Exemplos Específicos

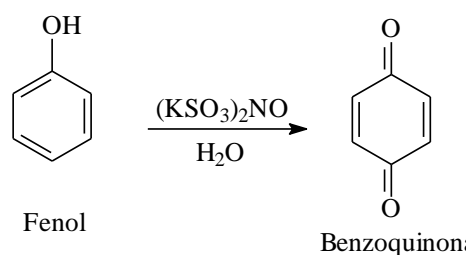


### Reações de substituição Aromática Eletrofílica

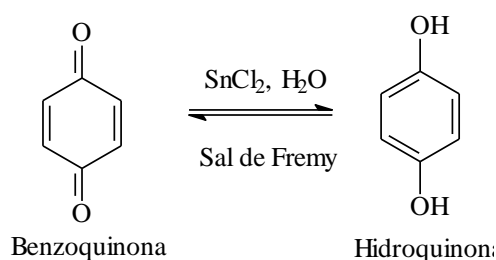
O grupo hidroxila é um dirigente orto e para nas reações de substituição aromática eletrofílica. Como resultado, os fenóis são substratos muito reativos nas reações eletrofílicas de halogenação, nitração, sulfonação.

## Oxidação de Fenóis: Quinonas

Os fenóis não sofrem oxidação da mesma maneira que os álcoois porque não têm um átomo de hidrogênio ligado ao átomo de carbono que contém o grupo hidroxila. Ao contrário, a reação do fenol com qualquer agente oxidante forte vai produzir a 2,5-ciclo-hexadieno-1,4-diona, ou quinona. Os procedimentos mais antigos empregavam o  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  como oxidante, mas hoje prefere-se usar o sal de Fremy [nitrodissulfonato de potássio  $(\text{KSO}_3)_2\text{NO}$ ]. A reação ocorre em condições brandas por um mecanismo radicalar e, geralmente, o produto é obtido com rendimento elevado.

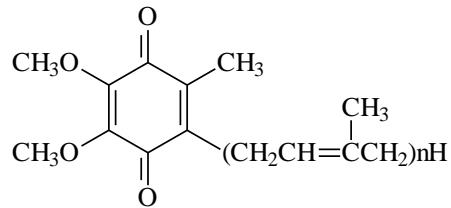


As quinonas constituem uma classe de compostos muito interessante e valiosa em razão de suas propriedades de oxidação-redução, ou propriedades redox. As quinonas podem ser facilmente reduzidas a hidroquinonas (p-dihidroxibenzenos) a partir de reagentes como o  $\text{NaBH}_4$  e o  $\text{SnCl}_2$ . Também podem ser facilmente re-oxidadas a quinonas por meio do sal de Fremy.



As propriedades das quinonas são importantes no funcionamento dos organismos vivos, em que os compostos conhecidos como ubiquinonas agem como agentes oxidantes bioquímicos na mediação dos processos de transferência de elétrons envolvidos na produção de energia. As ubiquinonas, também chamadas coenzimas-Q, são componentes das células de todos organismos aeróbicos, desde a bactéria mais simples até os seres humanos.

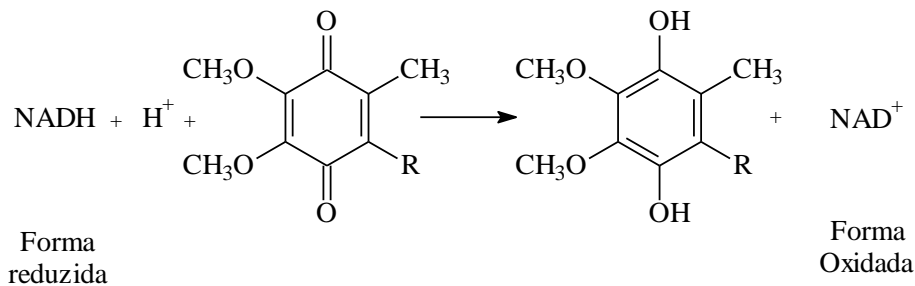
Possuem esse nome em virtude de sua ocorrência ubíqua, onipresente, na natureza.



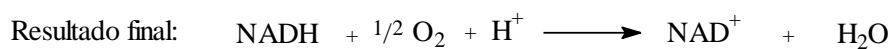
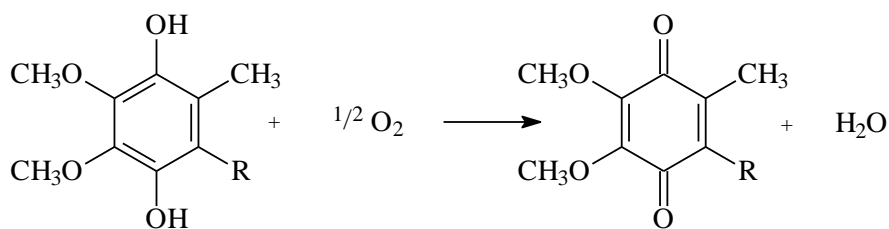
Ubiquinona (n = 1-10)

As ubiquinonas atuam dentro da mitocôndria das células para mediar o processo respiratório no qual os elétrons são transportados a partir de um agente redutor biológico, no NADH, para o oxigênio. Por meio de várias etapas complexas, o resultado final é um ciclo em que o NADH é oxidado a NAD<sup>+</sup>, O<sub>2</sub> é reduzido em água e energia é liberada. A ubiquinona age apenas como intermediária e, portanto, não sofre alteração.

Etapa 1



Etapa 2





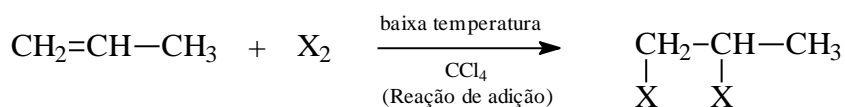
## 9. SISTEMAS INSATURADOS CONJUGADOS

Em nosso estudo das reações dos alcenos, vimos quão importante é a ligação  $\pi$ , na compreensão da química dos compostos insaturados. Neste capítulo iremos estudar um grupo especial de compostos insaturados e veremos mais uma vez que a ligação  $\pi$  é parte importante da molécula. Iremos examinar aqui as espécies que possuem um orbital  $p$  em um átomo adjacente a uma ligação dupla. O orbital  $p$  pode ser aquele que contém um elétron simples, como no radical alila ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\bullet$ ), pode ser um orbital  $p$  vago, como no cátion alílico ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$ ); ou poderá ser o orbital  $p$  de uma outra ligação dupla, como no 1,3-butadieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). Veremos que possuir um orbital  $p$  em um átomo adjacente a uma ligação dupla permite a formação de uma ligação  $\pi$  estendida – que engloba mais de dois núcleos.

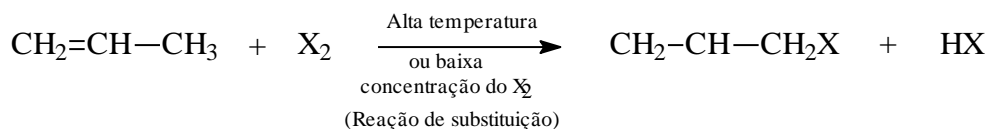
Sistemas que possuem um orbital  $p$  em um átomo adjacente a uma ligação dupla – moléculas como ligações  $\pi$  deslocalizadas – são chamados sistemas insaturados conjugados. Esse fenômeno geral é chamado **conjugação**. Como veremos, conjugações dão a esses sistemas propriedades especiais. Veremos, por exemplo, que radicais conjugados, íons ou moléculas, são mais estáveis que os não-conjugados. A conjugação permite também que as moléculas sofram reações anormais, que também iremos estudar, inclusive uma reação importante para a formação de anéis chamada de reação Diels-Alder.

### 9.1. Substituição alílica e o radical alila

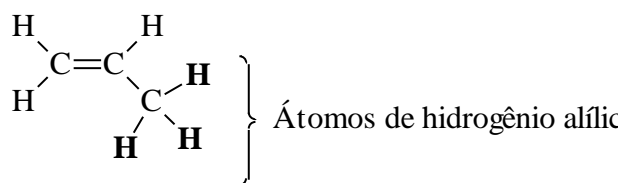
Quando o propeno reage com o bromo ou cloro a baixas temperaturas, a reação que ocorre normalmente é a adição de halogênio a uma ligação dupla.



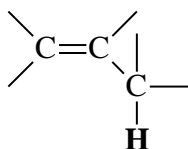
Contudo, quando o propeno reage com o cloro ou o bromo a temperaturas muito elevadas ou sob condições em que a concentração de halogênio é muito pequena, a reação que ocorre é uma substituição. Esses dois exemplos ilustram como podemos mudar o curso de uma reação orgânica, muitas vezes, simplesmente mudando as condições.



Nesta substituição, um átomo de halogênio substitui um dos átomos de hidrogênio do grupo metila do propeno. Esses átomos de hidrogênio são chamados de átomos de hidrogênio alílico, e a reação de substituição é conhecida por substituição alílica.



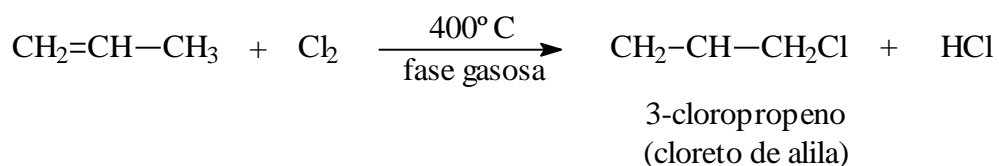
Estes são também os termos gerais. Os átomos de hidrogênio de qualquer carbono saturado adjacente a uma ligação dupla.



São chamados átomos de hidrogênio alílico, e qualquer reação, na qual um átomo de hidrogênio alílico é substituído, é chamada de uma substituição alílica.

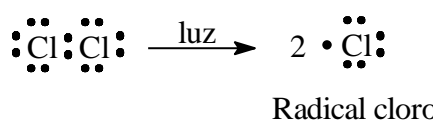
### **Cloração alílica (temperatura elevada)**

O propeno sofre cloração alílica quando o propeno e o cloreto reagem em uma fase gasosa a 400° C. Esse método para sintetizar o cloreto de alila, é chamado de “processo Shell”.



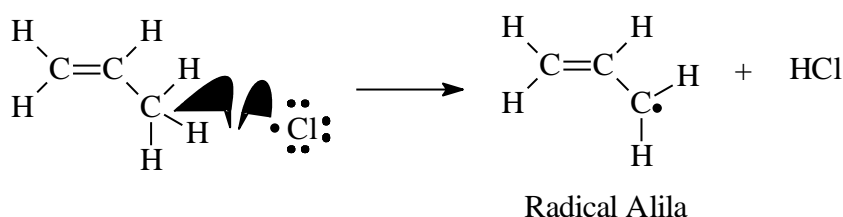
O mecanismo para a substituição alílica é o mesmo do mecanismo de cadeia para as halogenações do alcano. Na etapa de iniciação da cadeia, a molécula de cloro se dissocia em átomos de cloro.

Etapa de iniciação da cadeia



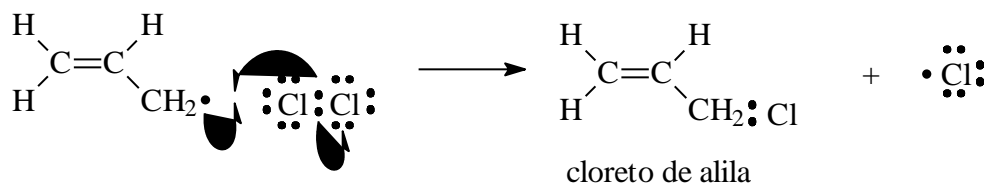
Na primeira etapa de propagação da cadeia, o átomo de cloro abstrai um dos átomos de hidrogênio alílico.

Primeira etapa de propagação da cadeia



O radical que é produzido nesta etapa é chamado de *radical alílico*. Na segunda etapa de propagação da cadeia, o radical alila reage com uma molécula de cloro.

Segunda etapa de propagação da cadeia



Nesta etapa resulta na formação de um molécula de cloreto de alila e um átomo de cloro. O átomo do cloreto provoca então uma repetição da primeira

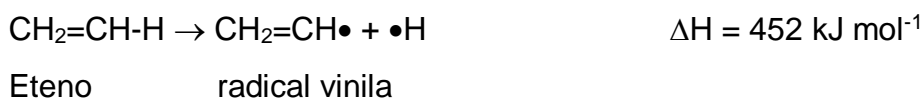
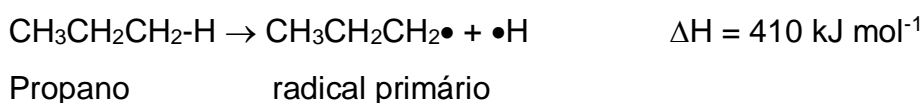
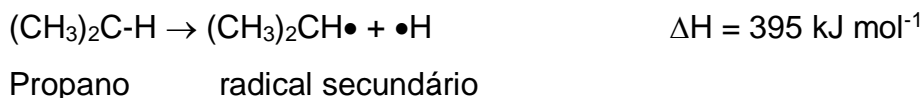
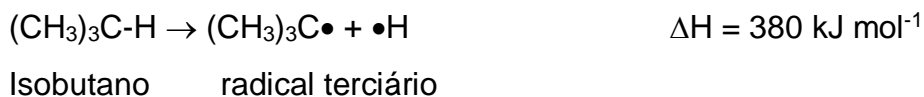
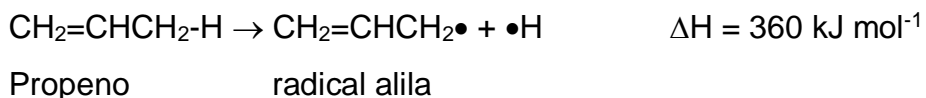
etapa de propagação da cadeia. A reação da cadeia continua até que as etapas normais de terminação da cadeia consumam os radicais.

O motivo para a substituição nos átomos de hidrogênio alílico do propeno será mais claro se examinarmos a energia de dissociação de ligação de uma ligação carbono-hidrogênio alílica e a compararmos às energias de dissociação de ligação de outras ligações carbono-hidrogênio, Tabela 1.

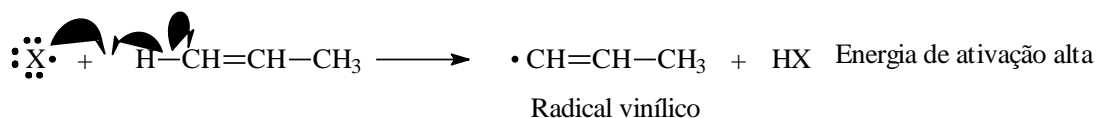
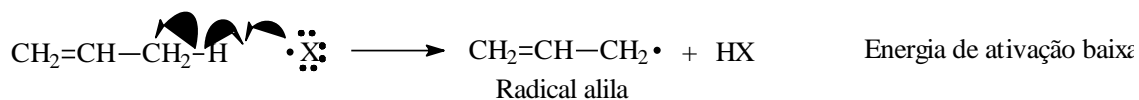
Tabela 1. Energias de dissociação homolítica de ligações simples  $\Delta H$ .

Ligação rompida	A:B $\rightarrow$ A• + •B		Ligação rompida	kJ mol <sup>-1</sup>
	kJ mol <sup>-1</sup>	kJ mol <sup>-1</sup>		
H-H	435	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Br	285	
F-F	159	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-I	222	
Cl-Cl	243	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-OH	385	
Br-Br	192	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-OCH <sub>3</sub>	337	
I-I	151	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> -H	410	
H-F	569	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-H	381	
H-Cl	431	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Cl	328	
H-Br	366	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Br	264	
H-I	297	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-I	207	
CH <sub>3</sub> -H	435	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-OH	379	
CH <sub>3</sub> -F	452	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-OCH <sub>3</sub>	326	
CH <sub>3</sub> -Cl	349	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> -H	356	
CH <sub>3</sub> -Br	293	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> -H	356	
CH <sub>3</sub> -I	234	CH <sub>2</sub> =CH-H	452	
CH <sub>3</sub> -OH	383	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	460	
CH <sub>3</sub> -OCH <sub>3</sub>	335	HC≡C-H	523	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -H	410	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	368	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -F	444	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	356	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Cl	341	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	356	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -Br	289	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	343	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -I	224	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>3</sub>	351	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OH	383	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CH <sub>3</sub>	335	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	335	HO-H	498	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -H	410	HOO-H	377	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -F	444	HO-OH	213	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl	341	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CO-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	157	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Br	289	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO-OOCC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	139	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -I	224	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-OCH <sub>3</sub>	184	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	383	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O-H	431	
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>	335	CH <sub>3</sub> OC-H	364	
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-H	395			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-F	439			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Cl	339			

Observe alguns exemplos:



Vemos que uma ligação carbono-hidrogênio alílica é até mais facilmente fragmentada que a ligação carbono-hidrogênio terciária do isobutano e muito mais facilmente fragmentada que a ligação carbono-hidrogênio vinílica.



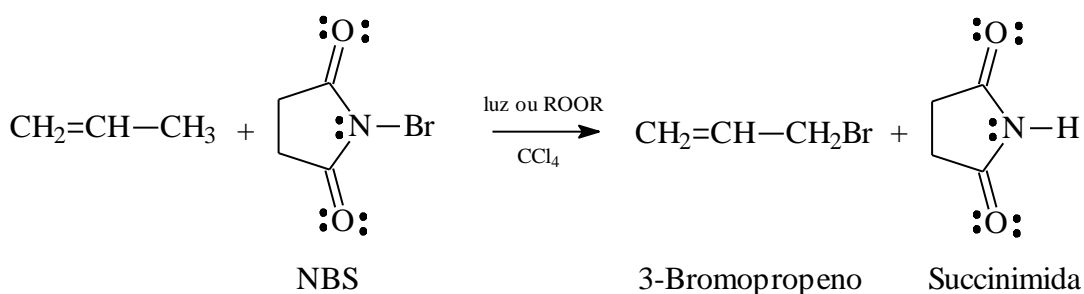
A facilidade com que uma ligação carbono-hidrogênio alílica é fragmentada significa que com relação a radicais livres primários, secundários, terciários e vinílicos o radical alila é o *mais estável*.

Estabilidade relativa alílica ou alila > terciário > secundário > primário > vinílica

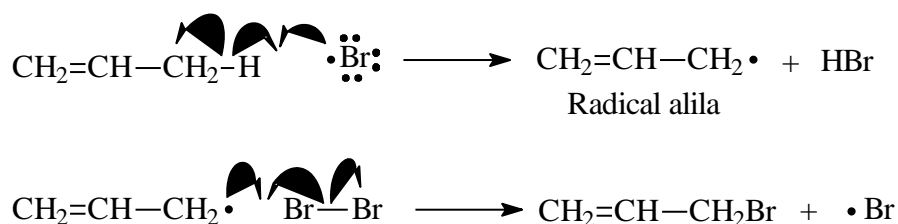


## Bromação alílica com N-bromossuccinimida (baixa concentração de Br<sub>2</sub>)

O propeno sofre bromação alílica, quando tratado com N-bromossuccinimida (NBS) e CCl<sub>4</sub> na presença de peróxidos ou de luz.



A reação é iniciada pela formação de uma pequena quantidade de Br• (formada pela dissociação da ligação N-Br do NBS). As etapas principais de propagação da cadeia, para essa reação, são as mesmas da cloração alílica.



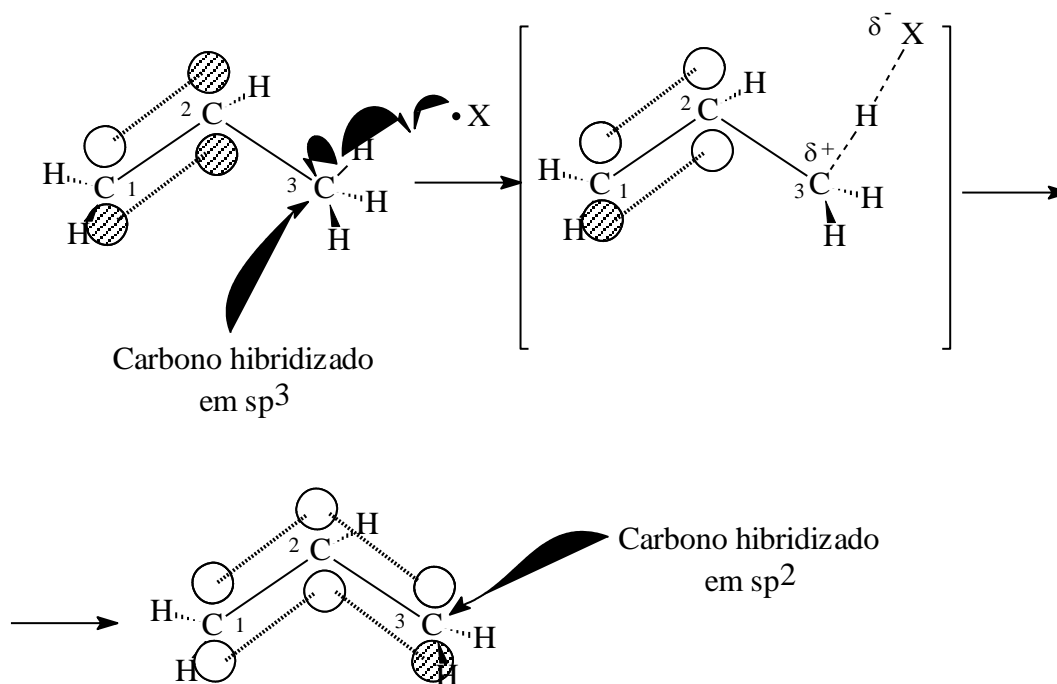
### 9.2. A Estabilidade do radical Alila

Uma explicação para o radical alila pode ser abordada de duas maneiras: em termos da teoria do orbital molecular e em termos da teoria da ressonância. Como veremos em breve, ambas as abordagens oferecem descrições equivalentes do radical alila. Começaremos pela abordagem do orbital molecular, por ser visualizada mais facilmente.

#### Descrição com orbital molecular de um radical alila

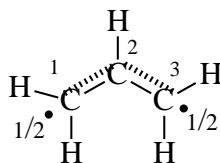
Como um átomo de hidrogênio alílico é abstraído do propeno, o átomo de carbono hibridizado em  $sp^3$  do grupo metila muda seu estado de hibridização para  $sp^2$ . O orbital  $p$  desse novo átomo de carbono hibridizado em

$sp^2$  se sobrepõe com o orbital  $p$  do átomo de carbono central. Assim, em um radical alila três orbitais  $p$  se sobrepõem para formar um conjunto de orbitais moleculares  $\pi$  que englobam todos os três átomos de carbono. O novo orbital  $p$  do radical alila é considerado *conjugado* com aqueles de ligação dupla, e o radical alila é considerado um *sistema insaturado conjugado*.



O elétron não-emparelhado do radical alila e os dois elétrons da ligação  $\pi$  são deslocalizados sobre todos os três átomos de carbono. Essa deslocalização do elétron não-emparelhado explica a maior estabilidade do radical alila quando comparado aos radicais primários, secundários e terciários. Apesar de ocorrer certa deslocalização nos radicais primários, secundários e terciários, ela não é tão eficaz, pois ocorre através de ligações  $\sigma$ .

Podemos ilustrar a figura do radical alila dada pela teoria do orbital molecular de forma simples, com a seguinte estrutura.

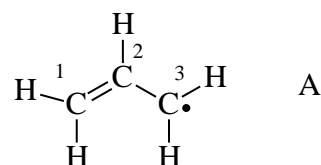


Indicando com linhas tracejadas que ambas as ligações carbono-carbono são ligações duplas parciais. Isso acomoda um dos pontos que a

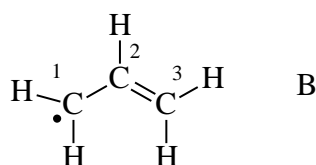
teoria do orbital molecular nos diz: que existe uma ligação  $\pi$  *englobando todos os três átomos*. Além disso, colocamos o símbolo  $\frac{1}{2} \bullet$  ao lado dos átomos C1 e C3. Isso denota um segundo ponto que a teoria do orbital molecular nos diz: *que o elétron não-emparelhado fica na vizinhança do C1 e C3*. Finalmente, o seguinte está implícito no quadro do orbital molecular do radical alila: as duas extremidades do radical alila são equivalentes. Esse aspecto da descrição do orbital molecular também fica implícito na fórmula que acabamos de ver.

### **Descrição do radical alila pela ressonância**

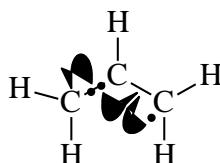
Na passagem anterior escrevemos a estrutura do radical alila como A.



Poderíamos, contudo, ter escrito a estrutura equivalente B.

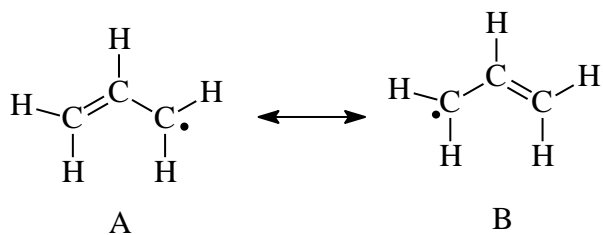


Escrever a estrutura B não significa que escolhemos simplesmente a estrutura A e a invertemos. O que fizemos foi mover os elétrons da seguinte maneira:

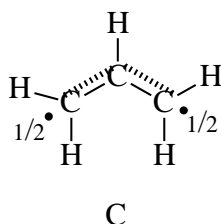


Os núcleos atômicos em si não foram deslocados.

A teoria da ressonância nos diz que sempre que podemos escrever duas estruturas para uma entidade química que **só diferem nas posições dos elétrons**, essa entidade não pode ser representada por nenhuma das estruturas em separado, mas é um híbrido delas. Podemos representar o híbrido de duas maneiras. Podemos escrever ambas as estruturas A e B e conectá-las por uma seta de duas cabeças, um sinal especial na teoria da ressonância, que indica que são estruturas de ressonância.



Ou podemos escrever uma estrutura única C, que mistura as características de ambas as estruturas de ressonância.



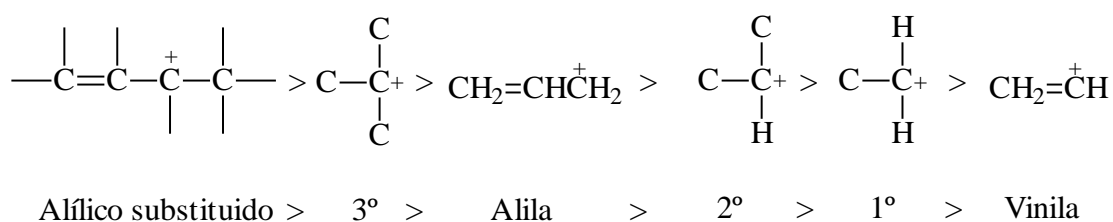
Percebemos, então, que a teoria da ressonância nos dá exatamente o mesmo quadro do radical alila que obtivemos da teoria do orbital molecular. A estrutura C descreve as ligações carbono-carbono do radical alila como ligações duplas parciais. As estruturas de ressonância A e B nos dizem também que o elétron não-emparelhado só é associado com os átomos C1 e C3. Indicamos isso na estrutura C, ao colocar um  $\frac{1}{2}\bullet$  ao lado de C1 e C3. Como as estruturas de ressonância A e B são equivalentes, C1 e C3 também são equivalentes.

Uma outra regra na teoria da ressonância é que quando estruturas de ressonância equivalentes podem ser escritas para uma espécie química, a espécie química é muito mais estável do que qualquer estrutura de ressonância (quando considerada isoladamente) iria indicar. Se fôssemos examinar seja A ou B isoladamente, poderíamos decidir que o mesmo é semelhante a um radical primário. Podemos, portanto estimar a estabilidade do radical alila, como aproximadamente a estabilidade um radical primário. Ao fazer isso, estaríamos subestimando bastante a estabilidade do radical alila. A teoria da ressonância nos diz, contudo que com A e B são estruturas de ressonância equivalentes, o radical alila deveria ser muito mais estável do que ambas, isto é, muito mais estável do que um radical primário. Isso corrobora o que os experimentos têm mostrado como verdadeiros; o radical alila é até mais estável do que um radical terciário.

### 9.3. O cátion alila

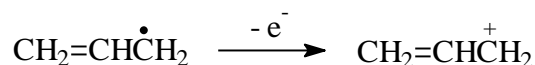
O cátion alila ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$ ) é um carbocátion anormalmente estável (apesar de não podermos discutir evidências experimentais). Ele é até mais estável do que um carbocátion secundário e quase tão estável quanto um carbocátion terciário. Em termos gerais, a ordem relativa das estabilidades dos carbocátions é a representada abaixo:

Ordem relativa da estabilidade do carbocátion



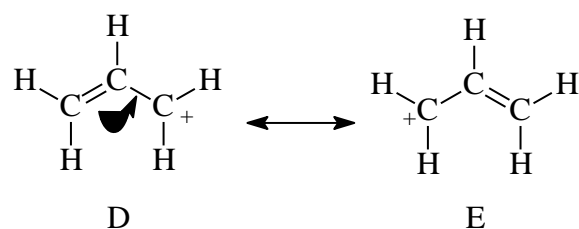
Como é de se esperar, essa estabilidade anormal do cátion alila e outros cátions alílicos pode ser também explicada em termos de orbital molecular ou da teoria da ressonância.

Como o cátion alila é o resultado de remover um elétron de um radical alila, podemos dizer que estamos, de fato, removendo o elétron de um orbital molecular não ligante (orbital disponível).

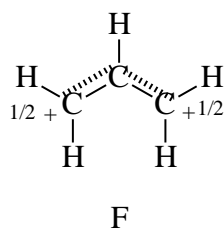


Sabe-se que a remoção de um elétron de um orbital não-ligante requer menos energia que a remoção de um elétron de um orbital ligante. Além disso, a carga positiva que se forma sobre o cátion alila é realmente deslocalizada entre C1 e C3. Na teoria do orbital molecular, portanto, esses dois fatores, a facilidade de remover um elétron não-ligante e a deslocalização da carga, explicam a incrível estabilidade do cátion alila.

A teoria da ressonância descreve o cátion alila como um híbrido das estruturas D e E representado aqui.



Como D e E são estruturas de ressonância equivalentes, a teoria da ressonância prevê que o cátion alila deverá ser anormalmente estável. Como a carga positiva é localizada sobre C3 em D e sobre C1 em E, a teoria da ressonância também nos diz que a carga positiva deverá ser deslocalizada em ambos os átomos de carbono. O átomo de carbono 2 não carrega nenhuma das cargas positivas. A estrutura híbrida F inclui características de carga e de ligação de ambas, D e E.

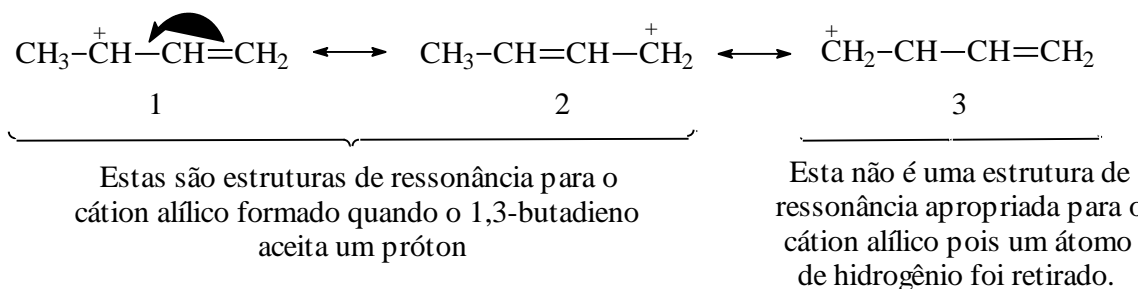


#### 9.4. Resumo das regras para a ressonância

##### **Regras para escrever estruturas de ressonância**

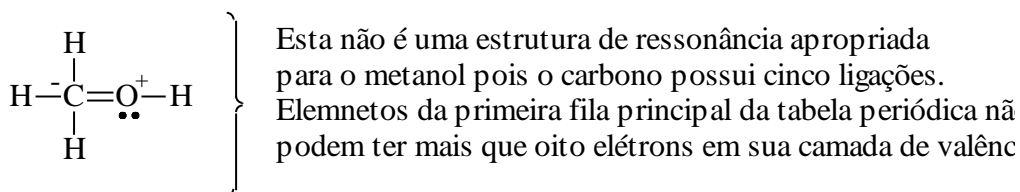
- a) **Estruturas de ressonância só existem no papel.** Apesar de não possuírem existência própria real, as estruturas de ressonância são úteis, pois permitem descrever as moléculas, os radicais e os íons, para os quais uma estrutura de Lewis simples é inadequada. Escrevemos duas ou mais estruturas de Lewis, chamando-as de estruturas de ressonância ou contribuidores de ressonância. Conectamos essas estruturas através de setas de duas cabeças ( $\leftrightarrow$ ) e dizemos que a molécula real, o radical ou o íon, é um híbrido de todas elas.

- b) **Ao escrever estruturas de ressonância, podemos mover apenas os elétrons.** As posições dos núcleos dos átomos devem continuar as mesmas em todas as estruturas. A estrutura 3 não é uma estrutura de ressonância para o cátion alílico, por exemplo, pois para formá-la, teríamos que mover um átomo de hidrogênio e isso não é permitido.

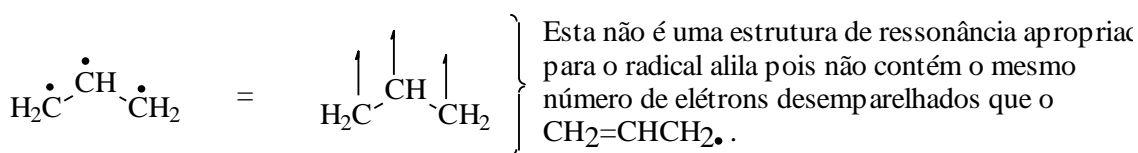


Falando de um modo geral, quando movemos os elétrons, movemos apenas aqueles de ligação  $\pi$  e aqueles de pares não-compartilhados.

- c) **Todas as estruturas devem ser estruturas de Lewis apropriadas.** Por exemplo, não devemos escrever estruturas nas quais o carbono possui cinco ligações.



- d) **Todas as estruturas de ressonância deve possuir o mesmo número de elétrons não-emparelhados.** A estrutura a seguir não é um estrutura de ressonância para o radical alila, pois contém três elétrons não emparelhados e o radical alila contém apenas um.



- e) **Todos os átomos que fazem parte do sistema deslocalizado devem ficar em um plano ou quase plano.**



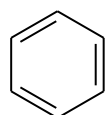
## 10. COMPOSTOS AROMÁTICOS

Durante a última parte do século XIX a teoria da valência de Kekulé-Couper-Butlerov foi sistematicamente aplicada a todos os compostos orgânicos conhecidos. Um resultado desse foi a classificação dos compostos orgânicos em duas categorias amplas: compostos alifáticos e aromáticos.

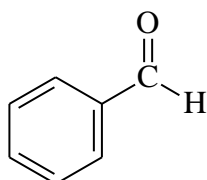
- Ser classificado como alifático significava que o comportamento químico do composto era semelhante a uma gordura. (atualmente significa que o composto reage como sendo um alcano, um alceno, um Alcino ou um dos seus derivados)
- Ser classificado como aromático significava que o composto possuía uma baixa relação hidrogênio/carbono e que era “fragrante” (possuía aroma).

### 10.1. Benzeno e aromaticidade

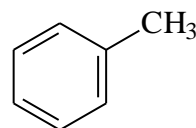
No início da química orgânica, a palavra aromático foi utilizada para descrever algumas substâncias que possuíam fragrâncias, como o Benzaldeído (responsável pelo aroma das cerejas, pêssegos e amêndoas), o tolueno (bálsamo) e o benzeno (do carvão destilado). Entretanto, logo se observou que essas substâncias denominadas aromáticas eram diferentes da maioria dos compostos orgânicos em relação ao comportamento químico.



Benzeno



Benzaldeído



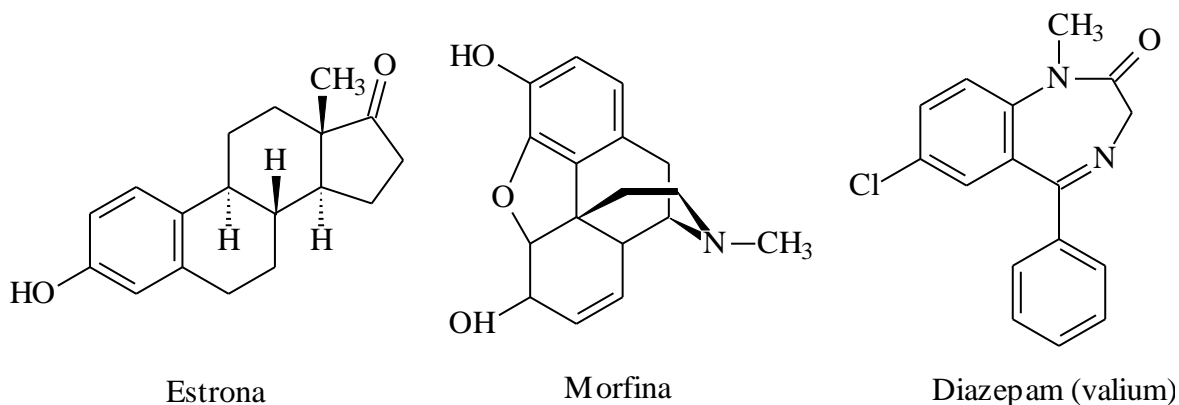
Tolueno

Hoje em dia usamos a palavra aromático para nos referir ao benzeno e seus derivados estruturais. Assim, os químicos do século XIX estavam corretos



em relação à diferença entre os compostos aromáticos e os outros, porém a associação de aromaticidade com fragrância havia se perdido.

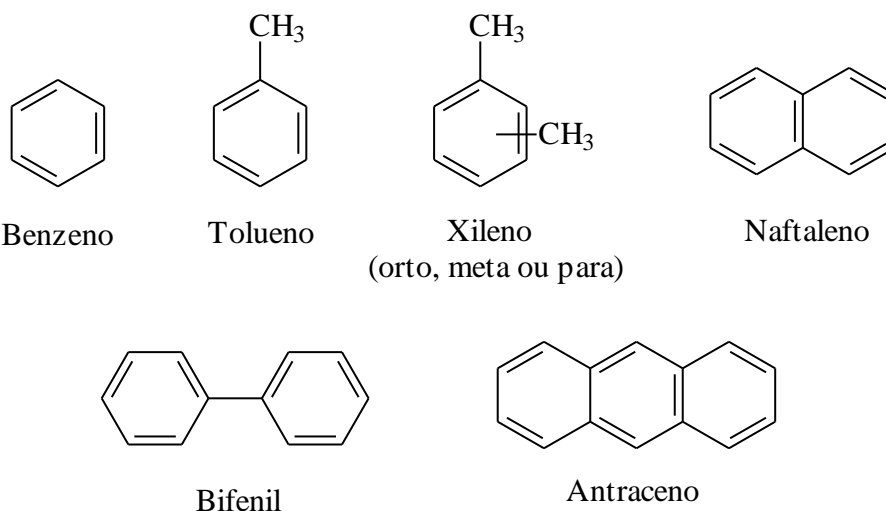
Muitos compostos isolados de fontes naturais são, em parte, aromáticos. Além do benzeno, benzaldeído e tolueno, a substância hormonal estrona e o bastante conhecido analgésico morfina têm anéis aromáticos. Muitas drogas sintéticas também são aromáticas, o tranqüilizante diazepam é um exemplo.



Foi comprovado que a exposição prolongada ao benzeno causa depressão da medula óssea e conseqüentemente leucopenia (diminuição dos glóbulos brancos). Dessa forma, o benzeno deve ser manuseado cuidadosamente se utilizado como solvente em laboratório.

### **Fontes de hidrocarbonetos aromáticos**

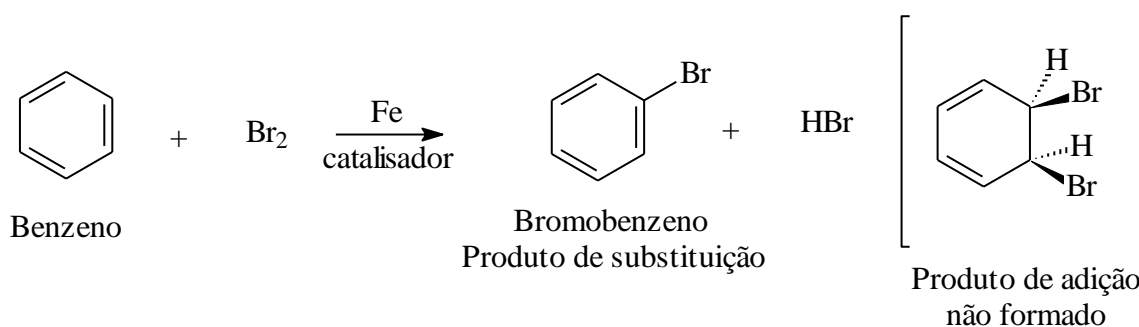
Os hidrocarbonetos aromáticos simples são provenientes de duas fontes principais: carvão e petróleo. O carvão é uma mistura complexa composta principalmente de grandes arranjos de anéis benzênicos ligados uns aos outros. A degradação térmica do carvão ocorre quando aquecido a 1000 °C na presença de Ar, 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.



O petróleo, ao contrário do carvão, contém poucos compostos aromáticos e consiste principalmente de alcanos. Durante o refinamento do petróleo, as moléculas aromáticas são formadas quando os alcanos passam através de um catalisador à temperatura de 500 °C a alta pressão.

### ***Estrutura e estabilidade do benzeno***

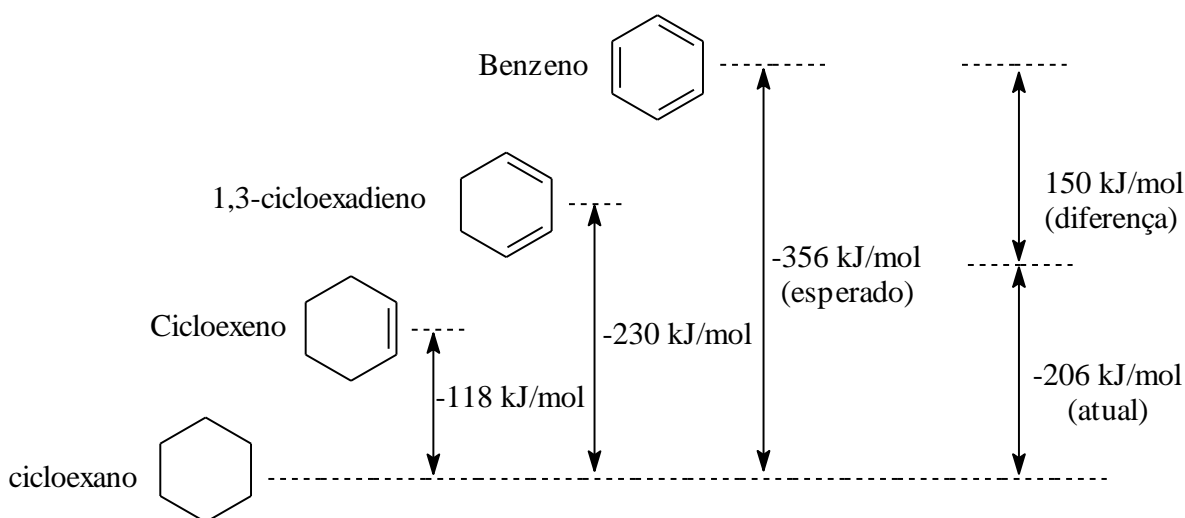
Embora o benzeno seja claramente um composto insaturado, é muito mais estável que um alceno típico e não sofre as mesmas reações químicas. O ciclo hexeno, por exemplo, reage rapidamente com o  $\text{Br}_2$  para formar o produto de adição 1,2-dibromociclohexano, porém o benzeno reage lentamente com o  $\text{Br}_2$  para formar um produto de substituição  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ . Por causa dessa substituição, a conjugação do anel benzênico é mantida.



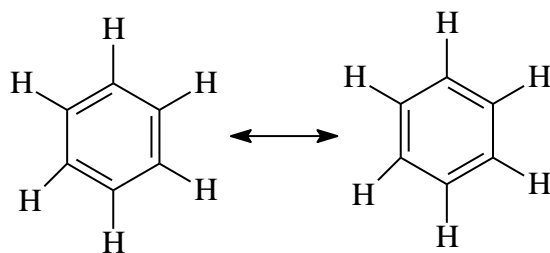
Podemos ter uma idéia quantitativa da estabilidade do benzeno pelos valores de calor de hidrogenação. O ciclohexeno, um alceno isolado, tem  $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrogenação}} = -118 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $-28,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) e o 1,3-ciclohexadieno, um dieno

conjugado, tem  $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrogenação}} = -230 \text{ kJ mol}^{-1}$  ( $-55 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Como esperado o valor para o cicloexeno, uma vez que os dienos conjugados são mais estáveis que os dienos isolados.

Dando um passo adiante, esperamos que o valor de  $\Delta H^{\circ}_{\text{hidrogenação}}$  para o “cicloexatrieno” (benzeno) seja um pouco menor que  $-356 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ou seja, aproximadamente  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  a menos do que o esperado. Uma vez que  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  a menos de energia é liberado durante a hidrogenação do benzeno, este deve ter  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  menos energia. Em outras palavras, o benzeno possui  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  de estabilidade “extra”.



Outra evidência experimental que mostra a natureza diferenciada do benzeno é que todas as ligações químicas carbono-carbono possuem o mesmo comprimento, igual ao de  $139 \text{ pm}$ , um valor intermediário entre o comprimento de uma ligação simples ( $154 \text{ pm}$ ) e o de uma ligação dupla ( $134 \text{ pm}$ ). 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  $120^{\circ}$ , todos os 6 átomos de carbono são hibridizados  $sp^2$  e cada átomo de carbono tem um orbital (p) perpendicular ao plano do anel.


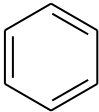
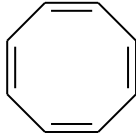


Uma vez que todos os seis átomos de carbono e todos os seis orbitais p na molécula de benzeno são equivalentes, é impossível definir as três ligações localizadas  $\pi$  em que um orbital p se sobrepõe somente com seu orbital p vizinho. Ao contrário cada orbital p se sobrepõe igualmente bem com ambos os orbitais p vizinhos a ele, levando a uma estrutura do benzeno na qual os seis elétrons  $\pi$  estão completamente deslocalizados em torno do anel. Em termos de ressonâncias, o benzeno é um híbrido de duas formas equivalentes. Nenhuma das duas formas 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.

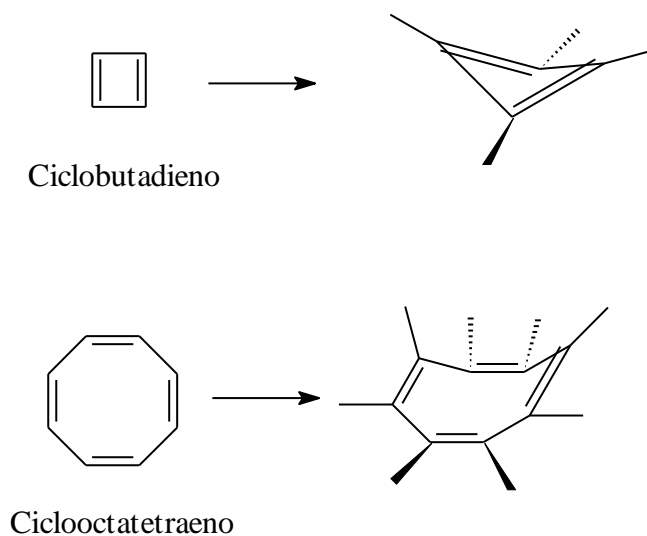
### ***Regra do $4n + 2$ de Hückel***

Para o benzeno é fácil dizermos que ele é aromático porque é um composto bastante estudado, mas e outros compostos cíclicos como saber se são aromáticos ou não?

Em 1931 o alemão Erich Hückel, definiu que uma molécula é aromática somente se possuir um sistema de conjugação monocíclico e planar que contenha um total de  $4n + 2$  elétrons  $\pi$ , em que n é um número inteiro ( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). Em outras palavras, apenas as moléculas com 2, 6, 10, 14, 18, ..., elétrons  $\pi$  podem ser aromáticas. As moléculas com  $4n$  elétrons  $\pi$  (4, 8, 12, 16, ...) não podem ser aromáticas, embora possam ser cíclicas e aparentemente conjugadas. De fato, as moléculas conjugadas, planares com  $4n$  elétrons  $\pi$  são chamadas antiaromáticas porque a deslocalização dos elétrons  $\pi$  levaria à sua desestabilização.

		
Ciclobutadieno	Benzeno	Ciclooctatetraeno
2 ligações duplas	3 ligações duplas	4 ligações duplas
4 elétrons pi	6 elétrons pi	8 elétrons pi
Não aromático	Aromático	Não aromático

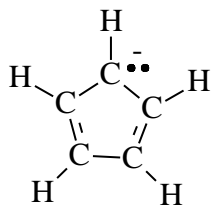
Os químicos do início do século XIX acreditavam que o único pré-requisito para a aromaticidade era a presença de um sistema cíclico conjugado. Portanto era esperado que o ciclo-octatetraeno, um análogo ao benzeno, fosse altamente estável. Os fatos, porém, provaram o contrário. Quando o ciclo-octatetraeno foi primeiramente preparado, esse composto não se mostrou estável, muito pelo contrario, sua reatividade era semelhante à de um polieno de cadeia aberta.



Hoje, sabemos que, de fato, o ciclo-octatetraeno não é uma molécula conjugada. Possui a forma de uma tina ou um tonel em vez de planar e não tem a conjugação cíclica, pois os orbitais p vizinhos uns dos outros não apresentam o alinhamento paralelo necessário para que ocorra a sobreposição. Os elétrons  $\pi$  são localizados nas quatro ligações duplas C=C em vez de estarem deslocalizadas sobre o anel.

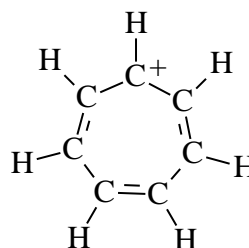
## Íons aromáticos

De acordo com o critério de Hückel para a aromaticidade, uma molécula deve ser cíclica, conjugada (isto é, ser plana ou quase plana e ter um orbital p em cada átomo) e possuir  $4n + 2$  elétrons  $\pi$ . Em nenhum ponto dessa definição está implícito que o número de orbitais p deve ser igual ao número de elétrons  $\pi$ . De fato, eles podem ser diferentes. A regra  $4n + 2$  é amplamente aplicada em muitos tipos de moléculas, não apenas aos hidrocarbonetos neutros. Por exemplo, o ânion ciclo-pentadienil eo cátion ciclo-heptatrienil são aromáticos.



Ânion ciclopentadienil

6 elétrons pi

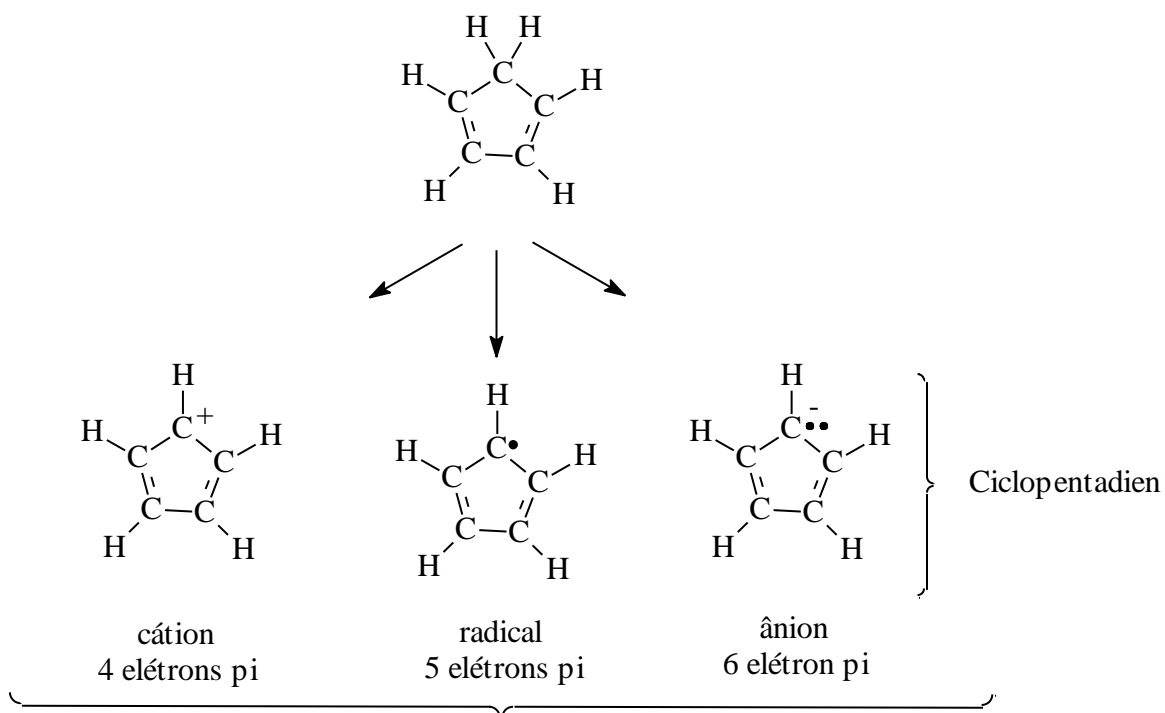


Cátion cicloheptatrienil

6 elétrons pi

O ciclopentadieno não é uma molécula aromática porque não é completamente conjugado. O carbono  $\text{—CH}_2\text{—}$  no anel é hibridizado  $\text{sp}^3$ , impedindo a conjugação cíclica completa. Imagine agora que removemos um átomo de hidrogênio do grupo saturado  $\text{CH}_2$ , deixando esse átomo com hibridização  $\text{sp}^2$  as espécies resultantes teriam cinco orbitais p, um em cada átomo de carbono, e seriam totalmente conjugadas.

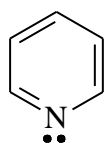
Existem 3 maneiras de remover o hidrogênio:



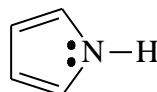
Todos tem ressonância mais somente o ânion com 6 elétrons é que é aromático  
 isso é comprovado na prática onde somente a forma de ânions é estável

### Heterocíclicos aromáticos

A regra de Hückel não diz nada sobre os átomos do anel serem exclusivamente carbono. De fato, os compostos heterocíclicos também podem ser aromáticos. Um heterocíclico é um composto cíclico que contém um ou mais átomos, além, do carbono no anel aromático. Geralmente N e O, porém átomos de enxofre e fósforo são encontrados.



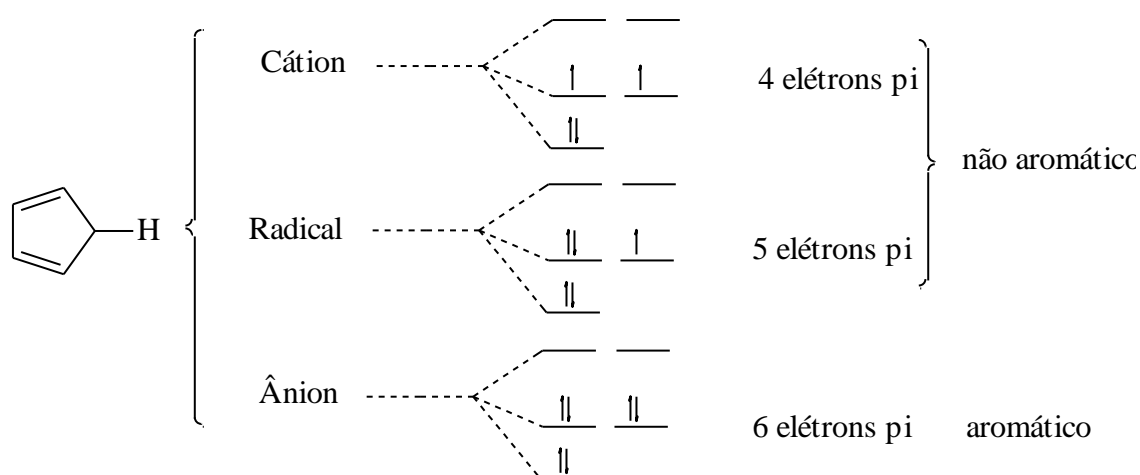
Piridina



Pirrol

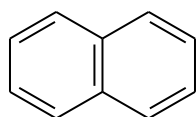
## Por que $4n + 2$ elétrons $\pi$

Teoria do orbital molecular. Quando os níveis de energia dos orbitais moleculares das moléculas cíclicas conjugadas são calculadas, sempre surge apenas um único orbital molecular (OM) de menor energia, e acima destes os OM ocorrem como pares degenerados. Assim, quando os elétrons preenchem os orbitais moleculares, são necessários dois elétrons (um par) para preencher o orbital de menor energia e quatro elétrons para preencher cada um dos  $n$  níveis de energia subsequente, originando um total de  $4n+2$ . Qualquer outro número originaria um nível de energia parcialmente preenchido.

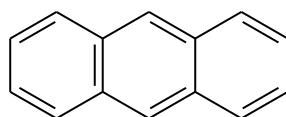


## Compostos aromáticos policíclicos

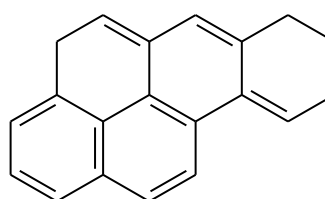
O conceito de aromaticidade pode ser estendido para que se possa incluir os compostos aromáticos policíclicos.



Naftaleno



Antraceno

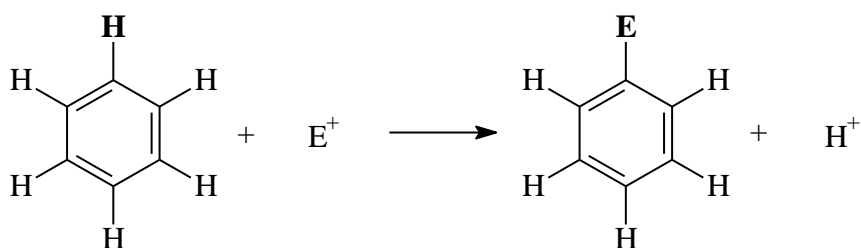


Benzopireno

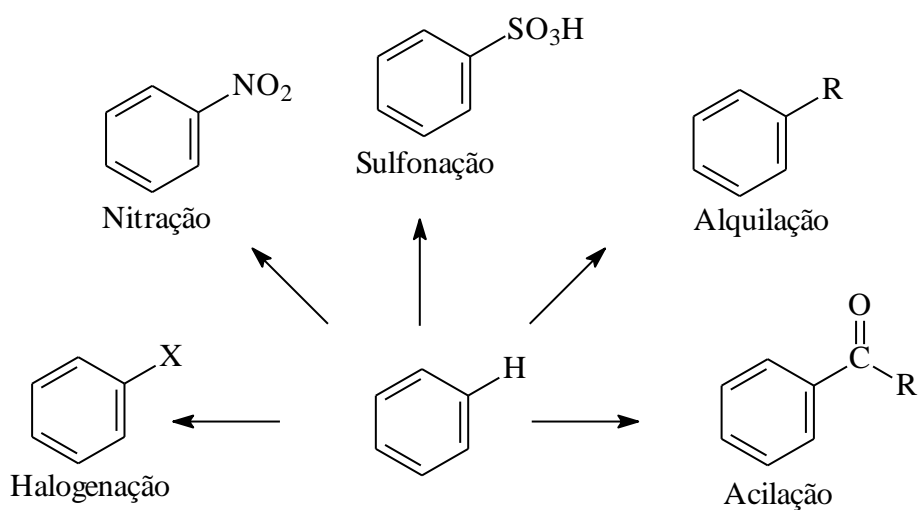


## 10.2. Reações químicas do benzeno

A reação mais comum de um composto aromático é a de substituição aromática eletrofílica, ou seja, um eletrófilo ( $E^+$ ) reage com o anel aromático e substitui um dos seus átomos de hidrogênio.



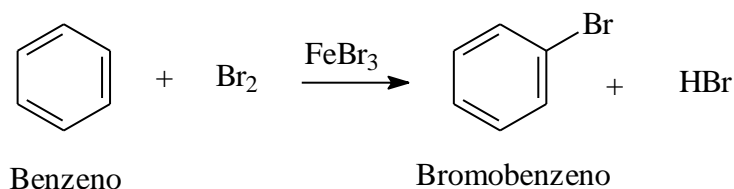
Vários substituintes diferentes podem ser introduzidos no anel aromático por meio das reações de substituição eletrofílica. Pela escolha adequada dos reagentes, é possível:



Começando com alguns materiais simples, é possível preparar diversos compostos aromáticos substituídos.

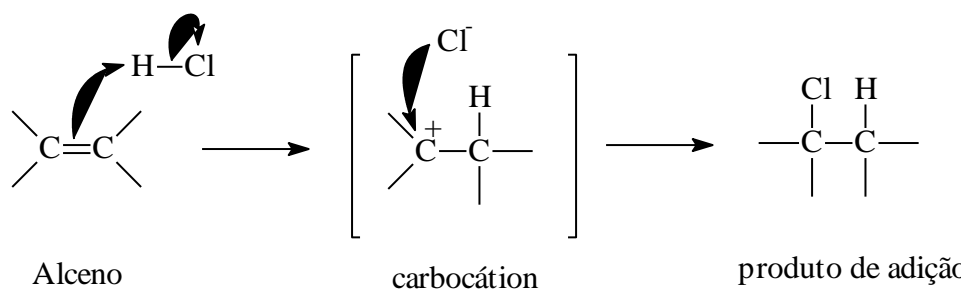
## Halogenação – Bromação de anéis aromáticos

Um anel benzênico, com seis elétrons  $\pi$  em um sistema cíclico conjugado é um local de densidade eletrônica. Além disso, os elétrons  $\pi$  do benzeno são acessíveis aos reagentes que se aproximam por causa de sua localização acima e abaixo do plano do anel. Assim, o benzeno age como um doador de elétrons (uma base de Lewis ou nucleófilo) em grande parte de sua química e a maioria das reações ocorre com reagentes receptores de elétrons (ácido de Lewis ou eletrófilo). Por exemplo, o benzeno reage com o  $\text{Br}_2$  na presença do catalisador  $\text{FeBr}_3$  para formar um produto de substituição, bromobenzeno.



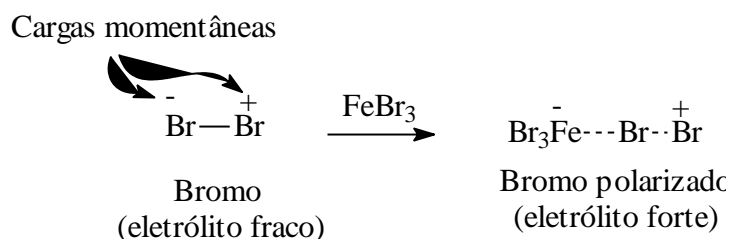
As reações de substituição eletrofílica são características de todos os anéis aromáticos, não apenas do benzeno e de seus análogos substituídos. De fato, a habilidade de um composto em sofrer uma substituição eletrofílica é um bom teste de aromaticidade.

Antes de estudarmos como as reações de substituição aromática eletrofílica ocorrem, vamos relembrar o que foi dito em alcenos sobre a reação de adição eletrofílica em alcenos. Quando um reagente como o  $\text{HCl}$  é adicionado a um alceno, o átomo de hidrogênio eletrofílico se aproxima dos orbitais  $p$  da ligação dupla e forma uma ligação com o átomo de carbono, deixando a carga positiva no outro átomo de carbono. Esse intermediário carbocátion então reage com o íon nucleófilo  $\text{Cl}^-$  para formar o produto de adição.

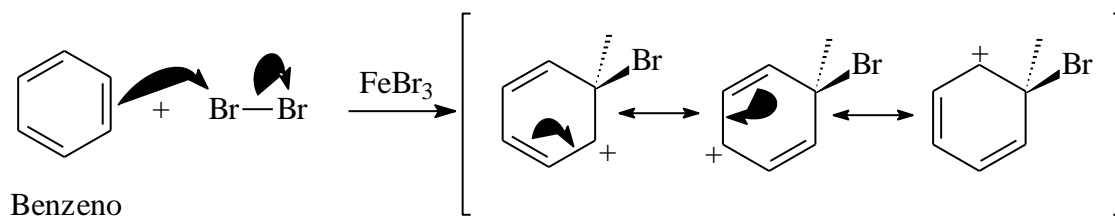


Uma reação de substituição aromática eletrofílica começa de uma maneira semelhante, porém existem algumas diferenças. Uma dessas diferenças é que os anéis aromáticos são menos reativos que os alcenos em relação aos eletrófilos.

Por exemplo, o  $\text{Br}_2$  reage instantaneamente com a maioria dos alcenos, mas não reage com o benzeno, à temperatura ambiente. Para que ocorra a bromação do benzeno, é necessária a presença de um catalisador como o  $\text{FeBr}_3$ . O catalisador age sobre a molécula de  $\text{Br}_2$  tornando-a mais eletrofílica devida à formação da espécie  $\text{FeBr}_4^- \text{Br}^+$  que reage como fosse o  $\text{Br}^+$ .



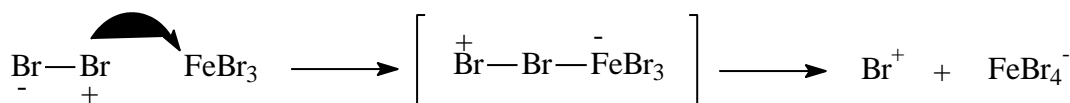
A molécula de  $\text{Br}_2$  polarizada é então atacada pelos elétrons  $\pi$  do anel benzênico nucleofílico em uma etapa lenta, determinante da velocidade da reação, para formar um intermediário carbocátion não-aromático. Esse carbocátion é duplamente alílico e tem três formas de ressonância:



Ainda que o intermediário dessa reação de substituição aromática eletrofílica seja estável em comparação com um típico carbocátion alquílico, ele é muito menos estável que o próprio anel benzênico  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  de estabilidade aromática. Assim, a reação eletrofílica com o benzeno é endergômica, com uma energia de ativação relativamente alta e, portanto uma reação lenta.

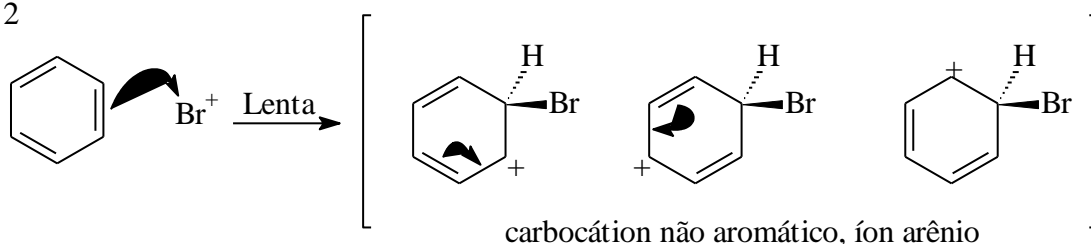
Outra diferença entre a reação de adição e a reação de substituição eletrofílica ocorre após a formação do intermediário carbocátion. Em vez de ocorrer o ataque do  $\text{Br}^-$  para formar um produto de adição, o intermediário carbocátion perde  $\text{H}^+$  do átomo de carbono vizinho ao átomo que sofreu o ataque para formar um produto de substituição. Observe que a perda de  $\text{H}^+$  é semelhante ao que acontece na segunda etapa de uma reação  $\text{E}_1$ . O efeito líquido da reação de  $\text{Br}_2$  com o benzeno é a substituição de  $\text{H}^+$  por  $\text{Br}^+$  como mostra o mecanismo global da reação:

Etapa 1



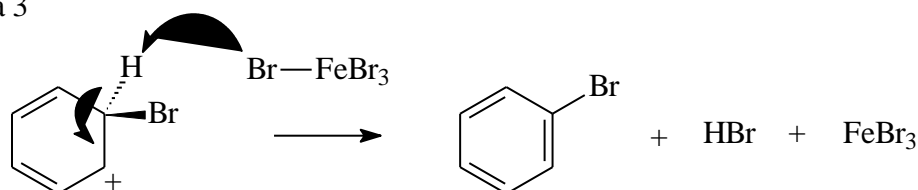
O bromo de combina com  $\text{FeBr}_3$  para formar um complexo que se dissocia para formar um íon bromo positivo e  $\text{FeBr}_4^-$

Etapa 2



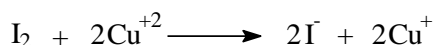
O íon bromo positivo ataca o benzeno para formar um íon arênio

Etapa 3



Um próton é removido do íon arênio para torna-se bromobenzeno

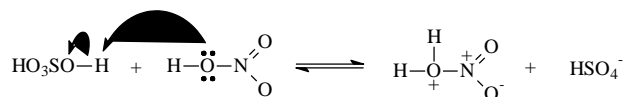
O mecanismo de cloração é análogo ao da bromação utilizando cloreto férrico. O flúor reage rapidamente com o benzeno. O iodo por outro lado, tem tão pouca reatividade que é necessário utilizar um agente oxidante para que a iodação ocorra.



## Nitração aromática

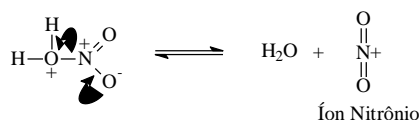
Os anéis aromáticos podem sofrer reações de nitração pela reação com uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico concentrada. O eletrófilo nessa reação é o íon nitrônio,  $\text{NO}_2^+$ , gerado a partir de  $\text{HNO}_3$  pela protonação e perda de água. O íon nitrônio reage com o benzeno para formar um intermediário carbocátion da mesma maneira que o eletrófilo  $\text{Br}^+$ . A perda de  $\text{H}^+$  do intermediário forma um produto de substituição neutro, o nitrobenzeno.

Etapa 1



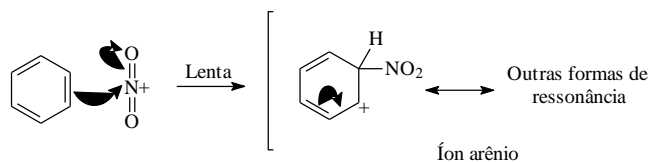
Nessa etapa, o ácido nítrico aceita um próton do ácido mais forte, o ácido sulfúrico

Etapa 2



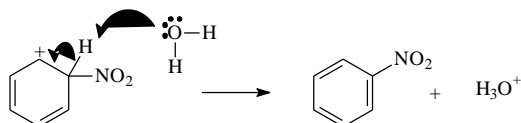
Agora que está protonado, ácido nítrico pode se dissociar para formar um íon nitrônio

Etapa 3



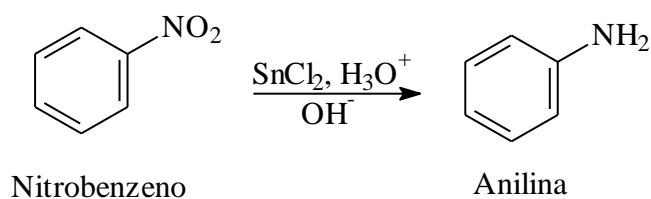
O íon nitrônio é o eletrófilo real na nitração, ele reage com o benzeno para formar um íon arênio estabilizado por ressonância.

Etapa 4



O íon arênio então perde um próton para uma base de lewis (nucleófilo) e torna-se nitrobenzeno.

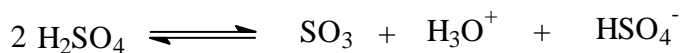
A nitração de um anel aromático é uma reação particularmente importante para a produção de corantes e agente farmacêuticos.



### Sulfonação Aromática

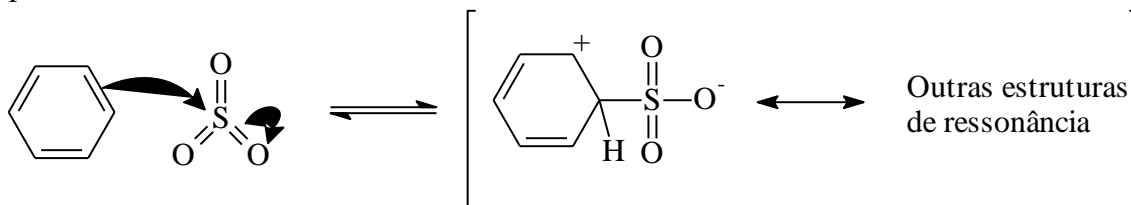
Os anéis aromáticos podem sofrer reação de sulfonação pela reação com o ácido sulfúrico fumegante, uma mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{SO}_3$ . O eletrófilo reativo pode ser tanto o  $\text{HSO}_3^+$  quanto o  $\text{SO}_3$ , dependendo das condições de reação. A reação de sulfonação também ocorre por um mecanismo de várias etapas como já discutido para as reações de nitração e bromação. Observe, entretanto que a reação de sulfonação é reversível, pois podem ocorrer em ambos os sentidos, dependendo das condições da reação. A sulfonação é favorecida na presença de ácidos fortes, mas a dessulfonação é favorecida em solução ácida diluída a quente.

Etapa 1



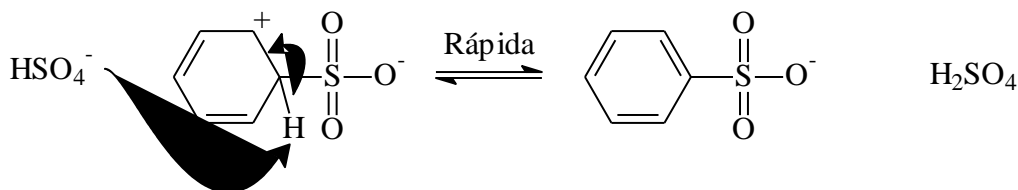
Este equilíbrio produz  $\text{SO}_3$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado

Etapa 2



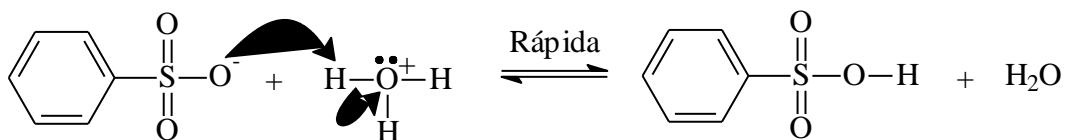
$\text{SO}_3$  é o eletrófilo real que reage com benzeno para formar o íon arênio

Etapa 3



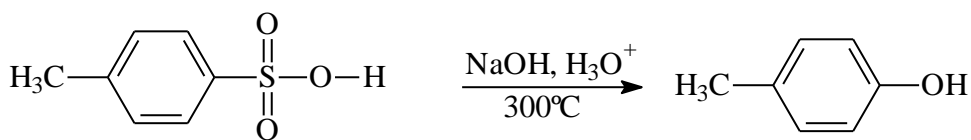
Um próton é removido do íon arênio para formar o íon benzenossulfonato

Etapa 4



O íon benzenossulfonato aceita um próton para tornar-se ácido benzenossulfônico.

Os ácidos sulfônicos aromáticos também são muito úteis porque sofrem várias outras reações químicas. Por exemplo uma reação com  $\text{NaOH}$  a quente forma o fenol.

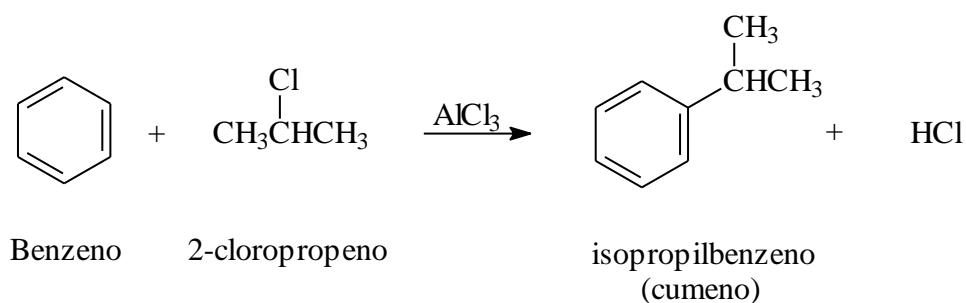


Ácido p-toluenossulfônico

p-cresol (fenol)

## Alquilação de anéis aromáticos (Reação de Friedel-Crafts)

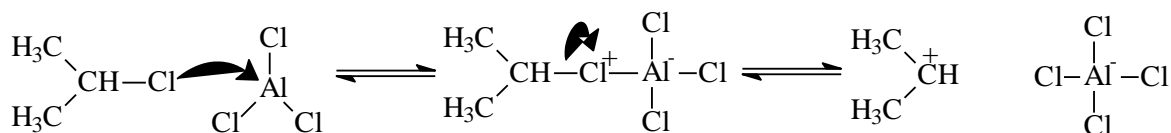
Uma das mais importantes reações de substituição aromática eletrofílica é a alquilação, a reação de acoplamento de um grupo alquila no anel benzênico. Charles Friedel e James Crafts relataram em 1877 que os anéis de benzeno podem sofrer alquilação pela reação com um cloreto de alquila na presença de cloreto de alumínio como catalisador. Por exemplo, o benzeno reage com o 2-cloropropano e  $\text{AlCl}_3$  para formar o isopropil benzeno, também conhecido como cumeno



A reação de alquilação Friedel-Crafts é uma substituição aromática eletrofílica em que o eletrófilo é um carbocátion,  $\text{R}^+$ . O cloreto de alumínio catalisa a reação auxiliando na dissociação do haleto de alquila da mesma forma que o  $\text{FeBr}_3$  catalisa as reações de bromação aromática polarizando a molécula de  $\text{Br}_2$ . A perda de um próton completa a reação como mostra o mecanismo abaixo:



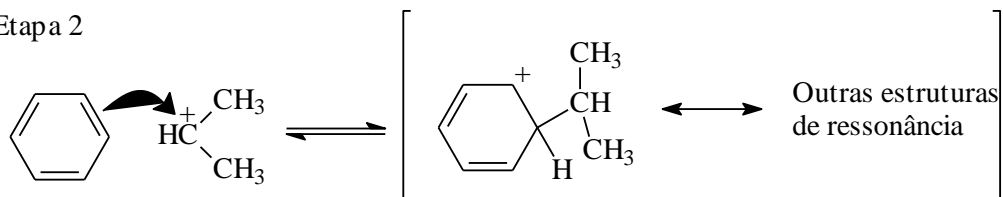
Etapa 1



Está é uma reação de ácido e base de Lewis

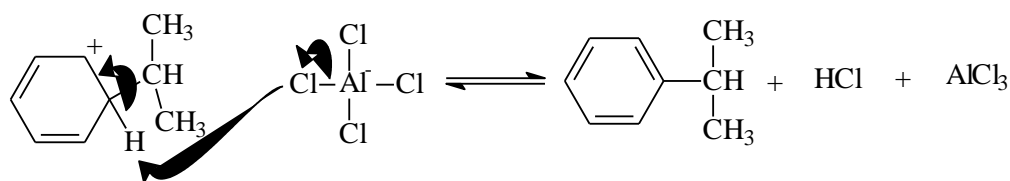
O composto se dissocia para formar um carboncátion e  $\text{AlCl}_4^-$ .

Etapa 2



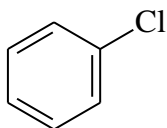
O carbocátion, atuando como um eletrófilo, reage com benzeno para produzir um íon arênio.

Etapa 3

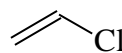


Ainda que a reação de alquilação de Friedel-Crafts seja muito ampla para síntese de alquilbenzenos, ela apresenta algumas limitações.

1) Somente podem ser usados haletos de alquila. Haletos de arila e vinila não reagem.



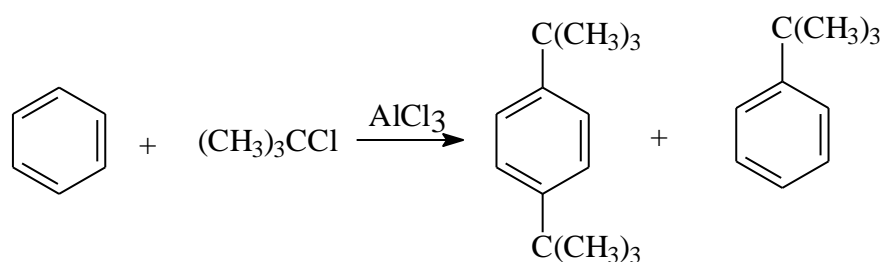
Haletos de arila



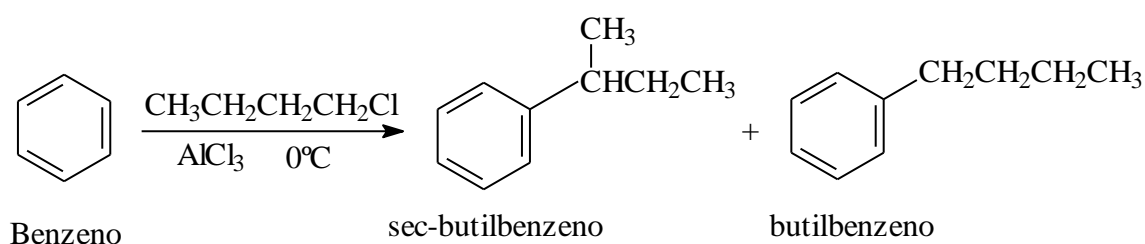
Haletos de vinil

2) A reação não ocorre quando o anel aromático é substituído por um grupo amino ou por um grupo retirador de elétrons forte ( $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ,  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

3) A dificuldade de cessar a reação após ter ocorrido uma única substituição.

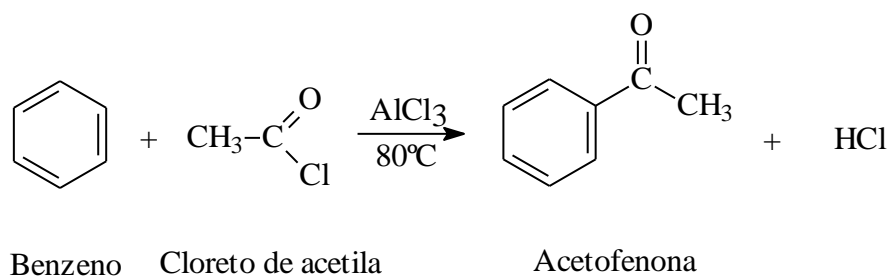


4) Frequentemente ocorre um rearranjo do grupo alquila durante a reação, principalmente quando é empregado um haleto de alquila primário.

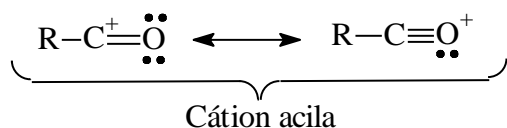


### Acilação de anéis aromáticos

Um grupo acila, -COR, é introduzido no anel quando um composto aromático reage com um cloreto de ácido, RCOCl, na presença de AlCl<sub>3</sub>. Por exemplo:

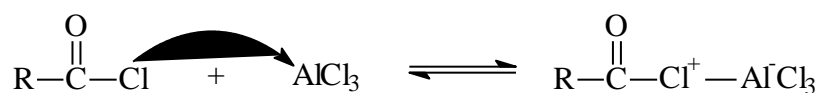


O mecanismo da reação de acilação de Friedel-Crafts é semelhante ao da alquilação. O eletrófilo reativo é um cátion acila estabilizado por ressonância, formado na reação entre o cloreto de acetila e o AlCl<sub>3</sub>. Como indicam as estruturas de ressonância na figura abaixo:

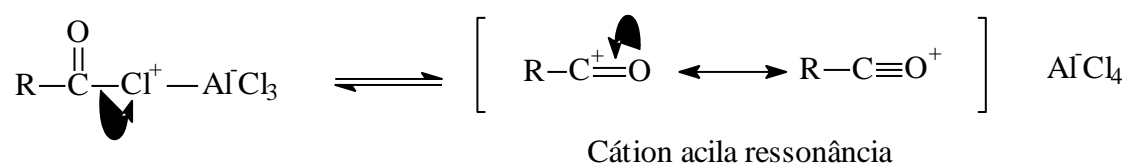


Um cátion acila é estabilizado pela interação de um orbital vazio no átomo de carbono com um par de elétrons nos átomos de oxigênio vizinho. Uma vez formado, o cátion acila não sofre rearranjo, mas reage com o anel aromático para formar um produto de substituição sem rearranjo.

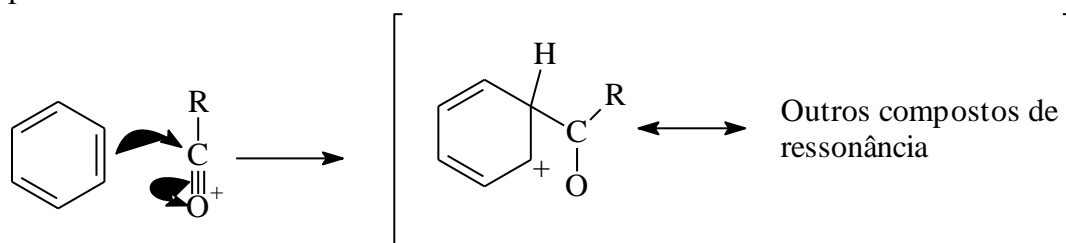
Etapa 1



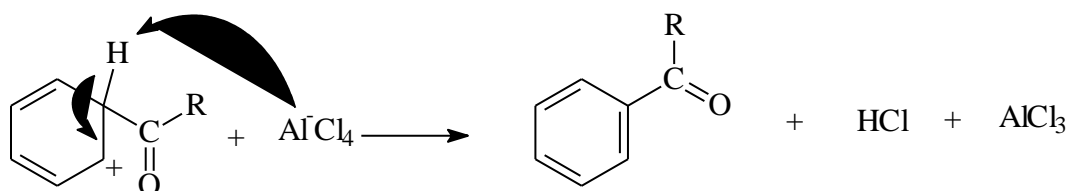
Etapa 2



Etapa 3



Etapa 4

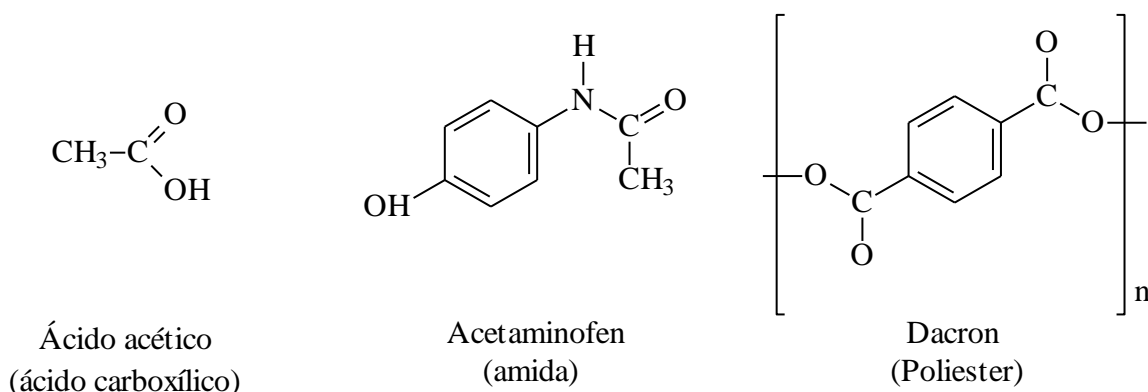




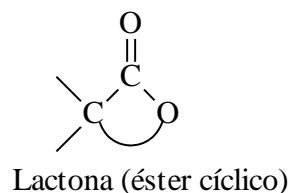
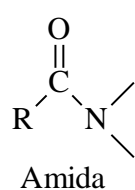
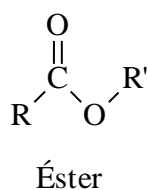
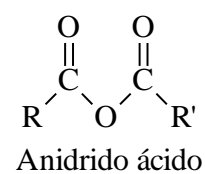
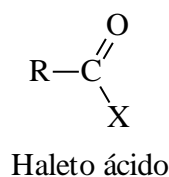
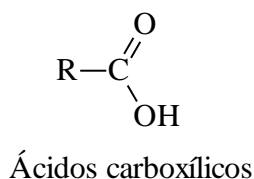
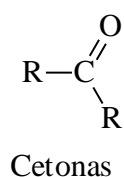
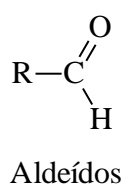
## II. COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Discutiremos nesse capítulo o grupo funcional mais importante da química orgânica, o grupo carbonílico, C=O. Embora existam muitos tipos diferentes de compostos carbonílicos e também muitas reações diferentes, há somente alguns poucos grupos principais que unem esse tópico como um todo.

Os compostos carbonílicos fazem parte da maioria das moléculas biologicamente importantes (carboidratos, aminoácidos, etc.), da mesma forma que os agentes farmacêuticos e muitos compostos químicos sintéticos que fazem parte do nosso dia-a-dia.



### Grupos de compostos carbonílicos



É importante classificar os compostos carbonílicos em duas categorias gerais de acordo com os tipos de reações que sofrem. Em uma categoria estão

os aldeídos e cetonas, e em outra, os ácidos carboxílicos e seus derivados. O grupo acila em um aldeído ou uma cetona é ligado a um átomo (H ou C respectivamente) que não pode estabilizar a carga negativa, e portanto, não atua como grupo de saída em uma reação de substituição.

O grupo acila em um ácido carboxílico e seus derivados é ligado a um átomo (oxigênio, halogênio, nitrogênio e assim por diante) que pode estabilizar a carga negativa e, por conseguinte, pode atuar como um grupo de saída em uma reação de substituição.

### **Natureza do grupo carbonílico**

A ligação dupla carbono-oxigênio de um grupo carbonila é semelhante em muitos aspectos à ligação dupla carbono-carbono de um alceno. O átomo de carbono do grupo carbonílico tem hibridização  $sp^2$  e forma 3 ligações  $\sigma$ . O quarto elétron de valência permanece em um orbital p do átomo de carbono formando uma ligação  $\pi$  pela sobreposição com um orbital p no átomo de oxigênio. O átomo de oxigênio também tem dois pares de elétrons não ligantes, que ocupam os dois orbitais restantes.

Como os alcenos, os compostos carbonílicos são planares em torno da ligação dupla e apresentam ângulos de ligação de ligação de aproximadamente  $120^\circ$ .

As ligações duplas carbono-oxigênio são polarizadas em virtude da alta eletronegatividade do oxigênio em relação ao carbono. Assim, todos os tipos de compostos carbonílicos apresentam momento de dipolo considerável.

O efeito mais importante da polaridade do grupo carbonila é sobre a reatividade química da ligação dupla  $C=O$ . Por causa do átomo de carbono do grupo carbonílico carregar uma carga parcial positiva, ele se comporta como um eletrófilo (ácido de Lewis) e reage com nucleófilo. Pelo contrário ocorre com o oxigênio que age como nucleófilo e reage com eletrófilos.

## Reações gerais de compostos carbonílicos

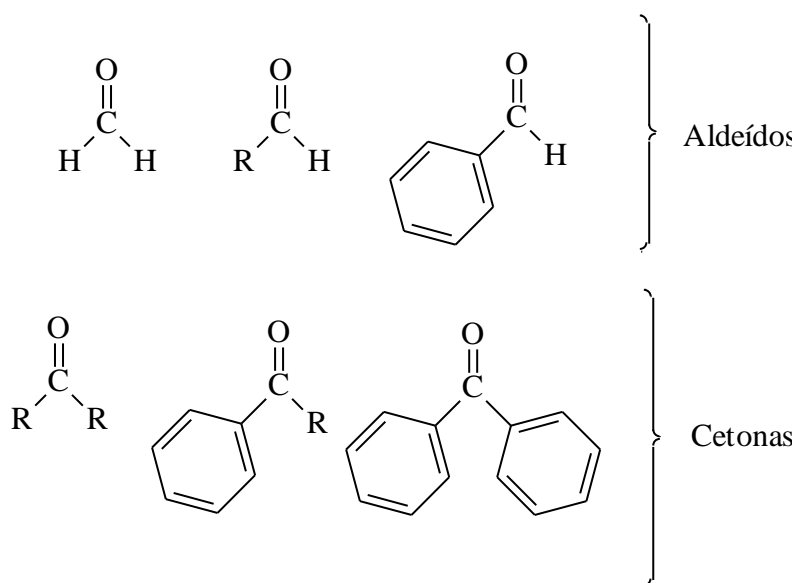
A maioria das reações envolvendo os grupos carbonílicos ocorrem por um dos quatro mecanismos gerais.

- adição nucleofílica
- Substituição nucleofílica em grupamento acila
- Substituição alfa
- Condensação carbonílica.

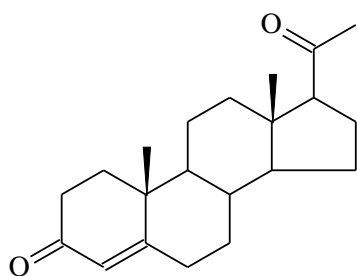


## 12. ALDEÍDOS E CETONAS

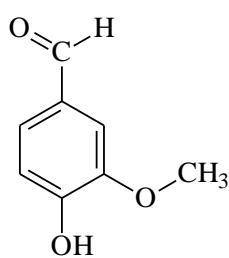
São estruturalmente semelhantes, pois ambos têm a carbonila (C=O) como grupo funcional. A diferença entre eles é que os primeiros possuem pelo menos um átomo de hidrogênio ligado ao carbono carbonílico, ao passo que o último possuem dois grupos alquil e/ou aril.



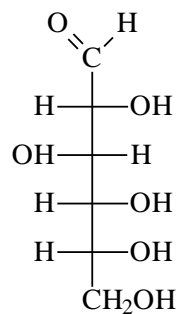
Aldeídos e cetonas são largamente encontrados na natureza, aparecendo em fragrâncias, corantes, hormônios, açúcares, etc.



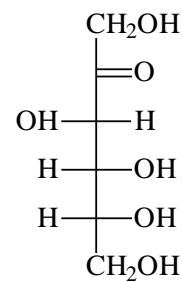
Progesterona:  
Hormônio Feminino



Vanilina  
Aromatizante



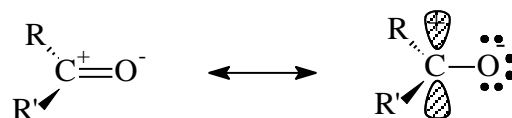
D-Glicose



D-Frutose

## Propriedades físicas

A ligação dupla carbono-oxigênio é polar, devido à maior eletronegatividade do oxigênio em relação ao carbono.



Como consequência da polaridade do grupo carbonila, os aldeídos e cetonas encontram-se associados por meio de interações dipolo-dipolo e consequentemente, possuem temperaturas de ebulição mais altas que as dos alcanos de massas molares semelhantes. Uma vez que os aldeídos e cetonas não podem formar ligações de hidrogênio intermoleculares, suas temperaturas de ebulição são mais baixas que as dos álcoois de massas molares semelhantes, conforme exemplificado a seguir:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ Butano	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}$ Propanol	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$ Propanona	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ Propanol
MM(g/mol)	58	58	58	60
Tebulição	-0,5	49	56,2	97,1

Com o aumento do número de átomos de carbono do aldeído e cetonas, a influência do grupo carbonila sobre as propriedades físicas estes compostos diminui, e eles passam a ter temperaturas de ebulição próximas às dos alcanos de massas molares semelhantes.

### 12.1. Preparo de aldeídos e cetonas

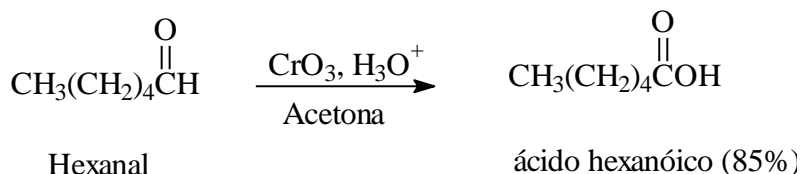
#### Oxidação de aldeídos e cetonas

Os aldeídos são facilmente oxidados para produzir os ácidos carboxílicos, mas as cetonas são normalmente inertes à oxidação. A diferença

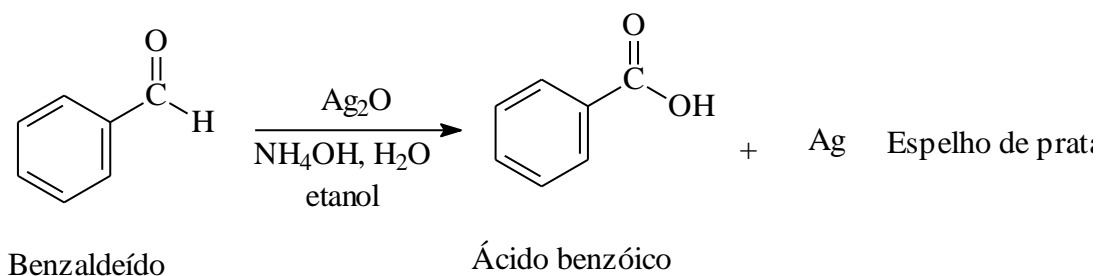


é uma consequência da estrutura: os aldeídos têm um próton –CHO que pode ser abstraído durante a oxidação, mas a cetona não.

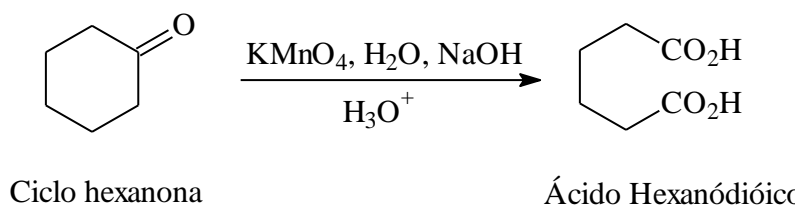
Muitos agentes oxidantes, como  $\text{KmnO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  a quente, convertem os aldeídos em ácidos carboxílicos, mas  $\text{CrO}_3$  em ácidos aquosos é uma escolha mais comum no laboratório. A oxidação ocorre rapidamente à temperatura ambiente e resulta em bons rendimentos.



Uma desvantagem nessa oxidação com  $\text{CrO}_3$  é que este ocorre sob condições ácidas, e as moléculas sensíveis algumas vezes sofrem reações laterais. Uma alternativa é a utilização de uma solução de óxido de prata,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , em amônia aquosa, o então conhecido reagente de Tollens.

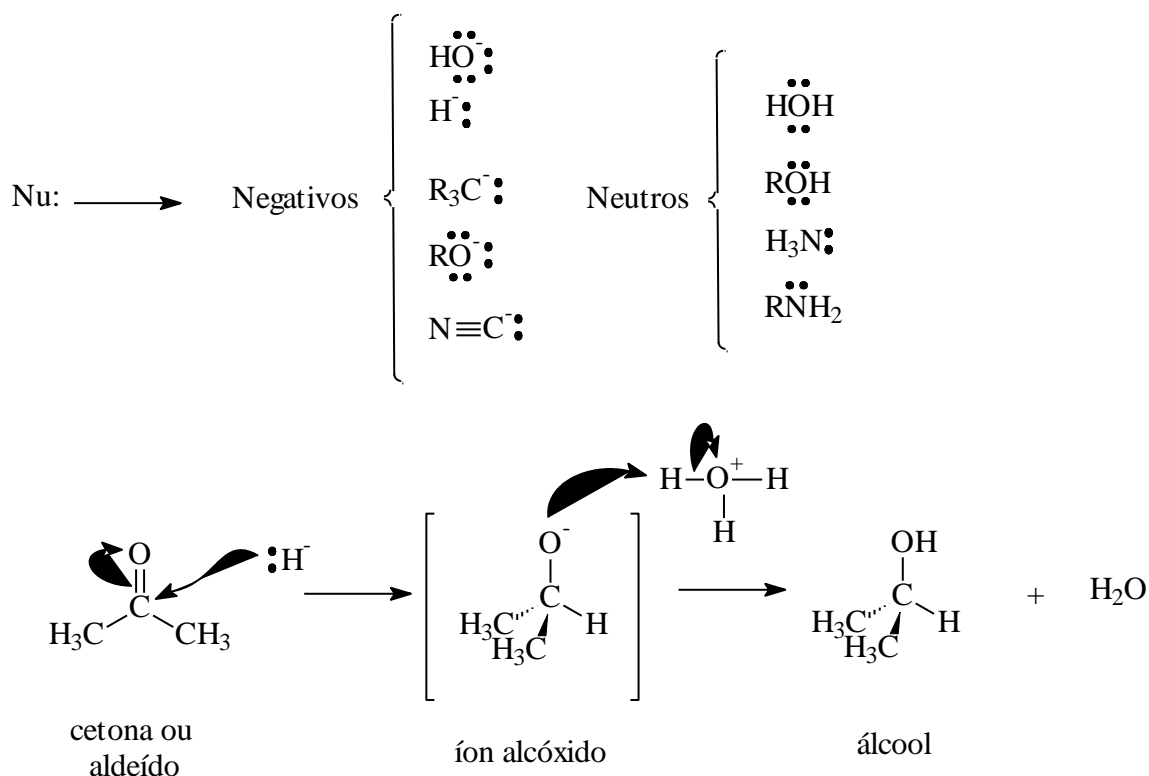


As *cetonas* são inertes para a maioria dos agentes oxidantes, mas sofre uma lenta reação de clivagem quando tratadas com  $\text{KmnO}_4$  alcalino a quente. A ligação C-C próxima ao grupo carbonila é quebrada, e os ácidos carboxílicos são produzidos. A reação é útil primariamente para as cetonas simétricas, como o ciclohexanona, porque o produto de mistura é formado a partir de cetonas assimétricas.



### Reações de adição nucleofílica de aldeídos e cetonas

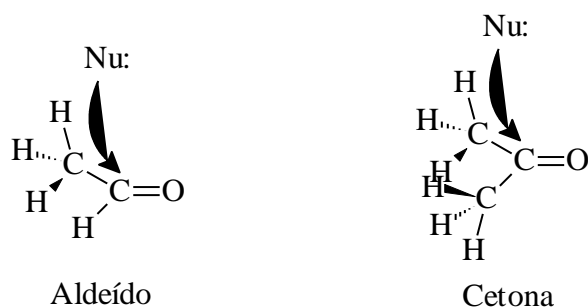
Um nucleófilo,  $:\text{Nu}^-$ , aproxima-se de um ângulo de cerca de  $45^\circ$  para o plano do grupo carbonila e adiciona-se ao átomo de carbono eletrofílico  $\text{C}=\text{O}$ . Ao mesmo tempo ocorre a re-hibridização do carbono do grupo carbonila a partir de  $\text{sp}^2$  para  $\text{sp}^3$ , um par de elétrons move-se a partir da ligação dupla carbono-oxigênio em direção ao átomo de oxigênio negativo e é produzido um íon alcóxido tetraédrico intermediário.



### Reatividade relativa de aldeídos e cetonas

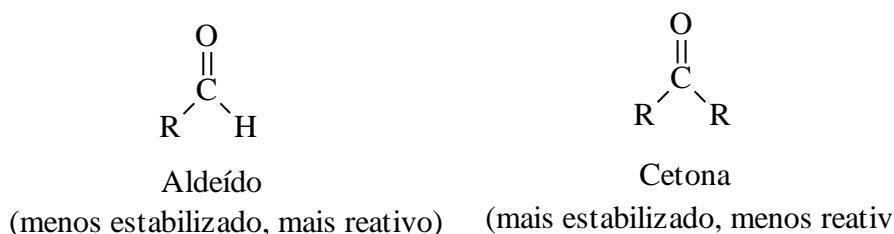
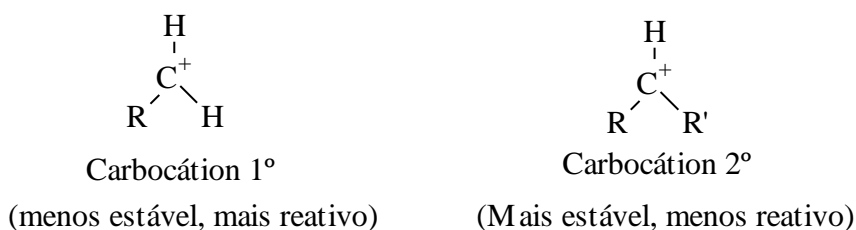
Os aldeídos são geralmente mais reativos que as cetonas em reação de adição nucleofílica por razões estéricas e eletrônicas. Estericamente, a

presença de apenas um grande substituinte ligado ao carbono C=O em um aldeído versus dois grandes substituintes em uma cetona significa que um nucleófilo está apto a se aproximar de um aldeído mais prontamente. Assim, o estado de transição leva a um intermediário tetraédrico menos empacotado e de menor energia para o aldeído que para uma cetona.



Maior impedimento estérico

Eletronicamente, os aldeídos são mais reativos que as cetonas por causa da maior polarização dos grupos carbonilas dos aldeídos. Para ver essa diferença de polaridade, lembre a ordem de estabilidade de carbocátion. Um carbocátion primário tem maior energia e, dessa forma, é mais reativo que um secundário porque possui apenas um grupo alquila introduzindo a estabilidade na carga positiva, preferencialmente a duas. Um aldeído é assim um pouco mais eletrofílico e mais reativo que uma cetona.



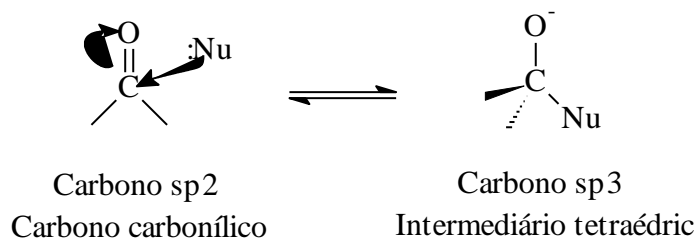
Uma comparação adicional: os aldeídos aromáticos, como o benzaldeído, são menos reativos em reações de adição nucleofílicas que os aldeídos alifáticos. O efeito de ressonância na doação de elétrons do anel

aromático torna o grupo carbonila menos eletrofílico que o grupo carbonila de um aldeído alifático.

## 12.2. Reações de aldeídos e cetonas

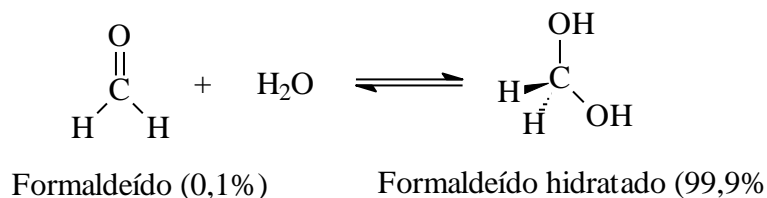
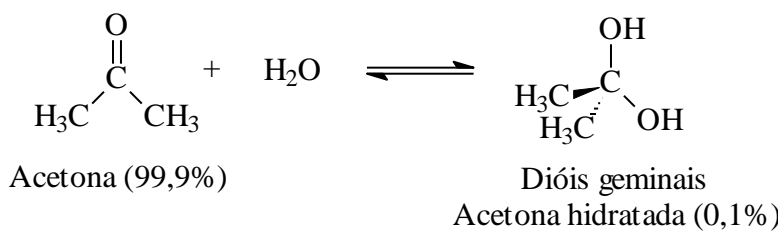
A reação mais comum de aldeídos e cetonas é a reação de adição nucleofílica, porém reações de oxidação também podem ocorrer. Onde as principais reações são:

- a) Adição nucleofílica de Água – Reação de hidratação
- b) Adição nucleofílica de Hidreto – Reação de redução
- c) Adição nucleofílica de Aminas
- d) Adição nucleofílica de Alcoóis
- e) Adição nucleofílica conjugada a aldeídos e cetonas
- f) Oxidação de aldeídos e cetonas
- g) Reação de Canizzarro: Redução biológica.

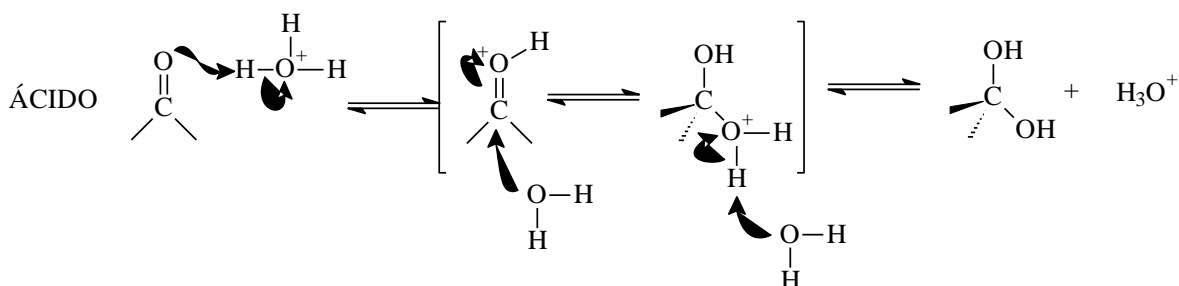
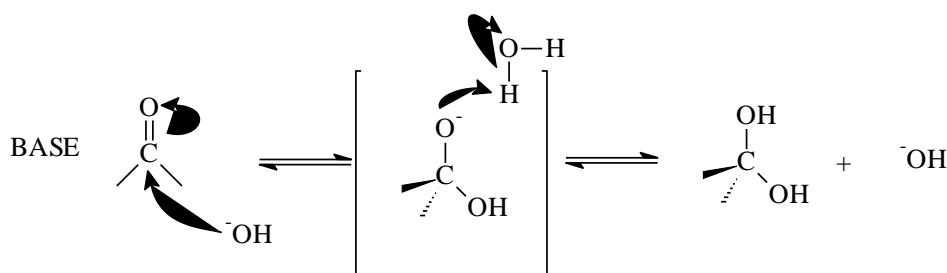


### A) Adição Nucleofílica de água – reação de hidratação.

Os aldeídos e as cetonas reagem com a água para produzir 1,1 dióis, ou dióis geminais (Gem). A reação de hidratação é reversível e um diol Gem pode eliminar a água para regenerar um aldeído e uma cetona.

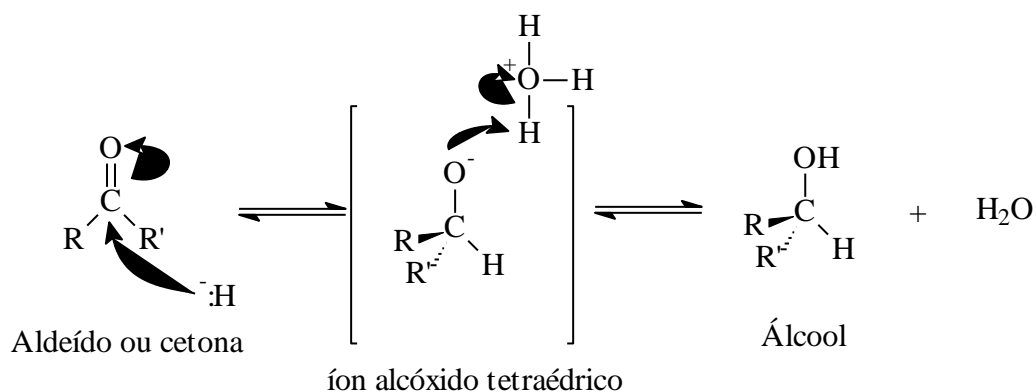


A adição nucleofílica de água é lenta em água pura, mas é catalisada por ácidos e bases.



## B) Adição nucleofílica de hidretos: Formação de álcoois.

Os aldeídos e cetonas reagem com íons hidretos ( $\text{:H}^-$ ), provenientes do  $\text{NaBH}_4$  e  $\text{LiAlH}_4$ , para formar um álcool.



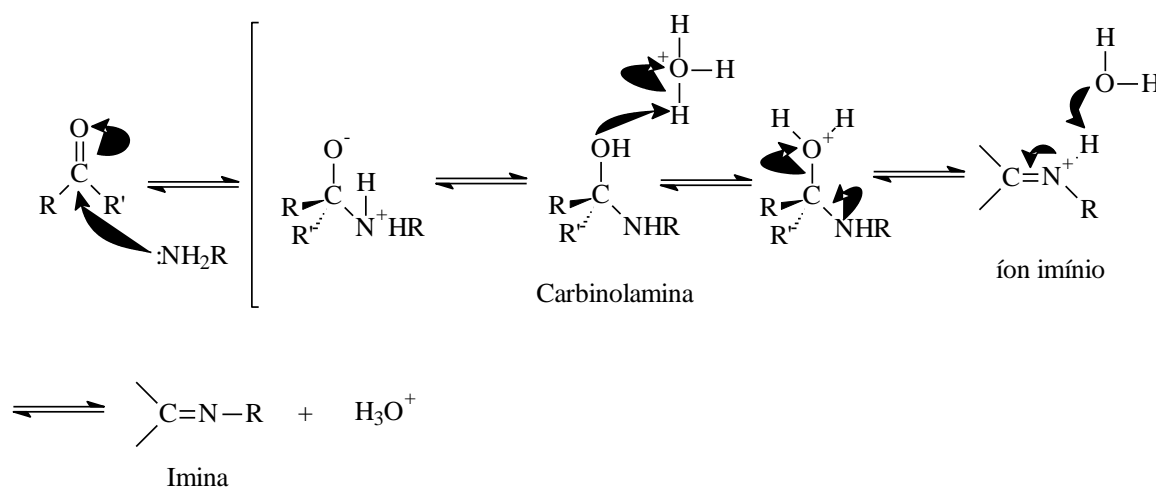
### C) Adição nucleofílica de Aminas.

A adição de aminas pode ser dividida em duas reações distintas, uma envolvendo aminas primárias e outra para aminas secundárias.

#### C1) Adição nucleofílica de aminas primárias (RNH<sub>2</sub>)

As aminas primárias reagem com os aldeídos ou cetonas formando iminas (R<sub>2</sub>C=NR), um composto importante em muitos caminhos metabólicos.

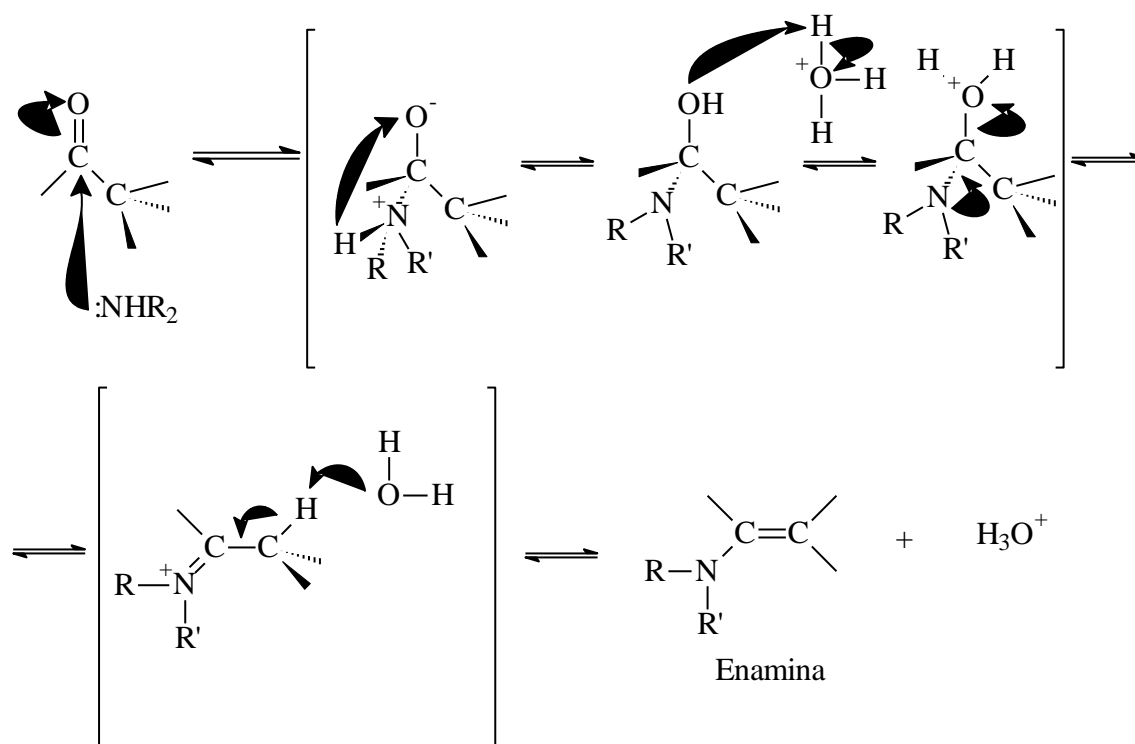
Mecanismo da reação:



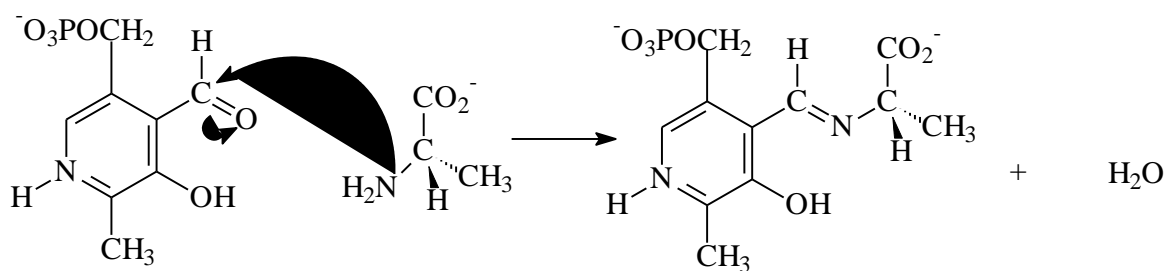
## C2) Adição nucleofílica de aminas secundárias (R<sub>2</sub>NH)

As aminas secundárias reagem com os aldeídos e cetonas formando enamidas, também conhecidas como aminas insaturadas (R<sub>2</sub>N-CR=CR<sub>2</sub>).

Mecanismo da reações:



Essa reação tem um papel crítico nas sínteses biológicas e degradação de muitas moléculas vitais. O aminoácido alanina, por exemplo, é metabolizado no corpo pela reação com o aldeído fosfato pirodoxal, um derivado da vitamina B<sub>6</sub>, para produzir uma imina que será posteriormente degradada.

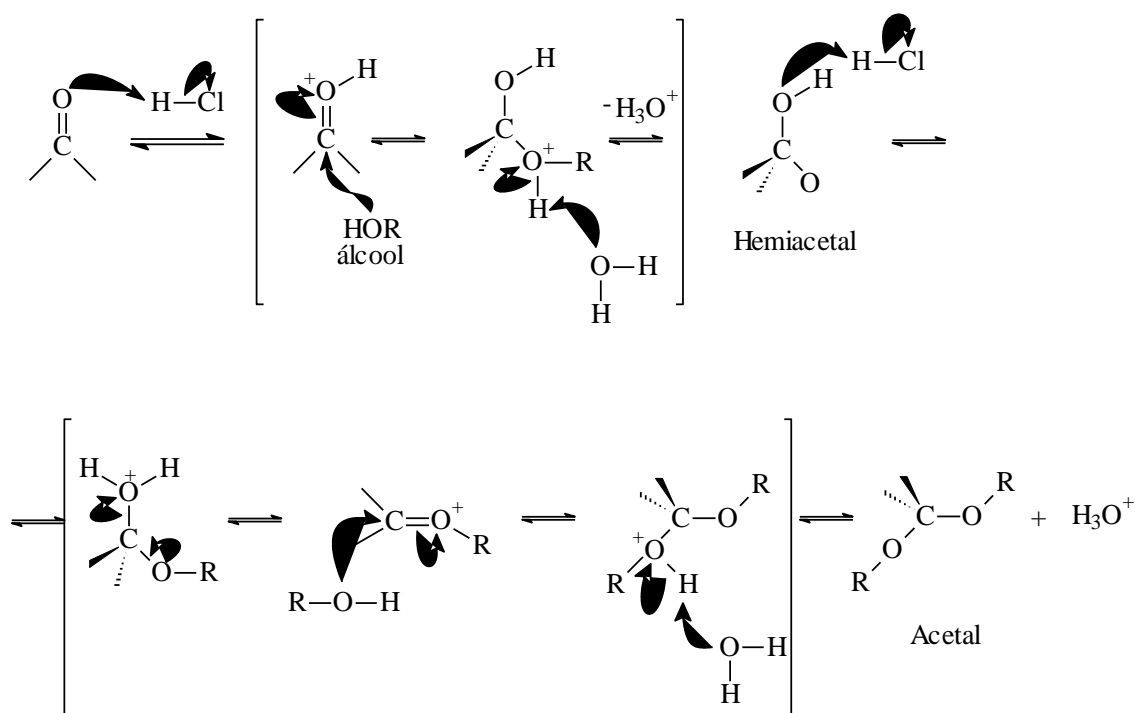


## D) Adição nucleofílica de alcoóis: Formação de acetais.

Os aldeídos e as cetonas reagem reversivelmente com dois alcoóis na presença de um catalisador ácido para formar os acetais ( $R_2C(OR')_2$ ) (algumas vezes chamados de cetais, se derivados de cetonas).

É uma importante reação em processos de formação de oligossacarídeos e polissacarídeos.

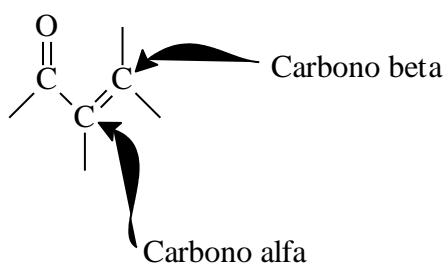
Mecanismo de reação:



## E) Adição nucleofílica conjugada a aldeídos e cetonas $\alpha,\beta$ -insaturados.

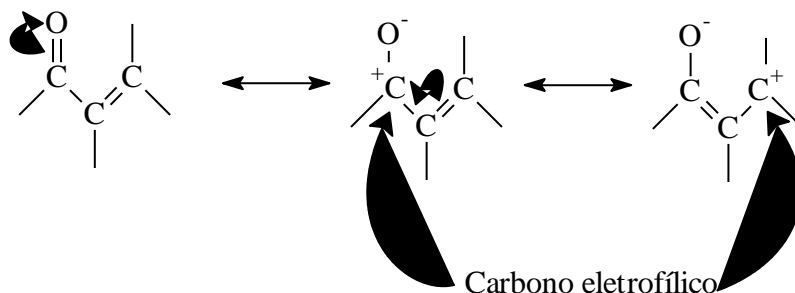
Todas as reações que discutimos até o presente momento têm envolvido a adição de um nucleófilo diretamente no grupo carbonila, assim denominado 1,2-adição. Muito próxima a essa adição está a adição conjugada, ou 1,4-adição, de um nucleófilo a uma ligação dupla  $C=C$  de um aldeído ou uma cetona  $\alpha,\beta$ -insaturados.



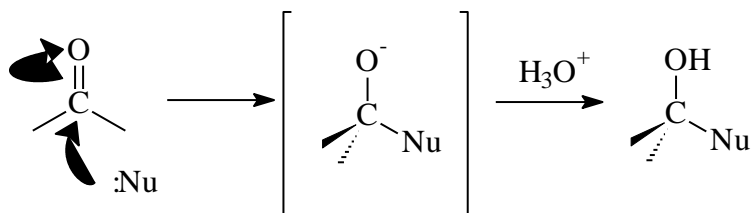


Assim por diante, denominação grega do carbonos conjugados

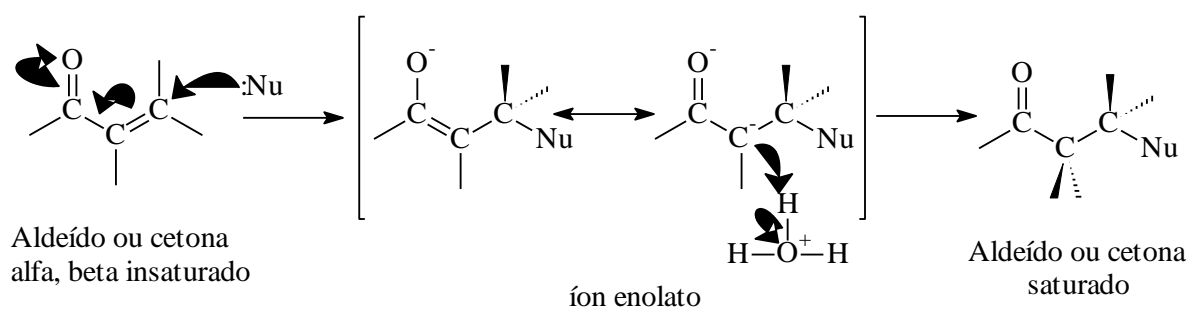
Estruturas de ressonância para os aldeídos e cetonas conjugados.



Adição direta do nucleófilo ao carbono da carbonila (adição 1,2):



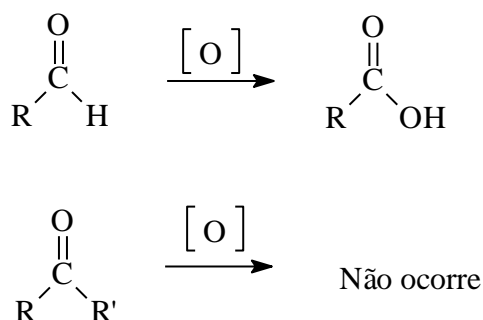
Adição ao carbono conjugado ao carbono da carbonila (adição 1,4):



Nu<sup>-</sup> = Cianeto (C≡N), amina (RNH<sub>2</sub>), alcóxido (RO<sup>-</sup>), carbânion (R<sub>3</sub>C<sup>-</sup>), hidreto (H<sup>-</sup>).

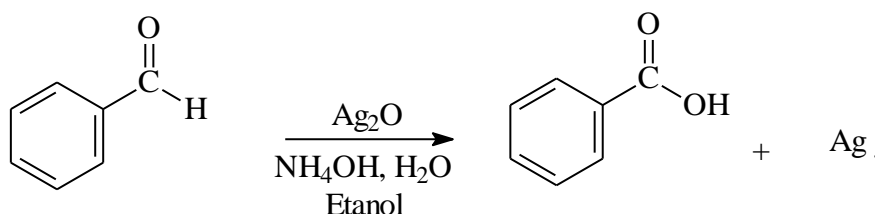
## F) Oxidação de aldeídos e cetonas

Os aldeídos são facilmente oxidados para produzir os ácidos carboxílicos, mas as cetonas são normalmente inertes a oxidação, por não possuir um hidrogênio ligado a carbonila que diminui sua reatividade.



Muitos agentes oxidantes, incluindo  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{HNO}_3$  a quente, convertem os aldeídos em ácidos carboxílicos, mas  $\text{CrO}_3$  em ácidos aquosos é uma escolha mais comum no laboratório.

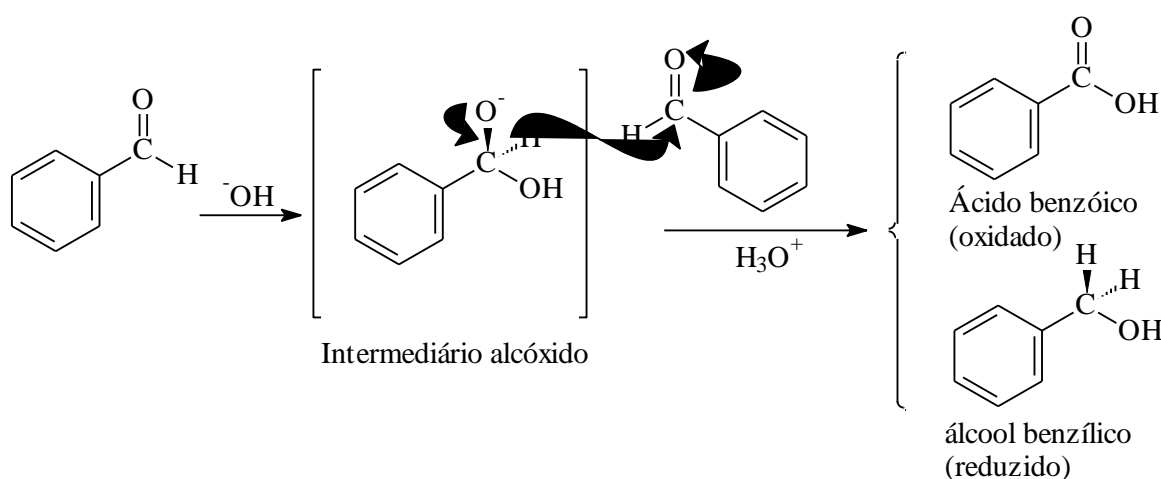
Uma desvantagem nessa oxidação com  $\text{CrO}_3$  é que este ocorre sob condições ácidas, e as moléculas sensíveis algumas vezes sofrem reações laterais. Nesse caso, a oxidação no laboratório de um aldeído pode ser executada usando-se uma solução de óxido de prata,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , em amônia aquosa, o então conhecido reagente de Tollens. Os aldeídos são oxidados pelo reagente de Tollens com alto rendimento, sem danificar as ligações duplas carbono-carbono ou outros grupos funcionais sensíveis ao ácido, em uma molécula.



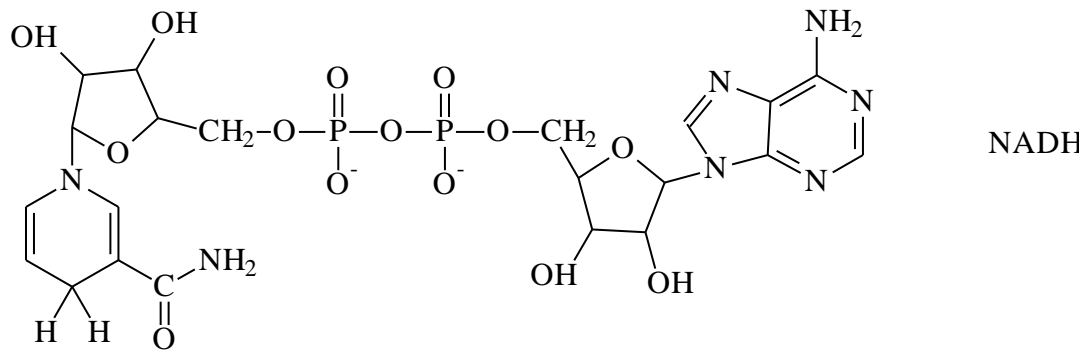
## E) Reação de Cannizzaro: Reduções biológicas

A reação de Cannizzaro ocorre pela adição nucleofílica de  $\text{OH}^-$  no aldeído para produzir um intermediário tetraédrico, o qual expulsa íon hidreto como grupo de saída. Uma segunda molécula de aldeído aceita o íon hidreto em outra etapa de adição nucleofílica, resultante em uma simultânea oxidação e redução, ou desproporcionamento.

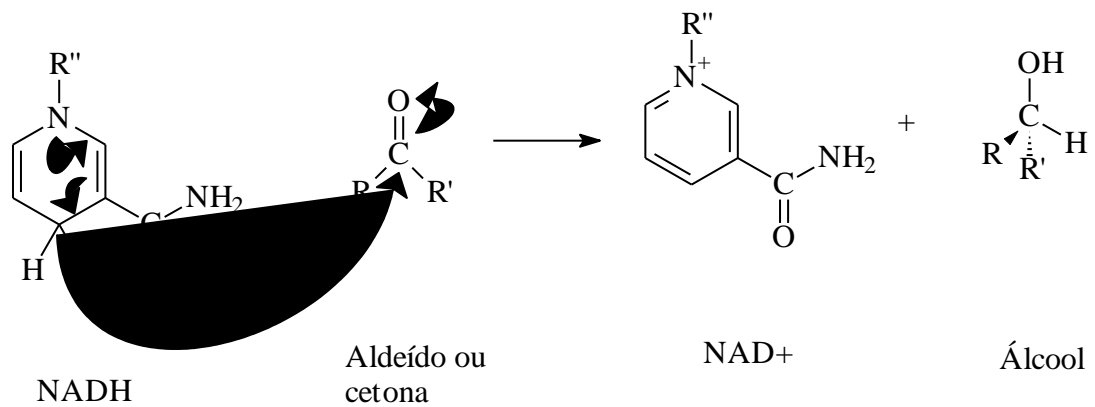
Uma molécula de aldeído sofre a substituição de  $\text{H}^-$  pelo  $\text{OH}^-$  e é portanto oxidada a um ácido carboxílico, enquanto uma segunda molécula de aldeído sofre a adição de  $\text{H}^-$  e é então reduzida a um álcool.



A reação de Cannizzaro é interessante porque serve como uma simples analogia a um importante caminho biológico pelas quais as reduções carbonílicas ocorrem em organismos vivos. Na natureza, um dos mais importantes agentes redutores é uma substância chamada *dinucleotídeo adenina nicotinamida reduzido*, abreviado como NADH



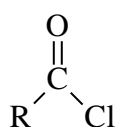
O NADH doa  $H^-$  para aldeídos e cetonas (e portanto os reduz) da mesma forma que o intermediário alcóxido.



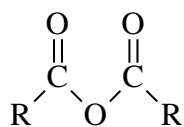


## 13. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E DERIVADOS

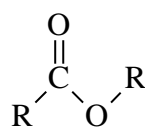
O grupo carboxila é um dos grupos funcionais mais amplamente encontrados na química e na bioquímica, não apenas os próprios ácidos carboxílicos são importantes, mas o grupo carboxila é o grupo gerador de uma família enorme de compostos relacionados chamados de **compostos acíclicos** ou **derivados de ácidos carboxílicos**.



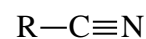
Cloreto de acila



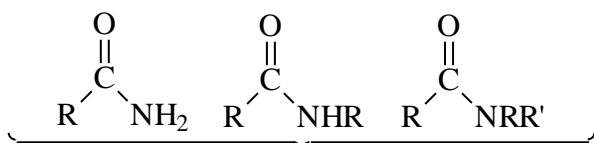
Anidrido de ácido



Éster



Nitrila



Amida

Um grande número de compostos, que possuem o grupo funcional ácido carboxílico, são encontrados na natureza, como exemplo:

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  – Ácido acético (vinagre)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  – Ácido butanóico (odor de ranço da manteiga)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$  – Ácido hexanóico (ácido capróico – odor de cabras)

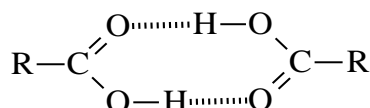
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$  – Ácido palmítico (precursor biológico de gorduras e lipídeos)

### Estruturas e propriedades físicas de ácidos carboxílicos

Uma vez que o grupo funcional ácido carboxílico está estruturalmente relacionado a cetonas e aos alcoóis, podemos esperar algumas propriedades familiares. Como as cetonas, o carbono da carboxila tem hibridização  $sp^2$ , os

grupos ácidos carboxílicos são, portanto, planares com ângulos de ligação C-C=O e O=C-O de aproximadamente 120°.

Como os alcoóis, os ácidos carboxílicos estão fortemente associados por causa das ligações de hidrogênio. A maioria dos ácidos carboxílicos existe como dímero cíclico mantido junto por duas ligações de hidrogênio.



Dímero de ácido carboxílico

Essa forte ligação de hidrogênio tem um efeito notável sobre o ponto de ebulição, tornando os ácidos carboxílicos com maior ponto de ebulição que os correspondentes alcoóis.

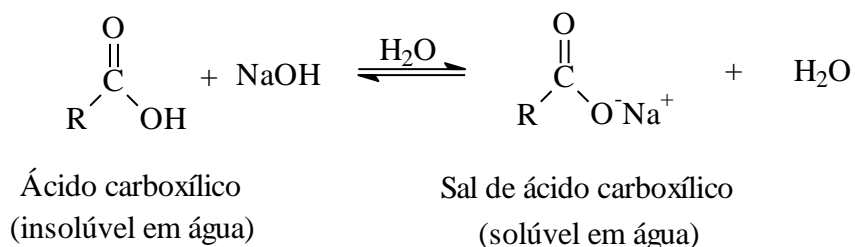
Tabela 1. Alguns ácidos carboxílicos e seus pontos de ebulição.

Ácido	Fórmula	Ponto de Ebulição
Fórmico	HCO <sub>2</sub> H	101
Acético	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	118
Propanóico	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H	141
Benzóico	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO <sub>2</sub> H	249

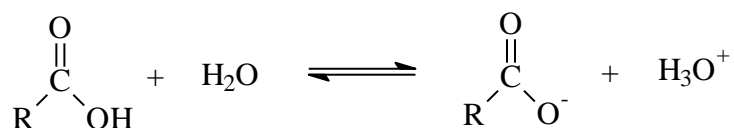
### Dissociação dos ácidos carboxílicos

Conforme o nome indica, os ácidos carboxílicos são ácidos. Portanto, reagem com “bases” como o NaOH e o NaHCO<sub>3</sub> para gerar os sais de **carboxilatos metálicos, RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>M<sup>+</sup>** (reação utilizada para produção de sabões).

Os ácidos carboxílicos com mais de seis carbonos são apenas levemente solúveis em água, mas os sais de álcali metálicos de ácidos carboxílicos são em geral completamente solúveis em água porque são iônicos.



Como ácidos de *Bronsted-Lowry*, os ácidos carboxílicos dissociam-se em água para gerar o  $\text{H}_3\text{O}^+$  e os ânions carboxílatos,  $\text{RCO}_2^-$ . A extensão exata da dissociação é dada pela constante de acidez,  $k_a$ :



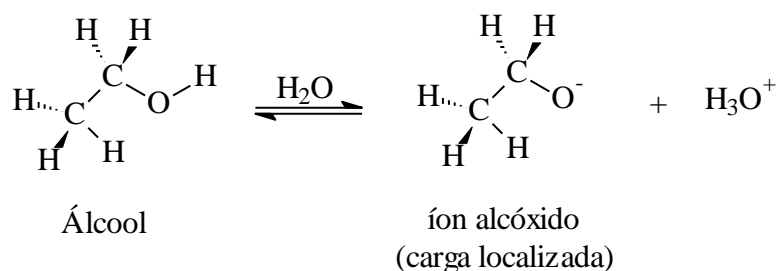
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{RCO}_2^-]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

Para a maioria dos ácidos carboxílicos,  $K_a$  é aproximadamente  $10^{-5}$ . O ácido acético, por exemplo  $k_a = 1,76 \times 10^{-5}$  ( $\text{p}K_a = 4,75$ ). Em termos práticos, um valor de  $k_a$  próximo de  $10^{-5}$  significa que apenas cerca de 0,1% das moléculas são dissociadas.

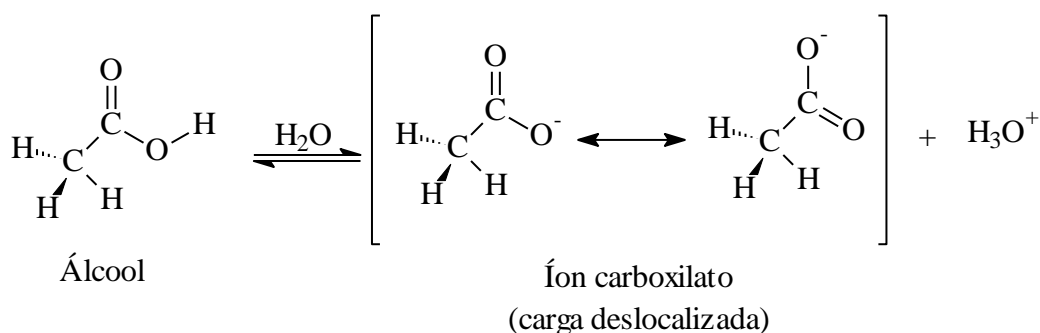
Embora muito mais fraco que os ácidos minerais, os ácidos carboxílicos são ainda muito mais fortes que alcoóis. O  $k_a$  do etanol, por exemplo, é de aproximadamente  $10^{-16}$ .

Podemos perguntar então, “Porque os ácidos carboxílicos são mais ácidos que alcoóis, embora ambos contenham o grupo  $-\text{OH}$ ?”

O álcool dissocia-se formando o íon alcóxido, no qual a carga negativa está localizada em cima de um simples átomo eletronegativo.



Já o ácido carboxílico, ao contrário, gera um íon carboxilato, no qual a carga negativa está deslocalizada sobre dois átomos de oxigênio equivalentes (efeito de ressonância).



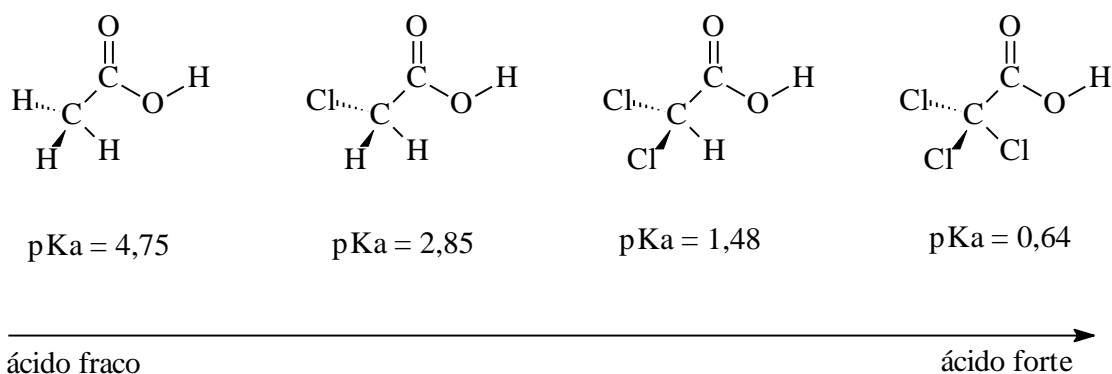
Como um íon carboxilato é mais estável que um íon alcóxido, ele possui energia mais baixa e mais altamente favorecida no equilíbrio de dissociação.

### Efeitos do substituinte sobre a acidez

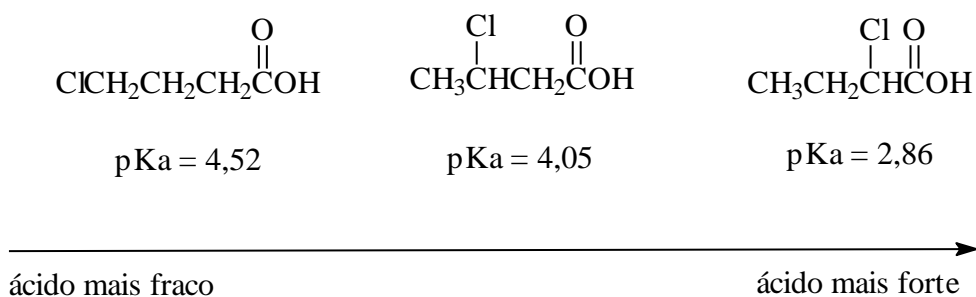
Como a dissociação de um ácido carboxílico é um processo em equilíbrio, qualquer fator que estabilize o ânion carboxilato, irá deslocar o equilíbrio para o aumento de dissociação, resultando no aumento de acidez.

Por exemplo, um grupo retirador de elétrons ligado a um íon carboxilato deslocalizará a carga negativa, estabilizando o íon e, portanto, aumentando a acidez.





Como essa estabilização é dada por um efeito indutivo, quanto mais afastado o substituinte, menor a acidez.

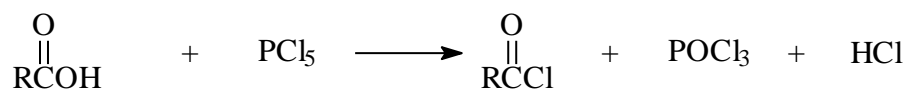
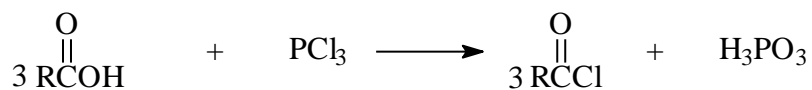
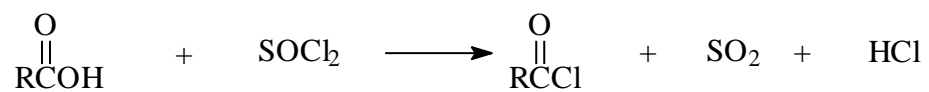


### 13.1. Reações dos ácidos carboxílicos e derivados

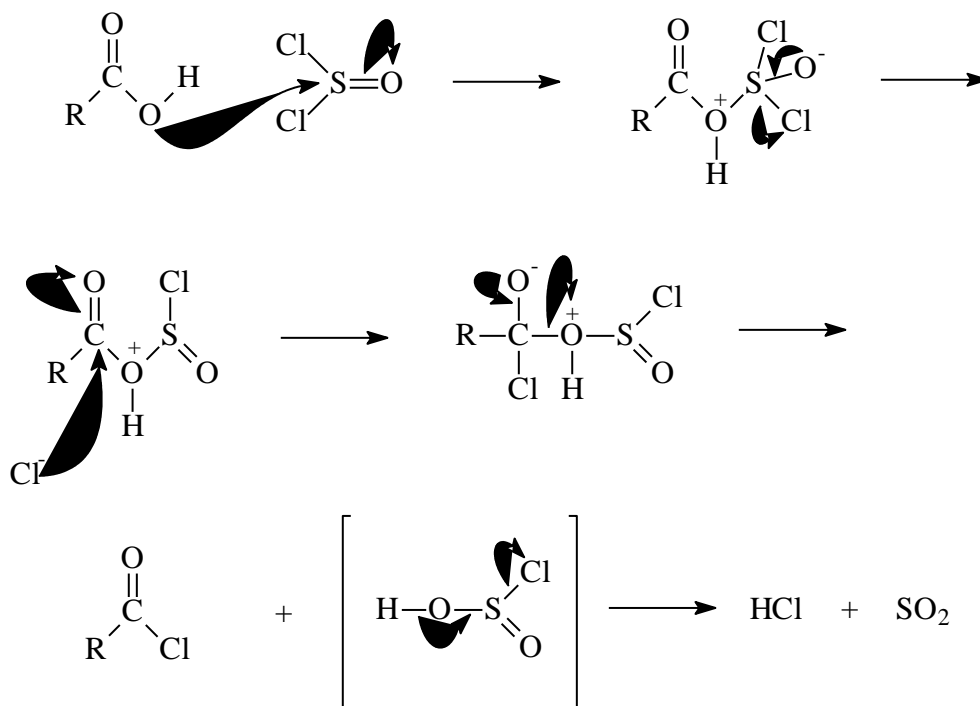
#### Reação do ácido carboxílico produzindo um cloreto de acila

Como os cloretos de acila são os mais reativos dos derivados ácidos, devemos usar reagentes especiais para prepará-los. Os principais reagentes são o  $\text{PCl}_5$  (pentacloreto de fósforo) um cloreto ácido derivado do ácido fosfórico;  $\text{SOCl}_2$  (cloreto de tionila) derivado do ácido sulfuroso; e o  $\text{PCl}_3$  (tricloreto de fósforo) derivado do ácido fosfórico.

## Reações gerais



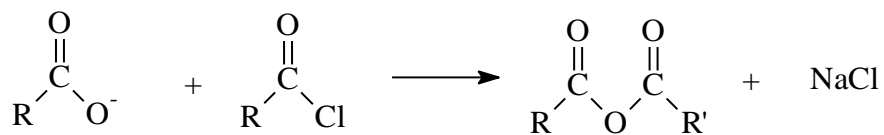
## Mecanismos



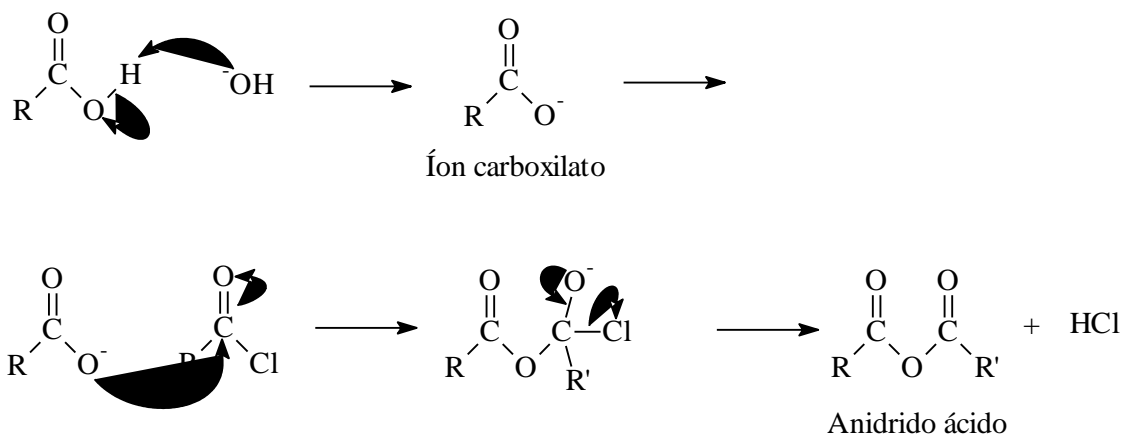
## Reação do ácido carboxílico produzindo um anidrido ácido

Os ácidos carboxílicos reagem com os cloretos de acila produzindo anidridos de ácidos carboxílicos.

## Reação geral



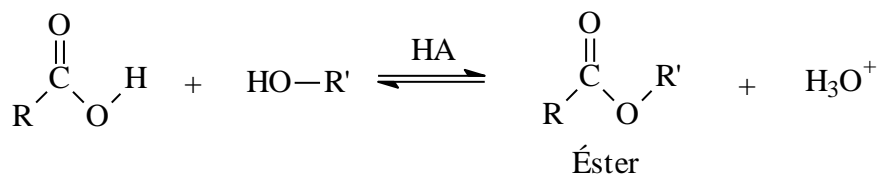
## Mecanismo



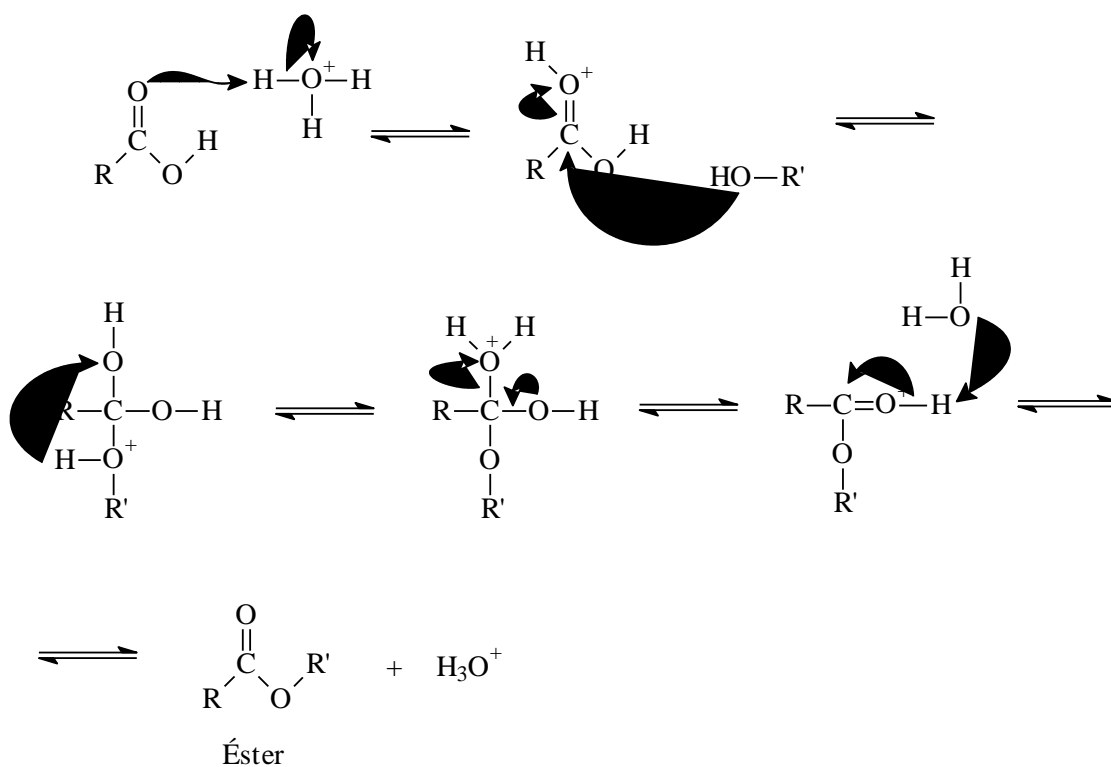
## Reação do ácido carboxílico produzindo um éster

Os ácidos carboxílicos reagem com alcoóis para formar ésteres através de uma reação de condensação conhecida como **esterificação**.

## Reação geral

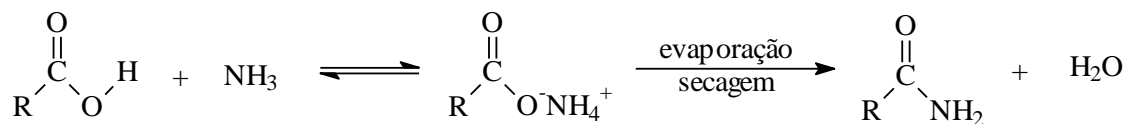


## Mecanismo

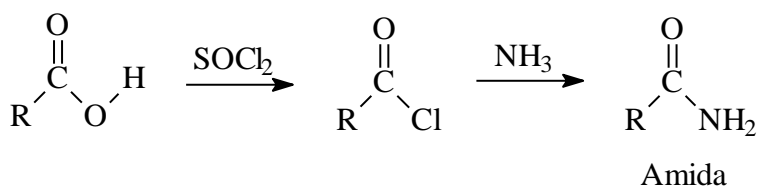


## Reação do ácido carboxílico produzindo uma amida

Os ácidos carboxílicos reagem com amônia aquosa para formar sais de amônio. Devido à baixa reatividade do carboxilato, a reação normalmente não se desenvolve em solução aquosa. Contudo se evaporarmos a água e subsequente aquecermos o sal, a desidratação gera uma amida.

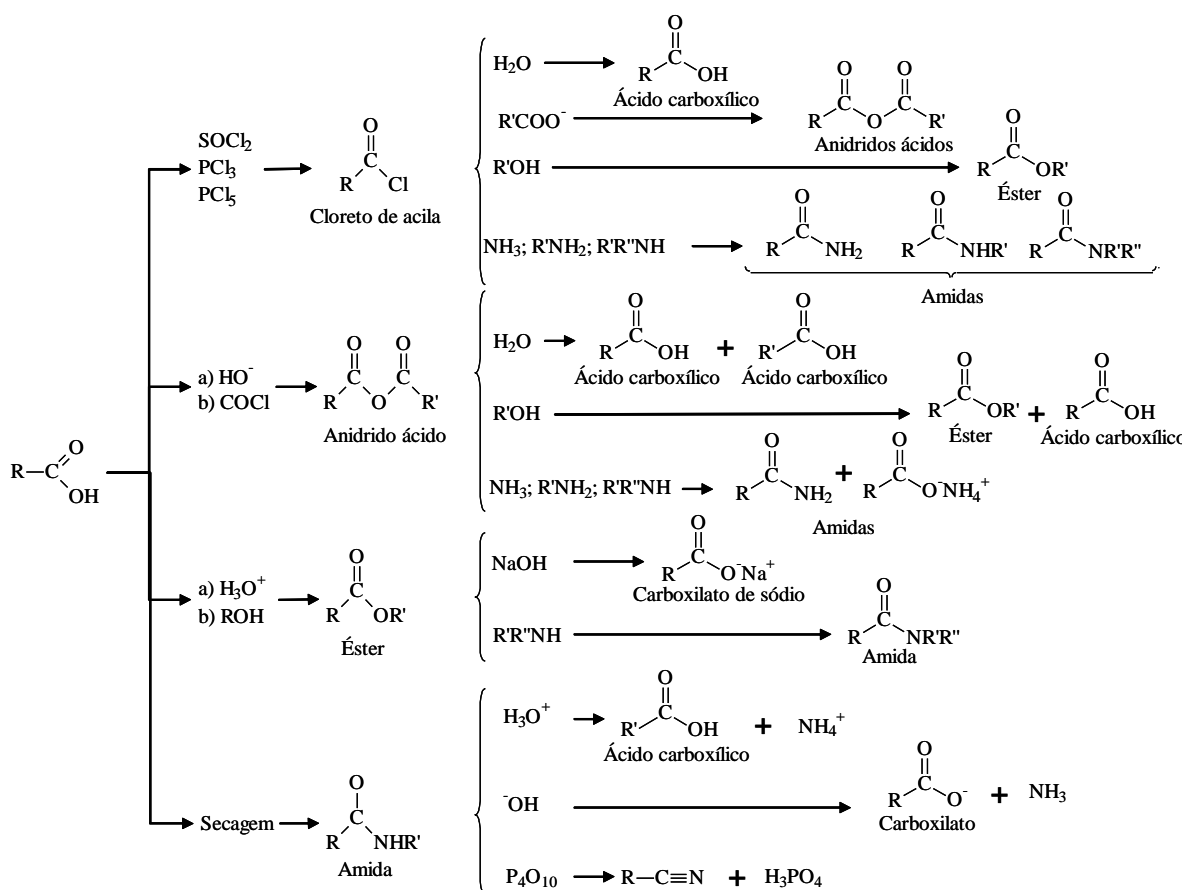


Porém o melhor método para obtenção de amidas é a partir da conversão de um cloreto de acila.

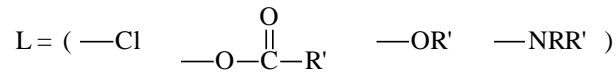
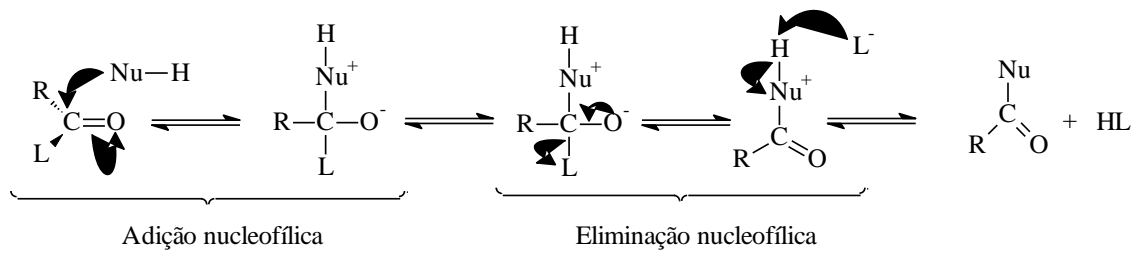


### 13.2. Reações dos derivados de ácido carboxílicos

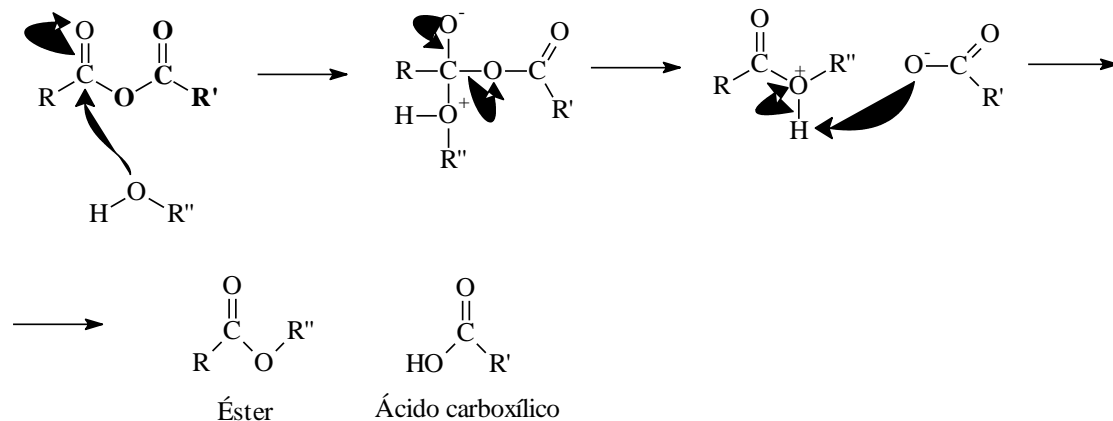
O ácido carboxílico pode ser convertido em quatro produtos principais, os cloretos de acila, os anidridos ácidos, os ésteres e as amidas. Estes produtos, derivados do ácido carboxílico, podem formar novos compostos químicos, como visto no esquema abaixo:



Apesar do grande número de reações que os derivados do ácido carboxílicos podem fazer, todos seguem o mesmo mecanismo de reação. Uma reação do tipo **adição-eliminação nucleofílica**.

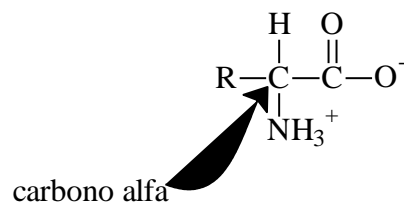


Exemplo:

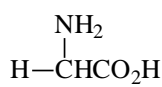


### Exemplo de aplicação das reações do ácido carboxílico

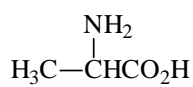
Como o próprio nome já indica, os aminoácidos são ácidos carboxílicos que apresentam pelo menos um grupo amina na estrutura. Eles constituem as unidades básicas formadoras de proteínas. Uma estrutura geral de um  $\alpha$  - aminoácido é a seguinte.



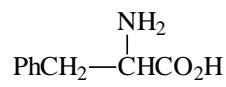
R – pode ser um grupo alquil, aril ou hidrogênio, a substituição que irá determinar a característica e o nome do aminoácido:



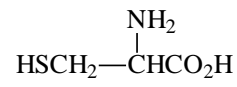
Glicina



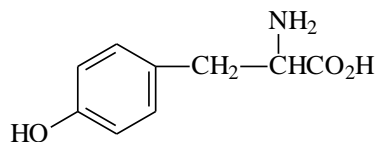
Alanina



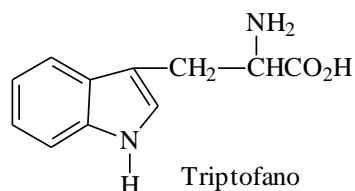
Fenilalanina



Cisteína

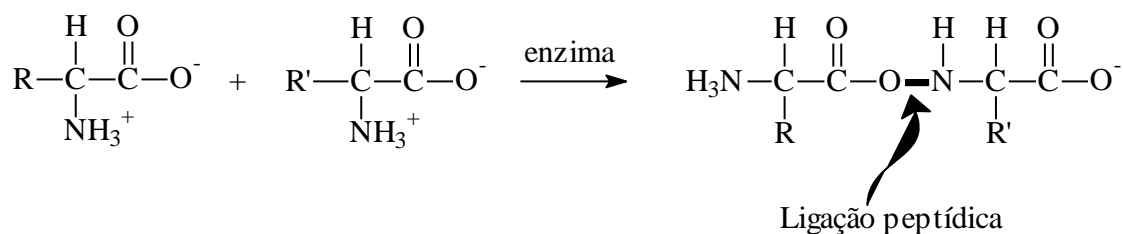


Tirosina



Triptofano

Sob a ação de enzimas, dois aminoácidos se ligam, formando uma amida ou dipeptídeo. Essa reação pode prosseguir, resultando na formação de produtos poliméricos denominados polipeptídeo ou proteínas.

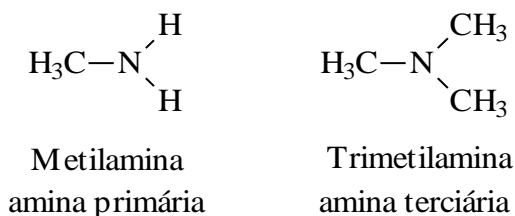




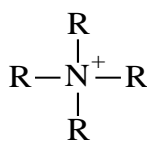
## 14. AMINAS

Aminas são compostos orgânicos que possuem um, dois ou três grupos orgânicos (alquil ou aril) ligados a um átomo de nitrogênio. Elas são classificadas como primárias ( $\text{RNH}_2$ ), secundárias ( $\text{R}_2\text{NH}$ ) e terciárias ( $\text{R}_3\text{N}$ ). Deve-se observar que os termos primários, secundários e terciários têm um significado diferente do já usado em outros grupos. No caso das aminas, eles se referem ao número de grupos orgânicos ligados ao nitrogênio, independentemente da natureza destes.

Ex.



Existem compostos em que o nitrogênio está ligado a quatro grupos (alquil, aril ou hidrogênio) neste caso, o nitrogênio é carregado positivamente, sendo o composto denominado **sal de amônio**.

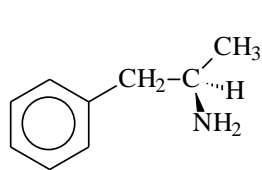


Sal de amônio quaternário

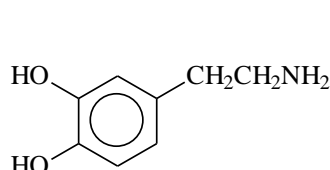
Se somente grupos alquila estiverem ligados ao nitrogênio, as aminas serão denominadas **alifáticas**. Se pelo menos um grupo aril estiver diretamente ligado ao nitrogênio, a amina será denominada **aromática**.



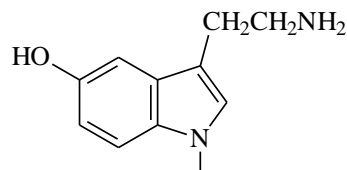
Exemplos de aminas:



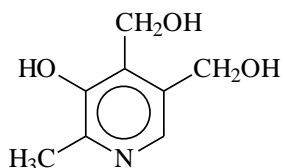
Anfetaminas



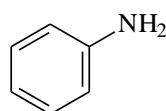
Dopamina



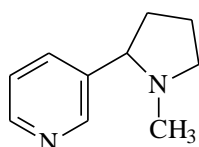
Serotonina



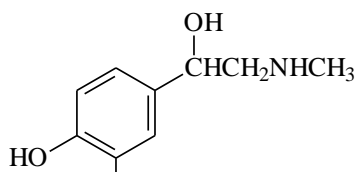
Piridoxina  
(vitamina B6)



Anilina



Nicotina



Adrenalina

As aminas voláteis normalmente tem odor bastante desagradável.

$H_2NCH_2(CH_2)_2CH_2NH_2$  Putrescina

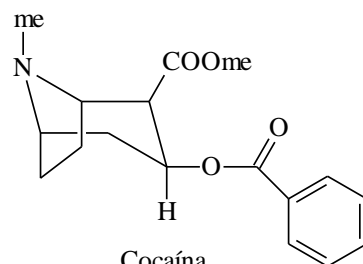
$H_2NCH_2(CH_2)_3CH_2NH_2$  Cadaverina

Decomposição de proteínas por bactérias

$CH_3NH_2$   $(CH_3)_2NH$   $(CH_3)_3N$

Metilamina Dimetilamina trimetilamina

odor de peixes



Cocaína

Em 1860 o farmacêutico americano Dr. John Remberton preparou pela primeira vez um extrato de duas plantas a *Cola acuminata* e *Erythroxylon coca* que possuíam em sua constituição a molécula de cocaína. Este extrato por sugestão de seu sócio, Frank Robinson, passou a ser comercializada como um refresco, passando a ser denominada "Coca-cola".

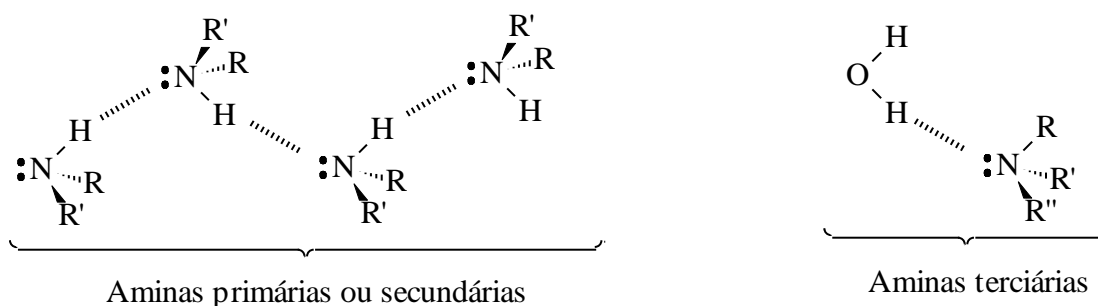
Em 1902 foi proibida a utilização de extrato de *E.coca* nesta bebida, mas mesmo assim ela continuou sendo muito popular.

Apesar da cocaína ser considerada de uso ilícito, ela foi o primeiro composto a ser utilizado como anestésico local para cirurgia de olhos e extração de dentes.

## Estrutura e propriedades físicas

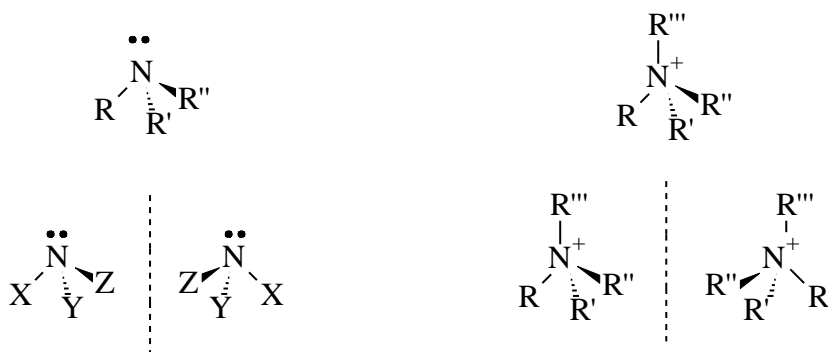
Aminas são substâncias moderadamente polares, elas têm ponto de ebulição que são mais altos que os alcanos, mas geralmente menores do que alcoóis de peso molecular comparável.

Moléculas de aminas primárias e secundárias podem formar ligações de hidrogênio entre si e à água. Moléculas de aminas terciárias não podem formar ligações de hidrogênio entre si, mas podem formar ligações de hidrogênio com moléculas de água ou de outro solvente hidroxilado.



Como resultado, aminas terciárias geralmente entram em ebulição em temperaturas mais baixas do que aminas primárias e secundárias de peso molecular comparável, mas todas as aminas de peso molecular baixo são muito solúveis em água.

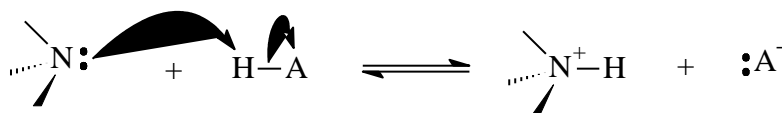
O nitrogênio das aminas apresenta hibridização  $sp^3$ , de modo que os grupos a ele ligado ocupam três vértices de um tetraedro. O quarto vértice é ocupado pelo par de elétrons não-ligante (ou pelo quarto grupo no caso dos sais de amônio). Portanto uma amina possui uma estrutura do tipo piramidal triangular e os sais de amônio, geometria tetraédrica.



Aminas pode ter enantiômeros

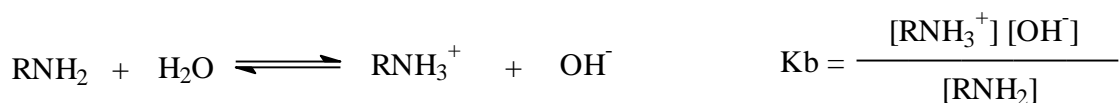
### Basicidade das aminas

A química das aminas é denominada pelo par de elétrons isolados do átomo de nitrogênio. Por causa desse par de elétrons isolados, as aminas são básicas ou nucleofílicas. Estas aminas reagem com os ácidos para formar sais ácidos-base e também com os eletrófilos em muitas reações polares que vimos nos grupos anteriores.



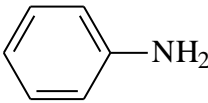
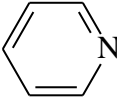
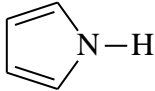
As aminas são bases mais fortes que os alcoóis, os éteres ou a água. Quando uma amina é dissolvida em água, é estabelecido um equilíbrio no qual a água se comporta como um ácido, transferindo um próton à amina.

Da mesma forma que a força de um ácido carboxílico pode ser medida pela definição da constante de acidez  $k_a$ , a força de uma base pode ser estabelecida definindo-se a constante de basicidade,  $k_b$ . Quanto maior o valor de  $k_b$ , o equilíbrio é mais favorável para a transferência de prótons e, portanto, a base é mais forte.



Uma amina fortemente básica retém o próton mais firmemente, de maneira que o seu íon amônio conjugado é menos ácido. Ao contrário, uma amina fracamente básica retém o próton menos firmemente, assim, o íon amônio correspondente é muito mais ácido.

A tabela abaixo exibe os valores de pK<sub>b</sub> de alguns íons derivados do amônio, indicando que existe uma ampla faixa de basicidade e aminas. As alquilaminas mais simples apresentam valores de basicidade semelhantes, cujos valores de pK<sub>b</sub> para os íons amônio correspondente estão em uma faixa estreita que varia de 3 a 4. As arilaminas, entretanto, são consideradas menos básicas que as alquilaminas, que, por sua vez são mais básicas que as aminas heterocíclicas.

Nome	Estrutura	pK <sub>b</sub>
Alquilaminas primárias	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	3,19
	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	3,34
Alquilaminas secundárias	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	3,27
	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	3,51
Alquilaminas terciárias	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	2,99
	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	4,19
Arilaminas		9,37
Aminaheterocíclica		5,25
		0,14

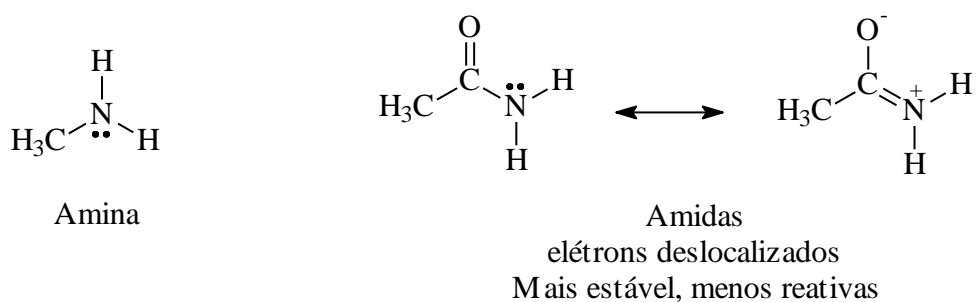
A ausência de basicidade no pirrol (última estrutura, pK<sub>b</sub> 0,14) deve-se ao fato de que o par de elétrons isolados do átomo de nitrogênio faz parte do

sexteto aromático. Como resultado, esse par de elétrons não está disponível para ligação com um ácido sem interromper a estabilidade aromática do anel.

### Aminas versus Amidas

Em contraste com as aminas, as amidas ( $\text{RCONH}_2$ ) não são básicas. As amidas não sofrem protonação quando tratadas com uma solução aquosa ácida e são nucleófilos muito fracos.

A principal razão para essa diferença de basicidade entre as aminas e amidas está no fato de que uma amida é estabilizada pela deslocalização do par de elétrons isolado do nitrogênio por meio de uma sobreposição com o orbital do grupo carbonila.



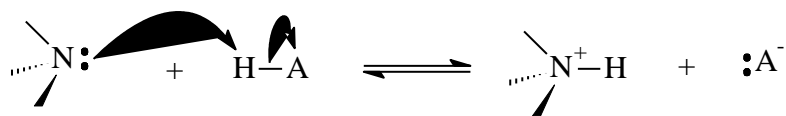
#### 14.1. Reações químicas das aminas

A característica das aminas que fundamenta a maior parte das reações, é a capacidade do nitrogênio de compartilhar um par de elétrons.

Dentro das reações químicas das aminas, podemos destacar três:

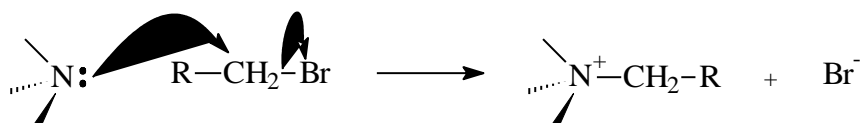
##### Reação ácido-base

Em reações de ácido-base as aminas atuam como uma base de Lewis, tendo a capacidade de doar um par de elétrons, reagindo com ácidos de Lewis, formando um sal de amônio quaternário e um nucleófilo.

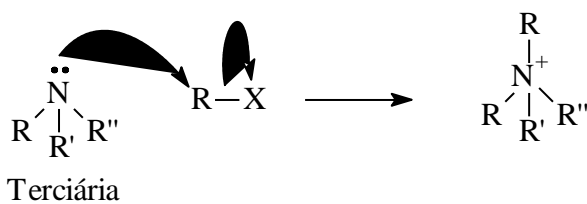
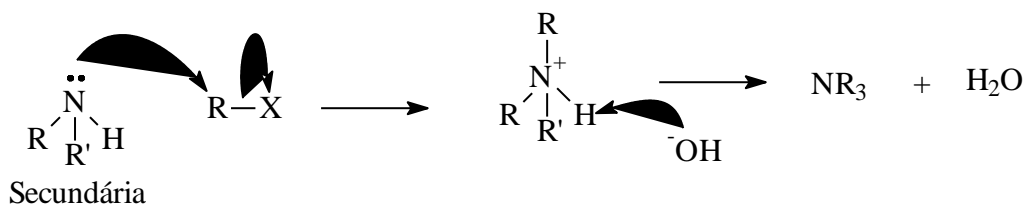
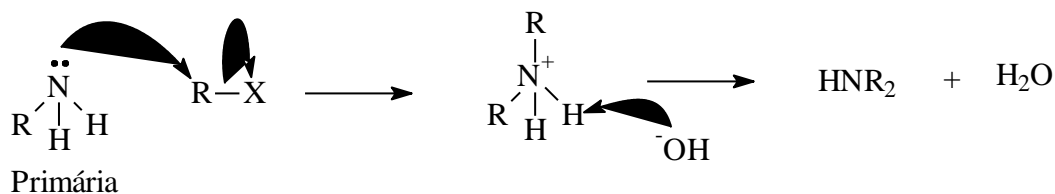
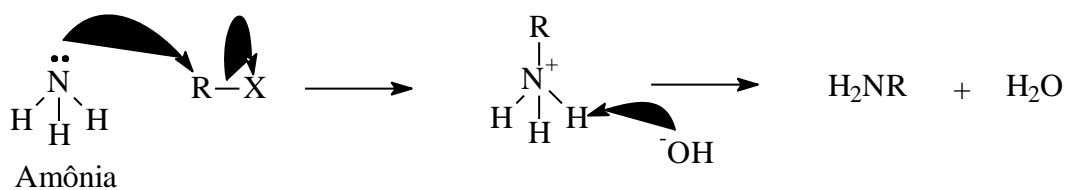


## Reação de alquilação

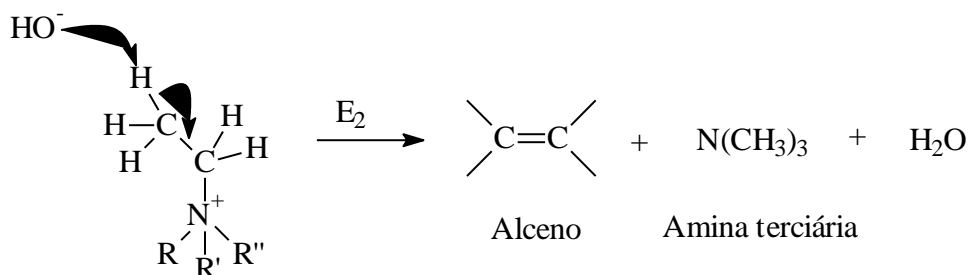
Na reação de alquilação a amina atua como um nucleófilo reagindo com um haleto de alquila, formando um sal de amônia quaternário.



## Mecanismo da reação

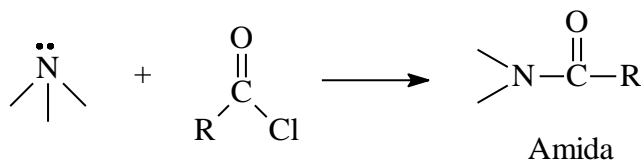


O sal de amônia quaternário pode sofrer uma reação de eliminação do tipo E<sub>2</sub>.

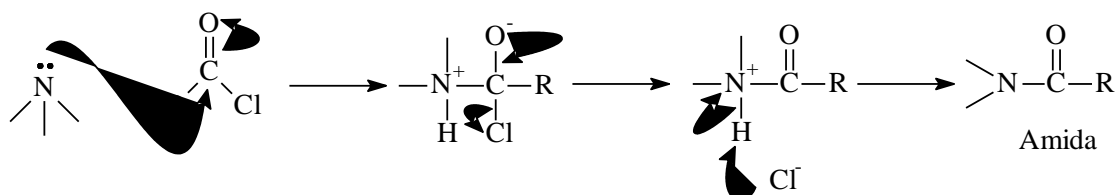


### Reação de acilação

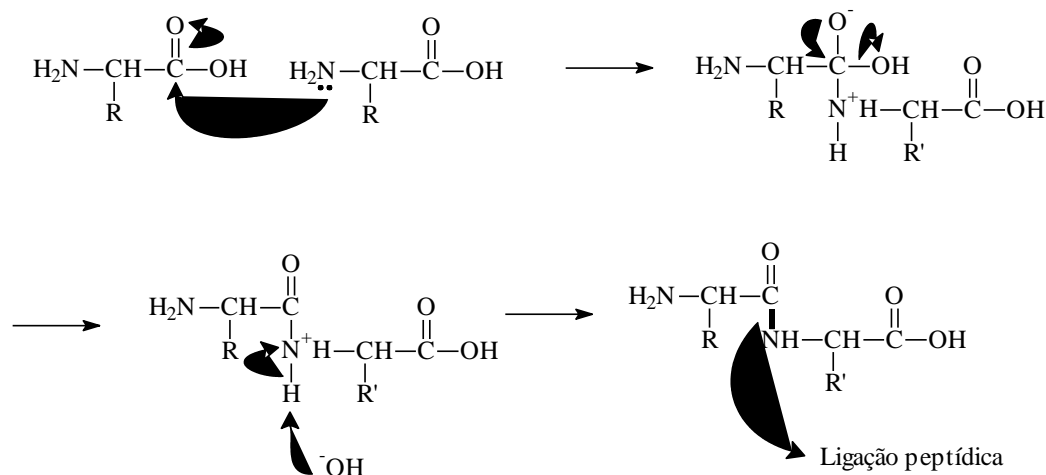
Na reação de acilação a amina atua como um nucleófilo reagindo com um derivado do ácido carboxílico produzindo uma amida e um ácido.



### Mecanismo da reação



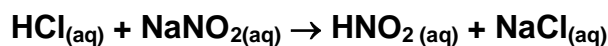
Este mecanismo de reação de acilação é bastante importante biologicamente, pois é a partir dela que ocorre a junção dos mais diversos aminoácidos para formar as proteínas, sendo conhecida como ligação peptídica.



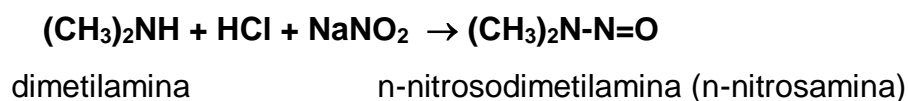
### Reação de aminas com ácido nitroso

Apesar desta reação não ser muito importante em processos biológicos, para estudos envolvendo alimentos, essa reação merece um destaque.

O ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) é um ácido fraco, instável. É sempre preparado in-situ, geralmente pelo tratamento de nitrito de sódio ( $\text{NaNO}_2$ ) com uma solução aquosa de um ácido forte:



O ácido nitroso reage com todas as classes de aminas, primárias, secundárias e terciárias (alifáticas ou aromáticas). Porém quando a reação ocorre com aminas secundárias, o produto obtido é o n-nitrosaminas.



Os n-nitrosaminas são agentes carcinogênicos bastante poderosos que cientistas temem que possam estar presentes em muitos alimentos, especialmente nas carnes cozidas que tenham sido curadas com nitrito de sódio.

O nitrito de sódio é adicionado a muitas carnes (bacon, presunto, lingüiça, salsicha, carne salgada) para inibir o crescimento de *Clostridium Botulinum* (bactéria que produz a toxina do botulismo) e para impedir que a coloração da carne passe do vermelho para o marrom.

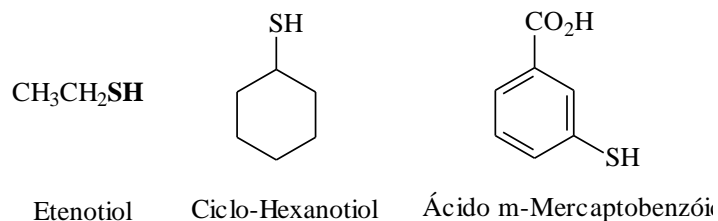




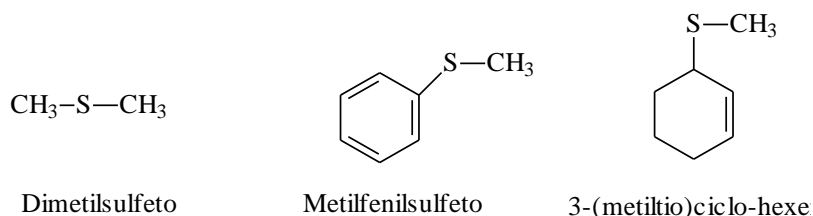
## 15. OUTROS GRUPOS

### 15.1. TIÓIS E SULFETOS

Os tióis (RSH), algumas vezes chamados *mercaptanas*, são os análogos sulfurados dos álcoois, e os sulfetos (RSR'), os análogos sulfurados dos éteres. Os tióis são nomeados pelo mesmo sistema de nomenclatura dos álcoois, com o sufixo *-tiol* no lugar do sufixo *-ol*. O grupo *-SH* por si só é denominado **grupo mercapto**.



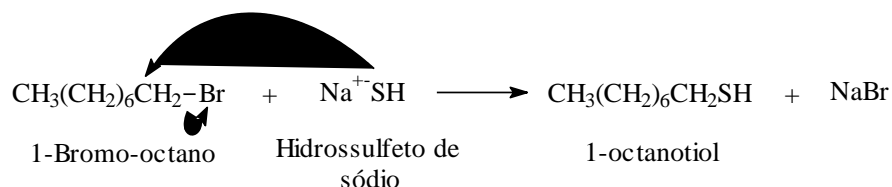
Os sulfetos são nomeados pelas mesmas regras utilizadas para os éteres, com a palavra *sulfeto* substituindo o termo *éter* no caso de compostos simples. Para substâncias mais complexas, a palavra *alquiltio* substitui a palavra *alcoxi*.



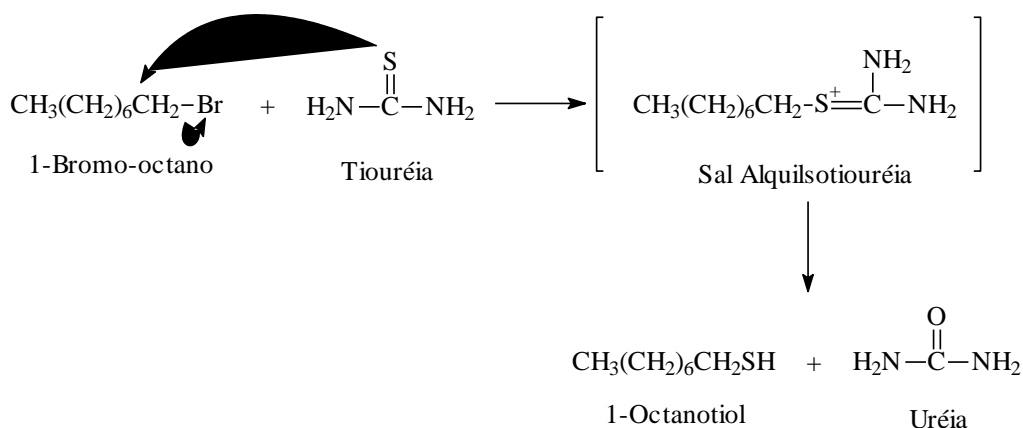
### 15.1. TIÓIS

A característica mais marcante dos tióis é seu odor terrível. O odor do gambá, por exemplo, é decorrente principalmente de tióis simples, como o 3-metil-1-butanotiol e o 2-buten-1-tiol. Os tióis voláteis, como o metanotiol (metil mercaptana), são adicionados aos cilindros ou botijões de gases naturais para alertar em caso de vazamento.

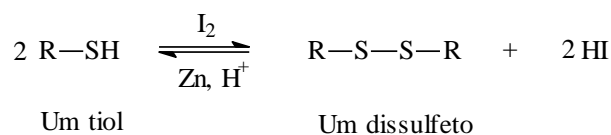
Os tióis são geralmente preparados a partir dos haletos de alquila por um deslocamento  $\text{S}_\text{N}2$  por um nucleófilo contendo enxofre, como, por exemplo, o ânion hidrossulfeto,  $\text{-SH}$ .



Os rendimentos das reações são normalmente baixos, a menos que seja adicionado um excesso de nucleófilo, uma vez que o produto tiol pode sofrer uma nova reação S<sub>N</sub>2 com o haleto de alquila dando origem a um sulfeto simétrico como produto. Para solucionar esse problema, a tiouréia, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=S, é em geral utilizada como nucleófilo na preparação de um tiol a partir de um haleto de alquila. A reação ocorre por meio de um deslocamento do íon haleto para formar o sal intermediário alquilsotiouréia, que é posteriormente hidrolisado por meio de uma reação em solução aquosa básica.



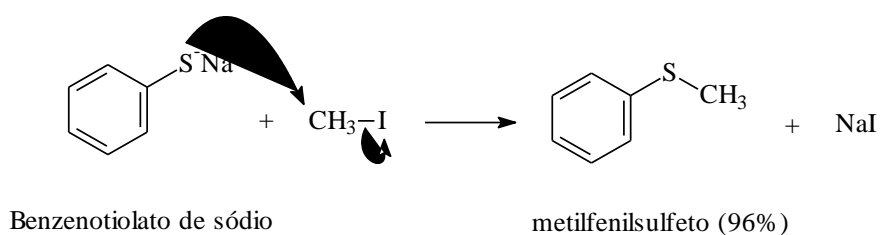
Os tiois podem ser oxidados por Br<sub>2</sub> ou I<sub>2</sub> para dar origem aos **dissulfetos (RSSR')**. A reação é reversível, e um dissulfeto pode ser reduzido novamente a tiol pelo tratamento com ácido e zinco metálico.



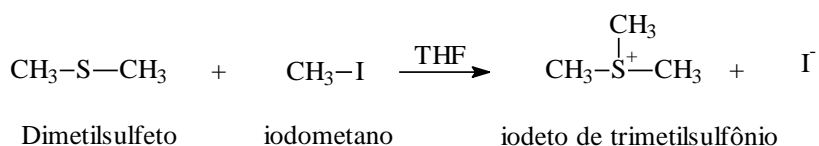
A conversão tiol-dissulfeto é importante em bioquímica, em que as “pontes” formadas pelos dissulfetos agem como agentes de reticulação entre as cadeias de proteínas, ajudando na estabilização da conformação dessas estruturas em três dimensões.

## 15.2. SULFETOS

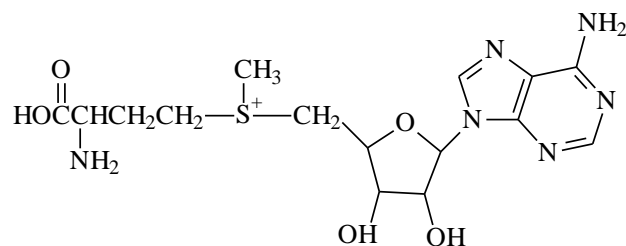
O tratamento de um tiol com uma base, como o NaOH, leva a formação do íon **tiolato** ( $\text{RS}^-$ ) correspondente, que sofre reação com um haleto de alquila primário ou secundário para dar origem ao sulfeto. A reação ocorre por um mecanismo  $\text{S}_\text{N}2$  semelhante à síntese de éteres. Os ânions tiolatos estão entre os melhores nucleófilos conhecidos e os rendimentos dessa reação  $\text{S}_\text{N}2$  são geralmente elevados.



Uma vez que os elétrons de valência do enxofre estão mais afastados do núcleo e menos fortemente atraídos que os elétrons do oxigênio (elétrons 3p versus elétrons 2p), os compostos de enxofre são mais nucleofílicos que seus compostos análogos de oxigênio. Diferentemente dos éteres dialquílicos, os sulfetos são excelentes nucleófilos e reagem rapidamente com os haletos de alquila primários por um mecanismo  $\text{S}_\text{N}2$  para dar origem aos sais de **trialquilsulfônio** ( $\text{R}_3\text{S}^+$ ).

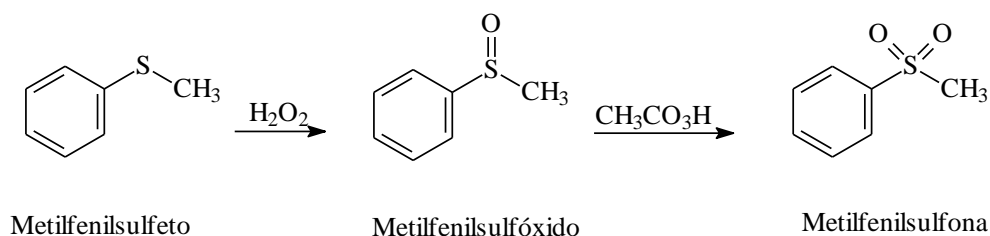


Os sais de trialquilsulfônio são muito úteis como agentes quelantes, uma vez que um nucleófilo pode atacar um dos grupos ligados ao átomo de enxofre carregado positivamente, deslocando um sulfeto neutro como grupo de saída. A natureza usa extensivamente um sal de trialquilsulfônio, a S-adenosilmetionina, como agente quelante biológico (envolvido no mecanismo de reação da adrenalina).



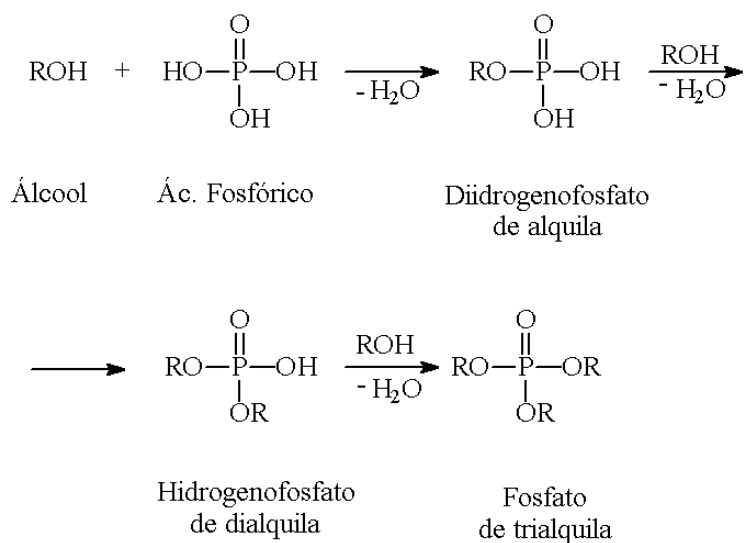
S-Adenosilmetionina (um sal sulfônio)

Outra diferença entre os sulfetos e os éteres é que os sulfetos são facilmente oxidados. O tratamento de um sulfeto com o peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ , à temperatura ambiente leva à formação do **sulfóxido ( $R_2SO$ )** correspondente, e a posterior oxidação do sulfóxido com os peroxiácidos dá origem a uma **sulfona ( $R_2SO_2$ )**.



### 15.3. FOSFATOS

Uma das principais reações do grupo fosfato em processos bioquímicos é a formação de fosfatos de alquila. Uma reação entre o ácido fosfórico e um álcool.



Os ésteres dos ácidos fosfóricos são importantes nas reações bioquímicas. Os trifosfatos de alquila participam diretamente dos ciclos de energia do organismo, produzindo a adenosina trifosfato (ATP) e seus derivados.

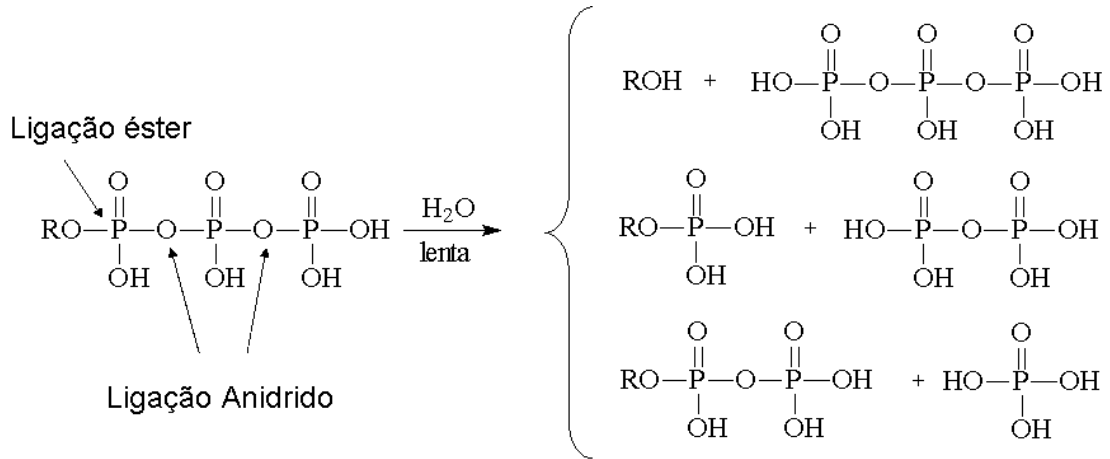


Figura 1. Reação do grupos fosfato.

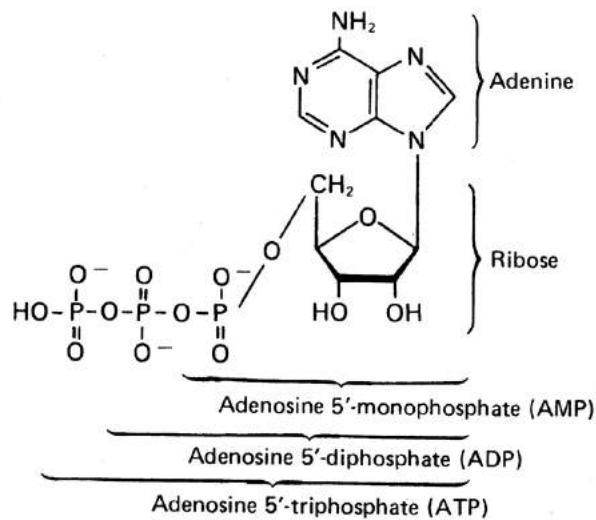


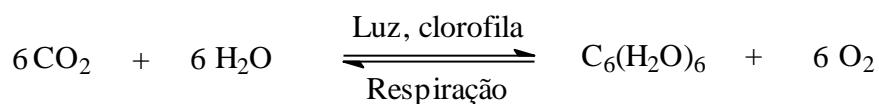
Figura 2. Molécula de ATP (Adenosina trifosfato).



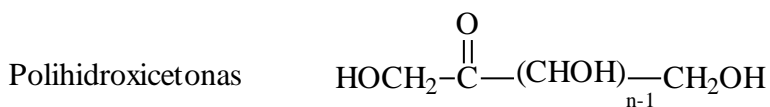
## 16. CARBOIDRATOS

Os carboidratos são um dos principais componentes sólidos dos alimentos, estão amplamente distribuídos na natureza. Englobam substâncias com estruturas e propriedades funcionais diversas, como os açúcares (glicose, sacarose, frutose), que produzem o sabor doce dos alimentos; o amido, que funciona como fonte de reserva dos vegetais; e a celulose, que participa da estrutura de sustentação das plantas.

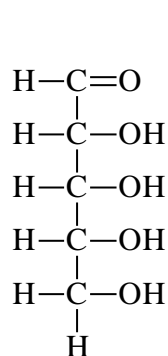
Os carboidratos são produzidos nas plantas através de processos entre a radiação solar e a clorofila, pelo processo denominado **fotossíntese**.



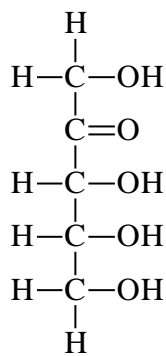
São definidos como carboidratos os compostos polihidroxi contendo um grupo aldeído, cetona, álcool ou ácido carboxílico e derivado. Podendo ser chamados de polihidroxialdeídos, polihidroxicetonas, polihidroxiálcoóis ou polihidroxiácidos.



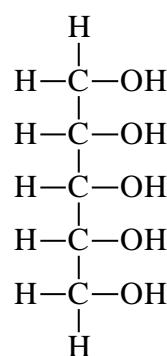
Podendo ser representado em uma estrutura de linhas, chamada de projeção de Fisher.



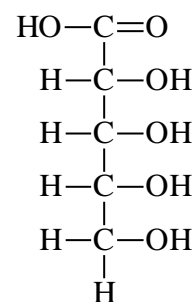
Polihidroxialdeído



Polihidroxicetona



Polihidroxiálcool

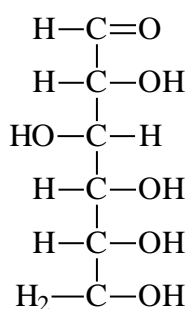
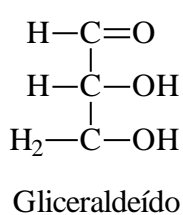


Polihidroxiácido

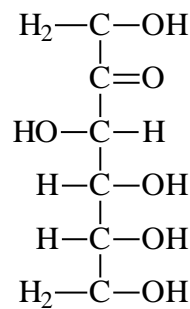
Os carboidratos podem se subdivididos em função do seu peso molecular em 3 classes, **monossacarídeos**, **oligossacarídeos** e **polissacarídeos**.

### 16.1. Monossacarídeos

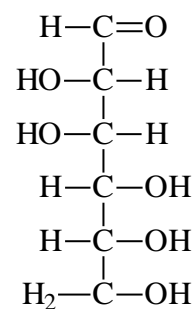
Os monossacarídeos são os menores e mais simples carboidratos, que, se hidrolisados a compostos de menor peso molecular, deixam de ser carboidratos, correspondem a menor unidade estrutural de um carboidrato.



Glicose



frutose

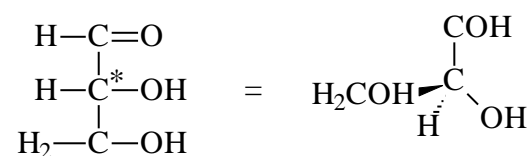


Manose

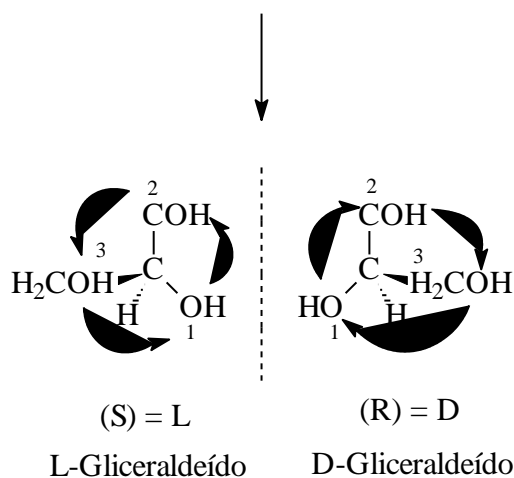
O menor carboidrato apresenta 3 carbonos na molécula, o gliceraldeído. Este será utilizado para exemplificar algumas características dos carboidratos.

## 16.2. Estereoquímica

Assim como os alcanos com quatro substituintes diferentes os carboidratos também possuem isomeria, ou seja, possuem compostos esquereoquímicos. Observando a molécula do gliceraldeído abaixo, verificamos que o carbono 2 possui quatro substituintes diferentes (carbono quiral), sendo um enantiômero. A nomenclatura moderna utiliza a letra R e S para a recomposição da estrutura, indicando através de regras de prioridades, a posição dos substituintes no carbono tetraédrico. Esta mesma regra pode ser utilizada para os carboidratos, porém as letras R e S são substituídas pela letra D e L, respectivamente. A letras D, proveniente de dextrogiro e L, de levogiro.

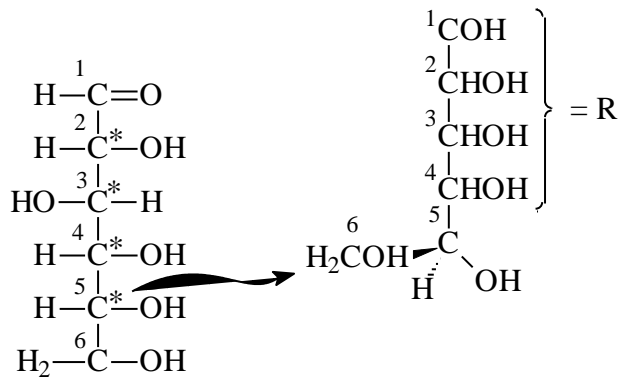


Gliceraldeído

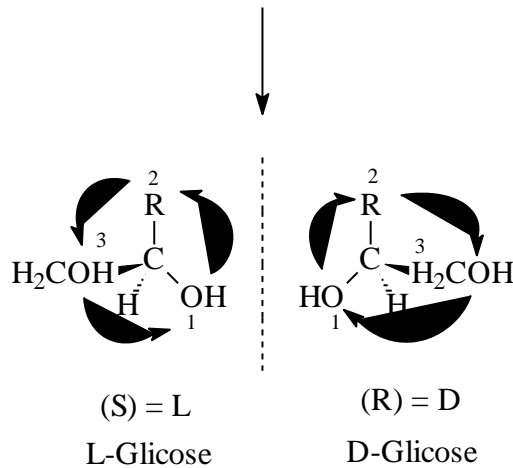


Quando os carboidratos possuem mais de um estereocentro (carbono quiral) é utilizado para determinar a letra D ou L apenas o penúltimo carbono.



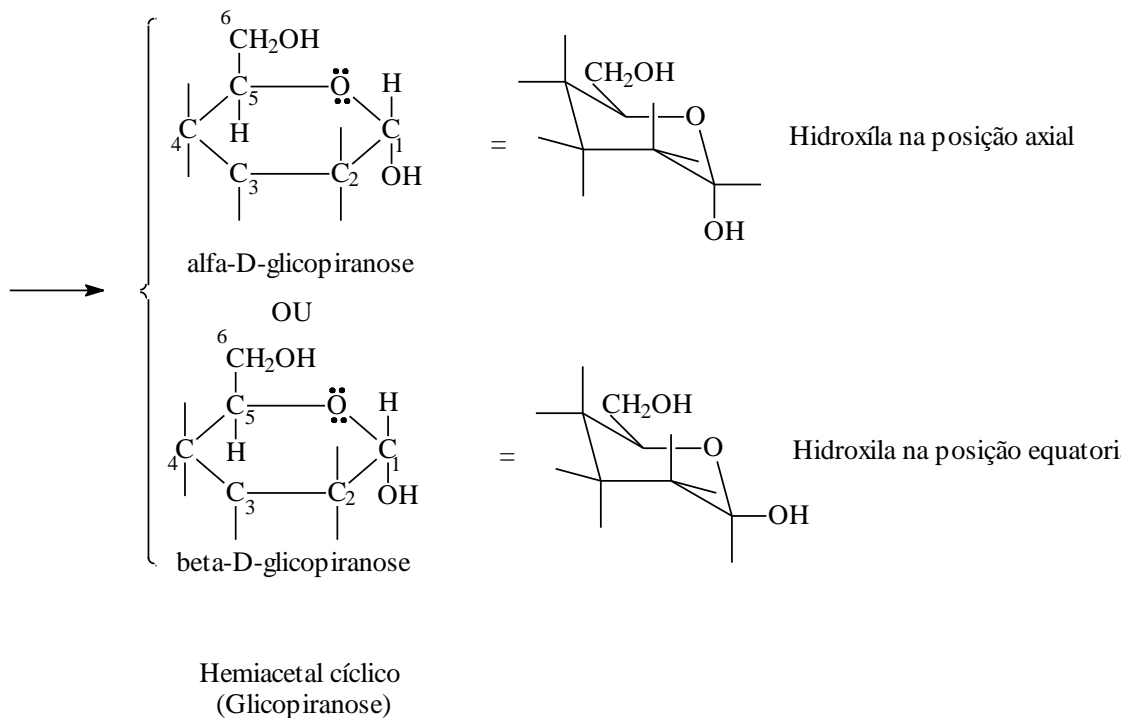
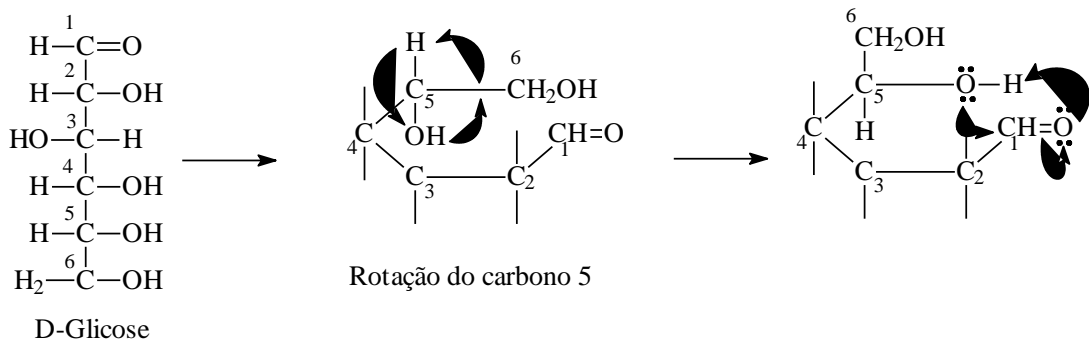


Glicose



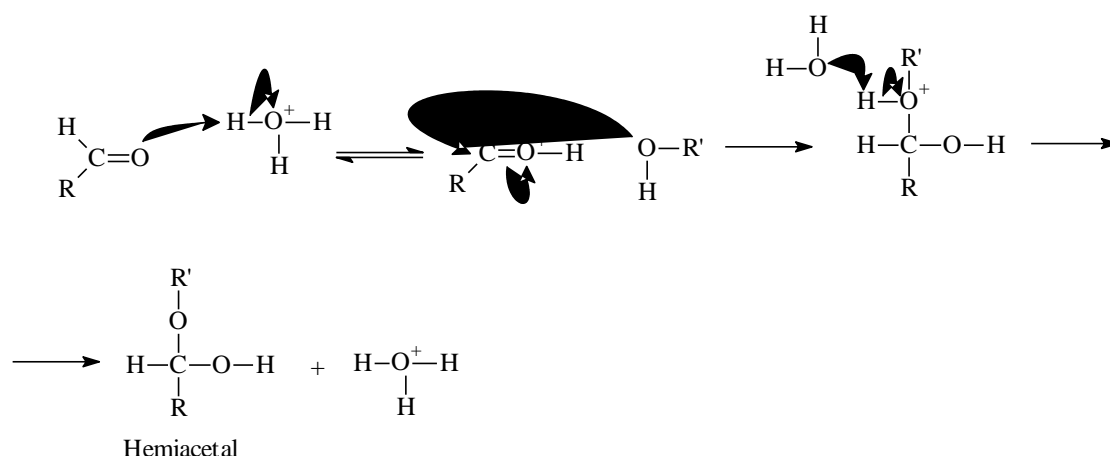
### 16.3. Estrutura

Os monossacarídeos apresentam estruturas nas quais seus grupos funcionais se organizam para obter a forma mais estável possível. Para carboidratos simples como o gliceraldeído, apresentam apenas um arranjo espacial tetraédrico. Mas para carboidratos com cinco ou seis átomos de carbono o arranjo mais estável possui a forma de um ciclo pentano ou hexano, respectivamente.



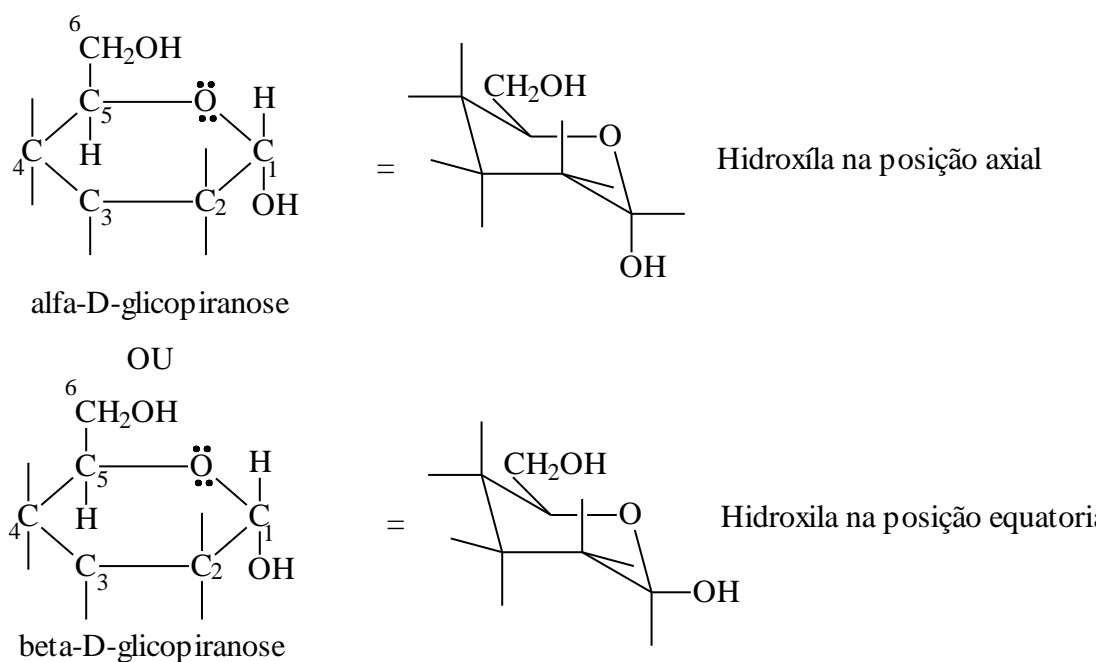
Como pode ser observado no mecanismo acima, na realidade a carbonila dos monossacarídeos não são encontrados como tal, mas sim na forma combinada com uma das hidroxilas da mesma molécula em uma ligação hemiacetálica.

Mecanismo apresentado nas reações químicas de aldeídos e cetonas.



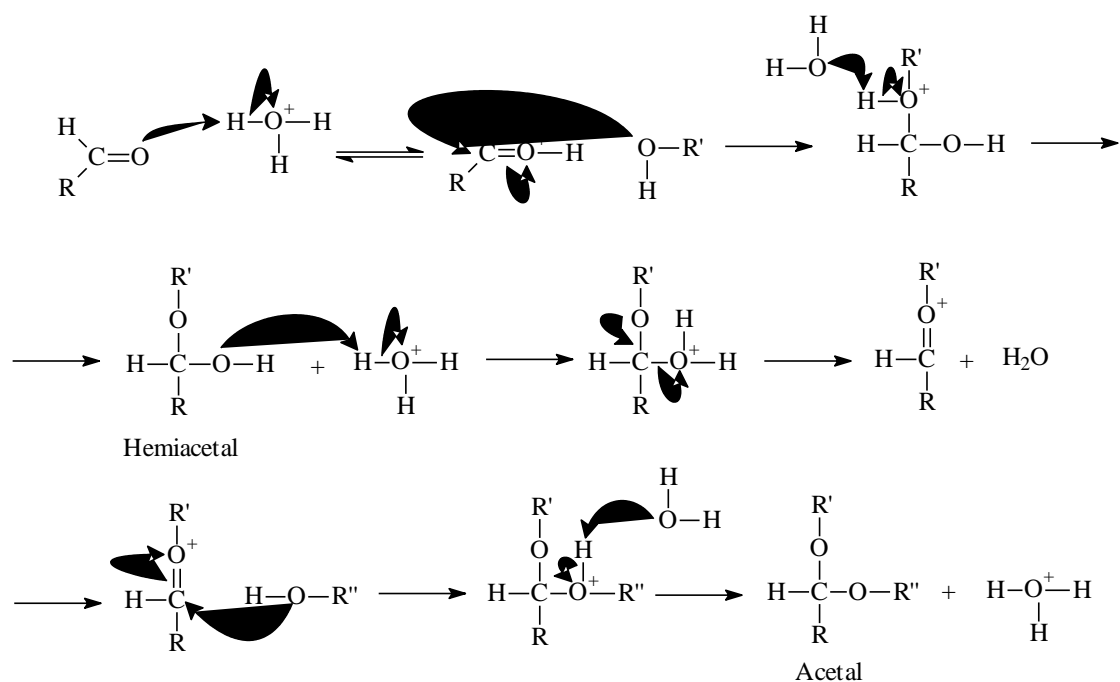
### Nomenclatura $\alpha$ e $\beta$

Como o arranjo dos carboidratos com 6 átomos de carbono, apresenta uma estrutura do cicloexano, mais precisamente na forma do tipo cadeira, vemos que os grupos ligantes podem estar na posição equatorial ou axial do composto. Para discriminar a posição do grupo OH na estrutura do carboidrato as letras gregas  $\alpha$  e  $\beta$  são utilizadas para a posição axial e equatorial respectivamente.



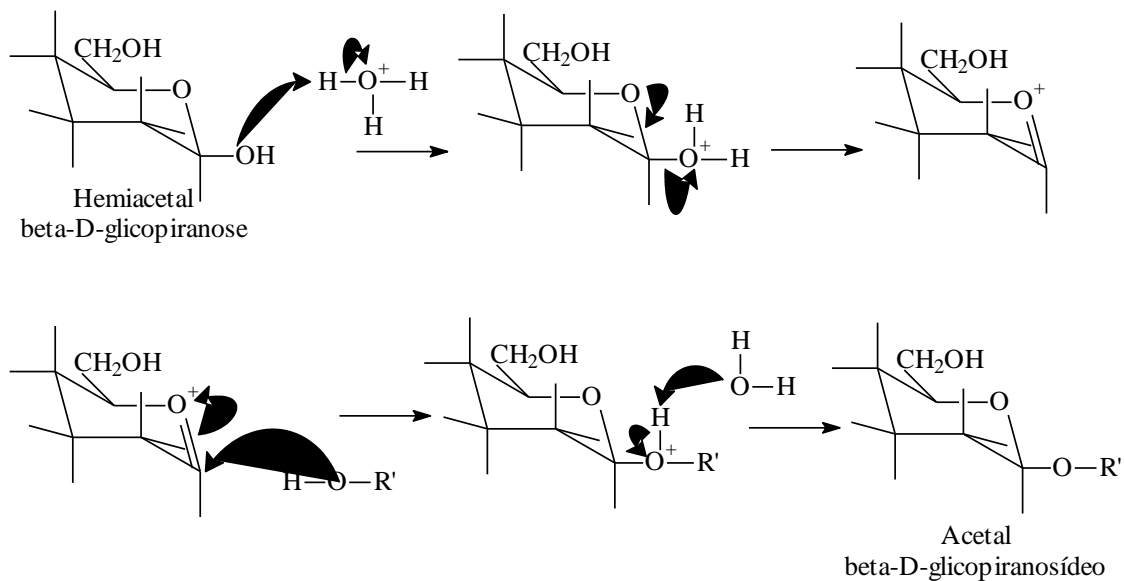
## 16.4. Glicosídeo

Vimos que os monossacarídeos reagem intramolecularmente, em que o grupo carbonila reage com uma hidroxila da mesma molécula para formar uma molécula cíclica o hemiacetal. Se este composto for tratado com um álcool em meio ácido, o hemiacetal se converte em um acetal e uma molécula de água é eliminada. Para aldeídos simples, processo pode ser representado conforme as reações abaixo:



O produto formado (acetal) é denominado **glicosídeo**, e o grupo alcoólico que reage com o açúcar é denominado **Aglicona** (pode ser um outro carboidrato). O grupo aglicona após a formação do glicosídeo passa ser chamado de **grupo glicosil**. O carbono que originariamente possuía o grupo carboxílico também possui um nome especial, sendo denominado de **carbono anomérico**, esta nomenclatura serve para discriminar os principais grupos de reações químicas.

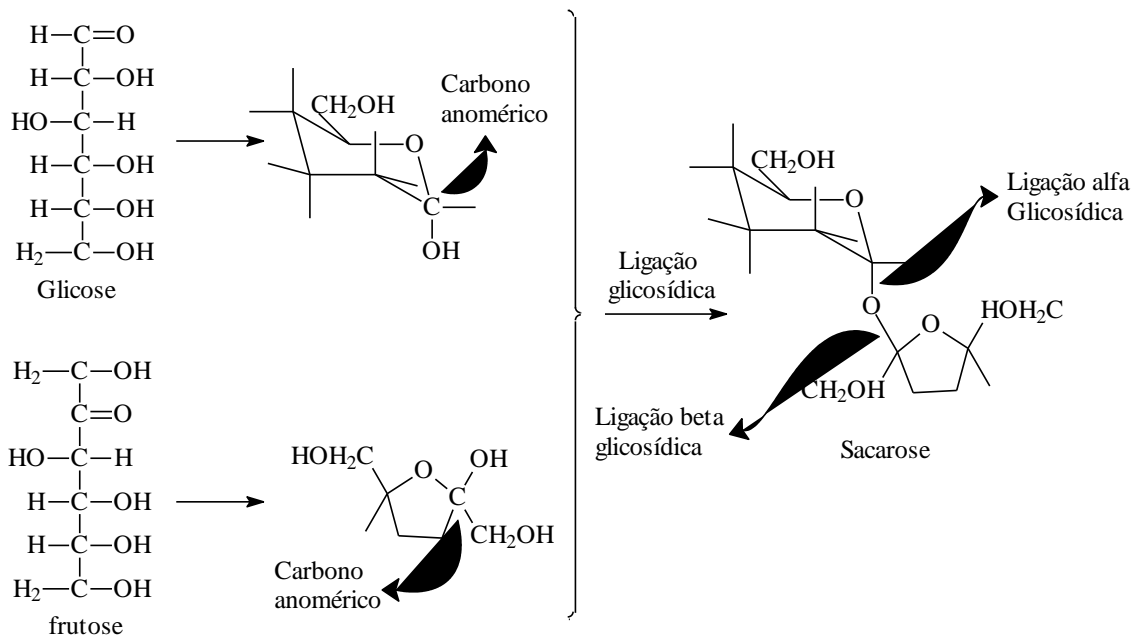
## Mecanismo de reação de um glicosídeo



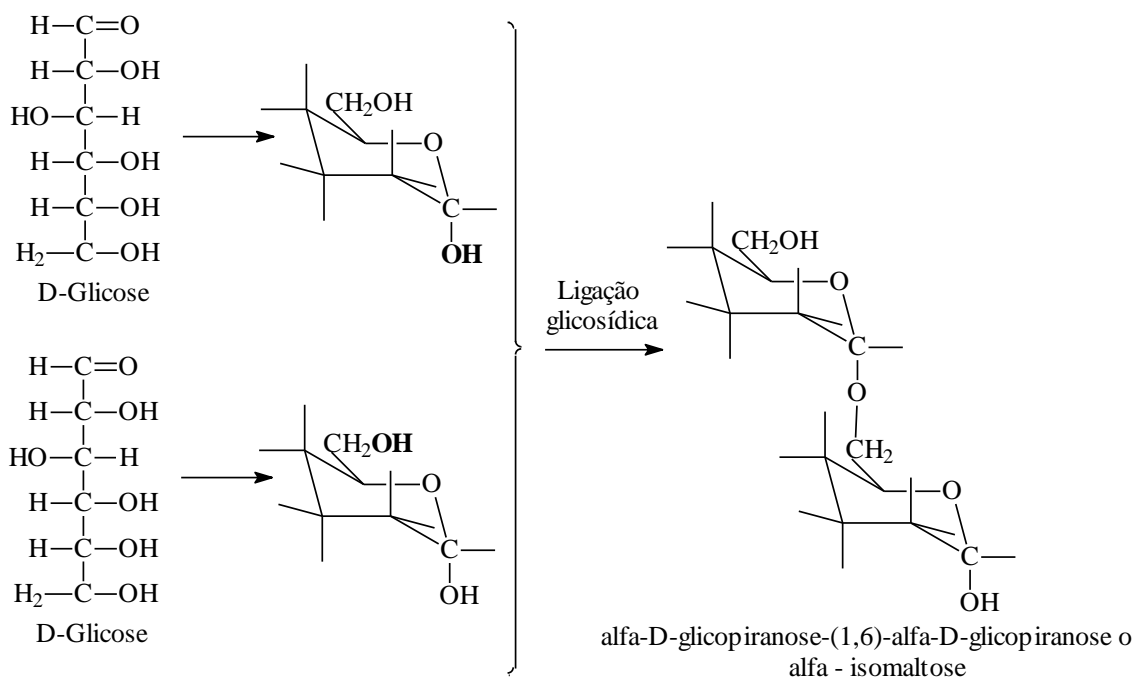
Onde R' pode ser um grupo alquil ou um outro monossacarídeo.

## 16.5. Oligossacarídeos e Polissacarídeos

São polímeros contendo de 2 a 10 unidades de monossacarídeos unidos por ligações hemiacetálicas. Nesse caso, denominadas de **ligações glicosídicas**. Os mais importantes são os dissacarídeos, os quais podem ser homogêneos ou heterogêneos em função de sua composição monomérica.



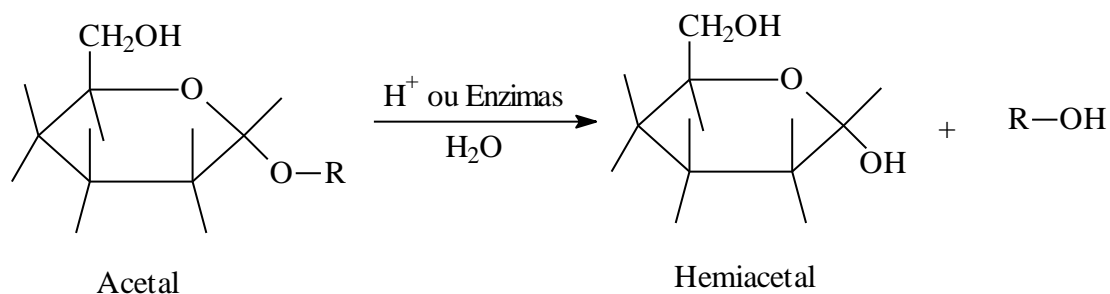
Quando a ligação glicosídica ocorre com as hidroxilas do carbono anomérico, como no caso da sacarose, o carboidrato é um açúcar não redutor (não possui a capacidade de doar um átomo de hidrogênio). Porém a ligação glicosídica pode ocorrer com uma hidroxila diferente ao carbono anomérico, geralmente a presente no carbono 4 ou 6, sobrando uma hidroxila anomérica de um dos dois monossacarídeos, dando a característica de açúcar redutor (açúcar que tem a capacidade de doar um átomo de hidrogênio em uma reação química).



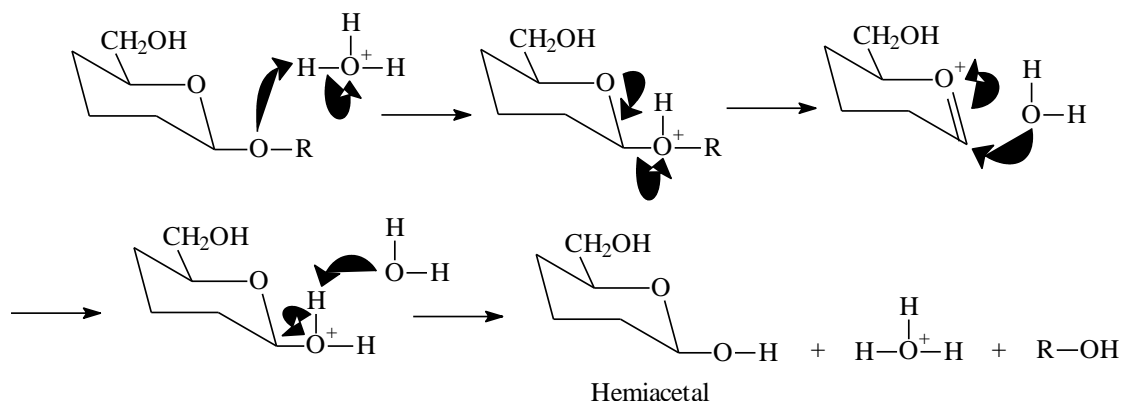
## 16.6. Reações químicas de carboidratos

### Reação de Hidrólise

A reação de hidrólise vai depender de fatores como, pH, temperatura, configuração anomérica ( $\alpha$  é mais suscetível que a  $\beta$ ), forma e tamanho do anel (piranosídeos (6 carbonos) são mais estáveis que furanosídeos (5 carbonos)) e classe do carboidrato, quanto maior o oligossacarídeo ou polissacarídeo menor é a eficiência. Porém de modo geral a reação ocorre com a quebra das ligações glicosídicas formando monossacarídeos correspondentes.

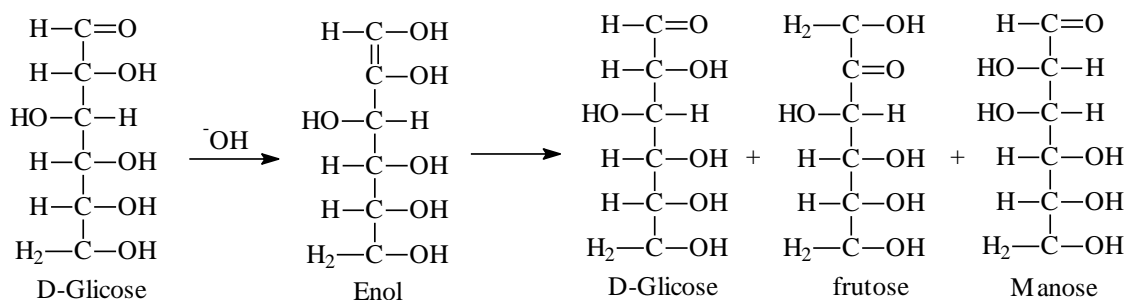


## Mecanismo de reação de hidrólise de um glicosídeo



## Reação de formação de enol

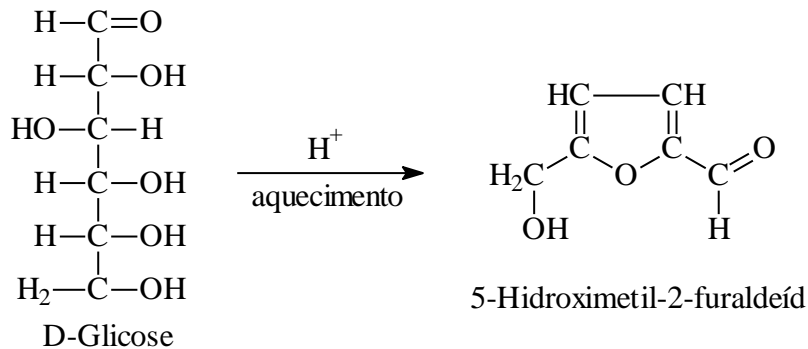
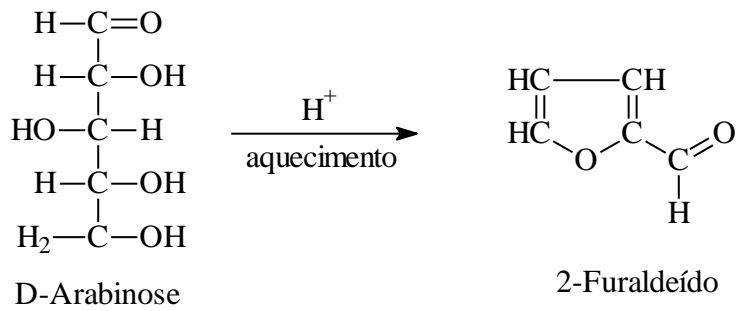
Os carboidratos em reação com uma base formam um enol instável que produz diferentes carboidratos.



## Reação de desidratação

Por meio de uma seqüência de reações de desidratações em meio ácido os monossacarídeos como as pentoses podem eliminar três moléculas de água formando um novo composto cíclico o 2-furaldeído (furfural), assim como as hexoses que também perdem três moléculas de água formando o 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF). Estes aldeídos formados são voláteis e os principais responsáveis pelo aroma de diversos alimentos.





### Reações de escurecimento

As reações de escurecimento podem ser de dois tipos: a) oxidativos e b) não oxidativos. O escurecimento oxidativo ou enzimático, é uma reação entre o oxigênio e um substrato fenólico catalisado pela enzima polifenoloxidase e não envolve carboidratos.

O escurecimento não oxidativo é muito importante para alimentos, envolve o fenômeno de caramelização e/ou a interação de proteínas ou aminas com carboidratos (reação de Millard).

A reação de Maillard é uma reação entre os açúcares redutores e os aminoácidos de proteínas. É uma das principais reações que modificam as características de carnes, bolos e pães, conferindo cor, aroma e sabor aos alimentos.

A caramelização é uma reação de degradação dos carboidratos, quebrando os polissacarídeos de maior peso molecular em moléculas menores que se rearranjam mudando a característica de cor e estrutura física.



## 17. LIPÍDEOS

---

Pertencem ao grupo dos lipídeos as substâncias que, em geral, são solúveis em solventes orgânicos e insolúveis ou ligeiramente solúveis em água. Contêm um grande número de diferentes tipos de substâncias, incluindo acilgliceróis, ácidos graxos e fosfolipídeos, compostos a estes relacionados, derivados e, às vezes, esteróis e carboidratos. Os triacilgliceróis são os lipídeos mais comuns em alimentos, formados predominantemente por produtos de condensação entre glicerol e ácidos graxos, usualmente conhecidos como óleos ou gorduras.

Os óleos e gorduras podem ser encontrados em células de origem animal, vegetal ou microbiano. São os maiores componentes do tecido adiposo, e, juntamente com proteínas e carboidratos, constituem os principais componentes estruturais de todas as células vivas. As gorduras exercem funções nutricionais importantes, suprimindo calorias (9 kcal/g) e ácidos graxos essenciais, além do transporte das vitaminas lipossolúveis para o interior das células. São responsáveis pelo isolamento térmico e permeabilidade das paredes celulares; contribuem para o sabor e palatabilidade dos alimentos e também para a sensação de saciedade após a alimentação.

Os óleos e gorduras são usados como óleos de fritura e meio refrigerante. A gordura vegetal hidrogenada, um produto obtido a partir da modificação de óleos e gorduras, confere maciez a produtos de panificação pela combinação do efeito lubrificante com a habilidade de alterar a interação da gordura com os outros ingredientes.

Alguns lipídeos, tais como monoglicerídeos, diglicerídeos e fosfolipídeos são excelentes agentes emulsificantes em sistemas alimentícios.

A diferença entre os termos óleo e gordura reside exclusivamente na sua forma física. As gorduras se apresentam na forma sólida e os óleos na forma líquida, a temperatura ambiente (20°C segundo CNNPA – comissão nacional de normas e padrões para alimentos). O termo gordura é o mais abrangente e usualmente empregado quando o estado físico não tem importância. A palavra azeite é usada exclusivamente para os óleos provenientes de frutos, como, por

exemplo, azeite de oliva, azeite de dendê. A maior fonte de óleos vegetal são as sementes de soja, algodão, amendoim, milho, etc.

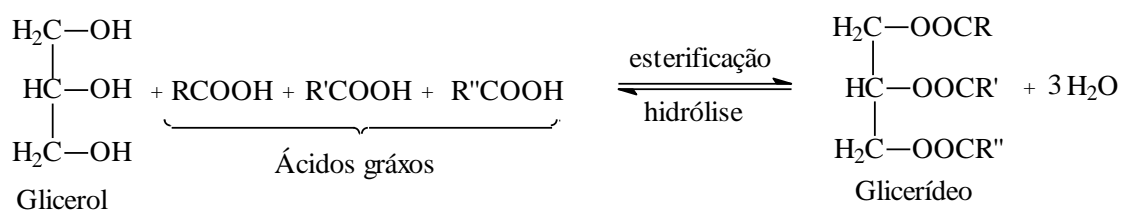
### 17.1. Classificação geral

Os lipídeos podem ser classificados em três grupos: a) lipídeos simples (neutros), b) lipídeos compostos e c) lipídeos derivados.

#### a) Lipídeos simples (neutros)

Os **lipídeos simples** são compostos, formados a partir da esterificação de ácidos graxos e alcoóis. Podendo ser subdividido em **Gorduras e Ceras**.

As **gorduras** são ésteres formados a partir de ácidos graxos e glicerol, chamados freqüentemente de glicerídeos (triacilgliceróis).



As gorduras alimentícias são divididas em cinco grupos em função dos seus ácidos graxos predominantes esterificados no triglicerídeo:

- Grupo das gorduras do leite:** os ácidos graxos predominantes são de cadeia curta (C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>). Ex. ácido butanóico - H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH.
- Grupo do ácido láurico:** apresenta de 40 a 50% de ácido láurico, que contém 12 átomos de carbonos na molécula, saturados. Ex. óleo de coco e de babaçu. Ácido láurico ou dodecanóico – H<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>COOH.
- Grupo dos ácidos oléico-linoléico:** é o mais variado grupo. As gorduras pertencentes a este grupo são todas de origem vegetal. O grupo se caracteriza ainda por apresentar um teor menor que 20% de ácido saturados. Os ácidos graxos presentes são os ácidos oléicos e linoléicos. Ex. óleo de algodão, milho, girassol. Ácido oléico – 9-cis-

octadecenóico –  $C_{17}H_{33}COOH$ ; Ácido linoléico, 9,12-octadecadienóico –  $C_{17}H_{31}COOH$ .

- d) **Grupo do ácido linolênico:** apresenta quantidade substanciais de ácido linolênico, mas apresenta também altos teores dos ácidos oléico e linoléico. Ex. óleo de soja. Ácido linolênico – 9,12,15-octadecatrienóico –  $C_{17}H_{29}COOH$ .
- e) **Grupo das gorduras animais:** esse grupo se caracteriza por apresentar um alto teor de ácidos graxos saturados de alto peso molecular. Ex. sebo, toucinho. Ácido esteárico – octadecanóico –  $H_3C(CH_2)_{16}COOH$ .

As **ceras** são misturas complexas de alcoóis, ácidos e alguns alcanos de cadeia longa, mas os principais componentes são ésteres formados a partir de ácidos graxos e alcoóis de cadeia longa, como, por exemplo, o palmitato de miricila  $CH_3(CH_2)_{14}COO(CH_2)_{29}CH_3$ , encontrado em grande quantidade na cera do favo de mel de abelha.

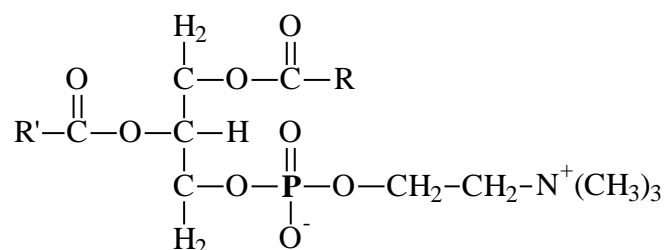
## b) Lipídeos compostos

Os lipídeos compostos são substancias que contêm além do grupo éster da união do ácido graxo e glicerol, outros grupamentos químicos, como, por exemplo, os Fosfolipídios e cerebrosídios.

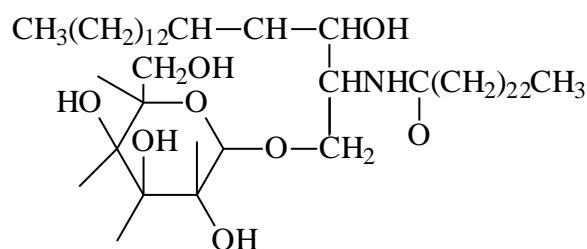
Os fosfolipídios ou fosfatídios, são compostos que possuem ésteres, formados a partir do glicerol, ácidos graxos, ácido fosfórico e outros grupos, normalmente nitrogenados.

Os cerebrosídios ou glicolipídios, são compostos formados por ácidos graxos, um grupo nitrogenado e um carboidrato, não contendo grupo fosfórico.

Exemplo:



Fosfatidil colina ou alfa-lecitina



### Cerebrosídeo

importante função biológica,  
presente como cobertura lipídica  
das fibras nervosas ou axônios

Os fosfolípidios são oxidados mais rapidamente que os triglicerídeos. São constituintes importantes das membranas celulares, nervos e tecidos orgânicos, e no ovo encontram-se complexados com proteínas.

Os fosfolípidios são excelentes agentes emulsificantes: sua molécula possui uma região de afinidade hidrofóbica ou apolar, constituída pelos ácidos graxos, e uma região hidrofílica constituída pelo radical fosfórico. São utilizados em vários produtos alimentícios, tais como maioneses, biscoitos, bolos, sorvetes, em função de sua capacidade emulsificante.

### c) Lipídeos derivados.

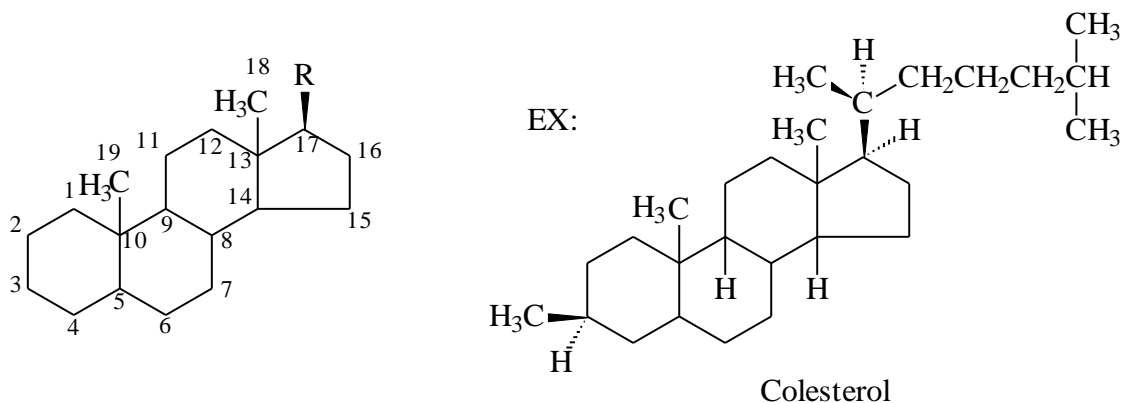
Os lipídeos derivados são compostos obtidos por hidrólise dos lipídeos neutros e compostos, e que apresentam, normalmente, propriedades de lipídeos. São os alcoóis de alto peso molecular, esteróis, hidrocarbonetos de cadeia longa, carotenóides, vitaminas lipossolúveis e prostaglandinas.

Os lipídeos derivados também podem ser denominados de material insaponificável. Denomina-se material insaponificável o grupo de compostos obtidos por extração com éter, realizada na solução resultante da saponificação das gorduras. Os principais componentes da fração insaponificável das gorduras são os esteróis, que são alcoóis de elevado ponto de fusão e de estrutura bastante complexa.

Os esteróides são reguladores biológicos importantes que, quase sempre, apresentam fortes efeitos fisiológicos quando são administrados a organismos vivos. Ex: hormônio masculino – Androgênio, hormônio feminino –

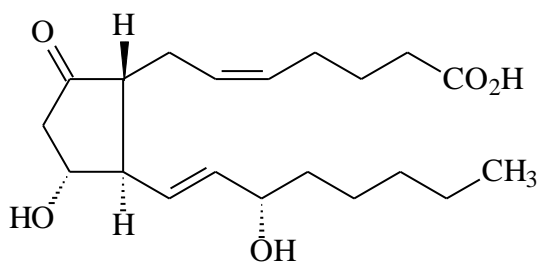
Estrogênio, hormônio da gravidez – Progesterina, vitamina D, ácidos biliares, colesterol e outros.

Os esteróides são derivados do seguinte sistema de anéis peridociclopentanofentrenos:



Terpenos e terpenóides, são conhecidos também como óleos essenciais, obtidos geralmente por volatilização por arraste de vapor. A maioria dos terpenos possui esqueletos de 10, 15, 20 ou 30 átomos de carbono. Quando a estrutura contém oxigênio são chamados de terpenóides. Enquadram-se aqui os carotenos- $\alpha$  e  $\beta$  (precursor da vitamina A), limoneno, mentol.

As prostaglandinas são ácidos carboxílicos com  $C_{20}$  que contêm um anel de cinco membros, no mínimo uma ligação dupla e vários grupos funcionais contendo oxigênio.



Prostaglandina E<sub>2</sub>

As prostaglandinas possui grande atividade fisiológica, são conhecidas por afetar os batimentos cardíacos, a pressão sanguínea, a coagulação do sangue, a concepção, fertilidade e reações alérgicas.

## 17.2. Propriedades físicas de lipídeos

As propriedades físicas dos lipídeos consistem em um critério útil para avaliar o estágio de processamento ou a utilidade de uma gordura para aplicação em um produto específico. Essas propriedades estão diretamente relacionadas com a composição química dos triglicerídeos. De maior importância são as que se relacionam com as mudanças de fase dos triglicerídeos.

### Ponto de fusão

O ponto de fusão de misturas de triglicerídeos diferentes é a temperatura na qual o último traço de sólido se funde. Nos triglicerídeos puros, o ponto de fusão é função do comprimento da cadeia (quanto maior o peso molecular, maior o ponto de fusão); das ramificações (ácidos graxos com cadeias lineares têm ponto de fusão maior que para os ramificados); do grau de insaturação de seus ácidos graxos constituintes (quanto maior o grau de insaturação, menor o ponto de fusão); e da sua distribuição ao longo da molécula de glicerol (triglicerídeos com maior distribuição simétrica tem maior ponto de fusão).

As gorduras têm em sua composição, diferentes triglicerídeos, cada um com um ponto de fusão. Dessa forma, uma gordura não tem um ponto de fusão definido, mas sim uma faixa de temperatura de fusão.

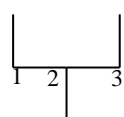
As propriedades dos triglicerídeos estão relacionadas com as propriedades dos ácidos constituintes. São compostos sólidos, com ponto de fusão bem definido. Os triglicerídeos, que contêm muitos derivados de ácidos graxos insaturado sem sua estrutura, fundem-se em temperaturas mais baixas que aqueles nos quais há apenas derivados de ácidos saturados. Porém, de acordo com a aplicação desejada, as propriedades dos triglicerídeos podem ser modificadas variando, por exemplo, o ponto de fusão pela hidrogenação dos ácidos graxos insaturados. Além disso, os triglicerídeos formados por derivados de ácidos graxos, na forma cis, têm pontos de fusão menor que aqueles formados pelos isômeros trans correspondentes.

## Polimorfismo

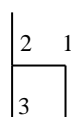
As misturas de triglicerídeos são líquidas na temperatura de fusão e quando resfriados até sua temperatura de solidificação, formarão cristais.

Os triglicerídeos são polimórficos, isto é, eles podem existir em vários arranjos cristalinos diferentes, cada um com um ponto de fusão característico. As formas mais conhecidas são 3 e são denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\beta'$ . O arranjo  $\alpha$ , obtido pelo rápido resfriamento da mistura de triglicerídeos, é uma estrutura instável e possui uma curta existência, sendo convertida aos arranjos  $\beta$  e  $\beta'$ .

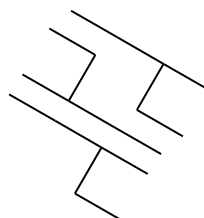
Como o ponto de fusão dos triglicerídeos é diferente, a solidificação deste compostos com o resfriamento lento também é diferente para cada triglicerídeo, em que compostos com pontos de fusão mais altos cristaliza-se primeiro, enquanto aqueles que tiverem o ponto de fusão mais baixo cristalizam-se depois. Essa diferença de cristalização é que permite diferentes arranjos, sendo que a forma  $\beta$  ou  $\beta'$  vai depender da estabilidade do glicerídeo predominante. A figura abaixo mostra um esquema de como o arranjo cristalino  $\beta$  e  $\beta'$  são estruturados.



Garfo  $\beta'$



Cadeira  $\beta$



Cadeira desparelhada  $\beta'$

A forma  $\beta'$  (garfo) se rearranja em cristais pequenos com maior habilidade de incorporar ar, enquanto a gordura que apresenta a forma  $\beta$  se arranja em cristais grande. Esta característica influencia diretamente na textura dos produtos.

A utilidade de uma gordura, em uma aplicação em alimentos, é totalmente dependente de suas características de fusão e cristalização. Por exemplo, na manteiga e margarina, deseja-se uma textura plástica para que não adquira dureza no resfriamento, que dificulte o deslizamento sobre o pão, ou pelo contrário, fique tão fluído que escorra pelo pão; óleos destinados ao uso em saladas devem ser claros e fluídos, por isso não devem ter moléculas

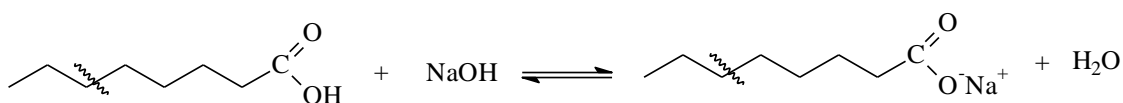


com alto ponto de fusão que solidifiquem e cristalizem quando colocados em geladeira; os óleos usados em maioneses não podem formar cristais quando refrigerados, pois romperiam a emulsão separando-a em duas fases.

### 17.3. Reações químicas

#### Reação de neutralização (reação do ácido carboxílico)

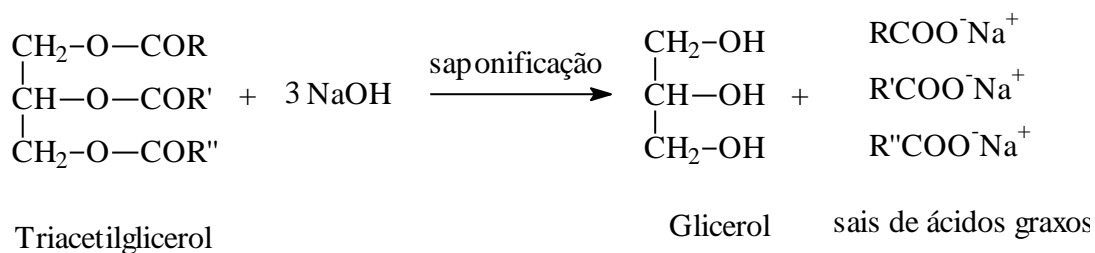
A reação de neutralização de lipídios fica restrita ao grupo do ácido carboxílico, que reage com uma base formando o íon carboxilato.



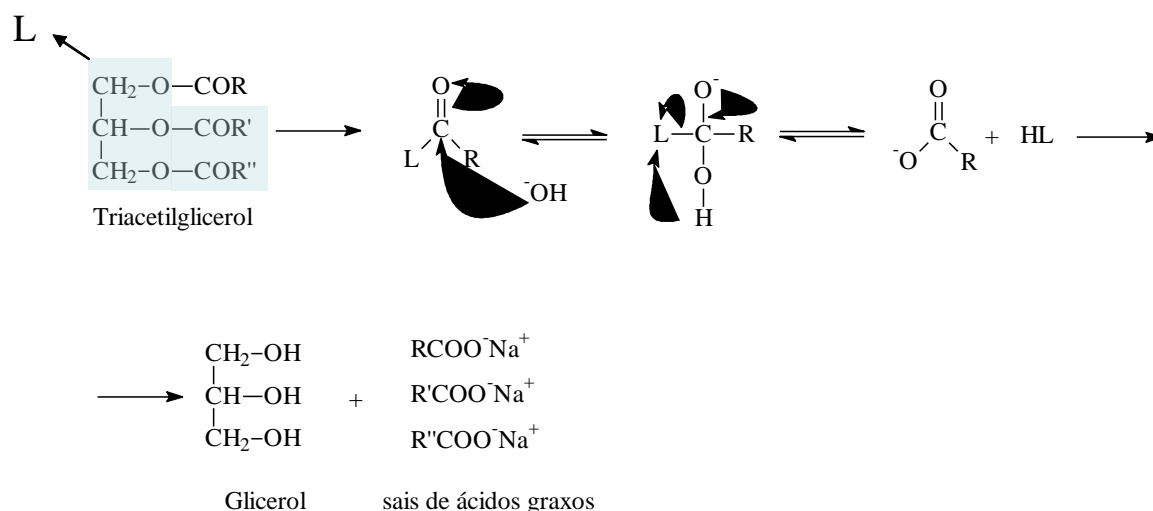
Esta reação de neutralização é freqüentemente utilizada para determinar a acidez de óleos e gorduras.

#### Reação de saponificação (reação do éster)

A reação de saponificação nada mais é que uma reação de neutralização dos grupos ácido carboxílicos do triacetilglicerol, onde é produzido sais de ácido graxos e o glicerol.



Mecanismo da reação de saponificação (mesmo mecanismo dos derivados de ácido carboxílicos).

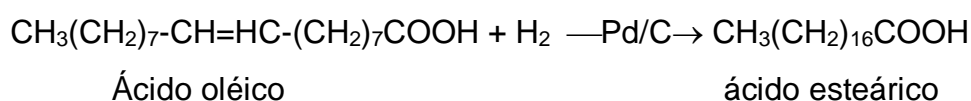


Reações de saponificação e de neutralização servem de base para importantes determinações analíticas, as quais tem por objetivo informar sobre o comportamento dos óleos e gorduras em certas aplicações alimentícias, como por exemplo:

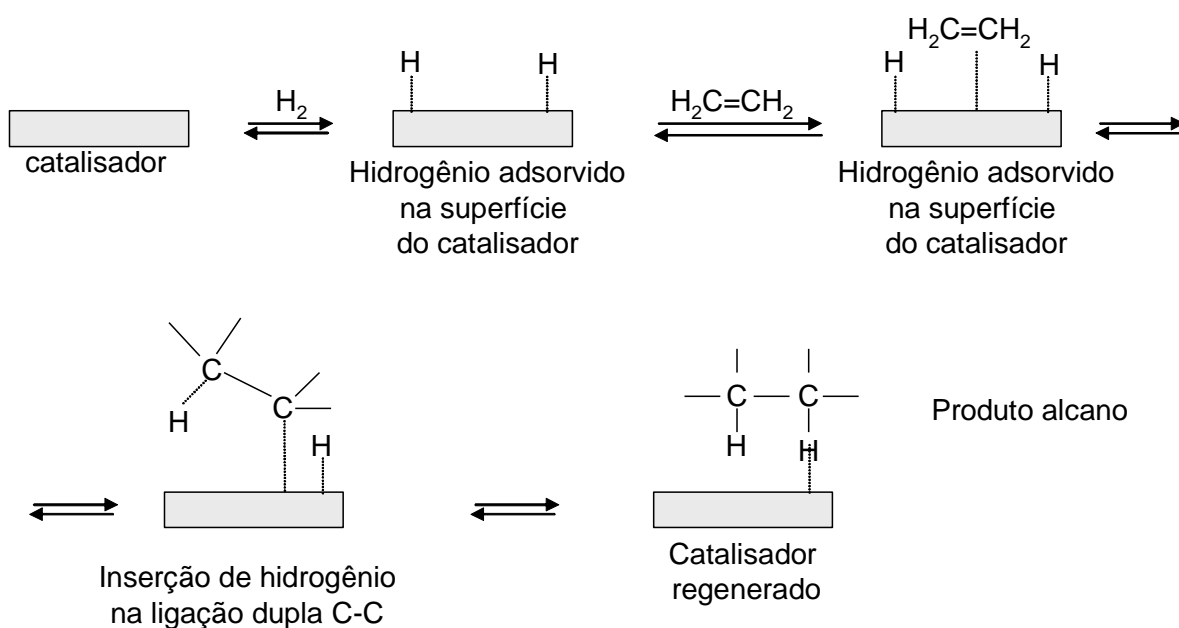
- estabelecer o grau de deterioração e a estabilidade;
- verificar se as propriedades dos óleos estão de acordo com as especificações;
- identificar possíveis fraudes e adulterações.

### Reação de hidrogenação (reação do alceno)

A reação de hidrogenação é a adição de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, livres ou combinados. A reação já foi vista nas reações dos alcenos, onde é utilizado um catalisador metálico de platina ou níquel.

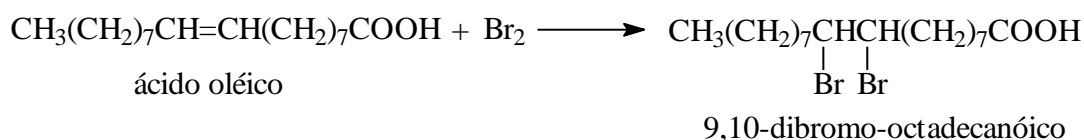


### Mecanismo de hidrogenação:



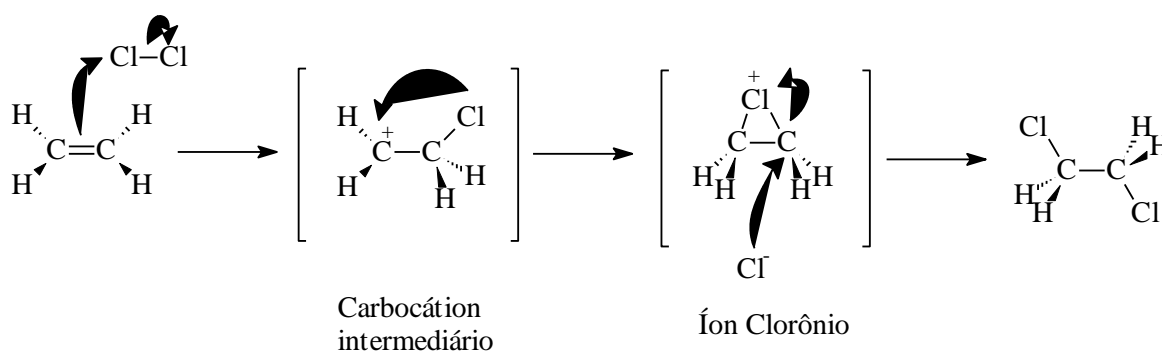
### Reação de halogenação (reação do alceno ou haletos de alquila)

As duplas ligações presentes nos ácidos graxos insaturados reagem com halogênio (cloro, bromo e iodo), para formar compostos de adição, mesmo que tais ácidos graxos estejam combinados como nas gorduras.



Esta reação é freqüentemente utilizada para determinar o grau de insaturação de gorduras e óleos na indústria alimentícia, chamado de grau de iodo.

### Mecanismo da reação de adição:



### Rancidez hidrolítica ou lipólise

As ligações ésteres dos lipídeos estão sujeitas à hidrólise enzimática, estresse térmico ou ação química, os quais liberam para o meio os ácidos graxos dos triglicerídeos, que podem ser desejáveis ou indesejáveis à qualidade do alimento.

A gordura do leite e derivados é extremamente suscetível à lipólise devido a presença de lipase nesses alimentos, resultando na liberação de ácido butírico, o qual confere características de odor e sabor indesejáveis.

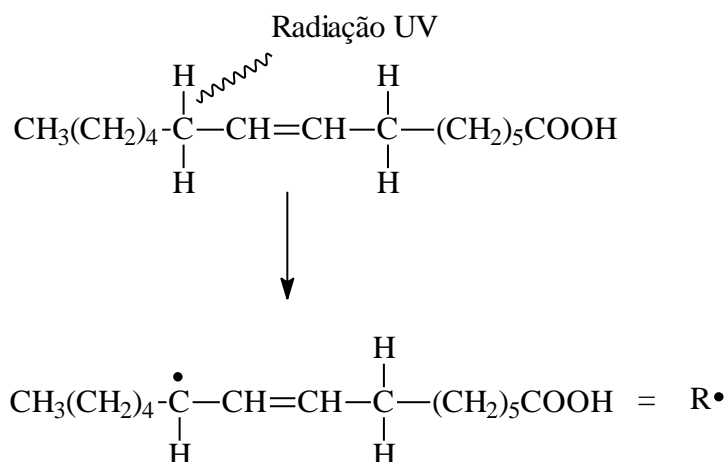
### Rancidez oxidativa (reação alceno)

A rancidez oxidativa é a principal responsável pela deterioração de alimentos ricos em lipídeos, porque resulta em alterações indesejáveis de cor, sabor e aroma e consistência.

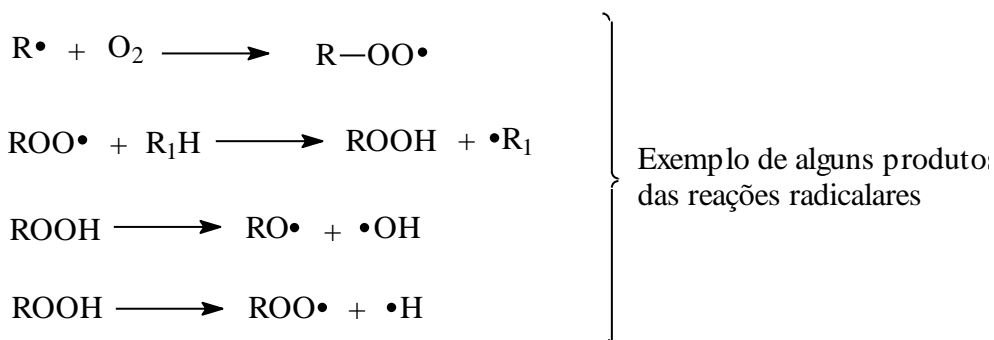
A rancidez ocorre devido a uma série de reações extremamente complexa que ocorre entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados dos lipídeos. Essas reações geralmente ocorrem em três etapas (iniciação, propagação e terminação).

- 1) Iniciação: formação de um radical livre a partir de uma fonte energética (calor, radiação UV). A fonte energética quebra a ligação química do carbono como o hidrogênio adjacente à dupla ligação C-C. Essa quebra

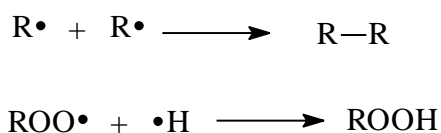
ocorre porque a ligação dupla estericamente está mais exposta e suscetível à radiação.



2) Propagação: O radical livre formado pela radiação UV pode reagir com o oxigênio presente formando novos radicais livres, principalmente o radical peróxido, muito reativo.



3) Terminação: os radicais formados podem se ligar entre si, formando os mais diversos produtos, como hidrocarbonetos, aldeídos, alcoóis, ésteres, etc.



### Fatores que afetam a oxidação

Fatores como os listados abaixo tendem a afetar a oxidação:

**Ácido graxos constituintes** – quanto maior a insaturação, maior a velocidade de oxidação.

**Ácidos graxos livres** – Quanto maior a concentração de ácidos graxos livres maior a oxidação.

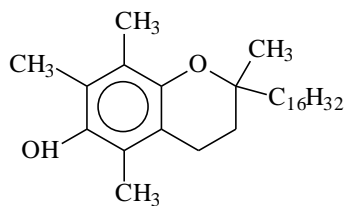
**Oxigênio dissolvido** – Quanto maior a concentração de O<sub>2</sub> maior a oxidação.

**Área superficial** – Quanto mais exposto ao O<sub>2</sub> maior a oxidação .

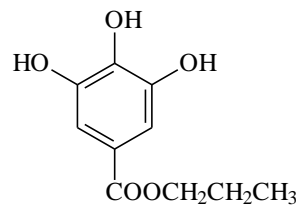
**Catalisadores** – Presença de íons metálicos, radiação ultravioleta, pigmentos como clorofila e mioglobina, catalisam a oxidação.

Para minimizar a oxidação basta eliminar estes fatores, como remover o O<sub>2</sub> com a passagem de um outro gás inerte (N<sub>2</sub>), diminuir a quantidade de ácidos graxos livres, adicionar estabilizantes (complexantes para os íon metálicos) e adicionar agentes antioxidantes, que interferem ou inibem a reação de formação de radicais, doando hidrogênio ou agindo como receptor de radicais livres dos ácidos graxos.

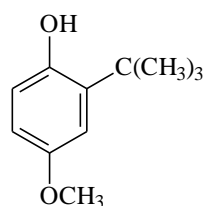
Os antioxidantes utilizados em alimentos são compostos fenólicos sintéticos ou produtos naturais como os tocoferóis.



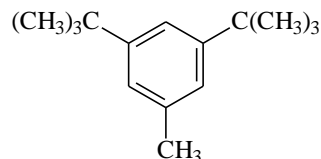
Tocoferol  
antioxidante natural



Galato de propila  
antioxidante sintético



ButilHidoxianisol (BHA)



di-t-Butilhidroxitolueno (BHT)

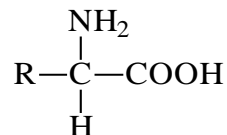
Os compostos fenólicos são excelentes doadores de hidrogênio ou elétrons. A eficácia dos antioxidantes fenólicos está relacionada com a estabilidade relativa de seus radicais intermediários devido à ressonância e à falta de posição adequada na estrutura para o ataque pelo oxigênio molecular.



## 18. AMINOÁCIDOS E PROTEÍNAS

---

Os aminoácidos são as unidades estruturais das proteínas. Dessa forma as características das proteínas são fortemente influenciadas pelas dos seus aminoácidos constituintes.



fórmula geral aminoácido

O grupo amino do aminoácido ( $-\text{NH}_2$ ) tem a característica de uma base de bronsted-Lowry sendo protonada a  $-\text{NH}_3^+$ , já o grupo carboxílico  $-\text{COOH}$  tem a tendência de perder um próton, sendo um ácido. Portanto os aminoácidos tem a capacidade de agir tanto como um ácido ou como uma base (anfótero).

Os aminoácidos diferem entre si pelos grupos ligados ao carbono  $\alpha$ , os quais definem suas propriedades físico-químicas e conseqüentemente, as das proteínas que pertencem.

Os aminoácidos em função da polaridade de seus derivados podem ser subdivididos em quatro grupos:

- Grupo R polar sem carga (Neutro)
- Grupo R não polar ou hidrofóbico
- Grupo R carregado positivamente
- Grupo R carregado negativamente


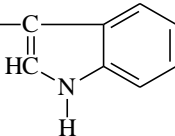
### a) Grupo R polar sem carga (neutro)

O que caracteriza estes aminoácidos é a presença de um átomo eletronegativo no grupo R, exemplos são mostrados abaixo:

Nome e simbolos	Grupo R
Glicina (GLY, G)	—H
Serina (SER, S)	—CH <sub>2</sub> -OH
Treonina (THR, T)	—CH—CH <sub>3</sub>   OH
Cisteína (CYS, C)	—CH <sub>2</sub> -SH
Tirosina (TYR, Y)	—CH <sub>2</sub> -PHE—OH
Aspargina (ASN, N)	—CH <sub>2</sub> -C <sup>NH<sub>2</sub></sup> =O
Glutamina (GLN, Q)	—CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sup>NH<sub>2</sub></sup> =O

## b) Grupos apolares ou hidrofóbicos.

Apresentam grupo R de cadeia alifática, anéis aromáticos e outros de natureza apolar que confere a esses aminoácidos uma característica de menor solubilidade em água do que os pertencentes aos demais grupos.

Nome e simbolos	Grupo R
Alanina (Ala, A)	—CH <sub>3</sub>
Valina (Val, V)	—CH <sup>CH<sub>3</sub></sup> CH <sub>3</sub>
Leucina (Leu, L)	—CH <sub>2</sub> -CH <sup>CH<sub>3</sub></sup> CH <sub>3</sub>
Isoleucina (Ile, I)	—CH—CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>
Fenilalanina (Phe, F)	—CH <sub>2</sub> - 
Prolina (Pro, P)	—CH <sup>—</sup>   N—H   —
Triptofano (Trp, W)	—CH <sub>2</sub> - 
Metionina (Met, M)	—CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S—CH <sub>3</sub>



### c) Grupos R carregados positivamente

São os aminoácidos básicos em que o grupo R apresenta carga positiva em pH próximo a 7,0.

Nome e simbolos	Grupo R
Histidina (His, H)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---C}=\text{CH} \\   \qquad \quad   \\ \text{HN} \qquad \quad \text{N}^+\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Lisina (Lys, K)	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}_3^+$
Arginina (Arg, R)	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH---C---NH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \quad    \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \quad \text{N}^+\text{H}_2$

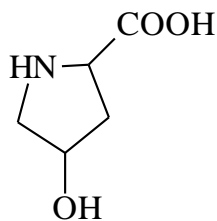
### d) Grupos R carregados negativamente

Possuem grupo carboxílico em pH próximo a 7,0 e apresentam carga negativa.

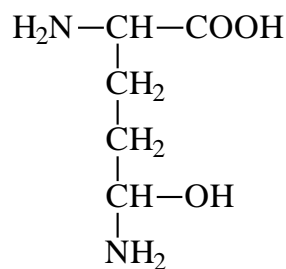
Nome e simbolo	Grupo R
Ác. Aspártico (Asp, D)	$\text{---CH}_2\text{---C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array}$
Ác. Glutâmico (Glu, E)	$\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}^- \end{array}$

### e) Outros

Além dos 20 aminoácidos mais freqüentes, outros foram isolados a partir de algum tipo especial de proteína e caracterizam-se por serem derivados de algum aminoácido padrão.



Hidroxirolina



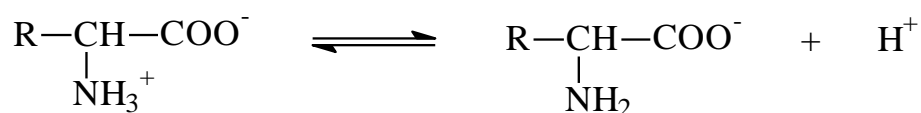
Hidroxilisina

### 18.1. Propriedade ácido-base de aminoácidos.

Os aminoácidos possuem a capacidade de ionização, propriedade esta muito importante para a função biológica e para as propriedades funcionais das proteínas. A maioria dos métodos de separação, identificação, quantificação e sequenciamento de aminoácidos numa seqüência protéica, baseiam-se nas suas características ácido-básicas.

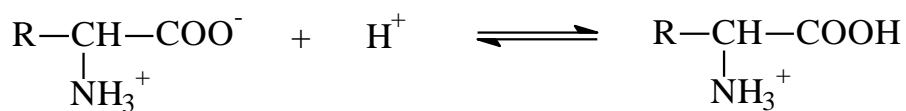
Quando em solução aquosa com valores de pH próximos a 7,0 os aminoácidos se encontram na forma de íons dipolares, chamados “Zwitterions”.

Aminoácidos atuando como um ácido.



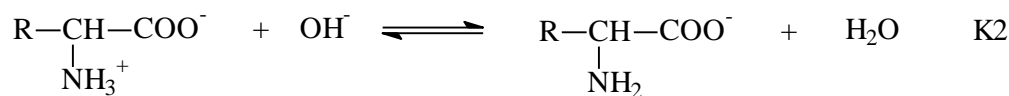
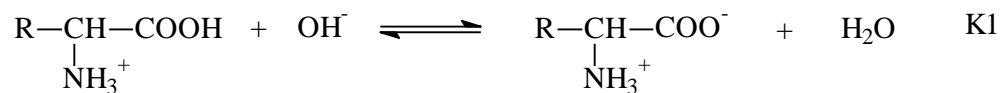
Íon dipolar

Aminoácidos atuando como uma base.



Íon dipolar

Em sua forma totalmente protonada, um aminoácido pode fornecer pelo menos dois prótons durante uma reação gradual com uma base. Portanto a reação seria realizada em dois estágios.



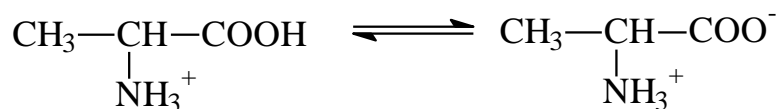
Em solução a forma predominante do aminoácido depende do pH da solução e da natureza do aminoácido.

Em soluções fortemente básicas – ânions

Em soluções fortemente ácidas – cátion

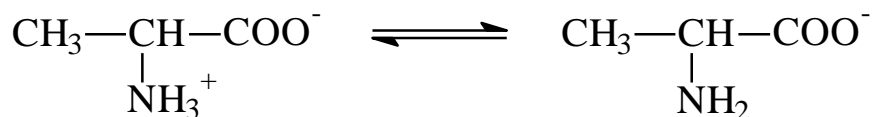
Num certo pH intermediários, chamado de ponto isoelétrico (pI), a concentração do íon dipolar será máxima e as concentrações de cátions e ânions serão iguais. Cada aminoácido tem seu próprio ponto isoelétrico.

Exemplo: Considerando que o grupo R não contém grupos ácidos nem básicos, como a alanina, em solução fortemente ácida estará principalmente na forma catiônica.



$$\text{pKa1} = 2,3$$

A forma do íon dipolar de um aminoácido é também um ácido em potencial, pois o grupo  $-\text{NH}_3$  pode doar um próton. O pKa do íon dipolar da alanina é 9,7.



$$\text{pKa2} = 9,7$$

O ponto isoelétrico de um aminoácido como a alanina é a média entre pKa1 e pKa2.

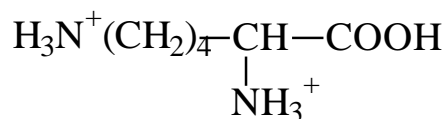
$$pI = (2,3 + 9,7) / 2 = 6,0 \text{ (Ponto isoelétrico da alanina)}$$

A equação de Henderson-Hasselbalch mostra que para um ácido (HA) e sua base conjugada (A<sup>-</sup>):

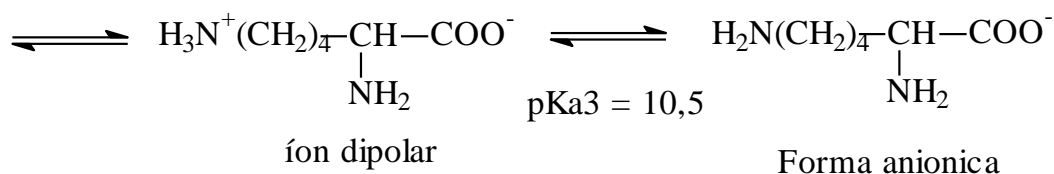
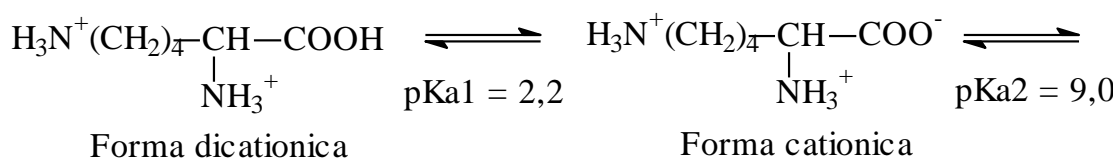
$$pKa = pH - \log(HA/A^-)$$

quando as concentrações do ácido for equivalente a da base,  $\log(HA/A^-)$  é igual “zero”, portanto **pKa = pH**.

Se a cadeia lateral do aminoácido possui um grupo ácido ou básico extra, então o equilíbrio é mais complexo. Por exemplo a Lisina, em solução fortemente ácida, esta se apresenta como um dicátion, pois ambos os grupos aminoácidos estão protonados.



A medida que o pH aumenta o primeiro próton a ser perdido é do grupo carbonila, depois o do grupo  $\alpha$ -amino e por último o grupo amino do grupo R.



O ponto isoelétrico da lisina é o de máxima concentração do íon dipolar, portanto pode ser calculado por: **pI = (9,0 + 10,5)/2 = 9,8**.

## 18.2. PROTEÍNAS

São formadas a partir da reação do grupo amino com a hidroxila do grupo carboxila formando uma amida, também chamada de ligação peptídica.

A formação de polímeros de aminoácidos é que definem as proteínas quanto suas propriedades físicas e químicas.

As proteínas podem ter diferentes conformações ou estruturas uma forma de indicar diferentes aspectos ou níveis da estrutura protéica são as estruturas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias.

**Primárias** – seqüência de aminoácidos numa cadeia polipeptídica (a maioria das proteínas possuem de 100 a 500 aminoácidos)

**Secundárias e terciárias** – resultante da interação entre diferentes grupos de uma mesma cadeia

**Secundária** – arranjo regular, repetitivo no espaço ao longo de uma dimensão e pode ser definida como um primeiro grau de ordenação espacial da cadeia (forma de hélices, fitas e sanfonas)

**Terciárias** – A maneira que a cadeia polipeptídica se arranja em três dimensões. Uma vez a cadeia polipeptídica secundária se fixe, ela tende a se enrolar no espaço, tanto em torno de si como em torno de outras cadeias semelhantes.

**Quaternárias** – Interações entre diferentes cadeias terciárias.

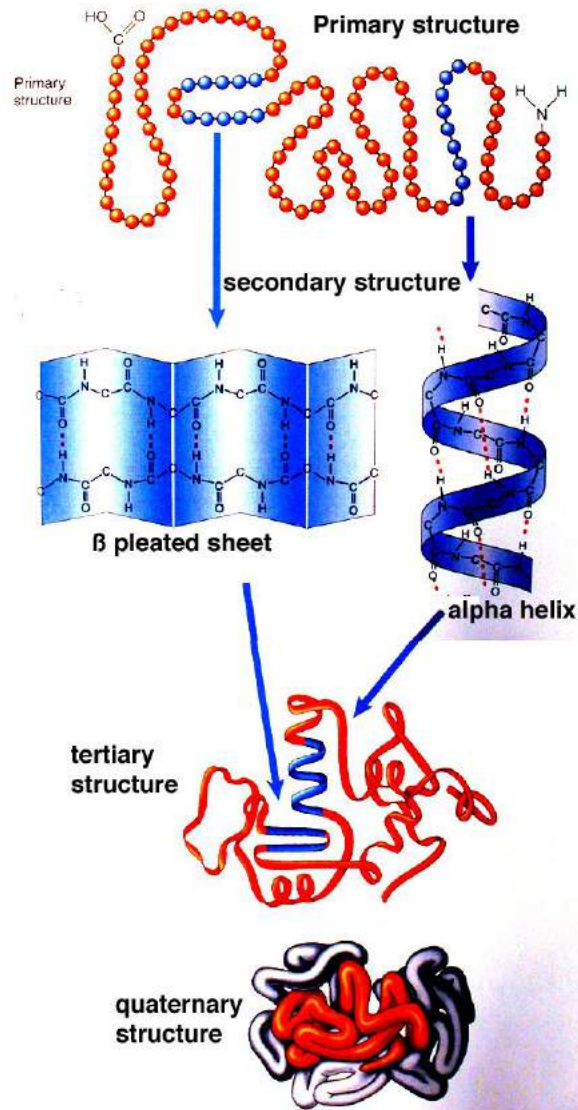


Figura 1 – Classificação da estrutura das proteínas.

### 18.3. Propriedades ácido-base das proteínas

O comportamento ácido-base de uma proteína é determinado em grande parte pelo número e pela natureza dos grupos ionizáveis nos grupos R dos aminoácidos.

As proteínas da mesma forma que os aminoácidos também possuem ponto isoelétrico, no qual são medidos experimentalmente, nesse ponto as proteínas não migram para nenhum pólo (positivo ou negativo) quando colocado em um campo elétrico.

## **Solubilidade das proteínas**

A solubilidade das proteínas em meio aquoso depende de fatores como o pH, força iônica e a temperatura.

### **A) PH**

Em valores menores ou maiores que o ponto isoelétrico, a proteína apresenta cargas positivas ou negativas, respectivamente, e as moléculas de água podem interagir com essas cargas solubilizando a proteína. Além disso, as cadeias protéicas de mesma carga tendem a se repelir, aumentando a dispersibilidade em água.

O pH de menor solubilidade protéica é o ponto isoelétrico da proteína, por não existir o efeito de repulsão as proteínas tendem a formar precipitados.

### **B) Efeito da força iônica**

Com a adição de uma concentração muito grande de íons a solubilidade protéica diminui e pode chegar até a precipitação. Esse efeito é conhecido como “salting out”, resulta da competição entre as moléculas de proteínas com as dos íons pela água.

Em concentrações superiores a  $1 \text{ mol L}^{-1}$  não existe água disponível para a solvatação das proteínas, uma vez que a maioria das moléculas de água está fortemente ligada aos íons dos sais.

### **c) Temperatura**

A maioria das proteínas são solúveis a temperatura ambiente e a solubilidade tende a aumentar a medida que a temperatura se eleva até 40-50°C. Acima dessa temperatura as proteínas começam a sofrer desnaturação e a solubilidade tende a diminuir.

Temperaturas entre 50-100°C provocam vibrações e perturbações que rompem as pontes de hidrogênio e as interações de Van der Waals, assim como as ligações polares, lançando grupamentos uns contra os outros de forma aleatória podendo causar desnaturação irreversível. Tal desnaturação é irreversível devido a estabilidade das novas interações que se formam e da

aleatoriedade das mudanças na configuração espacial da molécula. Em geral quanto maior a massa molar, mais facilmente a proteína será desnaturada pelo calor.