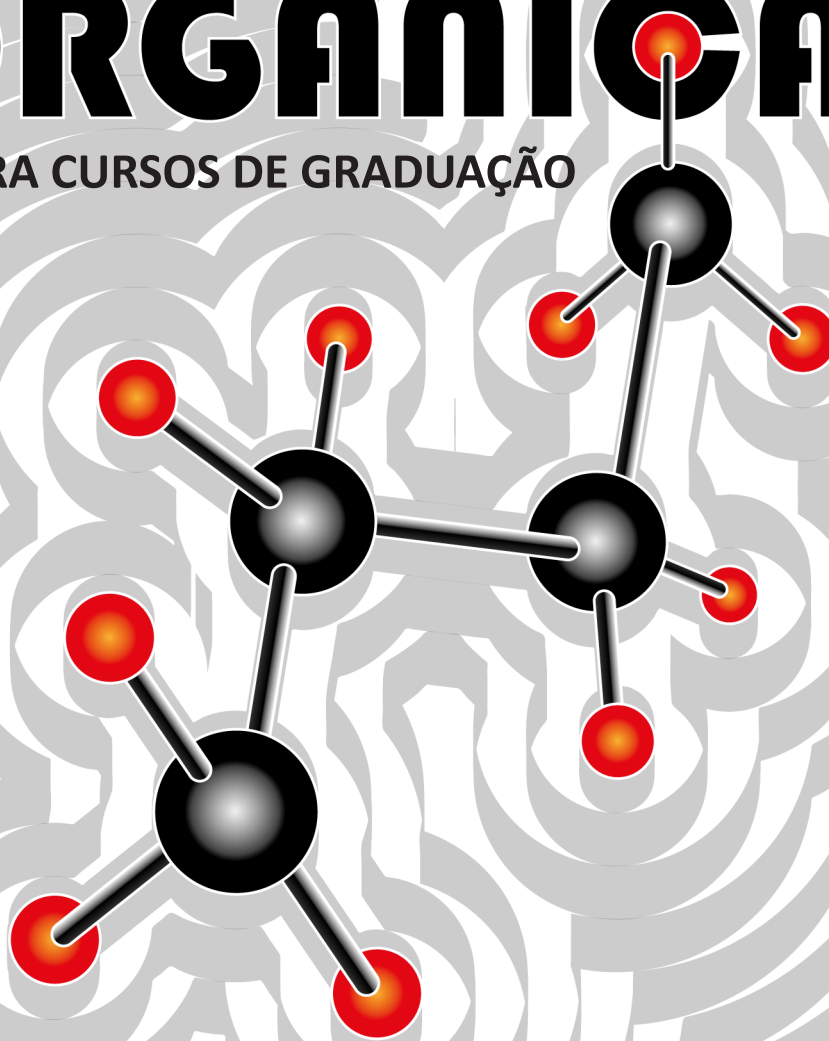


**Roberto Sigfrido Gallegos Olea**

# **QUÍMICA ORGÂNICA**

**PARA CURSOS DE GRADUAÇÃO**



**EDUFMA**

# **Química Orgânica**

**PARA CURSOS DE GRADUAÇÃO**



Reitor  
Vice-Reitor

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Prof. Dr. Natalino Salgado Filho  
Prof. Dr. Marcos Fábio Belo Matos



**EDUFMA**

EDITORA DA UFMA

Diretor  
Conselho Editorial

Prof. Dr. Sanatiel de Jesus Pereira  
Prof. Dr. Luís Henrique Serra  
Prof. Dr. Elídio Armando Exposto Guarçoni  
Prof. Dr. André da Silva Freires  
Prof. Dr. Jadir Machado Lessa  
Prof<sup>a</sup>. Dra. Diana Rocha da Silva  
Prof<sup>a</sup>. Dra. Gisélia Brito dos Santos  
Prof. Dr. Marcus Túlio Borowski Lavarda  
Prof. Dr. Marcos Nicolau Santos da Silva  
Prof. Dr. Márcio James Soares Guimarães  
Prof<sup>a</sup>. Dra. Rosane Cláudia Rodrigues  
Prof. Dr. João Batista Garcia  
Prof. Dr. Flávio Luiz de Castro Freitas  
Bibliotecária Suênia Oliveira Mendes  
Prof. Dr. José Ribamar Ferreira Junior



Associação Brasileira  
das Editoras Universitárias

Associação Brasileira das Editoras Universitárias

**Roberto Sigfrido Gallegos Olea**

# **Química Orgânica**

**PARA CURSOS DE GRADUAÇÃO**

São Luís



EDUFMA

2022



Copyright © 2022 by EDUFMA

Projeto gráfico e capa      Fabrício Ribeiro Medeiros  
Revisão                      Próprio autor

---

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

Olea, Roberto Sigfrido Gallegos.

Química orgânica: para cursos de graduação / Roberto Sigfrido Gallegos Olea. —  
São Luís: EDUFMA, 2022.

157 p.

ISBN 978-65-5363-105-2

1. Química orgânica. 2. Reações químicas. I. Título.

CDD 547  
CDU 547

---

Ficha catalográfica elaborada por Gilvane Carvalho Ferreira CRB-13 / 597

Criado no Brasil [2022]

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte deste livro pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação ou transmitida de qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotocópia, microimagem, gravação ou outro, sem permissão do autor.

| EDUFMA | EDITORA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO

Av. dos Portugueses, 1966 | Vila Bacanga

CEP: 65080-805 | São Luís | MA | Brasil

Telefone: (98) 3272-8157

www.edufma.ufma.br | edufma.sce@ufma.br

À Universidade Federal do  
Maranhão pela oportunidade de  
voltar ao meu trabalho docente,  
após um tempo de afastamento  
involuntário.

Dedico este livro a todas as minhas Alunas e a todos os meus Alunos de Química Orgânica da UFMA em estes anos de trabalho como seu Professor.

# Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>CAPÍTULO 1 (ESTRUTURA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS)</b> .....	10
<b>CAPÍTULO 2 (ANÁLISE CONFORMACIONAL)</b> .....	17
<b>CAPÍTULO 3 (ESTEREOISOMERIA, ISÔMEROS GEOMÉTRICOS)</b> .....	30
<b>CAPÍTULO 4 (ESTEREOQUÍMICA, ISÔMEROS COM CENTROS QUIRAIS)</b> .....	37
<b>CAPÍTULO 5 (EFEITOS ELETRÔNICOS)</b> .....	54
<b>CAPÍTULO 6 (REAÇÕES EM QUÍMICA ORGÂNICA)</b> .....	67
<b>CAPÍTULO 7 (FUNÇÃO QUÍMICA HIDROCARBONETOS)</b> .....	73
<b>CAPÍTULO 8 (AROMÁTICOS)</b> .....	93
<b>CAPÍTULO 9 (HALETOS DE ALQUILA)</b> .....	110
<b>CAPÍTULO 10 (ÁLCOOIS, FENÓIS, ÉTERES E EPÓXIDOS)</b> .....	125
<b>CAPÍTULO 11 (ALDEÍDOS E CETONAS)</b> .....	135
<b>CAPÍTULO 12 (ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E DERIVADOS)</b> .....	142
<b>CAPÍTULO 13 (AMINAS)</b> .....	152

# INTRODUÇÃO

Elaborei este livro inicialmente com a pretensão que fosse uma simples apostila com alguns conteúdos complementares, e também observando como são organizados os conteúdos nos Programas das diferentes disciplinas de Química Orgânica nos Cursos de Graduação.

Naturalmente que não inclui qualquer conceito novo, pelo fato de estar orientado a disciplinas de Química Orgânica Básica, mas sim busquei uma forma de facilitar aos alunos poder encontrar de maneira mais rápida e conectada a matéria ministrada pelos diferentes Professores em cada semestre.

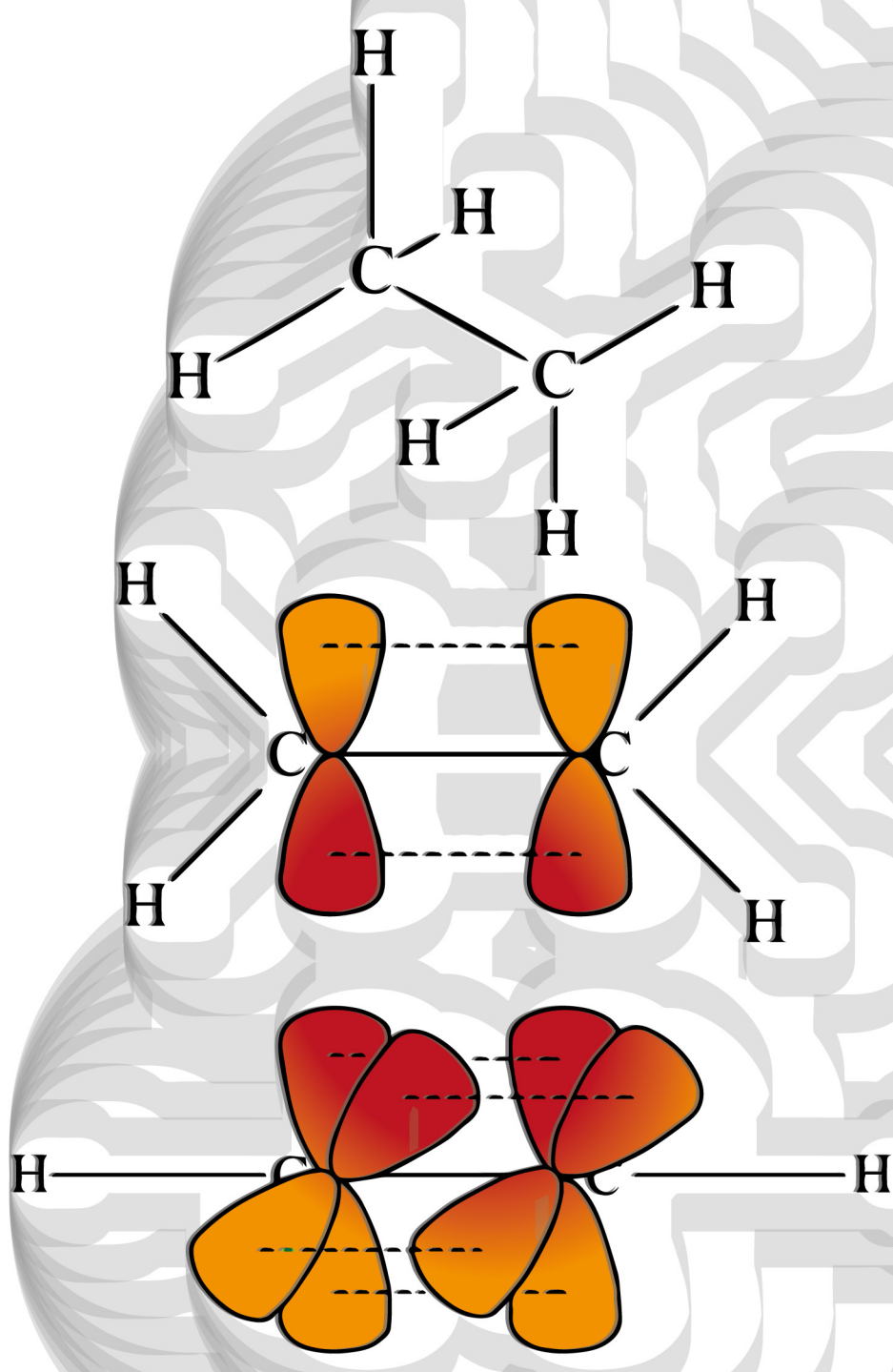
Também o livro não contém Referências Bibliográficas, já que foi elaborado através dos apontamentos e das apostilas que foram preparados durante os aproximadamente 50 anos dedicados ao ensino da Química Orgânica para Graduação. No início das minhas atividades docentes estudei nos livros clássicos da Química Orgânica, como o Morrison and Boyd, Allinger et al. e outros, mas após algum tempo de estudar esses conteúdos fui vendo que não precisava mais, já que como dito antes, trata-se da Química Orgânica Básica.

Fui trabalhando nesses conteúdos na forma antes descrita, e fui percebendo que poderia haver formas diferentes, e sem falsa modéstia, também mais didáticas, de apresentar alguns conceitos.

Atrevi-me a incluir um capítulo chamado de “Reações em Química Orgânica”, que espero possa preencher esse espaço com relação a esse conteúdo, que não é fácil de encontrar em algum livro clássico do assunto.

Espero que os que optem por ler e por estudar neste livro, possam de fato encontrar que tanto a forma como são apresentados os conteúdos, assim como a seqüência dos mesmos, facilite a compreensão e a fixação desta importante Área da Química que, segundo meu ver, precisa muito mais de um raciocínio lógico do que memória e cálculos complexos.

# Capítulo 1



# ESTRUTURA DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

## Hibridização dos átomos $\leftarrow \rightleftharpoons \rightarrow$ Geometria espacial

Átomo é uma estrutura com diferentes tipos de partículas, dentre as quais estão os elétrons que são os responsáveis pelas ligações químicas. Os elétrons se distribuem em diferentes níveis, e dentro de cada nível estão os orbitais. Os elétrons que se encontram em orbitais no último nível são chamados de elétrons de valência.

Uma forma de entender a distribuição espacial e a organização estrutural das diferentes porções que compõem um composto químico, é através da Teoria da Hibridização dos Orbitais, que leva como consequência à adoção de Geometrias Espaciais.

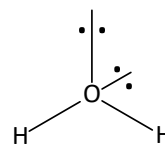
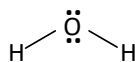
Os compostos Orgânicos são formados principalmente pelos átomos de C e de H, e em muitos casos são também funcionalizados pela presença de átomos como O e N.

### Iniciemos a nossa compreensão através da simples molécula de água (H<sub>2</sub>O).

Átomo de  ${}_8\text{O} = 1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1 = 2$  orbitais p desemparelhados. Portanto a capacidade de combinação é 2. Por estarem nos orbitais  $p_y$  e  $p_z$ , os átomos ligados ao oxigênio estariam separados por um ângulo de  $90^\circ$ ; assim como os 2 pares de elétrons n ficariam 1 par no orbital 2s e o outro no orbital 2p. O anterior não condiz com os cálculos que mostram que os 2 pares de elétrons n estão em orbitais equivalentes, assim como também que os elétrons de valência estão em orbitais separados por ângulos de aproximadamente  $109,5^\circ$ . A explicação para isto está no fenômeno de hibridização de orbitais, que consiste na mistura desses orbitais para gerar novos orbitais e com novas orientações espaciais.

${}_8\text{O} = 1s^2 [2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1]$ . Na hibridização participam os 4 orbitais do nível 2, sendo 1 orbital s e 3 orbitais p, gerando 4 novos orbitais híbridos que terão por nome, cada um deles de  $sp^3$ , de acordo com a proporção das partes que o compõem, 1 parte de s (25%) e 3 partes de p (75%). A melhor distribuição espacial desses 4 orbitais  $sp^3$ , ou seja, a maior separação espacial equidistante entre eles corresponde à de um tetraedro regular que tem ângulos de  $109,5^\circ$ . Isso explica o fato de que os átomos de H na molécula de água (H<sub>2</sub>O) não estão separados por ângulos de  $90^\circ$ , nem muito menos distribuídos linearmente, mas com ângulos próximos dos  $109,5^\circ$ , junto com os orbitais, também  $sp^3$ , que sustentam os pares de elétrons n.

Representações da molécula de água:



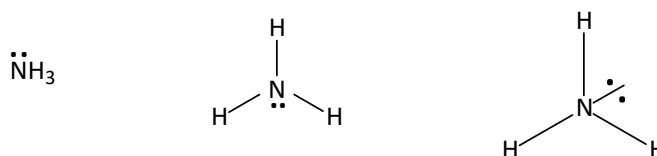
O mesmo raciocínio serve para explicar a Geometria Espacial (devido à hibridização) em todos os casos em que o átomo de oxigênio se encontrar ligado a 2 átomos diferentes, como são os casos dos álcoois (C - O - H) e éteres (C - O - C).

Temos então no caso acima descrito para o oxigênio, que ocorre uma hibridização  $sp^3$ , e portanto a Geometria Espacial será tetraédrica regular.

Nas estruturas em que há a presença de Nitrogênio com 3 ligações simples, como no amoníaco, temos,

Átomo de  ${}_7N = 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1 =$  Do mesmo modo ocorrerá uma hibridização  $sp^3$ , ficando 1 orbital  $sp^3$  com o par de elétrons n, e 3 orbitais  $sp^3$  desemparelhados dando uma capacidade de combinação = 3, e com a Geometria Espacial Tetraédrica

Uma projeção tridimensional esquemática da molécula de amoníaco:



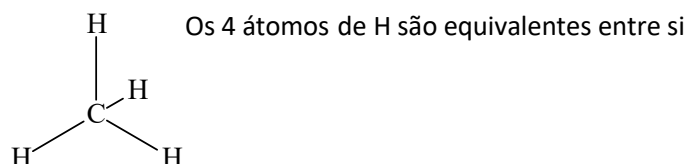
O mesmo raciocínio serve para explicar a Geometria Espacial Tetraédrica (hibridização  $sp^3$ ) em todos os casos em que o átomo de nitrogênio se encontre ligado a 3 átomos diferentes, como é o caso do grupo amino (- N -H<sub>2</sub>) nas aminas e amidas.

No átomo de carbono temos:

${}_6C = 1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  - 2 orbitais incompletos ==> capacidade de combinação 2? Não! Para uma maior estabilidade na organização eletrônica, ocorre um "rearranjo eletrônico" no nível 2, ficando da seguinte maneira:

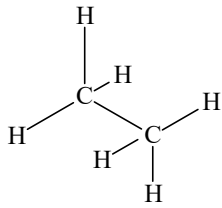
${}_6C = 1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , o que explica inicialmente a capacidade de combinação 4 do átomo de C.

Posteriormente ocorrerá uma hibridização do tipo  $sp^3$ , e portanto uma Geometria Espacial Tetraédrica, para aqueles casos em que o átomo de C esteja ligado a 4 outros átomos, como por exemplo a molécula de metano (CH<sub>4</sub>).





A molécula de etano ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ ) poderá ser espacialmente entendida da seguinte forma:



- Os 2 átomos de C com hibridização  $\text{sp}^3$  cada, e portanto, com Geometria Espacial tetraédrica cada um deles.
- as 6 ligações C - H, e a ligação C - C são denominadas ligações sigma ( $\sigma$ ), já que em todos os 7 casos, uma linha traçada imaginariamente a partir do núcleo de um átomo, até o núcleo do outro átomo ligado, coincidirá com a linha que representa à ligação.

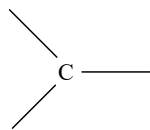
### - Ligações duplas C=C e C=O:

Existem compostos orgânicos em que um átomo de C está ligado duplamente a um outro átomo de C (alcenos), e também ocorrem compostos orgânicos em que um átomo de C está ligado duplamente a um átomo de O (grupo carbonila). Nesses casos os átomos envolvidos realizam uma hibridização do tipo  $\text{sp}^2$ , ou seja, "misturam" apenas 3 orbitais, sendo o orbital 2s com 2 orbitais 2p. Isto irá gerar 3 novos orbitais, tendo cada um deles o nome de orbital  $\text{sp}^2$ , já que estão formados por 1 parte de s (33%), e de 2 partes de p (66%). Também, em cada caso, o orbital  $2p_z$  não participará da hibridização, e será o responsável pela segunda ligação.

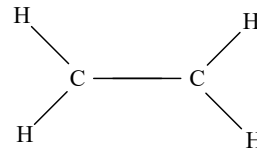
$${}_6\text{C} = 1s^2 \underline{2s^1 2p_x^1 2p_y^1} 2p_z^1 = 3 \text{ novos orbitais de nome } \text{sp}^2 + \text{ o orbital } 2p_z^1$$

$${}_8\text{O} = 1s^2 \underline{2s^2 2p_x^2 2p_y^1} 2p_z^1 = 3 \text{ novos orbitais de nome } \text{sp}^2 + \text{ o orbital } 2p_z^1$$

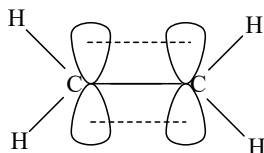
No átomo de C, os 3 orbitais  $\text{sp}^2$  estão desemparelhados, podendo então se ligar a 3 átomos. Por ex, no caso da molécula de eteno ( $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ), cada átomo de C está ligado a 2 átomos de H e ao outro átomo de C, e vice e versa. Em termos espaciais, a maior distância possível entre esses 3 átomos será de acordo com uma estrutura do tipo Trigonal Planar, ou seja, as 3 ligações no plano e separadas por  $120^\circ$ .



Representação da Geometria Espacial Trigonal Planar em um átomo de C, e também das 3 ligações sigma no eteno



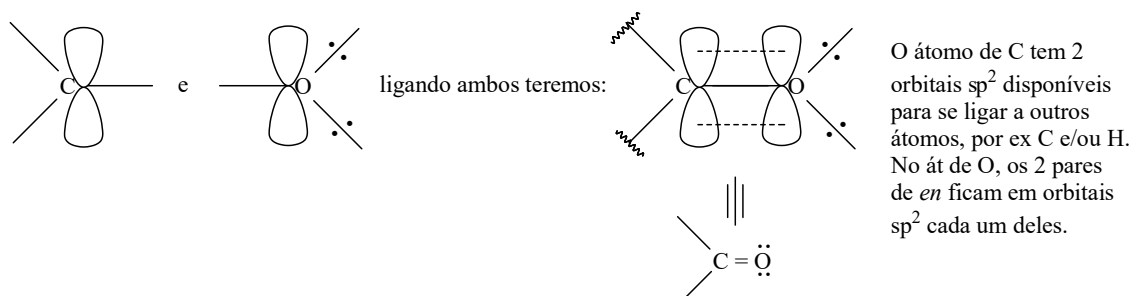
A segunda ligação C - C será devida aos 2 orbitais  $2p_z$  que em cada átomo de C não participaram da hibridização, e lembrando que a forma de um orbital 2p é a de um haltere, essa segunda ligação deverá ser representada da seguinte forma:



Poderá ser observado nesta ligação entre os 2 orbitais p, que se traçar uma linha imaginária entre os núcleos dos 2 átomos de C, essa não coincidirá com a linha da ligação como mostrado para as ligações chamadas de sigma. Neste caso, quando a linha de ligação não coincide com a linha imaginária internuclear, a ligação é chamada de ligação pi ( $\pi$ ).

Portanto, na molécula de eteno, temos 4 ligações  $\sigma$  C - H, 1 ligação  $\sigma$  C - C, e também 1 ligação  $\pi$  C - C

Se tivermos uma ligação dupla C = O, ambos átomos estarão hibridizados da forma  $sp^2$ , e em consequência com Geometria Espacial Trigonal Planar, e também cada átomo terá um orbital  $2p_z^1$ , sendo:



### .- Ligações triplas C-C e C-N:

Existem compostos orgânicos nos quais 1 átomo de C está ligado triplamente a outro átomo de C (alcinos), e também existem compostos orgânicos nos quais 1 átomo de C está ligado triplamente a um átomo de N (nitrilas). Nesses casos, os átomos ligados triplamente estão realizando uma hibridização do tipo  $sp$ . Isso significa que a hibridização ocorre apenas entre 2 orbitais em cada caso, o orbital s e 1 dos orbitais p. Isto dará lugar a 2 novos orbitais, chamados de  $sp$ , os quais deverão estar na sua maior separação em  $180^\circ$  numa linha, ou seja, Geometria Espacial Linear. E restando em cada caso 2 orbitais  $2p$  que não participaram da hibridização.

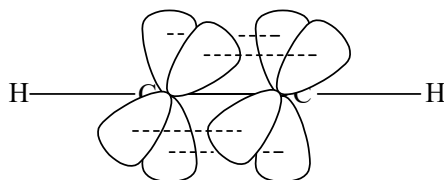
${}_6C = 1s^2 [2s^1 2px^1] 2py^1 2pz^1$  : 2 novos orbitais desemparelhados, de nome  $sp$  (50% de s e 50% de p), separados por  $180^\circ$ , e 2 orbitais  $2p$  desemparelhados

${}_7N = 1s^2 [2s^2 2px^1] 2py^1 2pz^1$  : 2 novos orbitais de nome  $sp$ , sendo apenas 1 deles desemparelhado, e o outro sustentando o par de elétrons n, separados por  $180^\circ$ , e 2 orbitais  $2p$  desemparelhados

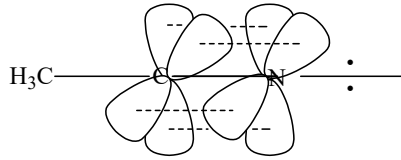
A menor molécula com ligação tripla entre 2 átomos de C é o etino ou acetileno,  $H - C \equiv C - H$ , aqui, os 2 átomos de C estão com hibridização  $sp$ , e como dito, esses 2 novos orbitais estão em uma linha e separados por  $180^\circ$ .

—————C————— e —————C————— , a ligação entre esses 2 átomos de C e cada um deles ligado a um átomo de H resultará inicialmente no seguinte:

H—————C—————C—————H E lembrando que em cada átomo de C restaram 2 orbitais  $2p$  que não hibridizaram, esses 4 orbitais (2 em cada át de C), serão os que irão formar as duas ligações C - C que faltam para completar a ligação tripla,



Uma molécula simples com ligação tripla C - N é o aceto nitrila,  $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{N}$ : . O átomo de N terá também os 2 orbitais híbridos sp. Um deles estará ligado ao sp do C e o outro sustentará o par de elétrons n.




Temos então que a ligação tripla C - N é formada pela ligação sp - sp, e por duas ligações 2p - 2p. E que a Geometria Espacial entre esses dois átomos é definida como linear.  
E o átomo de C do grupo  $\text{CH}_3$ ? Que tipo de hibridização está sofrendo? Qual a Geometria Espacial desse grupo metila?

### FORMAS DOS DIFERENTES ORBITAIS ENVOLVIDOS:

.- O único elétron do átomo de H encontra-se em um orbital 1s

.- De forma geral, orbitais s apresentam uma forma circular 

.- Os orbitais 2p apresentam uma forma de halteres  e seguem as orientações das coordenadas cartesianas x, y e z

.- Os orbitais híbridos no nível 2, dos 3 átomos aqui estudados, são produtos da mistura entre o orbital s e orbitais p, e eles apresentam de maneira geral uma forma com 2 lóbulos, sendo um deles significativamente maior do que o outro 

Mas os orbitais sp, sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> são diferentes entre si, considerando a participação do orbital s (circular) e do(s) orbital(is) p mais compridos na sua constituição.

.- Por isso então que as ligações  $\sigma$  entre 2 átomos de C terão um comprimento diferente dependendo do estado de hibridização dos átomos de C.  
E o mesmo se aplica às ligações C - H, C - O e C - N:

$$\text{C} - \text{C} \text{ sp}^3 = 1,54 \text{ \AA} \quad ; \quad \text{C} - \text{H} = 1,10 \text{ \AA}$$


$$\text{C} - \text{C} \text{ sp}^2 = 1,33 \text{ \AA} \quad ; \quad \text{C} - \text{H} = 1,08 \text{ \AA}$$

$$\text{C} - \text{C} \text{ sp} = 1,20 \text{ \AA} \quad ; \quad \text{C} - \text{H} = 1,06 \text{ \AA}$$

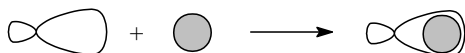
$$\text{C} - \text{O} \text{ sp}^3 = 1,43 \text{ \AA} \quad \left| \quad \text{C} - \text{N} \text{ sp}^3 = 1,43 \text{ \AA}$$

$$\text{C} - \text{O} \text{ sp}^2 = 1,23 \text{ \AA} \quad \left| \quad \text{C} - \text{N} \text{ sp} = 1,16 \text{ \AA}$$

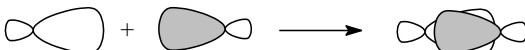
A forma dos orbitais e a sua sobreposição para formar ligações químicas pode permitir uma compreensão da "força da ligação", ou seja, da facilidade para esta ser quebrada, o que pode se traduzir na reatividade do composto nessa ligação determinada.

Aceitando que orbitais híbridos tem a forma geral  podemos avaliar comparativamente as forças das ligações que formam

.- Ligação  $\sigma$  C - H

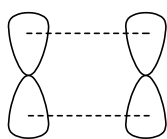


.- Ligação  $\sigma$  C - C

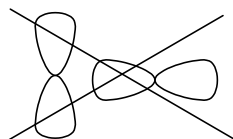


Pode se observar que na ligação C - H não há uma sobreposição tão completa como no caso da ligação C - C, o que permitiria entender por que é mais fácil quebrar uma ligação C - H do que uma ligação C - C. Portanto, a ligação C - H é mais reativa.

As ligações  $\pi$  são ainda mais fracas que as  $\sigma$ , já que essas não ocorrem por sobreposição orbital, e sim através de um fenômeno denominado de "deslocalização eletrônica" ( $\delta e$ ), no qual o ou os elétrons situados em algum orbital poderão se deslocalizar para um outro orbital que se encontrar coplanar (energicamente paralelo), ou pelo menos com uma boa coplanaridade. As ligações  $\pi$  ocorrem entre orbitais p que estão no mesmo eixo cartesiano, por exemplo x com x, y com y e z com z; e não ocorrem entre orbitais com eixos diferentes. Mas a deslocalização eletrônica pode ocorrer entre um orbital híbrido (por ex  $sp^3$ ) com um orbital p, desde que ambos apresentem uma boa coplanaridade.



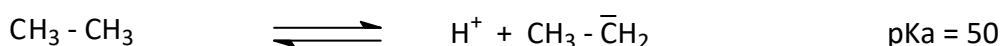
Ocorre deslocalização eletrônica



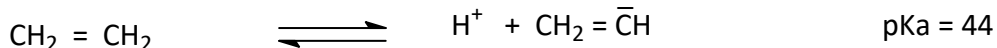
Não ocorre deslocalização eletrônica

#### ACIDEZ RELATIVA:

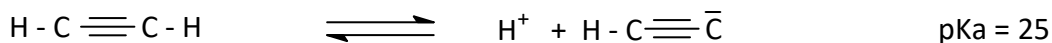
Quanto maior o caráter (%) s em um orbital híbrido, maior a acidez e maior a EN desse átomo de C.



hibridização  $sp^3 = 25\%$  de s

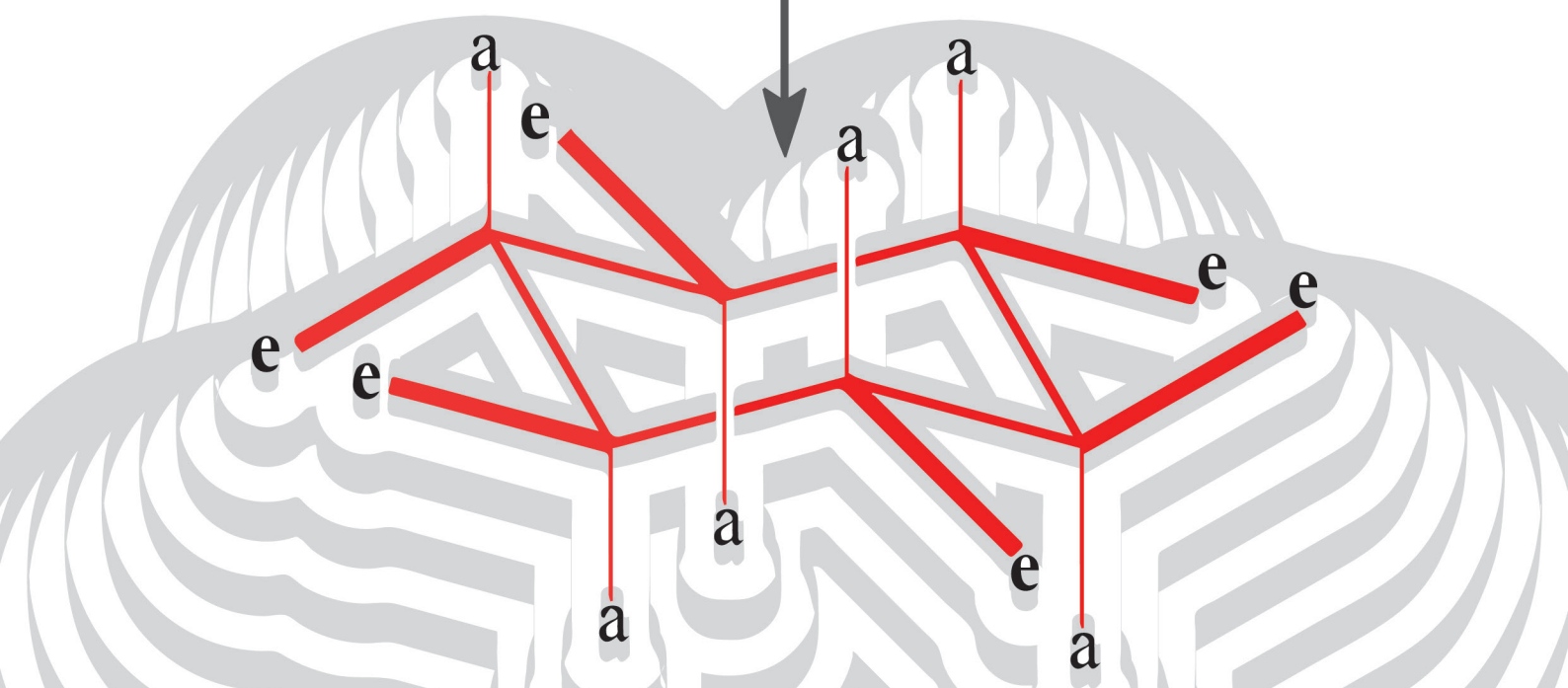
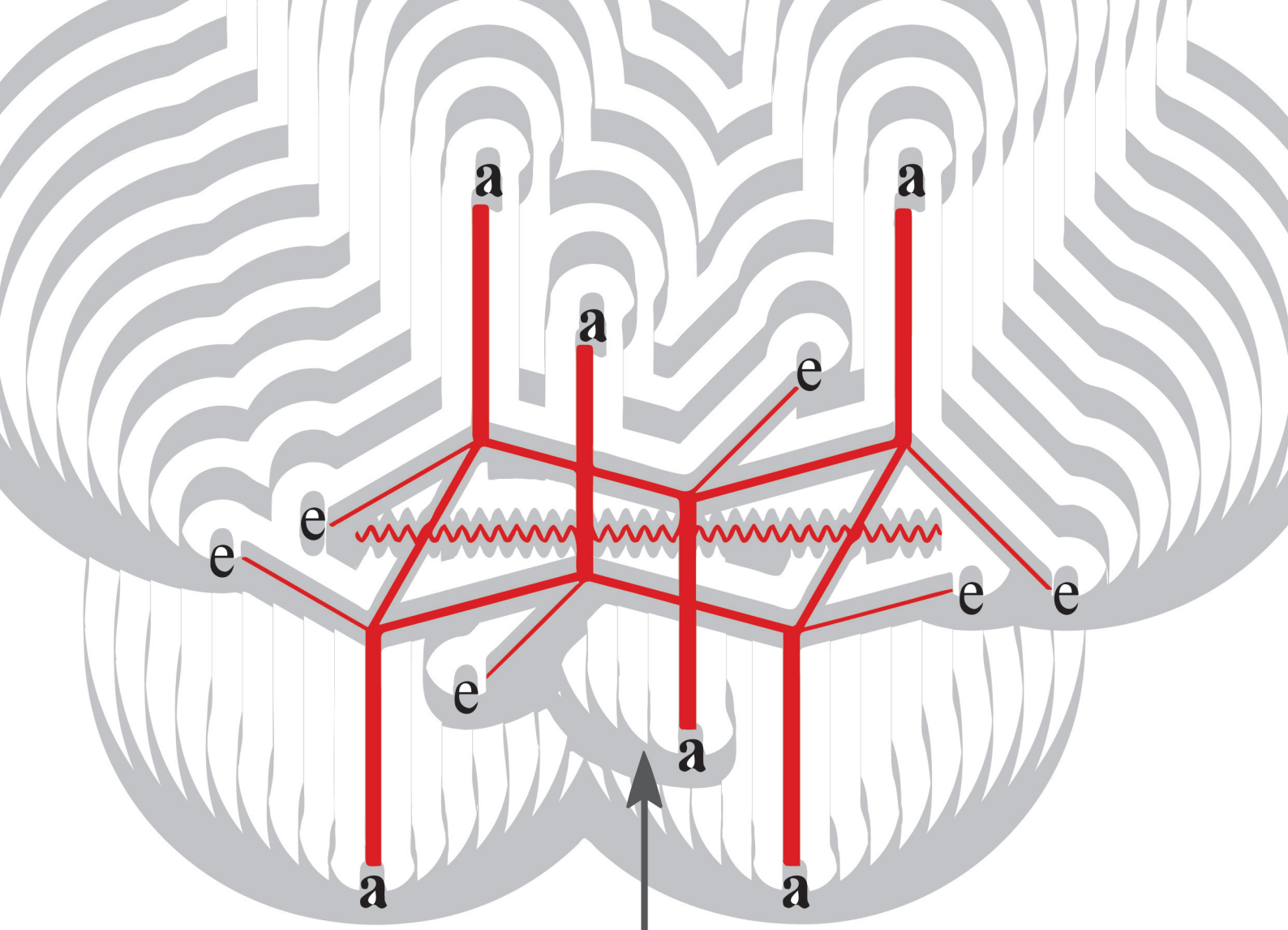


hibridização  $sp^2 = 33\%$  de s



hibridização  $sp = 50\%$  de s

O orbital s está mais próximo do núcleo que o orbital p, portanto o orbital de maior caráter s atrai à carga negativa com maior força.



# Capítulo 2

## ANÁLISE CONFORMACIONAL

“A investigação das diferentes conformações e suas respectivas estabilidades relativas é chamada de Análise Conformacional”.

Refere-se ao estudo das diferentes formas que uma determinada estrutura pode adotar com propósitos de atingir uma certa estabilidade (baixa  $E_p$ ). Essas formas vão depender das hibridizações adotadas pelos átomos, procurando sobrepor barreiras energéticas provocadas por:

- .- **Tensão estérica:** átomos ou grupos de átomos espacialmente próximos.
- .- **Tensão torsional:** repulsão entre os elétrons ligantes de substituintes adjacentes (em carbonos vizinhos).
- .- **Tensão angular:** nos ciclo alcanos, diferenças com o ângulo ideal tetraédrico.

**CONFORMAÇÕES DE ALCANOS:** Resultam da rotação livre permitida em torno da ligação simples C – C.

“Nas ligações duplas e triplas C – C, a rotação é impedida devido a que isso provocaria uma quebra das ligações  $\pi$ , pela perda da coplanaridade entre os orbitais p”.

Uma ligação simples C – C é uma ligação  $\sigma$  formada pela sobreposição de 2 orbitais  $sp^3$ .

Ligações  $\sigma$  são cilíndricamente simétricas em torno de um eixo internuclear.

Portanto a rotação em torno de uma ligação simples C – C pode ocorrer sem nenhuma mudança na quantidade de sobreposição dos orbitais  $sp^3$ .

Os diferentes arranjos espaciais das estruturas, resultantes da rotação em torno de uma ligação simples, são chamados de conformações.

Uma conformação específica é chamada de confôrmero.

No caso do etano ( $CH_3 - CH_3$ ), a rotação livre pode formar duas conformações extremas:

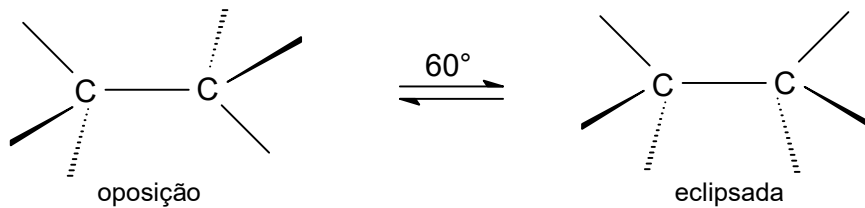
- Conformação em oposição

- Conformação eclipsada

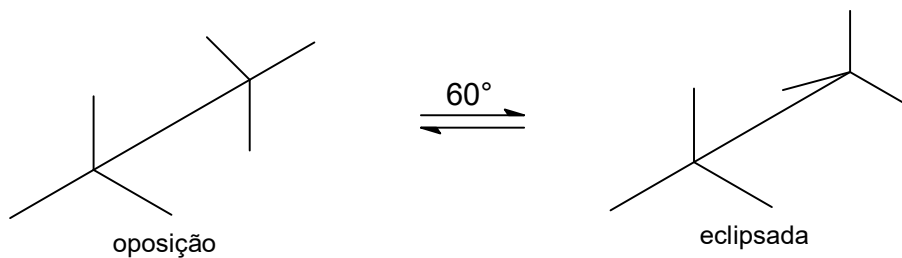
Com um número infinito de conformações entre esses 2 extremos

Representações:

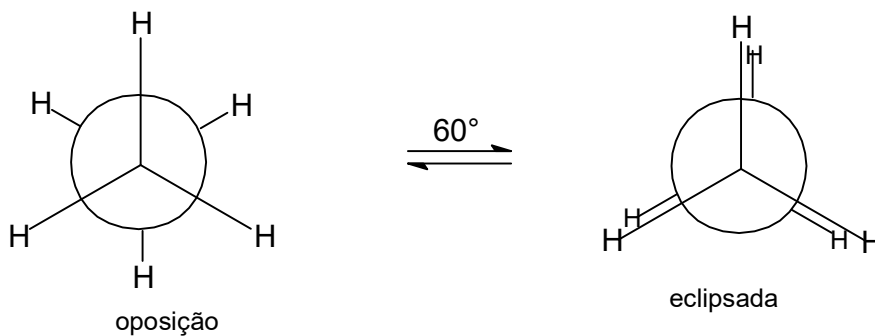
1.- Projeção em perspectiva



2.- Projeção cavalete



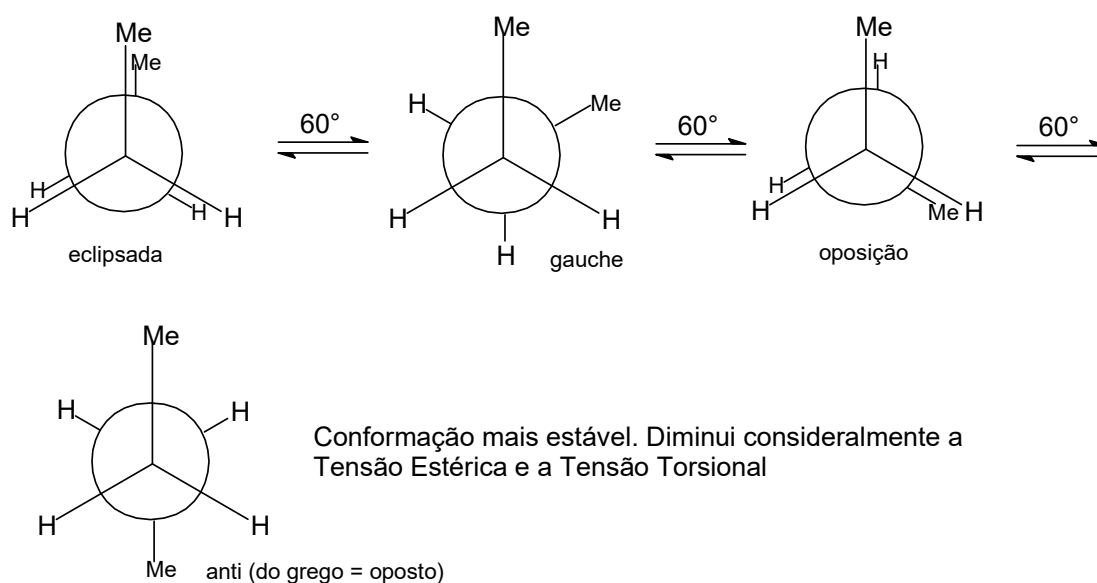
3.- Projeção de Newman



Na forma eclipsada existe uma certa **Tensão Estérica**, embora os átomos de H sejam pequenos. E também existe uma certa **Tensão Torsional** entre os elétrons de 3 pares de ligações C – H. Isto não ocorre na forma em oposição, o que indica que a forma em oposição, pelo fato de ter menos efeitos tensionais (menos energia potencial acumulada), será uma forma mais estável que a forma eclipsada, e portanto irá a tender a existir mais tempo na forma em oposição.

A barreira energética torsional no etano é pequena, apenas 2,9 Kcal/mol, o que permite que os confôrmeros se interconvertam milhões de vezes por segundo à temperatura ambiente, não podendo ser separados (isolados).

No caso da molécula de butano:  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ . Analisando a rotação livre entre o C-2 e o C-3



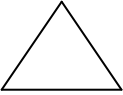

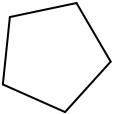

## CONFORMAÇÕES DE CICLO ALCANOS:

Tensões no anel: Os químicos observaram que muitas substâncias encontradas na natureza possuíam porções cíclicas (anéis) de 5 e de 6 membros (átomos). Também encontraram-se anéis de 3 e de 4 membros, mas com muito menos freqüência, o que indicava que estes últimos seriam menos estáveis.

Em 1885 o químico Adolf von Baeyer propôs que a instabilidade dos anéis de 3 e de 4 membros devia-se à **Tensão Angular**, associando figuras geométricas aos anéis e estabelecendo a diferença com o ângulo tetraédrico. Entendendo se tratar de anéis saturados, ou seja, todos  $\text{Csp}^3 - 109,5^\circ$ .



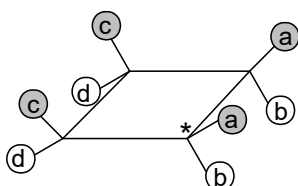
## TENSÕES ANGULARES ATRIBUÍDAS A PORÇÕES CÍCLICAS

Porção cíclica:	Tensão angular:
- ciclo propano associado com o triângulo equilátero (ângulos internos de $\sim 60^\circ$ ) 	$109,5 - 60 = 49,5^\circ$
- ciclo butano associado com o quadrado (ângulos internos de $\sim 90^\circ$ ) 	$109,5 - 90 = 19,5^\circ$
- ciclo pentano associado com o pentágono regular (ângulos internos de $\sim 108^\circ$ ) 	$109,5 - 108 = 1,5^\circ$ *
- ciclo hexano associado com o hexágono regular (ângulos internos de $\sim 120^\circ$ ) 	$120 - 109,5 = 10,5^\circ$

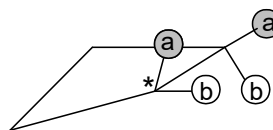
\*.- Segundo esse resultado, porções cíclicas de 5 membros deveriam ser as mais estáveis, e portanto as mais abundantes, já que tem ângulos mais próximos do tetraédrico  $\rightarrow$  menor Tensão Angular.

Porém, ciclo alcanos maiores que o ciclo propano NÃO SÃO PLANARES. Estes se torcem e se curvam a fim de alcançar uma conformação que minimize os 3 diferentes tipos de tensão que podem desestabilizar um composto cíclico, a angular, a torsional e a estérica.

Por ex. o ciclo butano planar teria menor tensão angular que o ciclo propano, mas poderia ter maior tensão torsional por possuir 4 pares de ligações C – H eclipsadas, e o ciclo propano somente 3 pares. No entanto, o ciclo butano não é uma molécula planar, é uma molécula inclinada, sendo que um grupo – CH<sub>2</sub> – está aproximadamente 25° inclinado com relação ao plano dos outros 3 grupos CH<sub>2</sub>. Isso acaba provocando um aumento da tensão angular, mas é compensado pelo decréscimo da tensão torsional.

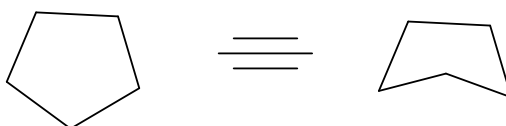


ciclo butano tudo planar  
4 pares de ligações C-H eclipsadas gerando tensão torsional: a-a, b-b, c-c e d-d



um dos grupos CH<sub>2</sub> sai do plano, o que provoca que 2 pares de ligações C-H percam a linearidade (a-a e b-b), diminuindo a tensão torsional.

Se o ciclo pentano fosse planar, praticamente não teria tensão angular. Mas 5 pares de ligações C – H eclipsados gerariam uma tensão torsional considerável. O ciclo pentano se dobra, permitindo que, semelhante ao caso do ciclo butano, os átomos de H fiquem “quase em oposição”. Adota uma conformação chamada de “envelope”.



## CONFORMAÇÕES DO CICLO HEXANO:

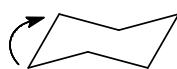
As substâncias cíclicas (ou com porções cíclicas) mais abundantes na natureza contém anéis de 6 membros (6 átomos). Isto porque essas substâncias podem existir em conformações que são quase que completamente livres de tensão. São as conformações chamadas “cadeira”, na qual todos os ângulos de ligação passam a ter 111° (muito próximo dos 109,5°), portanto sem Tensão Angular, e todos os átomos de H adjacentes estão em oposição, portanto sem Tensão Torsional.

ciclo hexano : C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

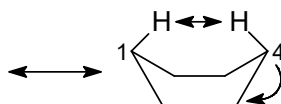
visão de frente  
“planar”



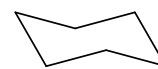
visão “de lado”, Conformações:



**cadeira**

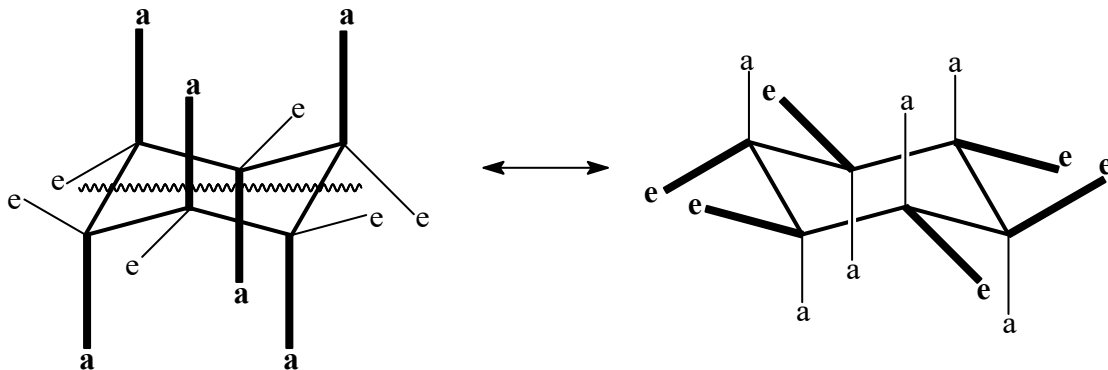


**barco**: a menos estável devido a Tensão Estérica entre áts de H, ou substttts em C-1 e C-4.



**cadeira**

Existem portanto duas conformações cadeira, inicialmente equivalentes e de maior estabilidade que a conformação barco, que é uma conformação intermediária de uma cadeira para a outra



No ciclo hexano temos 6 átomos de C, estando 1 em cada vértice do ciclo, e que além de estar cada um ligado a mais 2 átomos de C, está também ligado a 2 átomos de H. Na sua conformação mais estável, a cadeira, podemos observar na primeira figura, que se for traçada uma linha que a cortasse pela metade, teríamos que as ligações com os átomos de H adquirem orientações espaciais bem definidas. Sendo 6 em total, teremos 3 “pra cima” e 3 “para baixo”, perpendiculares a essa linha imaginária. Na figura foram desenhadas com linhas mais grossas para facilitar a sua identificação. Observamos também que, nascendo de cada átomo de C há 6 ligações que seguem uma orientação espacial que as deixa bastante afastadas uma da outra.

As ligações notoriamente verticais recebem o nome de *ligações axiais*, e as outras, mais afastadas, o nome de *ligações equatoriais*. Note que, quando em um dos átomos de C a ligação axial está orientada para cima, a correspondente ligação equatorial está orientada levemente para baixo, e vice e versa.

A passagem (interconversão) de uma conformação cadeira para a outra envolve a subida de um dos extremos e a descida do outro. Isso provoca que as ligações com orientação axial na primeira cadeira passarão a ter orientação equatorial na segunda cadeira, e vice e versa.

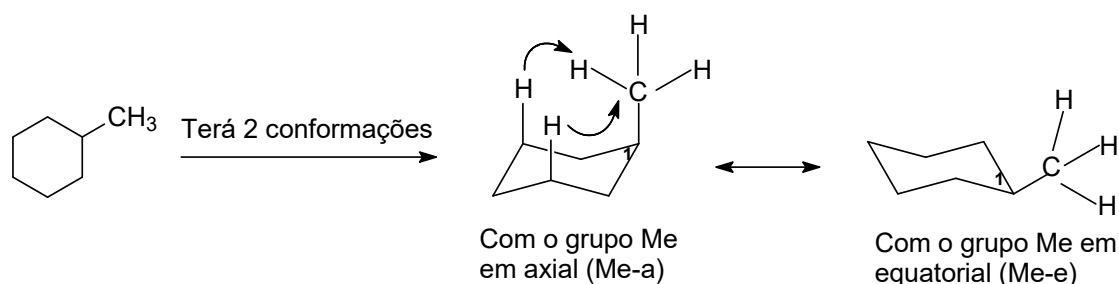
No ciclo hexano, onde todas as ligações dos átomos de C são com 2 átomos de H, entende-se que as duas conformações cadeira apresentam estabilidades equivalentes.

## CONFORMAÇÕES DE CICLO HEXANOS MONO- E DI-SUBSTITUÍDOS:

### .- MONO-SUBSTITUÍDOS: METIL CICLO HEXANO:

Conformações de ciclo hexanos mono- e di-substituídos:

.- mono-substituídos: metil ciclo hexano



Nessas conformações podemos observar o seguinte:

- .- Com o grupo Me-a, observa-se que fica espacialmente próximo dos 2 átomos de H também em axial nas posições 3 e 5. Isso provoca uma Tensão Estérica, conhecida como "*Interação 1,3 diaxial*".
- .- Com o grupo Me-e, observa-se que fica afastado dos outros átomos de H, e portanto não existe neste caso Tensão estérica.
- .- A análise anterior permite deduzir, que mesmo que exista um equilíbrio dinâmico entre as duas conformações, aquela com o Me-e terá uma certa preferência com relação àquela com Me-a, já que com a Me-e não há Tensão estérica.

Se diz então que o metil ciclo hexano terá como conformação preferida aquela com o Me-e.

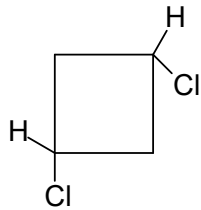
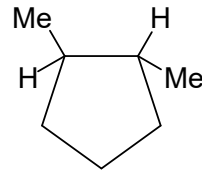
.- Isso acontecerá em todos os casos de anéis ciclo hexânicos monossustituídos. Sempre haverá 2 conformações. Uma com o substituinte na posição axial e a outra com o substituinte na posição equatorial. A conformação preferida será sempre aquela com o substituinte na posição equatorial.

### .- DISSUBSTITUÍDOS: POR EXEMPLO, DIMETIL CICLO HEXANOS:

Esteroisomeria: Isômeros com arranjo espacial diferente apresentam Configurações diferentes.

Isômeros geométricos são produto da rotação impedida ou diminuída em torno de uma ligação dupla e em porções cíclicas.

Nos ciclos alcanos dissustituídos existem os estereoisômeros com configurações *cis* e *trans*. Exemplos:

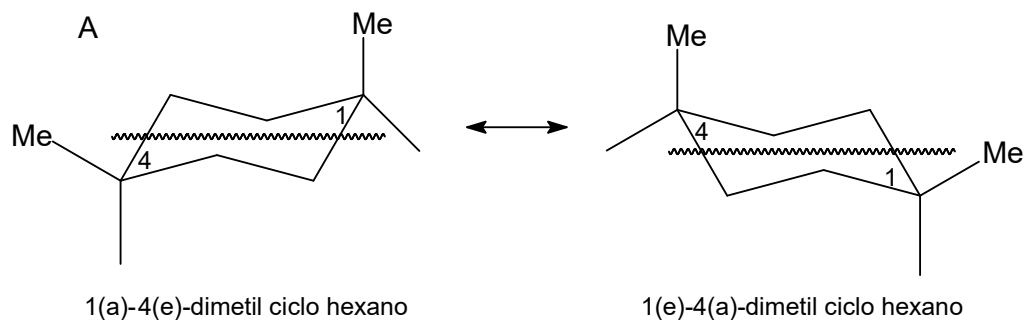
*cis*-1,3-dicloro ciclo butano*trans*-1,2-dimetil ciclo pentano

.- Como já compreendido, para o ciclo hexano teremos que realizar uma Análise Conformacional com as duas conformações cadeira em cada caso.

Vejamos uma situação completa usando como exemplo o 1,4-dimetil ciclo hexano:

.- Podemos encontrar duas situações diferentes:

Vejamos primeiro as conformações para a configuração *cis* do composto:



Nesta primeira situação se procedeu da seguinte maneira:

1.- São desenhadas as 2 conformações cadeira e separadas por essa seta com ponta dupla (de formas ressonantes).

2.- Se definem com números as posições 1 e 4, e em cada uma delas se desenham as duas ligações axial e equatorial correspondentes segundo o modelo visto no começo deste capítulo.

3.- No C-1, e a modo de referênci (ponto de partida), se coloca um grupo Me na posição axial. Aleatoriamente colocamos no C-4 o outro grupo Me na posição equatorial

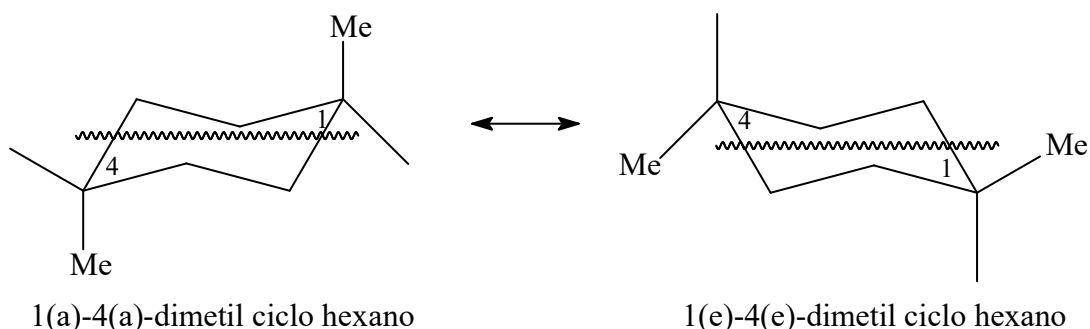
4.- Lembrando que a segunda conformação resulta da “subida” do C-4 e da “descida” do C-1, portanto os números 1 e 4 agora ocupam as posições mostradas

5.- E também, lembrando que essa mudança de conformação provoca que as ligações que são axiais na primeira conformação passarão a ser equatoriais na segunda, e vice e versa.

6.- Usando como referência a linha imaginária que divide a conformação em duas partes, nota-se que em ambas as conformações os grupos Me estão orientados “para cima”. Isto é bastante mais notório nos casos em que o grupo Me está nas ligações axiais. Mas observe que quando o grupo Me está em equatorial, a correspondente ligação axial fica orientada para o lado oposto da ligação axial onde está a outra Me.

Quando os 2 substituintes estão espacialmente orientados para o mesmo lado corresponde à configuração *cis*. Portanto, essas duas conformações correspondem à configuração *cis* do 1,4-dimetil ciclo hexano.

E como representar as conformações da configuração *trans*?



.- Se repetem os pontos 1 e 2 do caso anterior

3.- Mas agora, o grupo Me não se coloca em equatorial como no caso anterior, já que vimos que essa combinação deixa aos 2 grupos Me orientados para o mesmo lado (para cima nesse caso). Portanto, para ficarem em *trans*, a segunda Me terá que ser colocada na ligação axial em C-4.

A mudança de conformação irá definir agora que na segunda conformação os dois grupos Me ficarão nas ligações equatoriais.

Portanto, e semelhantemente ao caso anterior, essas duas conformações correspondem à configuração *trans* do 1,4-dimetil ciclo hexano.

Resumindo:

O composto 1,4-dimetil ciclo hexano apresenta 2 isômeros geométricos, um com a configuração *cis*, e outro com a configuração *trans*.

O isômero de configuração *cis* apresenta duas conformações:

*cis*-1(a)-4(e)-dimetil ciclo hexano , e

*cis*-1(e)-4(a)-dimetil ciclo hexano

E o isômero de configuração *trans* apresenta também duas conformações:

*trans*-1(a)-4(a)-dimetil ciclo hexano , e

*trans*-(1e)-4(e)-dimetil ciclo hexano

Continuando com a Análise Conformacional observamos que:

No isômero *cis*, ambas as conformações são equivalentes em termos de estabilidade, já que os dois substituintes são iguais (do mesmo tamanho), e, portanto ambos irão apresentar a mesma Tensão Estérica quando houver um grupo Me em axial.

Porém, no isômero *trans* haverá uma conformação preferida, ou seja, mais estável do que a outra. Trata-se daquela em que os dois grupos Me encontram-se em equatorial, onde não há Tensão Estérica. E na outra conformação, onde os dois grupos Me estão em axial, ambos os grupos irão sofrer Tensão Estérica.

Temos então que das 4 conformações há uma delas que é a mais estável (1(e)-4(e)), outra que é a menos estável (1(a)-4(a)), e outras duas intermediárias e equivalentes (1(a)-4(e) e 1(e)-4(a)).

Podemos também deduzir, que se a conformação mais estável corresponde a uma das duas conformações da configuração *trans*, então das duas configurações, a *trans* é mais estável (mais abundante naturalmente) que a *cis*.

Exercício: Através da Análise Conformacional indique qual é o Isômero Configuracional mais estável do 1-etil-3-terc-butil ciclo hexano (1-Et-3-t-Bu ciclo hexano).

.- Para resolver este exercício deve se proceder seguindo os seguintes passos:

1.- Representar as duas conformações cadeira para o isômero de configuração *cis*, e também,

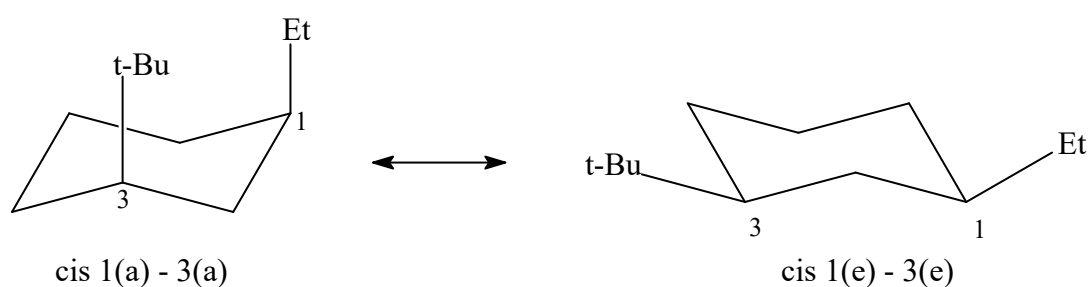
2.- Representar as duas conformações cadeira para o isômero configuracional *trans*,

3.- Avaliar em cada configuração, qual das duas cadeiras seria comparativamente mais estável,

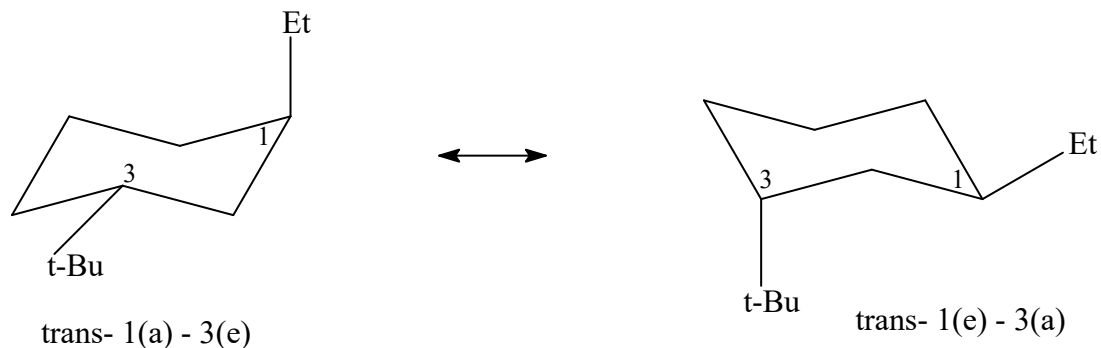
4.- Avaliar nas duas configurações, qual das 4 conformações cadeira seria comparativamente mais estável,

5.- Aquela conformação mais estável (comparando as 4), será correspondente à configuração mais estável do composto analisado:

A) cis-1-Et-3-t-Bu ciclo hexano



B) trans-1-Et-3-t-Bu ciclo hexano



.- Realizados os passos 1 e 2, vamos ao passo 3.

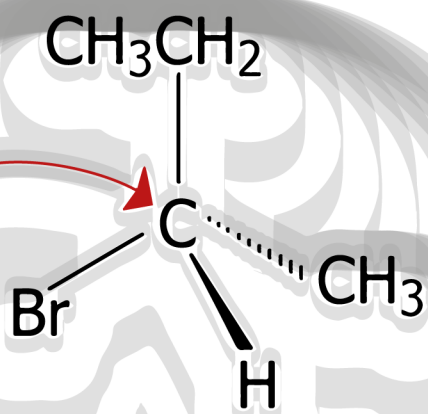
.- Qual a conformação mais estável do isômero *cis*? Aquela conformação na qual os 2 substituintes estão em equatorial, já que assim nenhum dos dois apresenta Tensão Estérica.

.- E no isômero *trans*? Neste caso, e em todos aqueles em que há 2 substituintes diferentes, portanto de diferente tamanho ou volume, a conformação preferida será aquela na qual o substituinte mais volumoso estiver na posição equatorial. O grupo t-Bu é mais volumoso que o grupo Et, portanto a conformação preferida é aquela 1(a)–3(e).

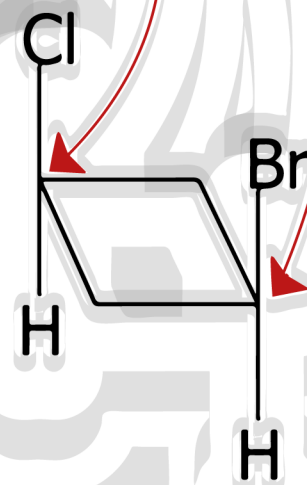
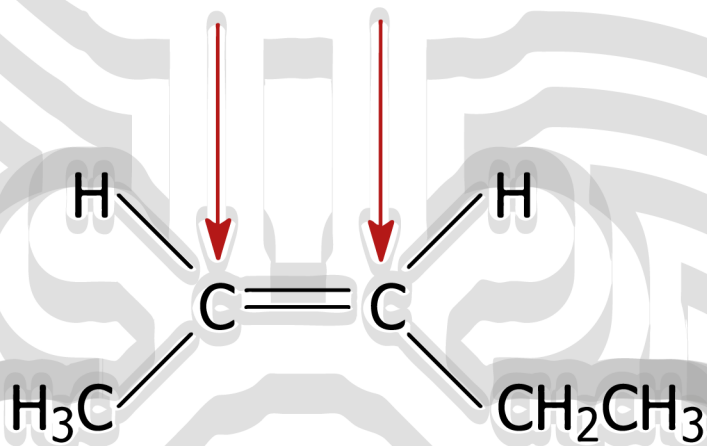


.- E avaliando comparativamente as 4 conformações, fica evidente que aquela com os 2 substituintes em equatorial será a mais estável, e portanto, respondendo o passo 5, se a conformação mais estável corresponde ao isômero de configuração *cis*, então esse composto irá preferir “existir” principalmente na configuração *cis*, e na conformação e,e.

# Capítulo 3



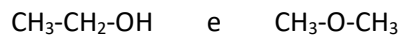
estereocentro



## ESTEREOISOMERIA

### ISÔMEROS GEOMÉTRICOS

Substâncias que têm a mesma Fórmula Molecular, mas não são idênticas, são chamados isômeros. Os isômeros dividem-se em duas classes: *Isômeros de Constituição* e *Estereoisômeros*. Isômeros de constituição diferem na maneira em que seus átomos estão conectados. Por exemplo, o etanol e o éter dimetílico são isômeros de constituição, pois ambos têm a mesma Fórmula Molecular,  $C_2H_6O$ , no entanto no etanol o átomo de oxigênio está ligado a um carbono e a um hidrogênio, e no éter dimetílico o oxigênio está ligado a dois carbonos.



**Isômeros de constituição:**

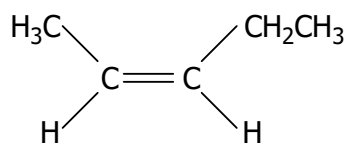
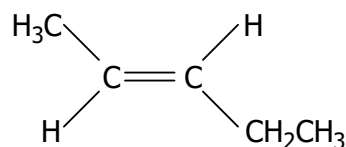
etanol

éter dimetílico

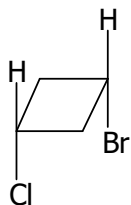
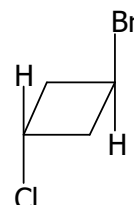
Diferente aos isômeros constitucionais, os Estereoisômeros (também chamados de Isômeros Configuracionais) têm seus átomos conectados da mesma maneira, mas diferem na forma em que seus átomos estão organizados no espaço. Há dois tipos de estereoisômeros: Isômeros Geométricos (*cis – trans e Z – E*), e Isômeros com Centros Quirais.

**ISÔMEROS GEOMÉTRICOS:****Isômeros *cis* – *trans*, e Isômeros *Z* e *E*:**

Os isômeros *cis* – *trans* resultam da rotação limitada entre átomos de carbono. Esta rotação limitada pode ser causada por uma ligação dupla e por uma estrutura cíclica. Quando a causa da rotação limitada é uma ligação dupla, um alceno como o 2-penteno pode existir como os isômeros *cis* e *trans*. O isômero *cis* tem os hidrogênios do mesmo lado na ligação dupla, enquanto que o isômero *trans* tem os hidrogênios em lados opostos na ligação dupla.

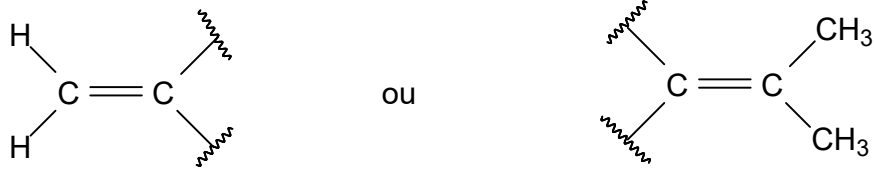
*cis*-2-penteno*trans*-2-pentenoisômeros  
geométricos

Substâncias cíclicas também podem ter isômeros *cis* e *trans*. Nestes casos, o isômero *cis* tem os hidrogênios do mesmo lado do anel, enquanto que o isômero *trans* tem os hidrogênios em lados opostos do anel.

*cis*-1-bromo-3-clorociclobutano*trans*-1-bromo-3-clorociclobutanoisômeros  
geométricos

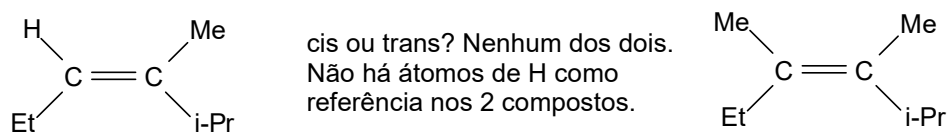
.- Átomos ou grupos de átomos idênticos geminais (que nascem do mesmo átomo de C), não geram estereoisômeros.

Por ex.



### Isômeros *E* e *Z*:

Para aquelas estruturas nas quais não há átomos de H para usar como referência para a nomenclatura *cis* e *trans*, tornou-se necessário a criação de um sistema de nomenclatura que fosse mais generalizado. Por ex:

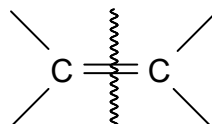


Para situações como essas, e muitas outras, foi criado o Sistema de Nomenclatura *Z* e *E*, que consiste em determinar as prioridades relativas dos átomos (ou grupos de átomos) ligados a um dos  $C_{sp^2}$ , e a continuação ao outro  $C_{sp^2}$ .

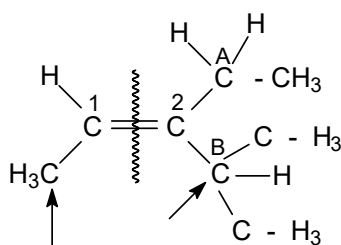
Se os átomos ou grupos de átomos de maior prioridade estiverem do mesmo lado da ligação dupla, o isômero será designado com a configuração *Z* (*zusammen* = junto). E se estiverem em lados opostos, a configuração será *E* (*entgegen* = oposto).

As prioridades se determinam pelas Regras de Cahn, Ingold e Prelog (C-I-P), e a seqüência é a seguinte:

.- Primeiramente “se separam” os átomos de  $Csp^2$



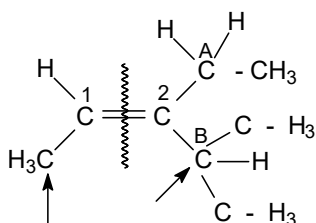
.- 1ª Regra: Depende do Peso Atômico (PA) **dos átomos ligados diretamente ao  $Csp^2$** . O átomo de maior PA terá a maior prioridade. Vejamos isto com o exemplo a seguir, inicialmente o átomo de  $Csp^2$  do lado esquerdo está ligado a um átomo de H e a um átomo de C do grupo Metila (Me).



O átomo de  $Csp^2$ -1 está “diretamente ligado” a um átomo de H e também a um átomo de C. Como o átomo de C tem um PA maior que o do átomo de H, então o grupo  $CH^3$  terá prioridade.

Agora, o outro átomo de  $Csp^2$  está diretamente ligado a 2 átomos de C. Como resolver isso?

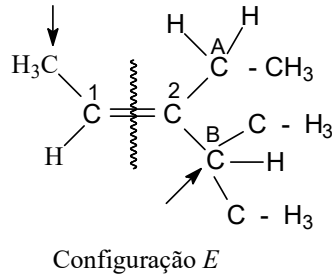
.- 2ª Regra: Se os 2 átomos ligados diretamente ao átomo de  $Csp^2$  fossem iguais (geralmente átomos de C), a análise se continua considerando os PA dos átomos ligados diretamente aos átomos “empatados”.



O átomos de C marcados com as letras A e B, ligados ao C-2 são os átomos "empatados".  
 O átomo de C marcado com a letra A está ligado diretamente a 2 átomos de H e a um átomo de C.  
 O átomo de C marcado com a letra B está ligado diretamente a 1 átomo de H e a 2 átomos de C.  
 A somatória dos PA dos átomos ligados ao C marcado com B é maior que a dos átomos ligados ao C marcado com A. Portanto no átomo de C-2 o grupo de maior prioridade é aquele que começa com o C B ("o de baixo")

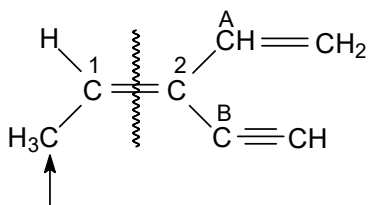
Neste caso, e para o exemplo escolhido, a análise já está terminada. Os dois grupos de maior prioridade estão orientados para o mesmo lado da ligação dupla, nesta representação estão “para baixo”. Portanto a configuração desse isômero é a Z.

E como poderíamos representar ao isômero *E* desse mesmo composto? Bastaria com inverter a posição dos substituintes em um dos Csp<sup>2</sup>. Por ex. no C-1 colocar o átomo de H no lugar do grupo CH<sub>3</sub> e vice e versa. Aí, os 2 grupos de maior prioridade ficariam em lados opostos da ligação dupla, e assim teríamos o isômero *E*.

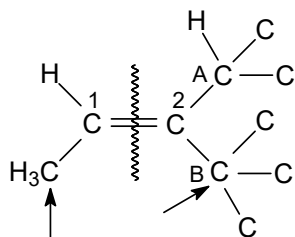


Pode haver ainda outras variantes de substituintes, portanto teremos a 3<sup>a</sup> e a 4<sup>a</sup> regras.

3<sup>a</sup> Regra: Se um átomo estiver ligado de maneira múltipla (dupla ou tripla) com outro átomo, isto equivale a usar o mesmo número de ligações com aqueles átomos. Exemplo:



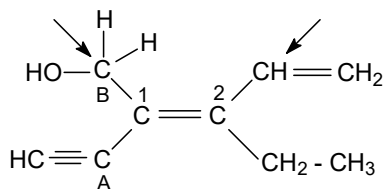
A prioridade no C-1 já está definida.  
E ao C-2 temos 2 átomos de C ligados diretamente, os marcados com A e B. Como definir qual dos dois grupos terá prioridade? Nesse caso aplicamos a 3<sup>a</sup> Regra.



- .- O átomo de C-A está ligado a 1 átomo de H, e também está ligado duplamente a um átomo de C. Isto último corresponde a estar ligado a 1 átomo de H e a 2 átomos de C.
- .- O átomo de C-B está ligado triplamente a um átomo de C, o que se entende como que o átomo de C-B está ligado a 3 átomos de C.
- .- A somatória dos PA no C-B é maior que no C-A, portanto o grupo prioritário no C-2 é o C-B

Neste caso, o isômero representado também tem a Configuração *Z*.

- 4ª Regra: A presença de um heteroátomo: O, N, S, F, Cl, Br e I, já torna prioritário ao grupo que o sustenta.

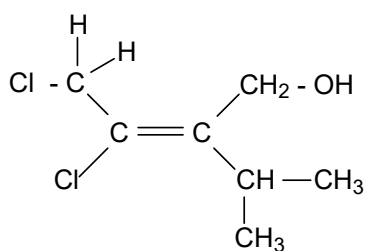


Configuração Z

Está claro, pela 3ª Regra, que no C-2 o grupo prioritário é o grupo etenila (vinila).

E no C-1, o grupo prioritário é o grupo B. Por que? Porque apesar do C-A estar ligado a 3 átomos de C, o que daria um PA somado considerável, o C-B está ligado a um átomo de O, um heteroátomo, que o torna automaticamente prioritário.

**IMPORTANTE!: Nestes casos não se faz a somatória comparativa dos PA.**



Explique a Configuração E do isômero representado

### Exercício 1

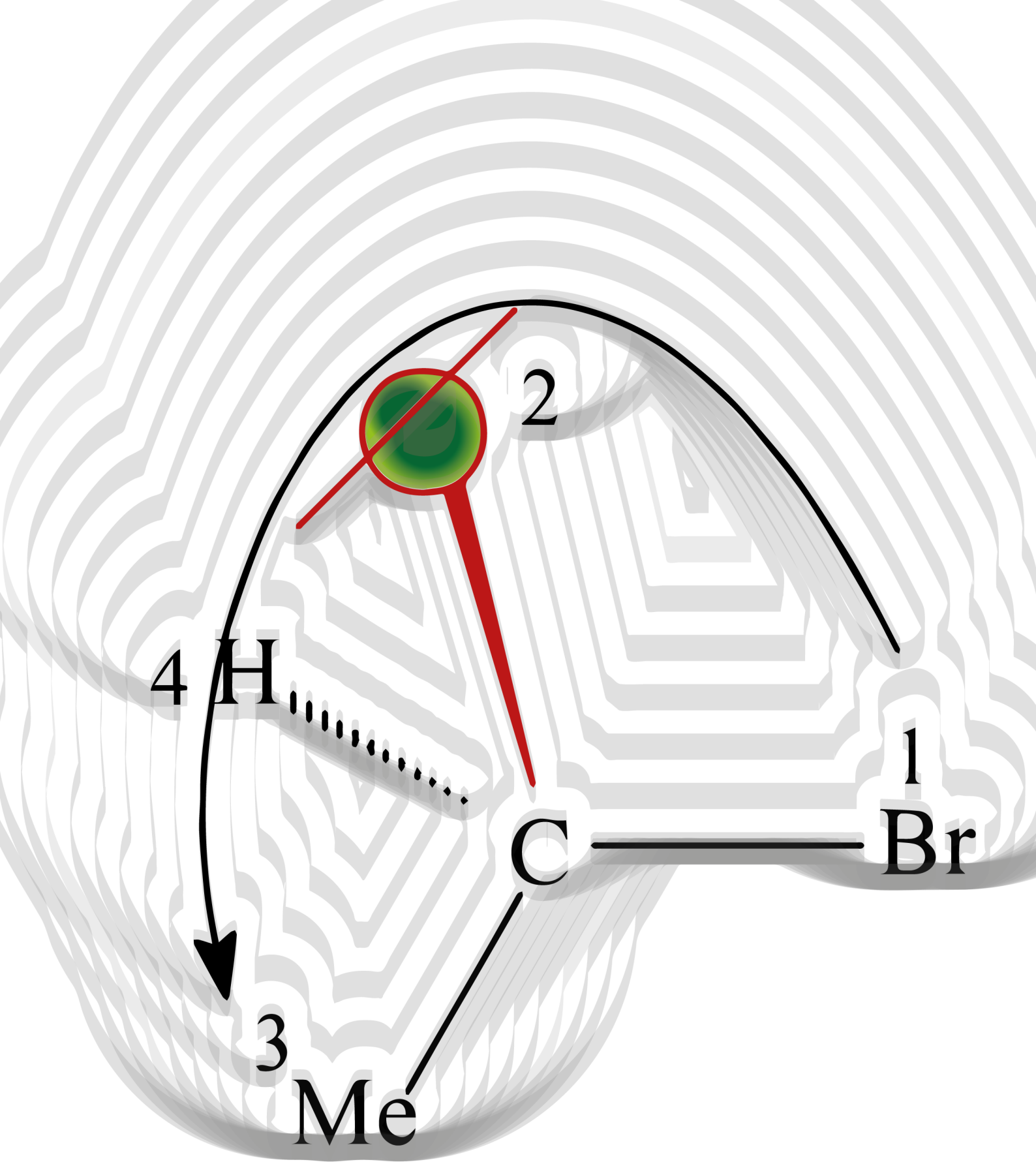
- Desenhe 2 isômeros constitucionais com a fórmula molecular  $C_3H_7Cl$
- Quantos isômeros constitucionais você pode desenhar para  $C_4H_{10}O$ ?

### Exercício 2

Desenhe os isômeros *cis* e *trans* para as seguintes substâncias

- 1-etil-3-metil ciclobutano
- 2-metil-3-hepteno





# Capítulo 4

## ESTEREOQUÍMICA

### ISÔMEROS COM CENTROS QUIRAIS

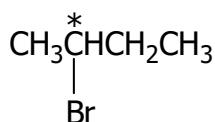
#### QUIRALIDADE:

Um objeto chamado quiral é aquele que tem uma forma direita e outra forma esquerda. Por exemplo, os pés, os sapatos, as mãos e outros. Um objeto quiral tem *imagem especular não sobreponível*, ou seja, a sua imagem especular não é o que parece ser. Se você olhar para sua mão esquerda num espelho, não é a figura correspondente à mão esquerda que você vê, e sim a correspondente à mão direita. Ao contrário, uma cadeira não é quiral já que ela aparece igual no espelho. Diz-se então que a cadeira é aquiral.

#### CARBONOS ASSIMÉTRICOS E CENTROS QUIRAIS:

Não somente alguns objetos é que podem ser quirais; moléculas também podem ser quirais. A característica que com freqüência é a responsável pela quiralidade numa molécula é a presença de um *carbono assimétrico*.

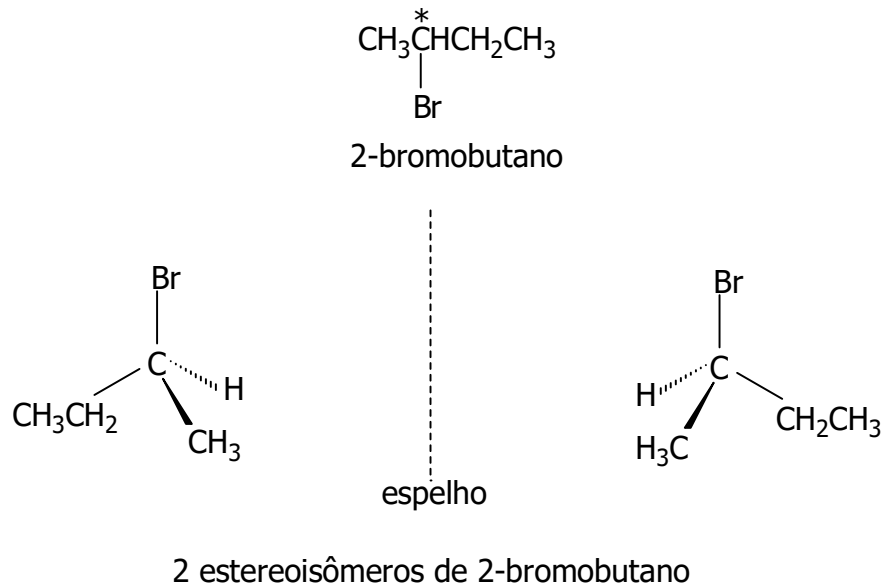
Um carbono assimétrico é um carbono que está ligado a quatro grupos diferentes. Como no exemplo mostrado a seguir (2-bromo butano), o carbono assimétrico é marcado com asterisco. Deste modo pode-se observar que a esse carbono assimétrico está ligado um átomo de hidrogênio, um átomo de bromo, um grupo metila e também um grupo etila.



Segundo isso então, os únicos carbonos que podem ser carbonos assimétricos são os hibridizados em  $sp^3$ , carbonos hibridizados em  $sp^2$  e  $sp$  não podem ser assimétricos porque não podem ter quatro grupos ligados a eles. Um carbono assimétrico é também conhecido como centro quiral. Outros átomos, além de carbono, podem ser também centros quirais quando estiverem ligados a quatro grupos diferentes (ex: nitrogênio e fósforo), portanto, um carbono assimétrico é somente um tipo de centro quiral.

## ISÔMEROS COM UM CARBONO ASSIMÉTRICO:

Uma substância com um carbono assimétrico, como o 2-bromo butano, pode existir como dois estereoisômeros. Esses dois isômeros são análogos à mão direita e à esquerda. Imagine um espelho entre os dois isômeros e observe como eles são as imagens especulares um do outro. Os dois isômeros são *imagens especulares não sobreponíveis* - eles são duas moléculas diferentes.

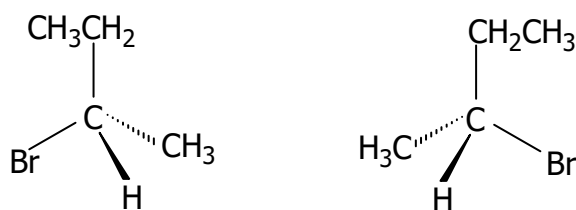


Moléculas de imagem especular não sobreponíveis são chamadas de enantiômeros; portanto, os dois estereoisômeros do 2-bromo butano são enantiômeros entre si. Uma molécula que tem imagem especular não sobreponível é quiral; assim como uma molécula que tem imagem especular sobreponível é aquiral. Cada um dos enantiômeros é uma molécula quiral.

## DESENHANDO ENANTIÔMEROS:

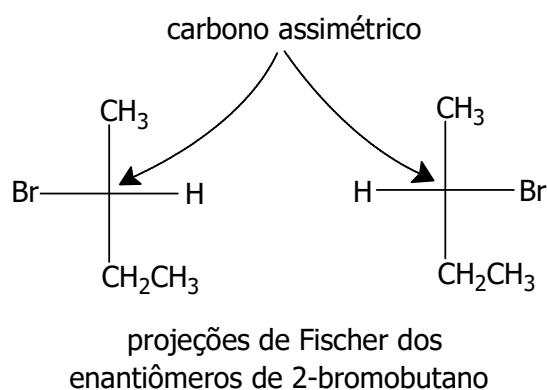
Comumente os enantiômeros são desenhados usando *fórmulas em perspectiva* ou *projeções de Fischer*.

Fórmulas em perspectiva mostram duas das ligações do carbono assimétrico no plano do papel, uma ligação como uma cunha sólida projetada para frente do papel, e a quarta ligação como uma cunha tracejada estendendo-se para trás do papel. Você pode desenhar o primeiro enantiômero pondo os quatro grupos ligados ao carbono assimétrico em qualquer ordem. Obtenha o segundo enantiômero desenhando a imagem especular do primeiro enantiômero.



fórmulas em perspectiva dos enantiômeros de 2-bromobutano

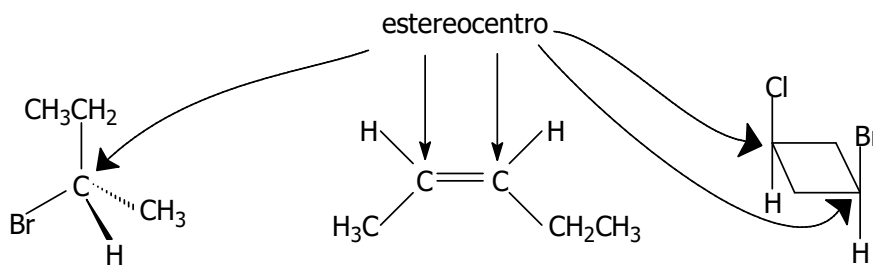
A **Projeção de Fischer** (inventada no final do século XVII por Emil Fischer) representa um carbono assimétrico no ponto de intersecção de duas linhas perpendiculares entre si. As linhas horizontais representam as ligações que se projetam para frente do plano do papel, e as linhas verticais representam as ligações que se estendem para trás do plano do papel. A cadeia de carbonos sempre é desenhada verticalmente com o carbono C-1 no topo da cadeia.



Para desenhar enantiômeros usando a projeção de Fischer, desenhe o primeiro com o arranjo dos quatro grupos ligados ao carbono assimétrico, respeitando a regra de desenhar a cadeia de carbonos verticalmente colocando o C-1 no topo. Desenhe o segundo enantiômero intercambiando dois grupos. É melhor intercambiar os grupos nas duas ligações horizontais, porque assim os enantiômeros vão parecer imagens especulares no papel.

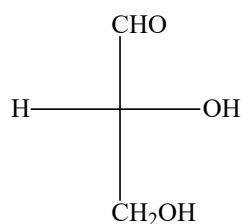
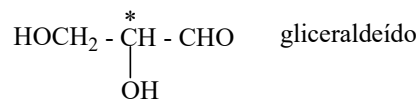
Observe que, se você estiver desenhando fórmulas em perspectiva ou projeções de Fischer, permutando dois grupos você tem o enantiômero; e intercambiando dois grupos por uma segunda vez você volta à molécula original.

Um *estereocentro* (ou *centro estereogênico*) é um átomo em que o intercâmbio de dois grupos ligados a ele produz um estereoisômero. Por isso, ambos os *carbonos assimétricos* - onde a troca de dois grupos produz um enantiômero, e os carbonos onde a permuta de dois grupos converte um isômero *cis* a outro *trans* (ou isômero *Z* em um isômero *E*) - são estereocentros.

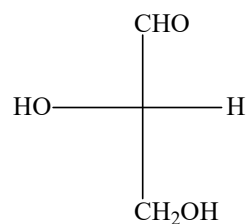


### NOMEANDO ENANTIÔMEROS:

As primeiras tentativas para diferenciar estereoisômeros pelo nome surgiram com a descoberta dos estereoisômeros do composto conhecido como gliceraldeído, no qual foi identificada a presença de um átomo de C assimétrico e, portanto deduzidos os 2 arranjos espaciais que apresenta. A representação desses 2 arranjos espaciais foi feita a través das respectivas Projeções de Fischer. Essas representações mostram que em cada caso é a orientação do grupo –OH o que permite a diferenciação entre os dois estereoisômeros, e portanto optou-se por dar nomes de acordo com a orientação do grupo –OH em cada caso, chamando de D-gliceraldeído ao isômero com o grupo –OH para a direita (*D = dexter = direita*), e de L-gliceraldeído com o grupo para a esquerda (*L = laevus = esquerda*). Ou seja, a nomenclatura aplicada foi do tipo relativa (comparativa).

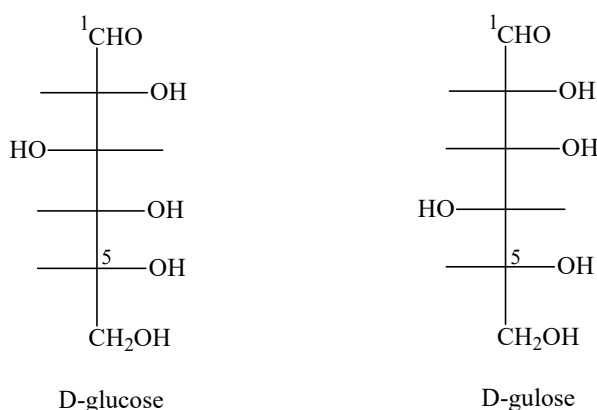


D-gliceraldeído



L-gliceraldeído

Posteriormente seguiu-se esse mesmo padrão de nomenclatura, aos açúcares estruturalmente derivados do D- e do L-gliceraldeído, observando a orientação do grupo –OH no átomo de carbono C-5, sendo por exemplo:



Apesar de que, como se verá a seguir, a partir de 1966 existe uma nomenclatura do tipo absoluta. A nomenclatura D- e L- é ainda utilizada comumente em açúcares e aminoácidos.

### O SISTEMA DE NOMENCLATURA R, S:

Precisamos de um sistema para nomear os estereoisômeros individuais de uma substância como o 2-bromo butano, de maneira que saibamos de qual estereoisômero estamos falando. Em outras palavras, precisamos de um sistema de nomenclatura que indique a configuração (arranjo) dos átomos ou grupos ligados ao carbono assimétrico. Químicos usam as letras R e S para indicar a configuração de um carbono assimétrico. Para qualquer par de enantiômeros com um carbono assimétrico, um deles terá a configuração R e o outro terá a configuração S. O sistema R,S foi inventado por Cahn (Robert Sidney), Ingold (Sir Christopher) e Prelog (Vladimir).

Primeiramente vamos ver como podemos determinar a configuração de uma substância se tivermos um modelo tridimensional dessa substância.

1°.- *Classifique os grupos (ou átomos) ligados ao carbono assimétrico em ordem de prioridade.* As prioridades relativas para os grupos ligados ao carbono assimétrico são determinadas utilizando as seguintes regras:

Regra 1.- As prioridades relativas dependem do peso atômico dos átomos ligados ao carbono assimétrico. O de maior peso atômico é o de maior prioridade.

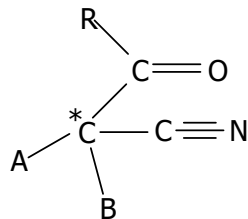
Por exemplo, se estiverem ligados os átomos, H, Cl, O e C, a ordem de maior a menor prioridade seria: Cl, O, C e H.

Regra 2.- No caso de 2 átomos ligados ao carbono assimétrico serem iguais, deve-se continuar o movimento para fora do ponto de ligação, e considerar o peso atômico dos átomos que estão ligados aos átomos “empatados”.

Por exemplo, se fosse o caso de dois átomos de carbono ligados ao carbono assimétrico, e um dos carbonos faz parte de um grupo  $\text{CH}_3$  e o outro faz parte de um grupo  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , então teria maior prioridade o carbono fazendo parte do grupo  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ , já que o carbono está ligado a 2 átomos de hidrogênio e a 1 átomo de carbono (somando os números atômicos  $1 + 1 + 12 = 8$ ). O carbono que faz parte do grupo  $\text{CH}_3$  está ligado a 3 átomos de hidrogênio (somando os números atômicos  $1 + 1 + 1 = 3$ ).

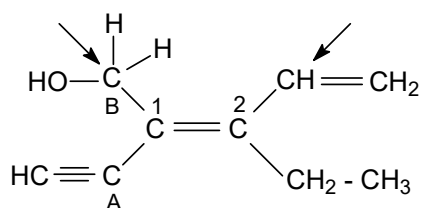
Regra 3.- Se um átomo está ligado duplamente com outro átomo, o sistema de prioridades trata como se estivesse usando ligações simples a dois daqueles átomos. Caso um átomo esteja ligado triplamente com outro átomo, o sistema de prioridades trata como se ele estivesse ligado a três do mesmo átomo.

Por exemplo, entre dois grupos ligados a um carbono assimétrico (\*C), sendo um deles um grupo carbonila ( $-\text{CO}-$ ) e o outro um grupo nitrila ( $-\text{CN}$ ),



a prioridade seria do grupo nitrila já que o carbono que faz parte desse grupo está ligado triplamente a um átomo de nitrogênio, somando os números atômicos  $14 + 14 + 14 = 42$ . No grupo carbonila o carbono está ligado duplamente a um átomo de oxigênio, somando os números atômicos  $16 + 16 = 32$ .

Regra 4.- A presença de um heteroátomo: O, N, S, F, Cl, Br e I, já torna prioritário ao grupo que o sustenta.



Configuração Z

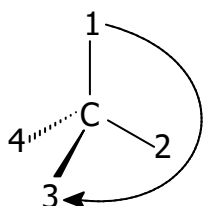
Está claro, pela 3a Regra, que no C-2 o grupo prioritário é o grupo etenila (vinila).

E no C-1, o grupo prioritário é o grupo B. Por que? Por que apesar do C-A estar ligado a 3 áts de C, o que daria um PA somado considerável, ao C-B está ligado um át de O, um heteroátomo, que o torna automaticamente prioritário.

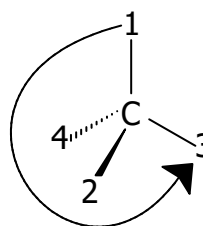
**IMPORTANTE!:** Nestes casos não se faz a somatória comparativa dos PA.

2°.- Oriente a molécula de modo que o grupo (ou átomo) com menor prioridade (4) esteja apontando para longe de você (para trás, na linha tracejada). Depois desenhe uma seta começando pelo grupo de maior prioridade (1), passando pelo grupo de prioridade 2 e chegando até o grupo de prioridade 3. Se a seta seguir um sentido horário, o carbono assimétrico tem a configuração *R* (*R* vem de *rectus*, que em latim significa “direito”). Se a seta seguir um sentido anti-horário, o carbono assimétrico tem uma configuração *S* (*S* vem de *sinister*, que em latim quer dizer “esquerdo”).

sentido horário=configuração *R*



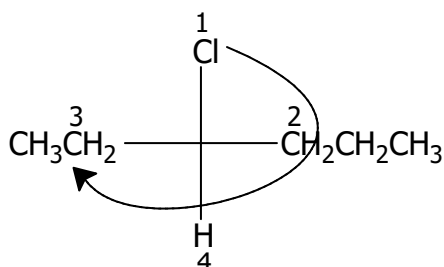
sentido anti-horário=configuração *S*



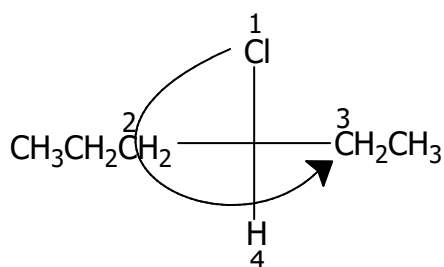
Agora vejamos como determinar a configuração de uma substância desenhada como uma Projeção de Fisher:

1.- Classifique os grupos ou átomos que estão ligados ao carbono assimétrico em ordem de prioridade.

2.- Contanto que o grupo de menor prioridade (4) esteja na parte inferior da ligação vertical. Desenhe uma seta do grupo começando pelo grupo de maior prioridade (1), passando pelo grupo de prioridade 2 e chegando até o grupo de prioridade 3. Se a seta seguir um sentido horário, o carbono assimétrico tem a configuração *R*. Se a seta seguir um sentido anti-horário, o carbono assimétrico tem uma configuração *S*.



(*R*)-3-cloro-hexano



(*S*)-3-cloro-hexano



Se o grupo (ou átomo) com a menor prioridade não estiver na linha tracejada (para trás) na representação em perspectiva, ou na parte inferior na representação de Fischer, poderá ser colocado nesse lugar fazendo apenas uma troca com o substituinte que estiver “ocupando” essa posição. **MAS SEMPRE DEVE SER REALIZADO UM NÚMERO PAR DE TROCAS PARA NÃO ALTERAR A CONFIGURAÇÃO ORIGINAL.**

Para decidir se duas moléculas são enantiômeros ou idênticas é preciso determinar suas configurações. Se uma tem configuração *R* e a outra tem configuração *S* então elas são enantiômeros. Se ambas têm configuração *R* ou configuração *S*, elas são moléculas idênticas.

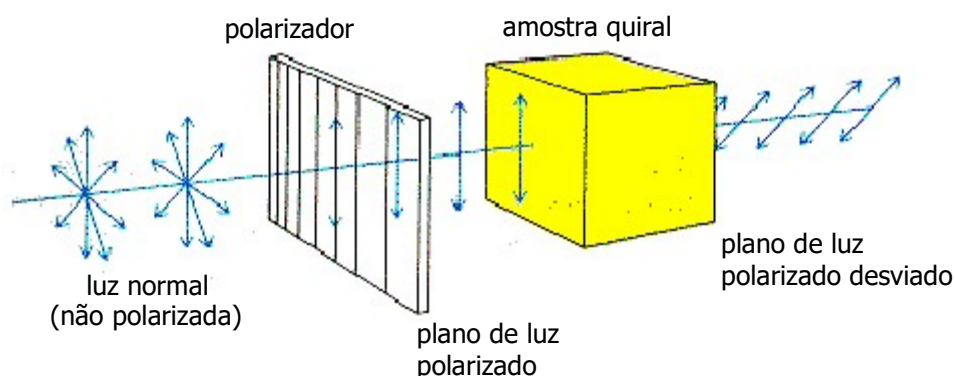
## ATIVIDADE ÓPTICA:

Enantiômeros compartilham muitas das mesmas propriedades; eles têm o mesmo ponto de ebulição, o mesmo ponto de fusão e a mesma solubilidade. De fato, todas as propriedades físicas dos enantiômeros são as mesmas, com exceção das que se originam de como os grupos ligados ao carbono assimétrico estão organizados no espaço. Uma das propriedades que os enantiômeros não compartilham é a maneira com que interagem com a luz polarizada.

O que é luz polarizada? A luz normal consiste em ondas eletromagnéticas que oscilam em todas as direções. Luz plano-polarizada (ou simplesmente luz polarizada), no entanto, oscila somente em um único plano que passa através do caminho de propagação. A luz polarizada é produzida pela passagem de um feixe de luz normal através de um polarizador, como uma lente polarizadora ou um prisma de Nicol.

Quando a luz polarizada passa através de uma solução de moléculas aquirais, a luz emerge da solução com seu plano de polarização inalterado. *Uma substância aquiral não gira o plano de polarização. É opticamente inativa.*

Entretanto, quando a luz polarizada atravessa uma solução de uma substância quiral, a luz emerge com seu plano de polarização modificado. Desse modo, *uma substância quiral roda o plano de polarização*. Uma substância quiral rodará o plano de polarização no sentido horário ou anti-horário. *Se um dos enantiômeros girar o plano de polarização no sentido horário, sua imagem especular girará o plano de polarização exatamente no mesmo valor do sentido anti-horário.*



Uma substância que altera o plano de polarização é conhecida por ser opticamente ativa. Em outras palavras, substâncias quirais são opticamente ativas e substâncias aquirais são opticamente inativas.

Se uma substância opticamente ativa gira o plano de polarização no sentido horário, é chamada de dextrorrotatória, indicada por (+). Se uma substância opticamente ativa gira o plano de polarização no sentido anti-horário, é chamada levorrotatória, indicada por (-). *dextro* e *levo* são prefixos latinos de “para a direita” e “para a esquerda” respectivamente. À vezes as letras minúsculas *d* e *l* são usadas em vez de (+) e (-).

Não confunda (+) e (-) com *R* e *S*. Os símbolos (+) e (-) indicam a direção em que uma substância opticamente ativa gira o plano de polarização, enquanto *R* e *S* indicam o arranjo dos grupos em torno de um carbono assimétrico. Algumas substâncias com a configuração *R* são (+) e outras são (-).

O grau que uma substância opticamente ativa gira o plano de polarização pode ser medido com um instrumento chamado polarímetro, no qual é medida a rotação observada ( $\alpha$ ) que é expressa em graus. A rotação observada depende do número de moléculas opticamente ativas que a luz encontra na amostra (concentração da amostra) e do comprimento do tubo em que a amostra foi colocada. A rotação observada também depende da temperatura e do comprimento de onda da fonte de luz.

Cada substância opticamente ativa tem rotação específica característica. A rotação específica é o número de graus de rotação causado por uma solução de 1,0 g da substância por mL de solução em tubo de comprimento de 1,0 dm, a uma temperatura e a um comprimento de onda específicos. A rotação específica pode ser calculada a partir da rotação observada usando a seguinte fórmula:

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{l \times c}$$

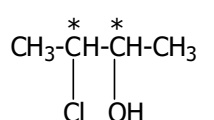
onde  $[\alpha]$  é a rotação específica;  $T$  é a temperatura em °C,  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente ( quando é usada a linha D de sódio,  $\lambda$  é indicado como D;  $\alpha$  é a rotação observada;  $l$  é o comprimento do tubo de amostra (em decímetros);  $c$  é a concentração da amostra em gramas por mililitros de solução.

Por exemplo, foi encontrado para um enantiômero de 2-metil-1-butanol a rotação específica de +5,75°. Como sua imagem especular gira o plano de polarização esse mesmo valor, mas na direção oposta, a rotação específica do outro enantiômero deve ser -5,75°.

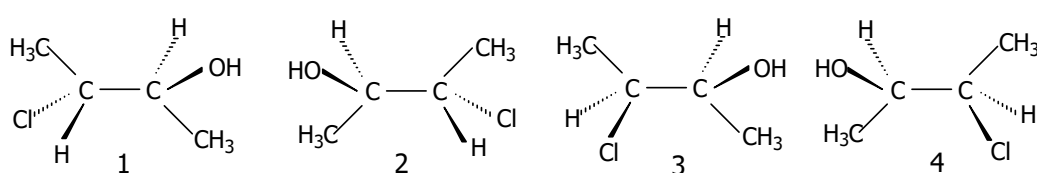
Conhecer se uma molécula quiral tem configuração *R* ou *S* não nos diz em que direção a substância gira o plano de polarização, pois algumas substâncias de configuração *R* giram o plano para a direita (+) e outras para a esquerda (-). Podemos dizer, ao olhar para a estrutura da substância, se ela tem configuração *R* ou *S*, mas o único meio de poder dizer se uma substância é dextrorrotatória (+) ou levorrotatória (-) é colocando-a no polarímetro.

**ISÔMEROS COM MAIS DE UM CARBONO ASSIMÉTRICO:**

Muitas substâncias orgânicas têm mais de um carbono assimétrico. Quanto mais carbonos assimétricos uma substância tiver, mais estereoisômeros serão possíveis para a substância. Se soubermos quantos carbonos assimétricos uma substância tem, podemos calcular o número máximo de estereoisômeros para aquela substância: *uma substância pode ter o máximo de  $2^n$  estereoisômeros* (contanto que não tenha nenhum outro estereocentro), onde  $n$  é igual ao número de carbonos assimétricos. Por exemplo, 3-cloro-2-butanol tem dois carbonos assimétricos. Por essa razão, ele poder ter “como máximo” quatro ( $2^2=4$ ) estereoisômeros. Os quatro estereoisômeros são vistos a seguir, tanto como fórmulas em perspectiva quanto como projeções de Fischer.



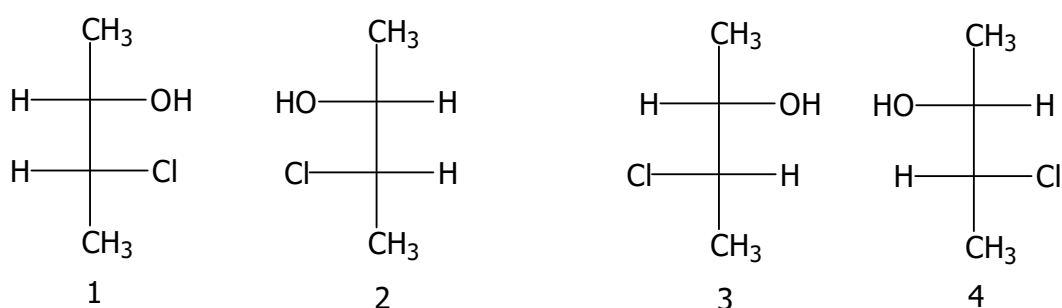
3-cloro-2-butanol



enantiômeros

enantiômeros

fórmulas em perspectiva dos isômeros de 3-cloro-2-butanol



enantiômeros eritro

enantiômeros treó

projeções de Fischer dos estereoisômeros de 3-cloro-2-butanol

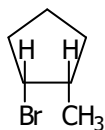
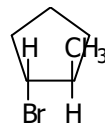
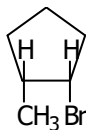
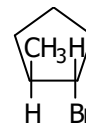
Os quatro estereoisômeros do 3-cloro-2-butanol constituem-se de dois pares de enantiômeros. Os estereoisômeros 1 e 2 são imagens especulares não sobreponíveis. Eles, portanto, são enantiômeros. Os estereoisômeros 3 e 4 também são enantiômeros. Os

estereoisômeros 1 e 3 não são idênticos e não são imagens especulares. Tais estereoisômeros são chamados diastereoisômeros. Diastereoisômeros são estereoisômeros que não são enantiômeros. Os números 1 e 4, 2 e 3, 2 e 4 também são diastereoisômeros. (Isômeros *cis-trans* também são considerados diastereoisômeros, pois são estereoisômeros que não são enantiômeros.)

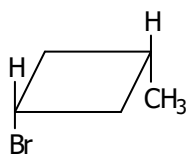
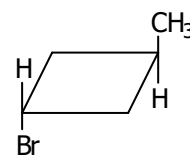
Os enantiômeros têm propriedades físicas idênticas (exceto pelo modo com que interagem com a luz polarizada) e propriedades químicas idênticas. Diastereoisômeros têm propriedades físicas diferentes (diferentes pontos de fusão e de ebulição, solubilidades, rotações específicas, etc.) e também diferentes propriedades químicas.

Nas projeções de Fischer para estereoisômeros com dois carbonos assimétricos adjacentes, os enantiômeros com grupos similares no mesmo lado da cadeia de carbono são chamados enantiômeros *eritro*; e aqueles com grupos similares em lados opostos são chamados enantiômeros *treo*. Portanto, 1 e 2 são os enantiômeros *eritro* do 3-cloro-2-butanol (os hidrogênios estão do mesmo lado), enquanto que 3 e 4 são os enantiômeros *treo*.

O 1-bromo-2-metil ciclopentano também tem dois carbonos assimétricos e quatro estereoisômeros. Como a substância é cíclica, os substituintes podem estar ou na configuração *cis* ou na configuração *trans*. O isômero *cis* existe como par de enantiômeros e o isômero *trans* também ocorre como um par de enantiômeros.

*cis*-1-bromo-2-metilciclopentano*trans*-1-bromo-2-metilciclopentano

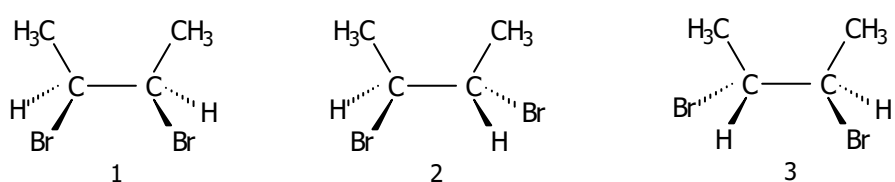
O 1-bromo-3-metil ciclobutano não tem nenhum carbono assimétrico. O carbono C-1 tem um bromo e um hidrogênio ligados a ele, mas seus outros dois grupos (-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-) são idênticos. Como a substância não tem um carbono com quatro grupos diferentes ligados a ele, só terá dois estereoisômeros, o isômero *cis* e o isômero *trans*. Os isômeros *cis* e *trans* não têm enantiômeros.

*cis*-1-bromo-3-metilciclobutano*trans*-1-bromo-3-metilciclobutano

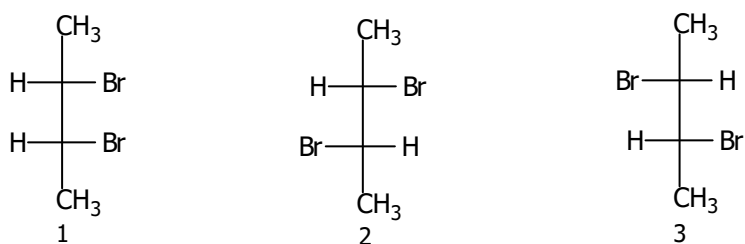
**SUBSTÂNCIAS MESO:**

Nos exemplos que vimos com substâncias com dois carbonos assimétricos, cada substância tinha quatro estereoisômeros. Entretanto, algumas substâncias com dois carbonos assimétricos têm somente três estereoisômeros. Essa é a razão pelo qual se diz que o número *máximo* de estereoisômeros que uma substância com  $n$  carbonos assimétricos pode ter é  $2^n$ .

Um exemplo de uma substância com dois carbonos assimétricos que tem somente três estereoisômeros é o 2,3-di-bromo butano.



fórmulas em perspectiva dos estereoisômeros do 2,3-dibromobutano (eclipsadas)



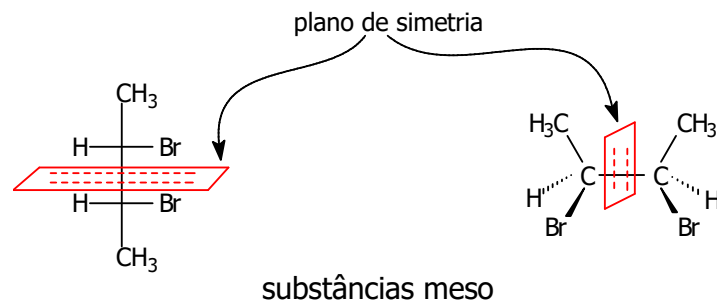
projeções de Fischer dos estereoisômeros do 2,3-dibromobutano

O isômero que falta é a imagem especular de 1, porque 1 e sua imagem especular são a mesma molécula.

É óbvio que 1 e sua imagem especular são idênticas quando vistas na fórmula em perspectiva na conformação eclipsada. Para se convencer de que a projeção de Fischer de 1 e sua imagem especular são idênticas, gire a imagem especular em  $180^\circ$  no plano do papel.

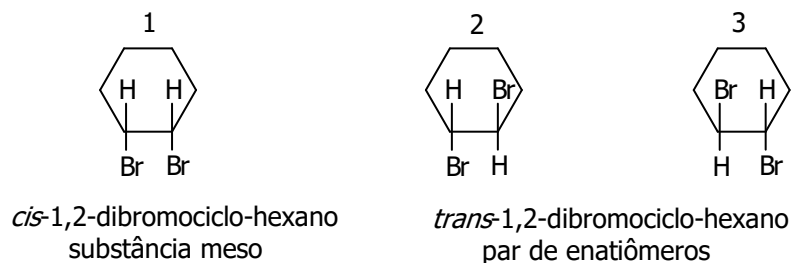
O estereoisômero 1 é chamado *substância meso*. Embora uma substância meso tenha carbonos assimétricos, ela é uma molécula aquiral porque sua imagem especular é sobreponível. Uma substância meso pode ser reconhecida pelo fato de ter dois ou mais carbonos assimétricos e um *plano de simetria*. *Se uma substância tem um plano de simetria, ela não será opticamente ativa mesmo que tenha carbonos assimétricos*. Um plano de simetria corta a molécula ao meio, e uma metade é a imagem especular da outra metade. O

estereoisômero 1 tem um plano de simetria, o que significa que ele não tem imagem especular não sobreponível – também não tem um enantiômero.



É fácil reconhecer se uma substância com dois carbonos assimétricos tem um estereoisômero que é uma substância meso – os quatro átomos ou grupos ligados a um dos carbonos assimétricos são idênticos aos quatro átomos ou grupos ligados ao outro carbono assimétrico.

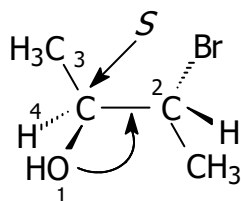
No caso de substâncias cíclicas, o isômero *cis* será a substância meso e o isômero *trans* existirá como enantiômeros.



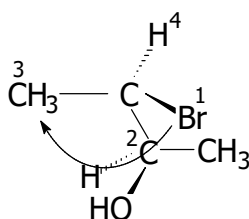
### SISTEMA *R,S* DE NOMENCLATURA PARA ISÔMEROS COM MAIS DE UM CARBONO ASSIMÉTRICO:

Se uma substância tem mais de um carbono assimétrico, as etapas usadas para determinar se um carbono assimétrico tem configuração *R* ou *S* devem ser aplicadas para cada um dos carbonos individualmente. Como exemplo, vamos nomear um dos estereoisômeros do 3-bromo-2-butanol.

Primeiro determinaremos a configuração no carbono C-2. O grupo OH tem a maior prioridade, o carbono C-3 (o carbono ligado a Br, C e H) tem a prioridade seguinte, CH<sub>3</sub> é o próximo e H tem a menor prioridade. Pela razão de o grupo com a menor prioridade estar ligado a uma cunha tracejada, podemos desenhar imediatamente uma seta do grupo com maior prioridade para o grupo de prioridade subsequente. Como a seta aponta para o sentido anti-horário, a configuração de C-2 é *S*.

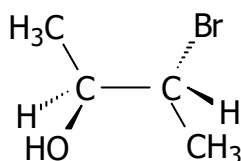


Agora precisamos determinar a configuração de C-3. Como o grupo de menor prioridade (H) não está ligado a uma cunha tracejada, devemos colocá-lo lá pela troca de dois grupos.



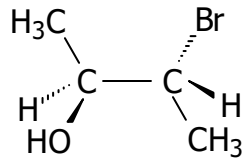
A seta sairá do grupo de maior prioridade (1) (átomo de Br), passa pelo grupo de prioridade 2, e chega até o grupo de prioridade 3, seguindo um sentido horário. Portanto, a configuração do C-3 é *R*.

Assim, o isômero é chamado (2*S*,3*R*)-3-bromo-2-butanol



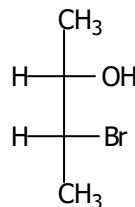
(2*S*,3*R*)-3-bromo-2-butanol



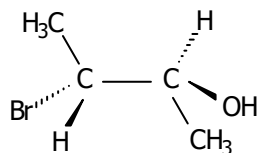
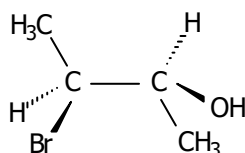
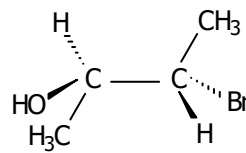
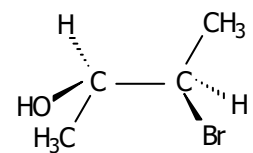
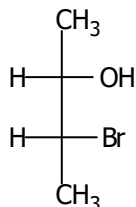
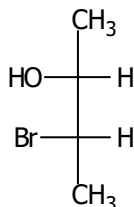
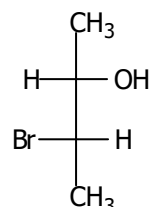
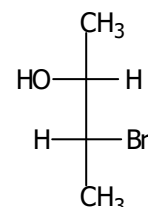
*(2S,3R)*-3-bromo-2-butanol

Projeções de Fischer com dois carbonos assimétricos podem ser nomeadas de maneira similar, ao se aplicar as etapas para cada carbono assimétrico que você aprendeu para projeções de Fischer com um carbono assimétrico. Para C-2, a seta começando do grupo com maior prioridade e passando pelo grupo de segunda prioridade aponta no sentido horário, sugerindo que ele tem configuração *R*. Mas, devido ao grupo de menor prioridade estar na ligação horizontal, podemos concluir que C-2 tem configuração *S*.

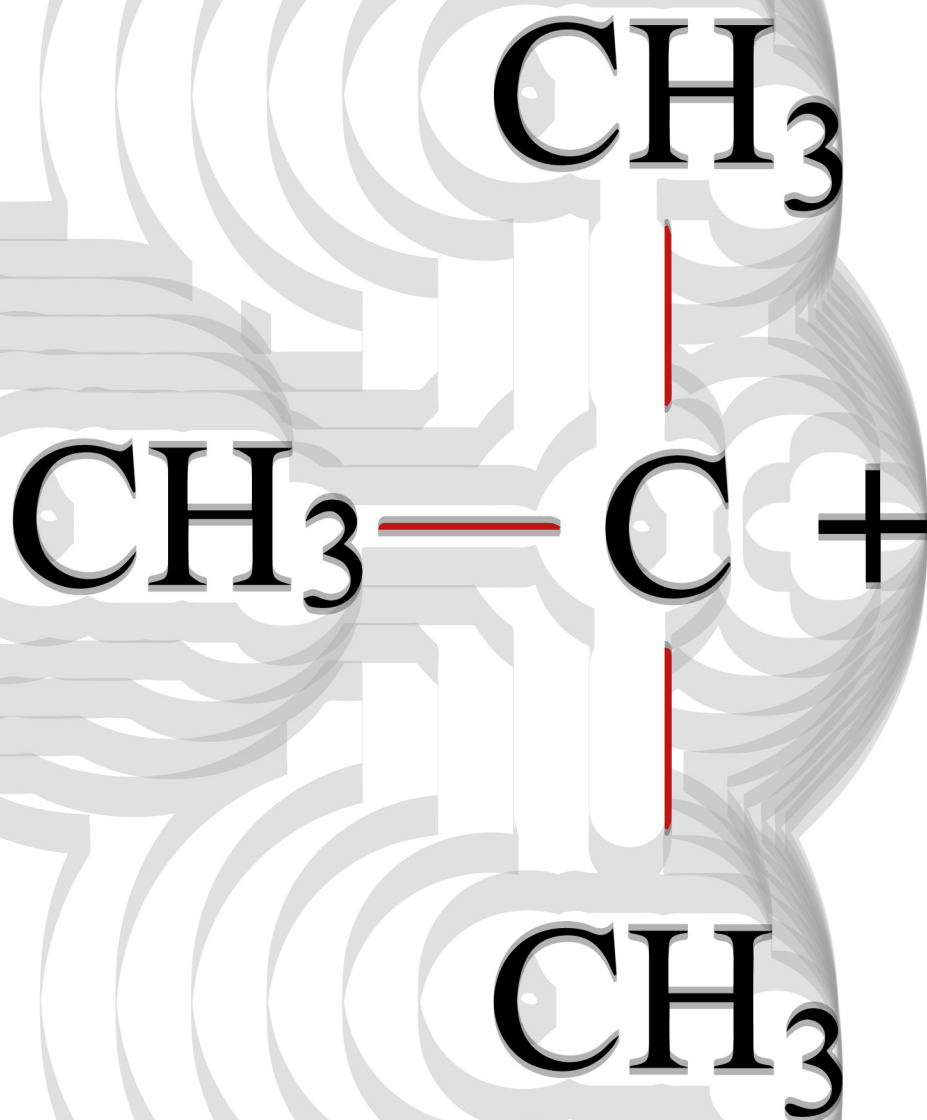
Ao repetir essas etapas para C-3 descobriremos que ele tem configuração *R*.

*(2S,3R)*-3-bromo-2-butanol

A seguir são mostrados os quatro estereoisômeros do 3-bromo-2-butanol. Dedique alguns minutos para verificar a nomenclatura dessas substâncias:

*(2S,3R)*-3-bromo-2-butanol*(2S,3S)*-3-bromo-2-butanol*(2R,3S)*-3-bromo-2-butanol*(2R,3R)*-3-bromo-2-butanol*(2S,3R)*-3-bromo-2-butanol*(2R,3S)*-3-bromo-2-butanol*(2S,3S)*-3-bromo-2-butanol*(2R,3R)*-3-bromo-2-butanol

# Capítulo 5



## **EFEITOS ELETRÔNICOS**

**.- ESTABILIDADE DE ESTRUTURAS COM DÉFICIT OU COM EXCESSO DE ELÉTRONS**

**.- MOMENTO DIPOLAR EM MOLÉCULAS COVALENTES**

**.- INFLUÊNCIA NA ACIDEZ E NA BASICIDADE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS**

**.- ESTABILIDADE DE ESTRUTURAS COM DÉFICIT OU COM EXCESSO DE ELÉTRONS:**

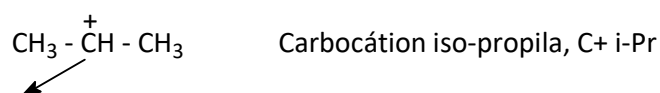
.- Grupos metila,  $-\text{CH}_3$  (Me), são considerados doadores de elétrons através de Efeito Indutivo (EI).

.- Halogênios (F, Cl, Br e I) são retiradores de elétrons através da sua Eletronegatividade (EN).

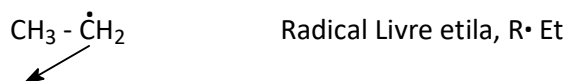
Ambos os efeitos se transmitem através das ligações sigma ( $\sigma$ ), sendo eficientes em até 3 ligações.

.- A deslocalização eletrônica ( $\delta e$ ), ocorre através de orbitais p coplanares. Mas também pode ocorrer entre orbitais que tenham uma boa coplanaridade com orbitais híbridos.

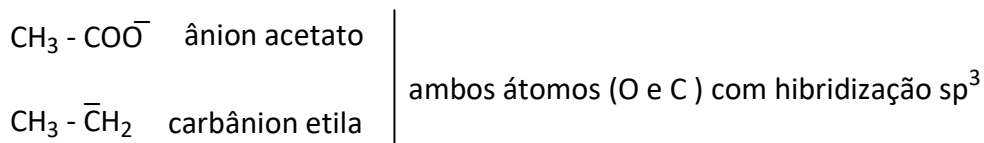
No transcorrer de alguns processos químicos podem se formar estruturas catiônicas (com carga +), aniônicas (com carga -), e também Radicais Livres (com 1 elétron desemparelhado). Por exemplo:



átomo de C com hibridização  $sp^2$ , trigonal planar  
orbital p vazio



átomo de C com hibridização  $sp^2$ , trigonal planar  
orbital p com 1  $e^-$  ímpar (desemparelhado)

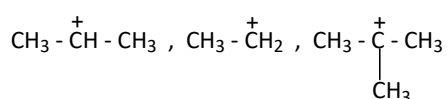


O que os Efeitos Eletrônicos provocam?

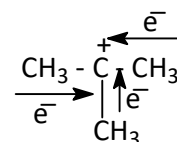
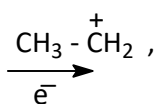
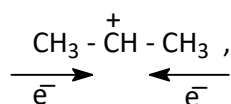
- .- A EN é capaz de polarizar ligações:  $\overset{+}{\text{C}} - \overset{-}{\text{Cl}}$ ,
- .- Influenciam na polaridade da molécula, Momento Dipolar ( $\mu$ )
- .- Podem ser Efeitos Estabilizadores ou Desestabilizadores de estruturas carregadas + ou -, ou de R•
- .- Influenciam na Força ácida ou básica de uma molécula.

### .- Estabilizadores ou Desestabilizadores?

Quais estruturas são relativamente mais estáveis?

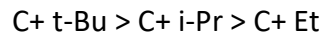


.- Cátions são espécies com deficiência de  $e^-$ . Nestes casos c/u deles está ligado a grupos Me, que pelo EI, são doadores de  $e^-$ . Esse efeito, dirigido à região com a falta de  $e^-$  (C+) ajudará a compensar essa falta, portanto neste caso é um efeito estabilizador. A maior quantidade de grupos Me envolverá uma maior estabilidade comparativamente.

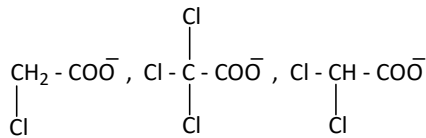


$\xrightarrow{e^-}$  = vetor do EI

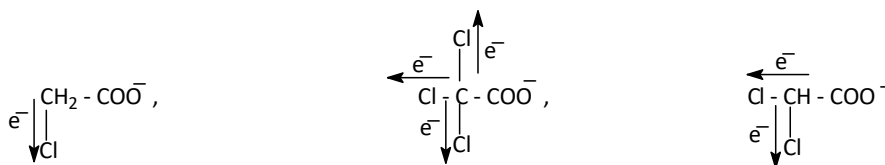
.- Avaliando comparativamente, a Ordem Decrescente de estabilidade será:



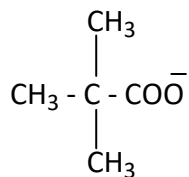
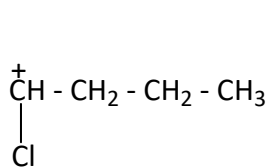
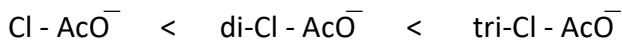
.- Uma outra situação:



- .- Neste caso trata-se de espécies carregadas com excesso de  $e^-$  (aniônicas), especificamente em um dos átomos de O.
- .- São ânions acetato ( $\text{AcO}^-$ ), com átomos de Cl ligados ao átomo de C- $\alpha$  (C-2).
- .- Os átomos de Cl, por serem do grupo dos halogênios possuem uma alta EN, ou seja, são capazes de atrair  $e^-$  para si.

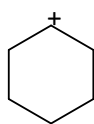


.- Segundo o anterior, a Ordem Crescente de Estabilidade será:

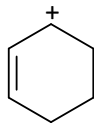


.- Efeitos eletrônicos desestabilizadores? Por que?

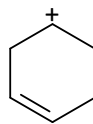
.- E o outro Efeito Eletrônico é por  $\delta^-$ , que ocorre entre **Orbitais Coplares Conjugados**. Exs



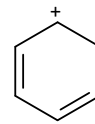
a)



b)



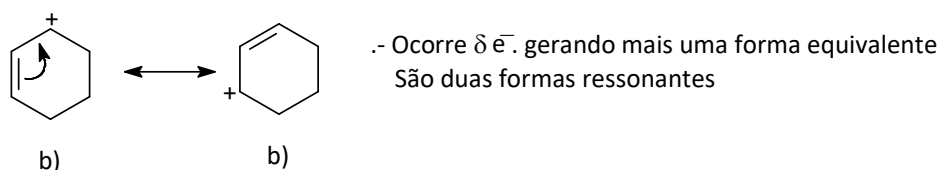
c)



d)

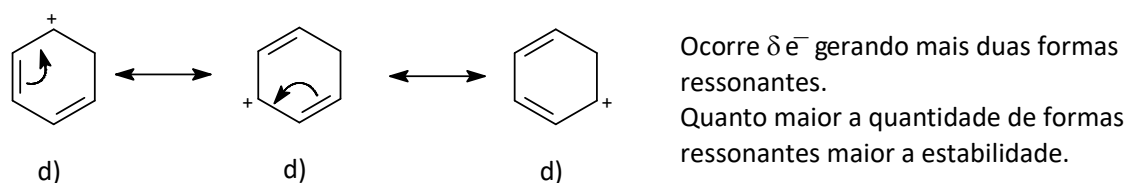
a) Não apresenta  $e^- \pi$  conjugados com o orbital p vazio do  $C^+$ . Não pode haver  $\delta$

b) Apresenta 1 ligação  $\pi$ , com 1 par de orbitais p Coplares e Conjugados com o orbital p vazio do  $C^+$



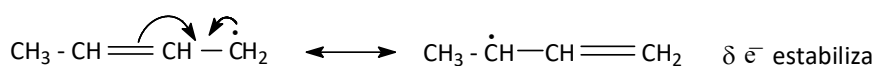
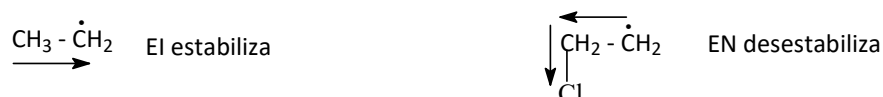
c) Apresenta 1 ligação  $\pi$ , com 1 par de orbitais p. PORÉM! esses orbitais p da ligação  $\pi$  não estão conjugados com o orbital p vazio do C+. Estão separados por um C  $sp^3$ . Não pode haver  $\delta e^-$

d) Neste caso há duas ligações duplas conjugadas entre si, e também conjugadas com o orbital p vazio do C+. A  $\delta e^-$  irá gerar formas ressonantes de acordo com o mostrado a seguir:



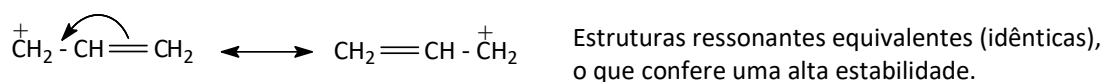
A Ordem Decrescente de Estabilidade dos C+ de acordo com a  $\delta e^-$  será: d) > b) > c) = a)

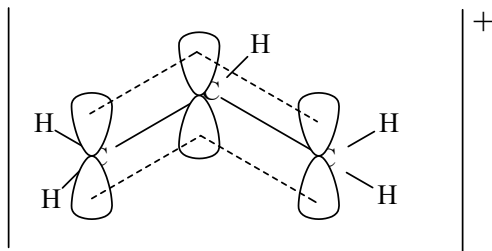
.- R $\cdot$  são classificados como espécies eletrofílicas, já que precisam de  $e^-$  para completar o seu orbital que tem 1  $e^-$  desemparelhado. Exs:



**Obs: O movimento de  $1e^-$  deve ser representado com uma seta com "apenas 1/2 ponta". Esse recurso não está neste programa.**

.- Estabilidade do C+ aliila (2-propenila)

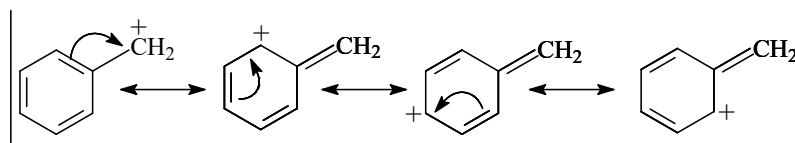




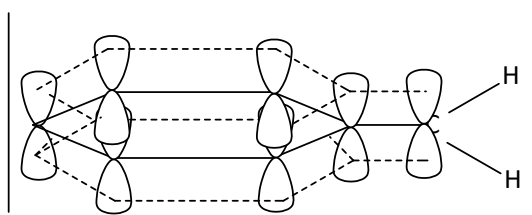
Deslocalização  $e^-$ . Os 3 orbitais p estão coplanares

Obs: o movimento de  $2 e^-$  deve ser representado com uma seta com a ponta completa

.- Estabilidade do C+ benzila

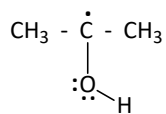
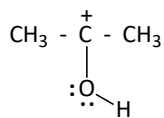


Estruturas ressonantes não equivalentes. O fato de serem 4 formas (número alto), lhe confere estabilidade

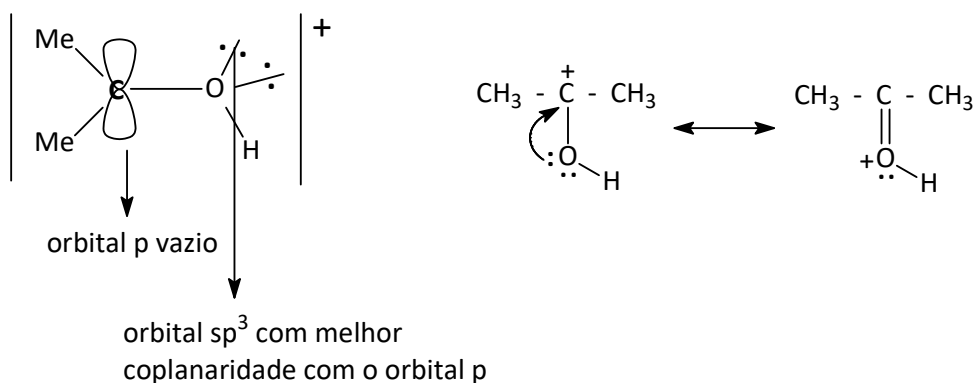


Deslocalização eletrônica. Os 7 orbitais p estão coplanares

.- Estabilidade de C+ e de R• por heteroátomos ligados em  $\alpha$ . Exemplos:



Lembrando que os 2 pares de elétrons n do átomo de O encontram-se em orbitais  $sp^3$  respectivamente. Qual será o par de elétrons n que irá se deslocalizar para o C+? E qual será o elétron n que irá se deslocalizar para o C•?

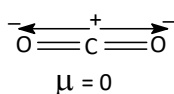


- O mesmo raciocínio para  $C^+$ . Vc conseguiria elaborar um esquema para esta proposta?

## Momento Dipolar ( $\mu$ ) em Moléculas Covalentes:

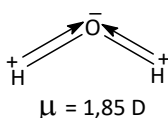
Deve ser levado em consideração tanto o dipolo das ligações (entre átomos com diferente EN), como também a Geometria Espacial da molécula. Isto porque o  $\mu$  da molécula equivale à somatória vetorial da magnitude do dipolo, e da direção de cada uma individualmente.

Exs:  $CO_2$ : molécula apolar. Átomo de C com hibridização  $sp$ . Geometria Espacial Linear



O átomo de O é mais EN que o átomo de C. Portanto, há 2 vetores que são da mesma magnitude e com a mesma direção, mas com diferente sentido, que vão do átomo de C aos átomos de O. A somatória desses 2 vetores terá uma Resultante (R) igual a zero.

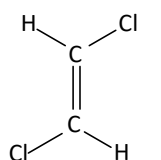
$H_2O$ : molécula polar. Átomo de O com hibridização  $sp^3$ . Geometria Espacial Tetraédrica



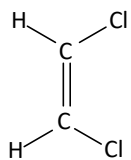
O átomo de O é mais EN que o átomo de H. Portanto, há 2 vetores da mesma magnitude que vão dos átomos de H ao átomo de O. Neste caso, devido à Geometria Espacial Tetraédrica não haverá anulação dos vetores. A somatória irá gerar uma  $R \neq 0$

A molécula de  $H_2O$  apresenta um momento dipolar  $\mu = 1,85 \text{ D}$  (D pronuncia-se "diba") que é a unidade do momento dipolar.

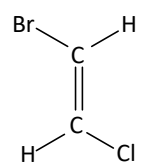
A molécula de dicloro eteno:  $ClCH=CHCl$  pode existir como 2 isômeros geométricos, o *cis* e o *trans*



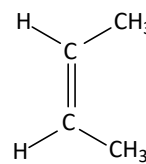
isômero *trans*  
apolar  $\mu = 0 \text{ D}$



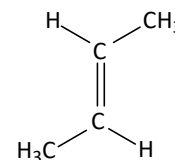
Isômero *cis*  
 $\mu = 1,85 \text{ D}$



isômero *trans*  
 $\mu \neq 0$   
Por que?



*cis*  
 $\mu = 0 \text{ D}$   
 $\mu = 0,4 \text{ D}$



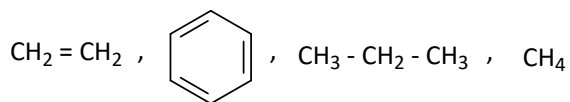
*trans*

Atribua cada valor de  $\mu$  ao isômero correspondente

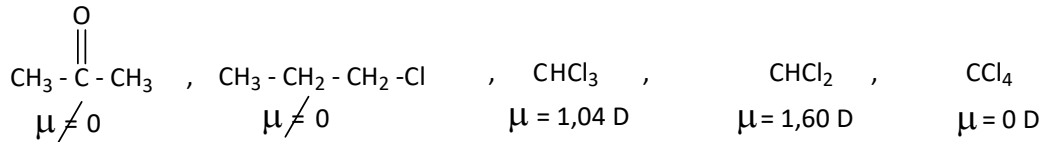
Os vetores C - Cl se anulam

Áts de C  $sp^2$ , Geometria Espacial Trigonal Plana



Exemplos de moléculas apolares  $\mu = 0$ 

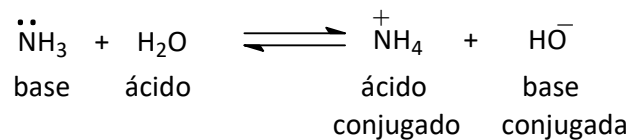
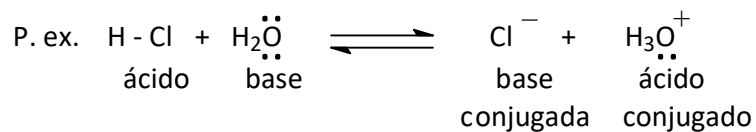
As ligações C - H não formam dipolos



## INFLUÊNCIA DOS EFEITOS ELETRÔNICOS NA ACIDEZ E NA BASICIDADE

### DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS:

.- Pode-se definir como ácido uma espécie química capaz de doar um H<sup>+</sup>, e como base uma espécie química que aceita um H<sup>+</sup>

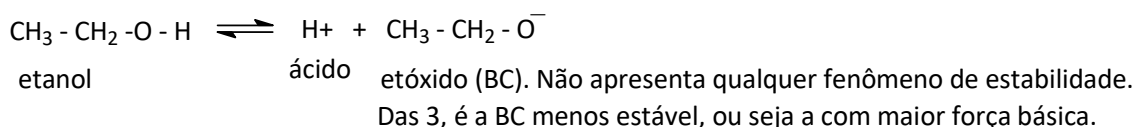
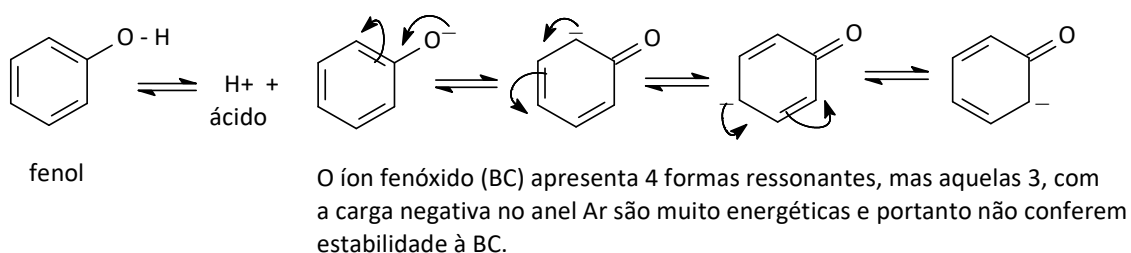
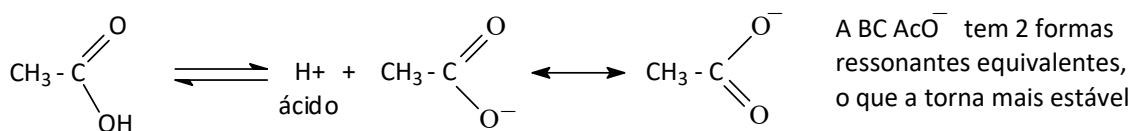


.- Se compararmos 3 compostos orgânicos que podem apresentar propriedades ácidas:

Composto	Ka	pKa
CH <sub>3</sub> - COOH ác. acético	1,8 x 10 <sup>-5</sup>	4,76 (mais ácido)
Ar - OH fenol	1,3 x 10 <sup>-10</sup>	10
Et - OH etanol	1,8 x 10 <sup>-18</sup>	15,9 (menos ácido)

- A acidez de uma substância pode ser avaliada comparativamente pela estabilidade da sua base conjugada (BC).

" Quanto maior a estabilidade da BC, ou seja, quanto mais fraca for como base, maior será o caráter ácido do composto"



Podemos então entender que **um composto com propriedades ácidas** é aquele que pode liberar  $\text{H}^+$  ao meio.

A  $K_a$  mede a concentração de  $\text{H}^+$  no meio, portanto a maior  $K_a$  maior concentração de  $\text{H}^+$ , o que se traduz em uma maior propriedade ácida do composto.

### O ácido de fato é o $\text{H}^+$ .

E como um composto pode deixar uma alta concentração de  $\text{H}^+$  no meio? Dito de outra forma. Como o  $\text{H}^+$  poderá permanecer liberado no meio sem que a BC o capture e reverta a equação? Isto dependerá da estabilidade do ânion também liberado, o que chamamos de BC. Se a BC for estável significa que ela pode existir como tal, não precisando capturar ao  $\text{H}^+$ , ou seja, ao ser uma BC estável terá comportamento de Base fraca. Pelo contrário, se a BC não for estável, ela será reativa, precisará capturar ao  $\text{H}^+$  para se estabilizar. Terá, portanto comportamento de Base

Forte, e nesse caso não deixará ao H<sup>+</sup> liberado no meio. Isto significará que o composto será um ácido fraco.

.- Deduzimos então que: ácidos fracos possuem (liberam) BC Fortes, e ácidos Fortes possuem (liberam) BC fracas.

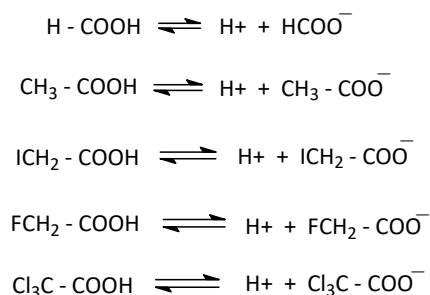
.- Dos 3 exemplos acima, o ânion acetato é a BC mais estável (base mais fraca), e por isso que o ácido acético é o composto com maior propriedade ácida, libera uma maior quantidade de H<sup>+</sup> que “permanece” no meio. O ânion etóxido é a BC menos estável (base mais Forte), e por isso que o etanol é o composto com menor propriedade ácida, libera muito pouco H<sup>+</sup>, já que a BC “não pode viver sem ele”.

No entanto, é possível alterar a propriedade ácida de um composto através de modificações estruturais que provoquem Efeitos Eletrônicos, aumentando ou diminuindo a estabilidade da BC, o que irá se traduzir na mudança da força básica da mesma.

Realizemos uma avaliação comparativa dos compostos abaixo, raciocinando entre a estrutura e o pKa da mesma.

	H - COOH	CH <sub>3</sub> - COOH	ICH <sub>2</sub> - COOH	FCH <sub>2</sub> - COOH	Cl <sub>3</sub> C - COOH
pKa	3,77	4,76	3,15	2,66	-0,5

O raciocínio deve ser realizado avaliando comparativamente a estabilidade das BC, seja aumentada ou diminuída pelo efeito de grupos diferentes ao presente no ácido fórmico.



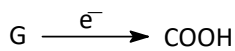
.- O ácido fórmico servirá como referência.

.- Por que o ácido acético é menos forte que o ácido fórmico? porque a BC está desestabilizada pelo grupo Me. A BC já tem uma carga negativa no átomo de O, e o grupo Me doa ainda mais carga negativa o que a desestabiliza.

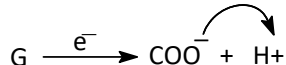
.- Os outros ácidos tem halogênios na sua estrutura. Halogênios são retiradores de elétrons. Neste caso um efeito estabilizador. O ácido iodo acético é menos forte porque o iodo é menos EN que o flúor, e o efeito retirador de elétrons de 1 átomo de flúor é menor que o de 3 átomos de cloro.

- De forma geral:

- Para G = doador de elétrons:

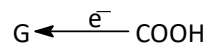


diminuem a acidez

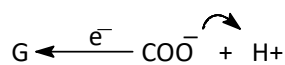


BC menos estável, e também com uma atração eletrostática mais Forte. Menor concentração de H<sup>+</sup> em solução ==> menos ácido.

- Para G = retirador de elétrons;



aumentam a acidez

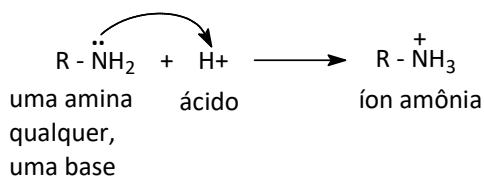
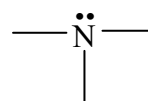


BC mais estável, e também com uma atração eletrostática mais fraca. Maior concentração de H<sup>+</sup> em solução ==> mais ácido.

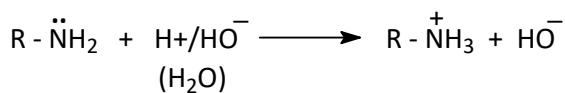
### BASES ORGÂNICAS:

Assim como os compostos carboxílicos (R-COOH) são caracteristicamente os ácidos orgânicos, as aminas, que são compostos orgânicos com o grupo funcional amino (-NH<sub>2</sub>), são as bases orgânicas

A razão disto é a presença do par de elétrons n no átomo de N



- Quanto maior a atração eletrostática (-/+), ou seja quanto melhor a interação da base com o ácido, maior é o caráter básico da amina.



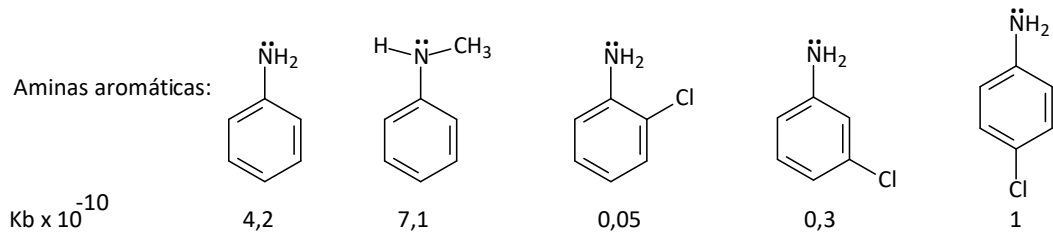
A Kb é medida em soluções aquosas

Análise comparativa da basicidade entre aminas alifáticas e aromáticas. Efeitos eletrônicos

Aminas alifáticas:	$\ddot{\text{N}}\text{H}_3$	$\text{CH}_3 - \ddot{\text{N}}\text{H}_2$	$\text{CH}_3 - \ddot{\text{N}}\text{H} - \text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \ddot{\text{N}} - \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	amoníaco (Ref)	metil amina (amina 1a)	dimetil amina (amina 2a)	trimetil amina (amina 3a)
Kb x 10 <sup>-5</sup>	1,8	45	54	6

- A molécula de amoníaco é a nossa referência em termos de basicidade. A substituição de átomos de H no amoníaco vai gerando as aminas. A amina 1a, metil amina é 2,5 vezes mais básica que o amoníaco. Por que? Lembremos que o grupo Me é um doador de elétrons, portanto esse Efeito Eletrônico aumenta a densidade eletrônica no grupo  $\text{NH}_2$ , fazendo com que interaja mais fortemente com um  $\text{H}^+$  que o amoníaco.

A dimetil amina é ainda mais básica porque agora são 2 os grupos metila que estão doando elétrons ao grupo  $\text{NH}_2$ , tornando-o ainda mais negativo e portanto com maior força básica. Agora, a trimetil amina, é ainda um pouco mais básica, mas não tanto quanto se esperaria, já que agora são 3 os grupos Me. O problema neste caso é um impedimento estérico. A água, com a que se mede a  $K_b$ , não tem espaço suficiente para interagir com o grupo  $\text{NH}_2$ , já que os 3 grupos Me (distribuídos na forma de um tetraedro regular), ocupam um espaço que diminui a possibilidade da aproximação das moléculas de água ao grupo  $\text{NH}_2$ .



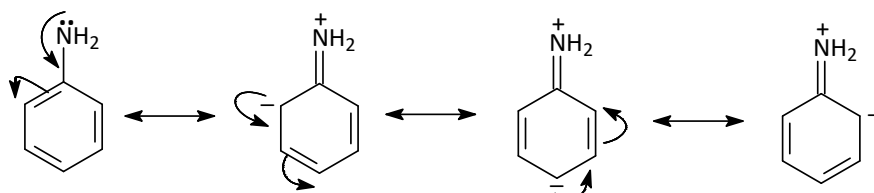
100.00 vezes  
menor que nas  
alifáticas!

- A anilina é a primeira amina aromática, e seu valor de  $K_b$  pode servir como referência.

- Por que a N-metil anilina é mais básica? Porque o grupo Me aumenta a densidade de elétrons no grupo amino.

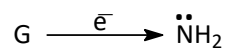
- Por que essas 3 anilinas cloradas são menos básicas que a anilina? Nos 3 casos há um átomo de Cl no anel Ar. O Cl, devido a sua EN atrai elétrons para si, inclusive o par de en do grupo amino, o que diminui a interação com um  $\text{H}^+$

- Por que as aminas Ar são notoriamente menos básicas que as alifáticas? Porque o par de elétrons n do átomo de N está em um orbital  $\text{sp}^3$  que apresenta uma boa coplanaridade com os orbitas p do anel Ar. Isso permite que ocorra um deslocamento químico desses elétrons n para o anel Ar, e assim, esses elétrons n não estarão sempre disponíveis para uma reação com um  $\text{H}^+$  como ocorre com as aminas alifáticas.

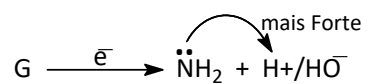


De forma geral:

Para G = doador de elétrons:

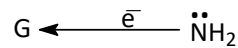


aumentam a basicidade

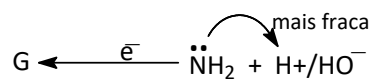


Aumentam a densidade eletrônica no grupo  $NH_2$ , o que faz com que aumente a atração eletrostática deste com o  $H^+$ . O "retiro" do  $H^+$  do meio deixa os  $HO^-$  liberados basicando o meio.

Para G = retirador de elétrons:

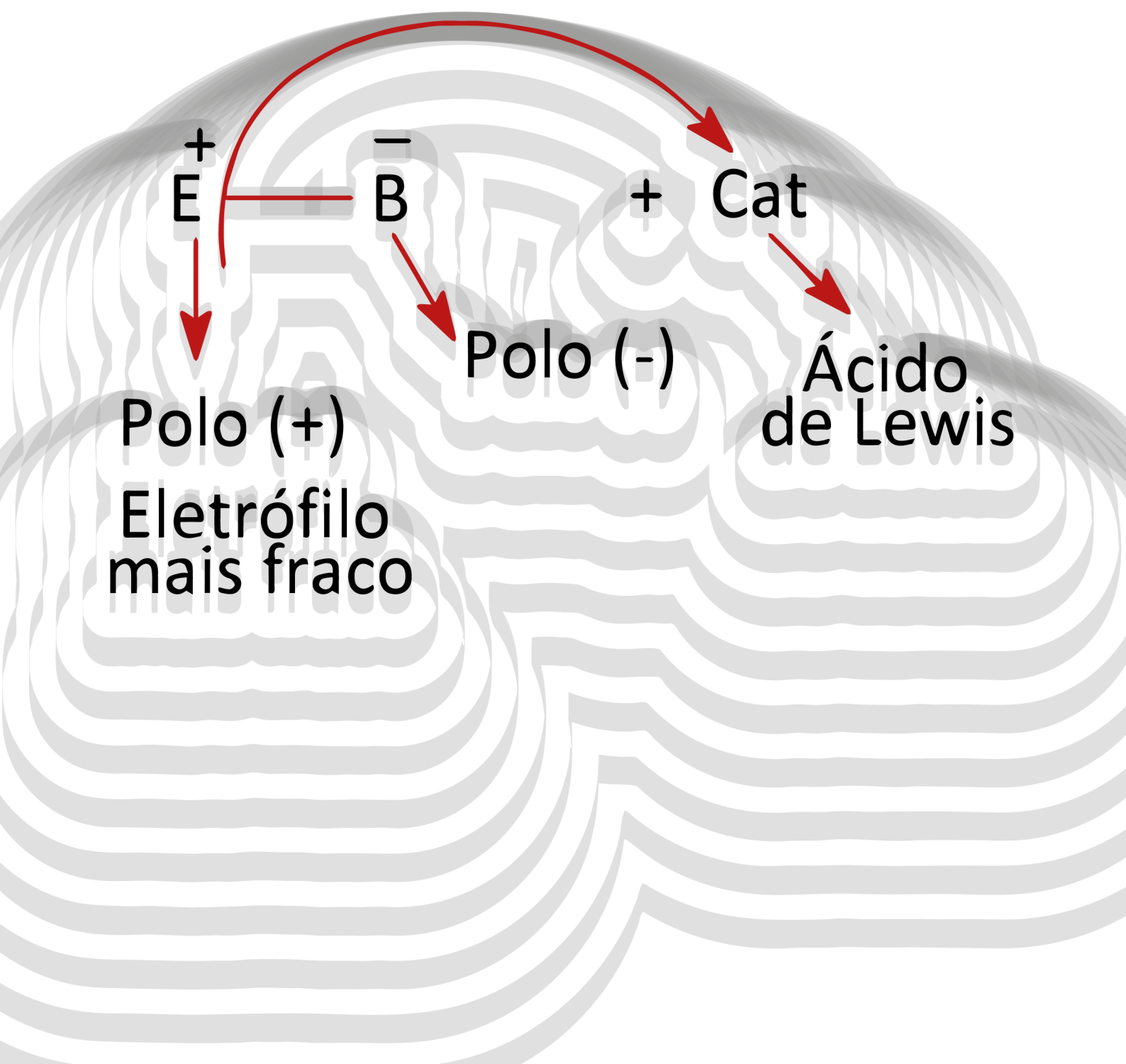


diminuem a basicidade



Diminuem a densidade eletrônica no grupo  $NH_2$ , o que faz com que diminua a atração eletrostática deste com o  $H^+$ . Assim, não haverá tantos grupos  $HO^-$  como no caso anterior, e portanto o meio básico resultante também será menor.

# Capítulo 6

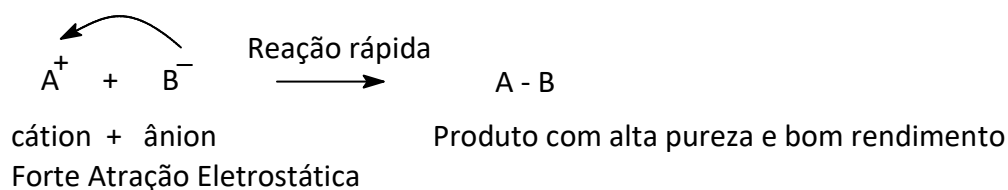


## REAÇÕES EM QUÍMICA ORGÂNICA

### INTRODUÇÃO:

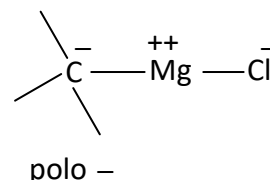
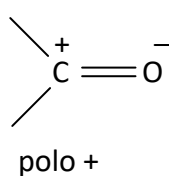
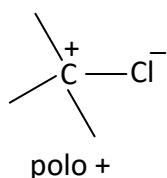
Este capítulo tem como objetivo tentar situar à/ao estudante em uma breve etapa inicial da compreensão de como as reações orgânicas comumente ocorrem. Entender como acontece essa primeira aproximação entre o substrato (composto orgânico) e o reagente (geralmente um composto inorgânico). Entender também se essa aproximação será de imediato com uma boa eficiência, ou se será necessária a participação de condições extras para permitir que a reação seja efetivada.

Uma reação química ideal, em termos de velocidade de reação (cinética), de qualidade (termodinâmica) e quantidade dos produtos, pode ser esquematizada como segue:



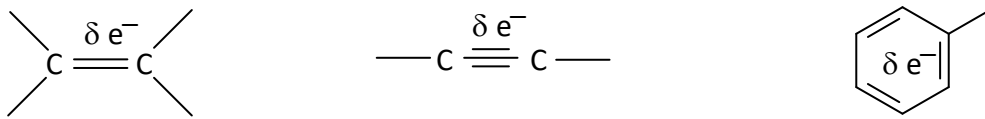
Esse tipo de reações é característico na Química Inorgânica, que envolve sais iônicos em solventes polares (comumente água).

Na Química Orgânica é pouco provável encontrar íons, e os que são formados geralmente apresentam pouca estabilidade relativa. O mais comum é encontrar ligações covalentes polares quando um átomo de carbono se encontra ligado a um heteroátomo. Exemplos.



E também sítios (porções estruturais) com maior densidade eletrônica ( $\delta e^-$ ) em compostos insaturados. Exemplos.



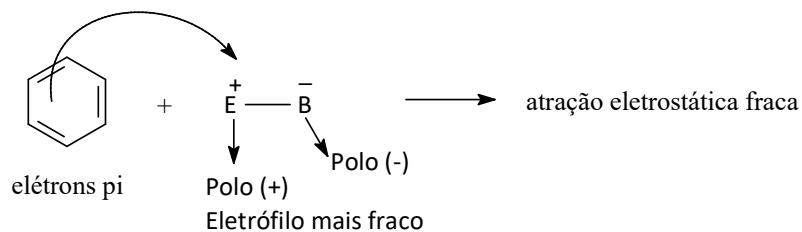


Nos casos em que há participação de “apenas” um pólo positivo sendo atacado por um pólo negativo, ou por um sítio com maior densidade eletrônica, as reações são relativamente bastante lentas já que a atração eletrostática é bastante menor entre eles. Geralmente essas reações precisarão do auxílio de um catalisador com o objetivo de preparar um íon (positivo ou negativo) para tornar a reação mais eficiente.

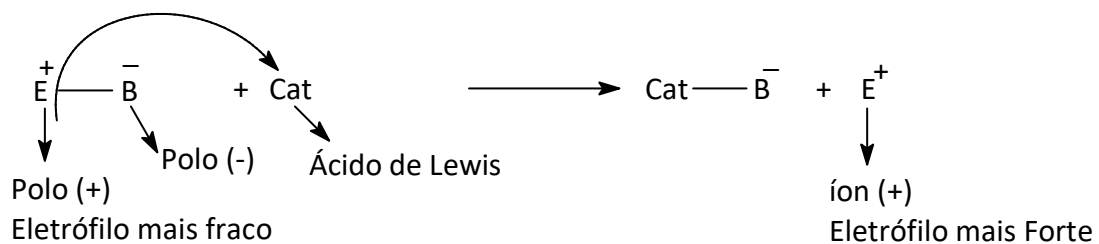
A idéia é aproximar essa reação daquela ideal entre íons para melhorar a atração eletrostática.

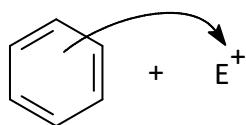
De maneira geral podemos entender a participação de um catalisador nos seguintes casos:

A.- Uma reação na qual o substrato (composto orgânico) tem como sítio reativo um pólo negativo ou uma porção estrutural com maior densidade eletrônica para atacar o pólo positivo de um reagente. Será uma reação muito lenta devido a apresentar atração eletrostática muito fraca. Por exemplo:



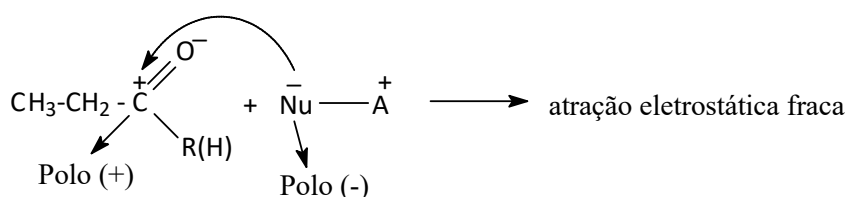
Porém, a ação de um catalisador com características de Ácido de Lewis poderá quebrar heteroliticamente ao reagente ficando o Ácido de Lewis ligado a o que era a porção negativa, e liberando a porção positiva agora na forma de um íon positivo, o que irá melhorar a atração eletrostática com o substrato e, portanto, a velocidade da reação.



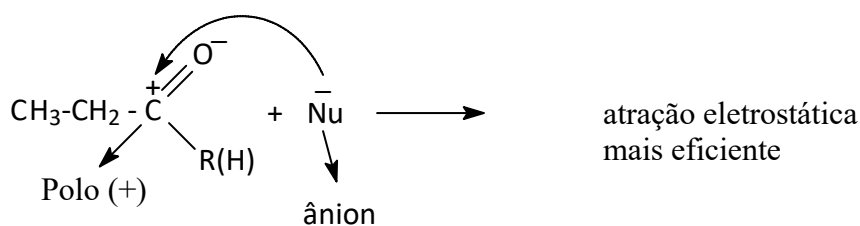
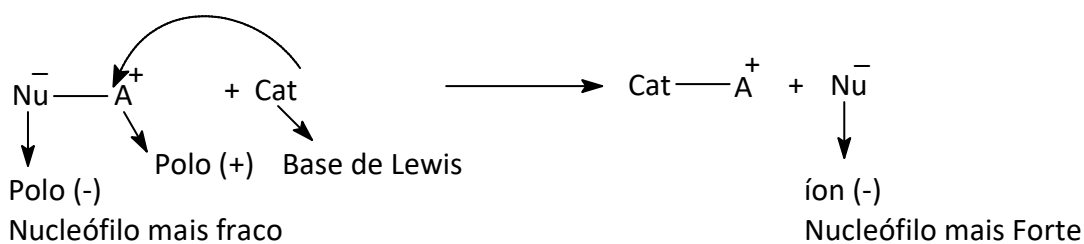


atração eletrostática  
mais eficiente

B.- Por outro lado podemos também ter a situação de um substrato cujo sítio reativo seja um pólo positivo a ser atacado com o pólo negativo de um reagente.



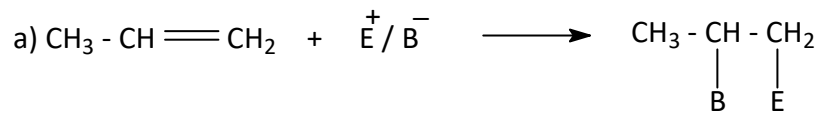
Também será uma reação lenta, a menos que com a participação de um catalisador, agora com características de Base de Lewis para deixar liberado um íon negativo que irá atacar mais eficientemente ao substrato.



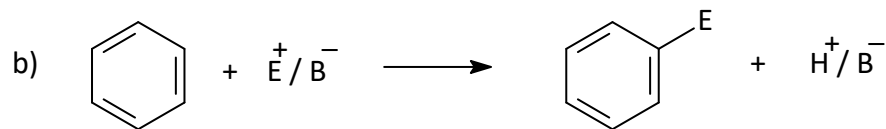
Nas reações em que há a participação da atração eletrostática existem as:

**ELETROFÍLICAS.**- Nestas, o reagente é um Eletrófilo ( $E^+$ ) que é atacado pelos elétrons do substrato. Exemplos:

**Adição Eletrofílica:** participação dos  $e^- \pi$  de compostos insaturados (com ligações duplas ou triplas). Na adição não há formação de subprodutos.

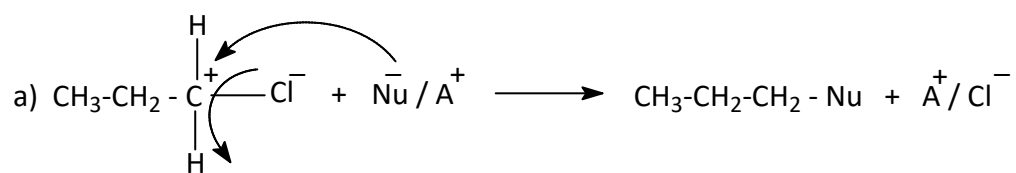


**Substituição Eletrofílica Aromática:** participação dos e-  $\pi$  do sistema aromático. Sai um átomo de H do anel aromático para o  $\text{E}^+$  ocupar seu lugar. Na substituição há formação de subprodutos.

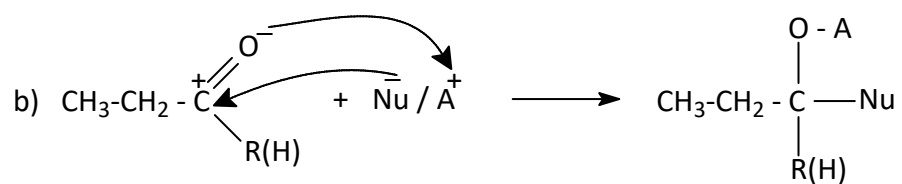


**NUCLEOFÍLICAS.-** O reagente é um Nucleófilo ( $\text{Nu}^-$ ) que ataca regiões positivas do substrato. Exemplos:

**Substituição Nucleofílica:**

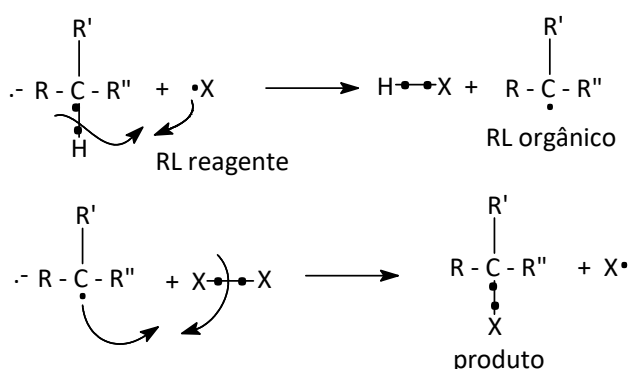


**Adição Nucleofílica:**

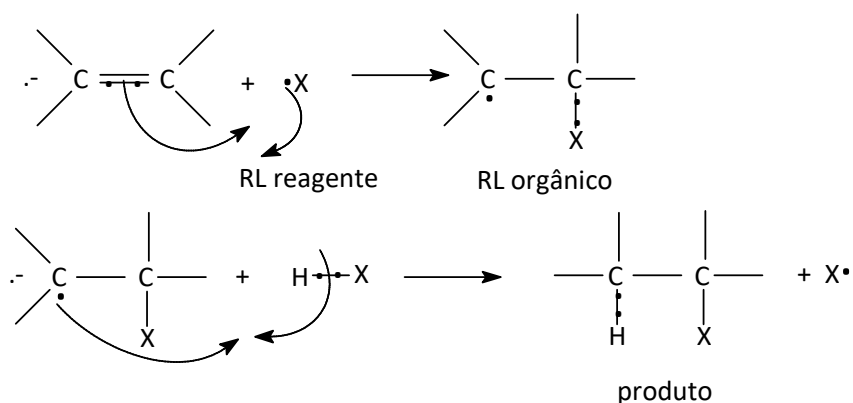


Existem reações nas quais não há cargas, nem dipolos manifestados, e nem sítios com maior densidade eletrônica, sendo a estrutura reativa uma espécie com um elétron desemparelhado, chamada de Radical Livre (RL). Nas reações através de RL também podemos encontrar substituição e adição, segundo as equações gerais a seguir:

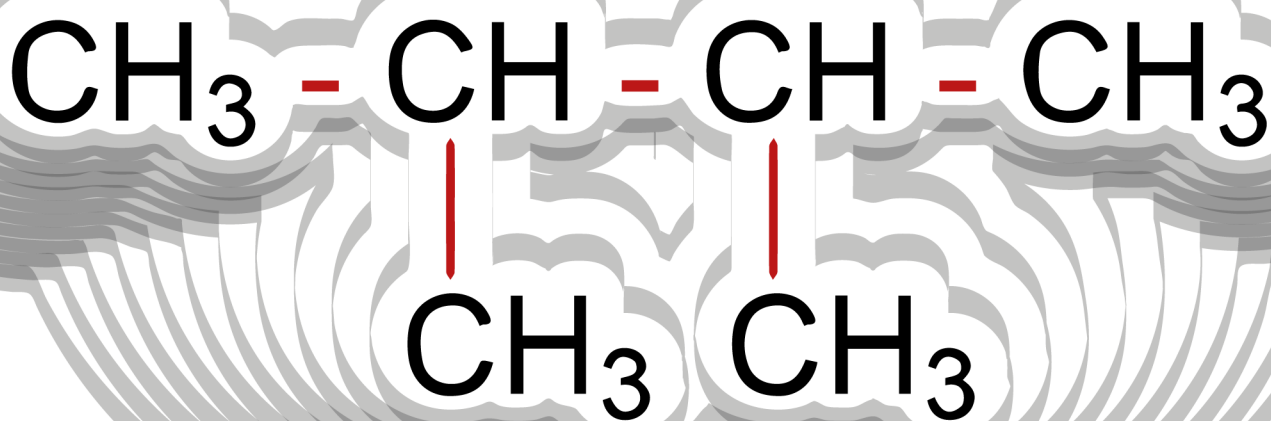
### Substituição por RL :



### Adição por RL:



**Obs.:** Nas reações por Radicais Livres, o movimento do elétron deve ser representado com uma seta com apenas meia ponta. Porém, o programa empregado para desenhar compostos químicos e reações não possui esse recurso.



# Capítulo 7

## FUNÇÃO QUÍMICA HIDROCARBONETOS

### Série **ALCANOS**:

Os alcanos são hidrocarbonetos (somente C e H) alifáticos com apenas ligações simples entre C-C, portanto, os átomos de C apresentam somente hibridização  $sp^3$ . São compostos totalmente saturados.

Dadas suas características físicas os alcanos são comumente chamados de parafinas.

Parafina.-  $C_nH_{2n+2}$  ( $n > 20$ )

A **parafina** é um derivado do petróleo, conhecida por sua alta pureza, excelente brilho e odor reduzido, também pode ser usada como combustível. Possui propriedades termoplásticas e de repelência à água, e é usada amplamente para a proteção de diversas aplicações, como em embalagens de papelão para a indústria alimentícia e revestimento de queijos e frutas. Por suas propriedades de combustível, é a matéria prima essencial na fabricação de velas.

É comumente encontrada com aparência de cera sólida branca, sem odor, sem gosto e com ponto de fusão típico entre 58 C e 62 C. É insolúvel em água, porém solúvel em dietil-éter, éter de petróleo e benzeno. A parafina não reage com a maioria dos reagentes químicos mais comuns, mas queima rapidamente.

De uma forma geral os alcanos se apresentam na natureza como:

Gasosos: entre  $C_1 - C_4$ : exemplo, o gás butano (comercial).

Líquidos: entre  $C_5 - C_{18}$ : exemplo, o éter de petróleo ( $C_5 - C_6$ ), a gasolina ( $C_8$ ) e o querosene ( $C_{10}$ ).

Sólidos:  $C_{19}$  e maiores: exemplo, a parafina sólida.

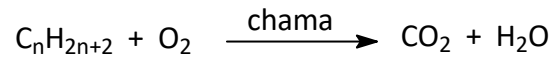
São todos apolares e, portanto, insolúveis em água, álcool etílico e outros solventes polares.

Quanto a propriedades químicas, os alcanos são praticamente inertes devido a não apresentar interações eletrostáticas com os outros compostos.

**REAÇÕES DE ALCANOS:**

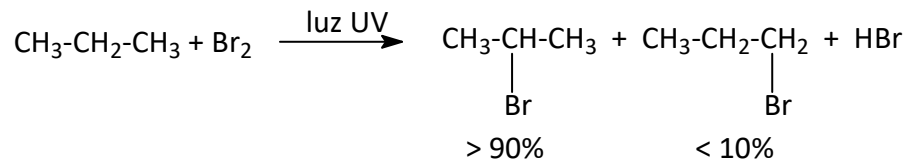
As duas reações principais que podem sofrer são:

## 1.- Combustão:



Reação interessante do ponto de vista energético, mas não para se obter ou preparar outros compostos orgânicos.

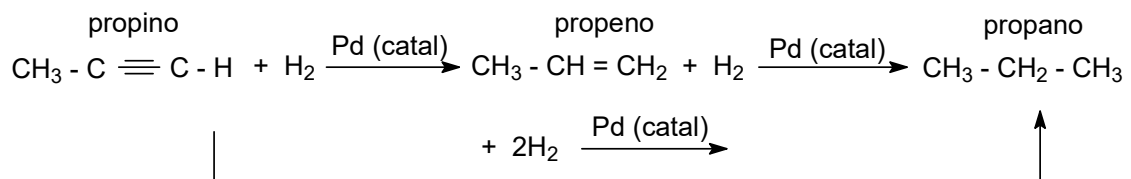
## 2.- Halogenação Fotoquímica:



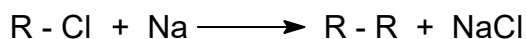
Reação de fato interessante do ponto de vista da síntese orgânica, já que os haletos de alquila são mais reativos que os alcanos e, portanto, oferecem a opção de se obter outros compostos orgânicos a partir deles.

**OBTENÇÕES DE ALCANOS:**

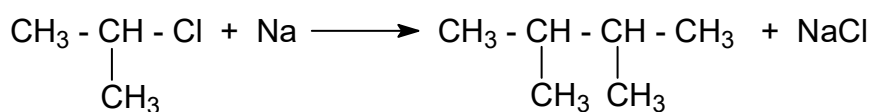
## 1.- Por Redução: Hidrogenação catalítica de Alcenos e de Alcinos;



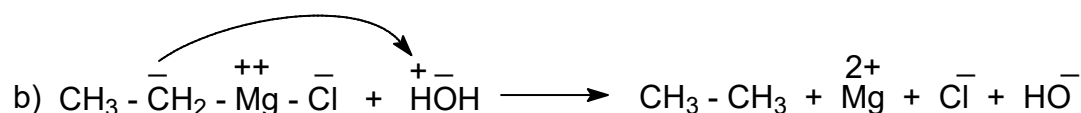
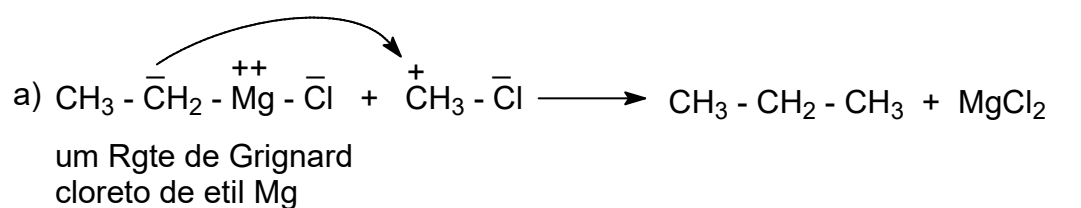
## 2.- Pela Síntese de Wurtz:



"dobra" o número de átomos de C do R - Cl



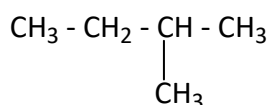
3.- Com o Reagente de Grignard



## HALOGENAÇÃO FOTOQUÍMICA DE ALCANOS

### MECANISMO POR RADICAIS LIVRES

Um dos poucos casos em que não há ligações polares e nem  $\delta e^-$  localizada acontece nas cadeias saturadas (Alcanos), como pode ser observado, por exemplo, na estrutura abaixo.

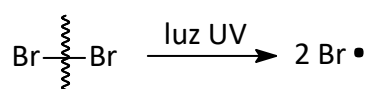


E é por isso que este tipo de compostos reage através de um processo diferente daqueles em que há a presença de dipolos ou sítios com alta densidade eletrônica. Este processo é através de átomos com elétrons desemparelhados, chamados de Radicais Livres, e estes, por meio de um *caráter eletrofílico* tornam-se reativos na procura de um elétron para emparelhar àquele desemparelhado.

A reação através de Radicais Livres que os alcanos sofrem envolve uma Substituição de um átomo de hidrogênio por um halogênio, sendo comumente cloro e bromo. O nome da reação é Halogenação Fotoquímica.

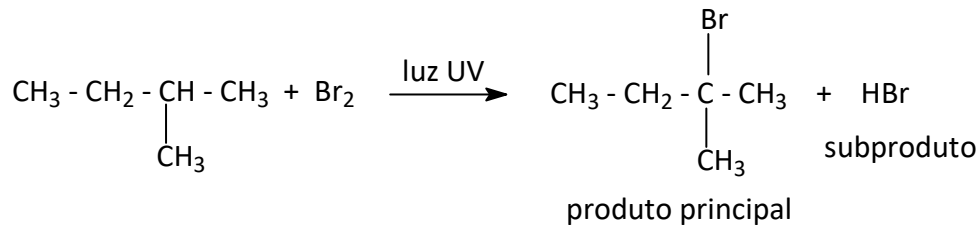
Inicialmente a molécula do halogênio é clivada de maneira homolítica através da incidência de luz UV, gerando desse modo dois Radicais Livres halogênio.

A equação que representa esse processo é mostrada abaixo. O “ponto” do lado direito do bromo representa o elétron desemparelhado.





De forma geral, a reação por Substituição Radicalar (considerando apenas uma substituição) é representada por:



Embora, os 3 grupos metila, e também o grupo metileno podem também sofrer uma mono-substituição gerando produtos secundários.

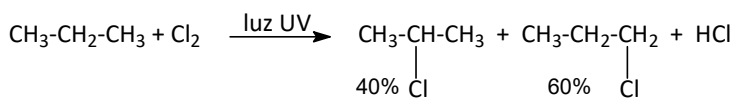
A compreensão do Mecanismo da Reação pode permitir avaliar as probabilidades de mono-substituição em outros sítios do composto, assim como também prognosticar qual seria o produto principal e o(s) secundário(s) dependendo da estrutura do substrato.

O Mecanismo Radicalar ocorre, ou é explicado, em 3 etapas: Início, Propagação e Término.

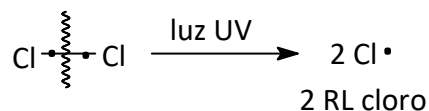
Vejamos então o Mecanismo Radicalar da Halogenação Fotoquímica de Alcanos, usando como exemplo o alcano propano:

Para a reação entre propano + cloro, catalizada com energia UV, podemos desenvolver o seguinte:

Equação:

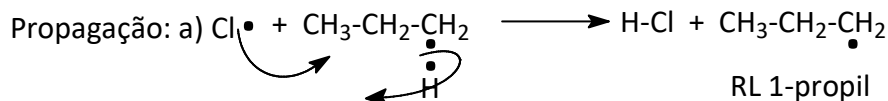


1ª Etapa, Início: corresponde à formação do primeiro Radical Livre, através da clivagem homolítica da ligação do reagente, neste caso a molécula de cloro, provocada pela irradiação UV.



2ª Etapa, Propagação: O RL cloro formado, é uma espécie energizada pelo fato de ter 1 elétron desemparelhado, e procura um outro elétron para emparelhar e se estabilizar. Nesta etapa irá atacar às ligações mais fracas do substrato, quebrando-as também de

forma homolítica. É a etapa mais importante porque nela se definem os produtos a serem formados.

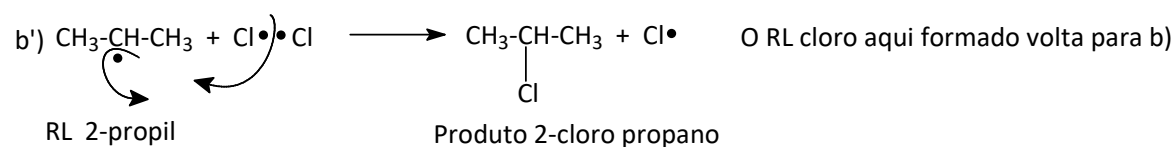
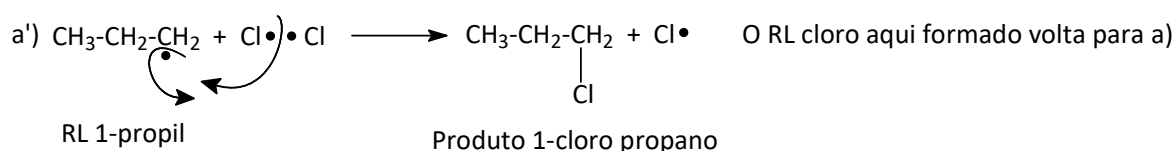


Pode se observar que o RL cloro tem 2 opções de ataque diferentes ao substrato propano.

Na letra a), o RL cloro está quebrando homoliticamente uma das 6 ligações C-H “equivalentes” dos 2 grupos Me. Isto irá estabilizar ao RL cloro formando a molécula de HCl, e também formará um novo RL a partir do substrato. Neste caso o RL 1-propil, com 1 elétron desemparelhado no átomo de C do extremo da estrutura.

Na letra b), o RL cloro está quebrando uma das 2 ligações C-H equivalentes do grupo metileno (CH<sub>2</sub>). Também formará HCl, e agora o RL 2-propil a partir do substrato.

Esses 2 novos RL são também instáveis, e suficientemente energéticos para clivar às moléculas de cloro que não foram clivadas pela irradiação UV. Isto é mostrado pelos passos a' e b':



Na etapa de Propagação, os passos a, a' e b,b' se repetem formando os produtos correspondentes em caso, até a finalização quantitativa dos mesmos.

**Obs.: Nas reações por Radicais Livres, o movimento do elétron deve ser representado com uma seta com apenas meia ponta. Porém, o programa não possui esse recurso.**

.- Paremos um pouco para refletir e raciocinar em cima do já visto:

Pensando em apenas uma monocloração, a molécula de propano oferece dois pontos de reação diferentes:

.- Os 6 átomos de H das duas metilas são equivalentes entre si, podendo ser substituído qualquer um deles por um átomo de cloro. Isto geraria o produto 1-cloro propano. Por outro lado,

.- Os 2 átomos de H do grupo metileno são equivalentes entre si (e diferentes dos 6 anteriores). A substituição de qualquer um desses 2 hidrogênios por um átomo de cloro geraria o produto 2-cloro propano.

Entendendo esta reação como uma questão de probabilidades, haverá três (3) de se formar o 1-cloro propano contra uma (1) de se formar o 2-cloro propano.

$$\frac{6\text{H (2 CH}_3\text{)}}{2\text{H (CH}_2\text{)}} = \frac{3\text{H}}{1\text{H}}$$

Por tanto deveríamos esperar como produtos, um 75% de moléculas de 1-cloro propano, contra um 25% de moléculas de 2-cloro propano.

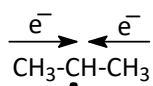
Na prática porém observa-se que, mesmo sendo o produto majoritário o 1-cloro propano, este está somente em 60% contra um 40% de 2-cloro propano.

A explicação a isso é baseada na estabilidade dos RL formados a partir do substrato, e essa estabilidade é baseada nos Efeitos Eletrônicos.

Tanto o RL 1-propil como o RL 2-propil são estruturas que correspondem a Intermediários desta reação. E como visto nos passos a' e b' a sua presença determinará os produtos formados em cada caso. Portanto, podemos entender que na medida em que esses RL vão sendo formados, eles vão reagindo com cloro para formar os produtos.

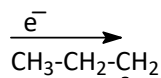
O interessante seria saber se os dois RL vão se formando com a mesma velocidade, gerando uma concentração 1:1, ou se um deles se forma mais rápido que o outro. Para isto devemos lembrar os conceitos envolvidos na estabilidade dos RL, sendo principalmente neste caso a compreensão de que se os RL são espécies com 1 elétron desemparelhado, ou seja, apresentam uma deficiência eletrônica. Nesse caso, uma "ajuda" a través de algum efeito eletrônico que possa levar elétrons ao sítio da deficiência irá proporcionar uma melhora na estabilidade da estrutura, e, portanto, irá aumentar seu tempo de vida, e em conseqüência aumentará também a sua quantidade (concentração) em relação àquela outra menos estável.

Lembrando que os grupos metila têm a propriedade de induzir a nuvem eletrônica para os átomos ligados a elas, podemos propor o seguinte esquema:



RL 2-propil

- Neste caso, o RL 2-propil recebe "ajuda" de dois grupos metilas, ligados diretamente ao átomo de C com o elétron desemparelhado



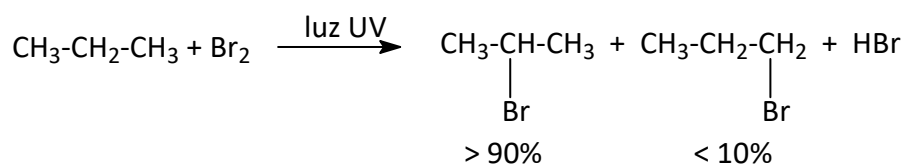
RL 1-propil

- No RL 1-propil há um grupo metila mais afastado do átomo de C com o elétron desemparelhado, o que faz com que a "ajuda" perca eficiência

Pode-se concordar então em que "comparativamente" o RL 2-propil terá uma maior estabilidade, e portanto tenderá a se formar com maior velocidade que o RL 1-propil.

No entanto, essa maior velocidade de formação do RL 2-propil não chega a igualar, nem mesmo a superar a concentração do produto. Mas lembrando que inicialmente se esperava uma proporção de 3:1 favorável ao 1-cloro propano, podemos agora entender o por que essa proporção, na prática é só de 1,5:1 favorável ao 1-cloro propano. E levando também em consideração que o reagente cloro apresenta também uma certa velocidade de reação quando se encontra com os RL.

Reagentes "mais lentos" que o Cl<sub>2</sub> poderão mudar notoriamente a proporção dos produtos da reação. Como pode-se observar na reação de propano com Br<sub>2</sub>.



Cl ■

átomo menor, menos estável  
portanto mais reativo (mais rápido),  
menos seletivo

Br ■

átomo maior, mais estável por "polarizabilidade"  
portanto mais lento, mais seletivo

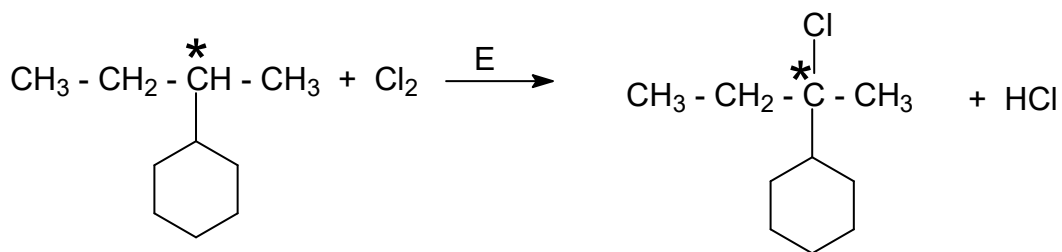
Este tipo de Reações, nas quais há uma predominância de formação de um produto sobre outro, são chamadas de *Reações Regiosseletivas*. Pode se observar que o Mecanismo é claro quanto a isso.

Na 3ª Etapa, Término: ocorre a finalização dos RL em excesso, através do Acoplamento dos mesmos:

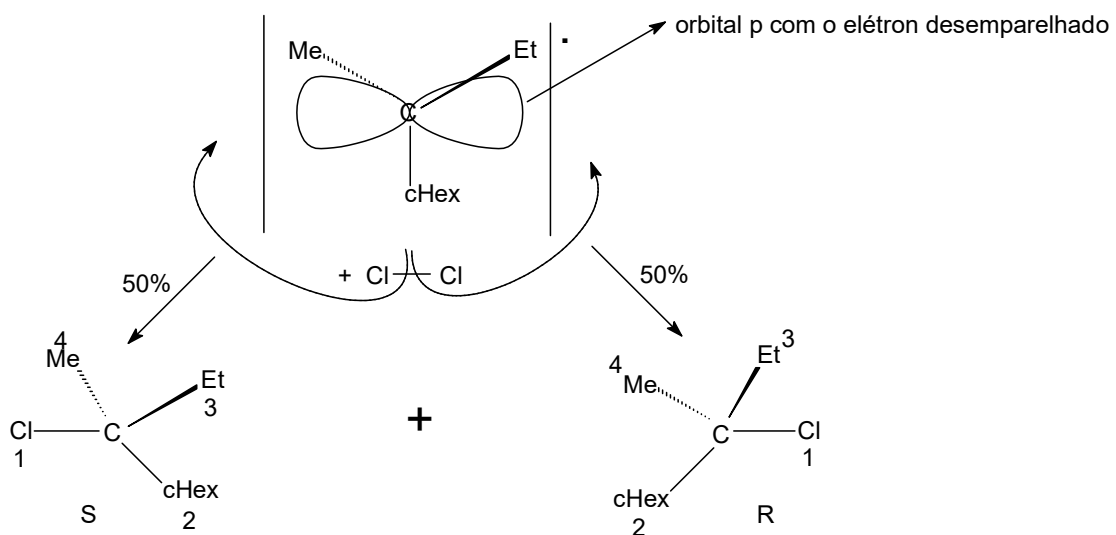
De forma geral; RL + RL → RL – RL. Gerando "impurezas"

Obs: Como Regra Geral, na QO básica, a monossustituição se trabalha como se sempre o produto majoritário for aquele com o halogênio no átomo de C menos hidrogenado (mais substituído), mas deve respeitar a estabilidade produzida pelos efeitos eletrônicos como mostrado.

**ESTEREOQUÍMICA DA REAÇÃO:** A ser considerada quando o átomo de C a sofrer a monossustituição é assimétrico.



.- No passo B da propagação, lembrando que o  $\text{C}^\bullet$  é  $\text{sp}^2$ , trigonal planar.



Par de Enantiômeros: Mistura Racêmica? (talvez)

**Série ALCENOS:**

São HC alifáticos com uma ligação dupla C-C na cadeia carbonada. Esse par de átomos de C terá hibridização  $sp^2$  e Geometria Espacial Trigonal Planar.

São também denominados de Olefinas, que significa “geradores de óleos”, já que a reação do eteno com  $Cl_2$  ou  $Br_2$  gera um produto oleoso.

A ligação dupla C-C não permite a rotação entre esses átomos de C, o que gera a formação dos Estereoisômeros Geométricos, com as Configurações *cis* e *trans* e também *Z* e *E*.

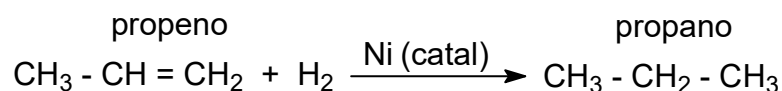
**REAÇÕES DOS ALCENOS:**

Alcenos sofrem reações de adição na ligação dupla, passando de compostos insaturados para saturados.  $Csp^2 \rightarrow Csp^3$

Nas reações por adição não há formação de subprodutos.

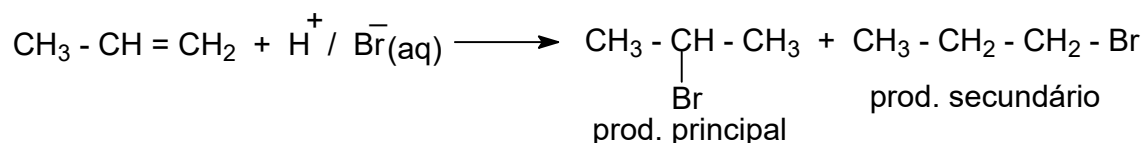
As principais reações são:

1.- Adição de  $H_2$ : para transformar um alceno em um alcano:



2.- Adição de  $H - X_{(aq)}$  ( $X = Cl, Br$  e  $I$ ): Ocorre por um Mecanismo de Adição Eletrofílica (ver em Reações Orgânicas), e é conhecida por seguir a *Regra de Markovnicov*\*

Equação: Explicando previamente que, pelo fato do reagente  $H - Br$  se encontrar em solução aquosa, isso significa que nessa solução teremos a presença dos íons  $H^+$  e  $Br^-$ , não sendo necessária a presença de um catalizador.

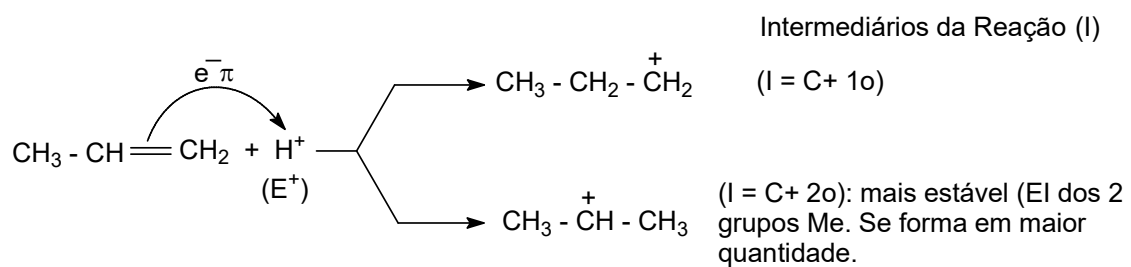


## MECANISMO DA REAÇÃO POR ADIÇÃO ELETROFÍLICA:

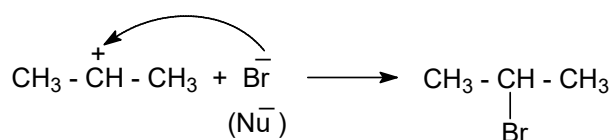
.- Inicialmente os elétrons  $\pi$  atacam ao íon  $H^+$  (ao eletrófilo  $E^+$ ), gerando dois Intermediários na forma de  $C^+$ , já que há duas possibilidades do H se ligar. Se no C-2 formará um  $C^+ 1^\circ$ , e se no C-1 formará um  $C^+ 2^\circ$ .

.- A seguir, o  $C^+$  mais estável, portanto mais abundante, se escolhe para continuar o mecanismo. Neste passo o  $Br^-$  (o nucleófilo  $Nu^-$ ) ataca ao  $C^+$  gerando o produto de maior quantidade.

.- \* A *Regra de Markovnicov* diz que nas Reações de Adição Eletrofílica o produto majoritário será aquele no qual o nucleófilo está ligado ao átomo de C mais substituído (o menos hidrogenado) do substrato (o alceno). Este tipo de Reações, nas quais há uma predominância de formação de um produto sobre outro, são chamadas de Reações Regiosseletivas. Pode se observar que o Mecanismo é claro quanto a isso.



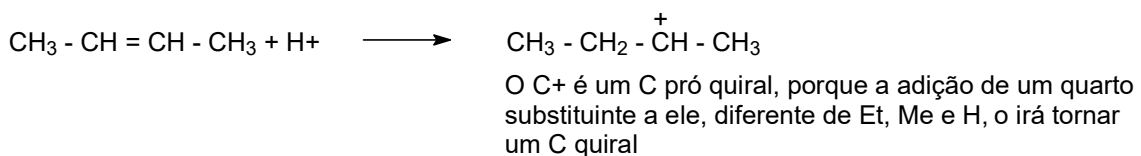
.- Para continuar o Mecanismo se escolhe o I mais abundante porque ele irá gerar a maior quantidade de produto



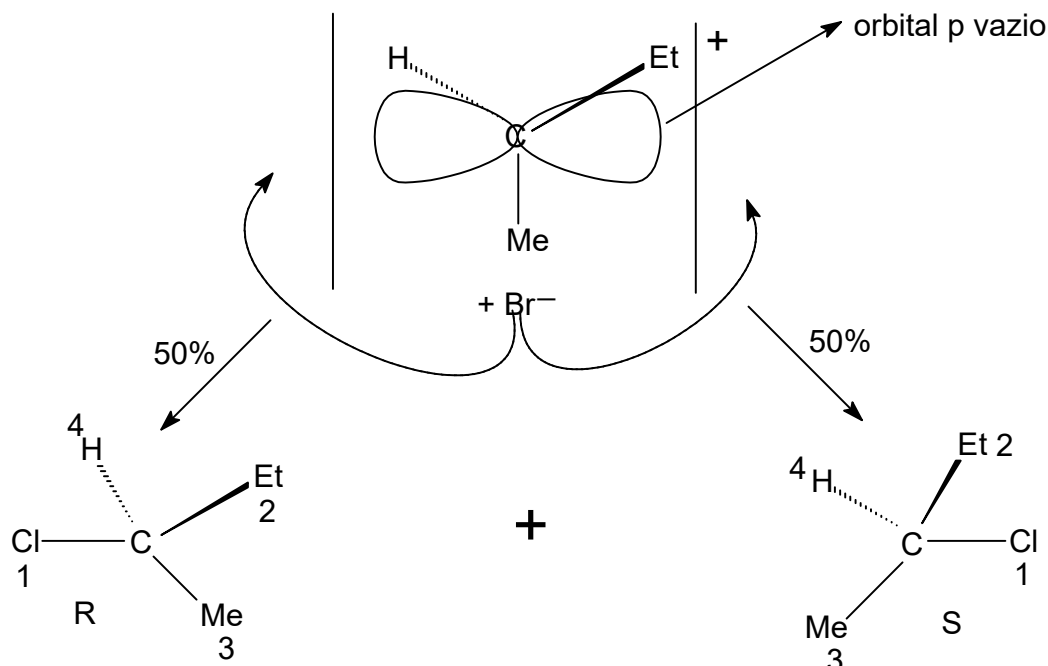
## ESTEREOQUÍMICA DA ADIÇÃO ELETROFÍLICA:

.- Se o substrato fosse do tipo que pode gerar um intermediário  $C^+$  *pró quiral*, podemos então analisar a estereoquímica da reação.

Na Equação do primeiro passo da reação:



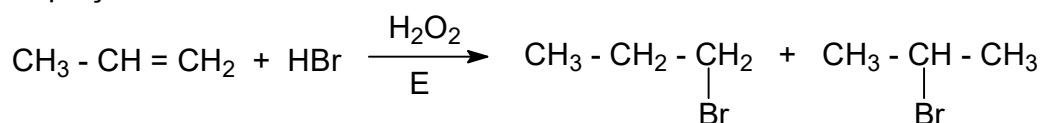
.- No passo 2, do ataque do Br, e lembrando que o C<sup>+</sup> é sp<sup>2</sup>, trigonal planar.



3.- Mas, se houver a necessidade de gerar um composto com o átomo de Br no átomo de C menos substituído (mais hydrogenado) como produto principal? Ou seja, uma reação regioseletiva oposta à regra de Markovnicov. Neste caso existe uma reação entre um alceno e HBr chamada de anti Markovnicov.

Não se usa HBr aq, e sim um catalisador do tipo peróxido, junto com irradiação UV. Isto porque a reação é através de Radicais Livres. É um Mecanismo Radicalar por Adição.

Equação:

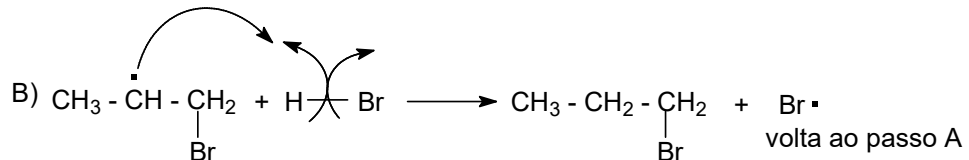
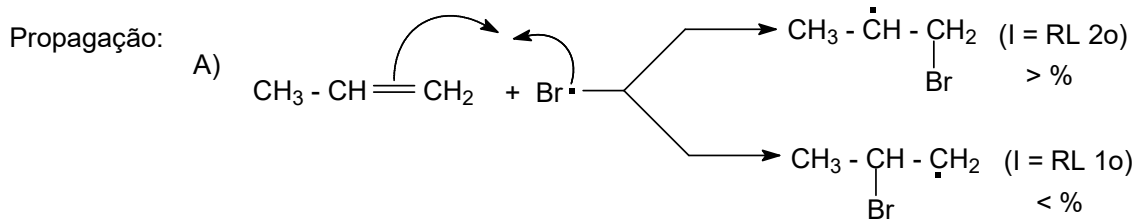
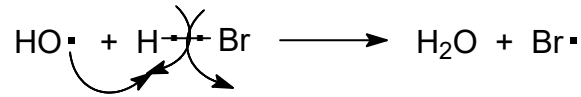
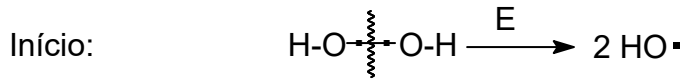


.- Acompanhando o Mecanismo Radicalar a seguir, você poderá compreender que é auto-explicativo o fato da posição preferencial do átomo de Br. Esta é também uma reação regioseletiva.

.- Lembrando o mecanismo radicalar visto em alcanos, estes se desenvolvem em 3 etapas: Início, Propagação e Término:



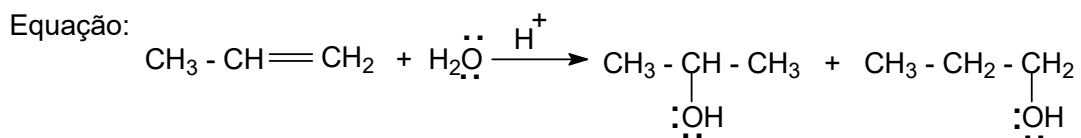
Mecanismo:



Estereoquímica?: Faça uma avaliação estereoquímica para a reação entre:

3-metil-2-penteno + HBr com peróxido/E →

4.- Adição de água acidulada (H<sub>2</sub>O/H<sup>+</sup>): Os produtos são alcoóis. Reação Regiosseletiva, segue a Regra de Markovnicov.



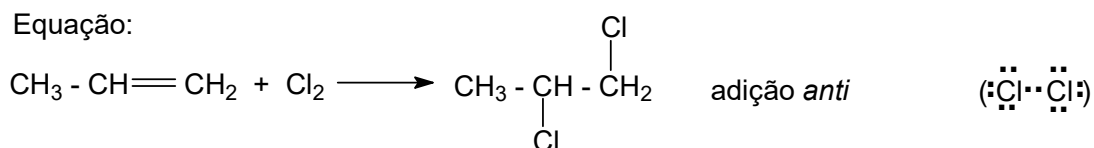
.- Você conseguiria propor um Mecanismo para esta reação? É um Mecanismo por Adição Eletrofílica, semelhante à adição de HBr aq. Sim? Parabéns! Não? Tente seguir os seguintes passos:

.- Os elétrons π atacam ao H<sup>+</sup> gerando 2 intermediários C<sup>+</sup>, um deles mais estável, portanto mais abundante.

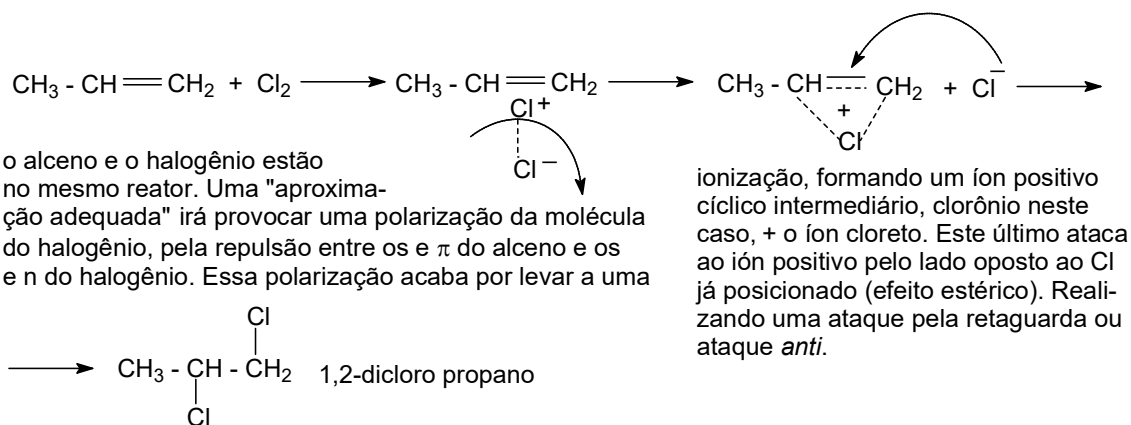
.- Com o C<sup>+</sup> mais abundante você continua o Mecanismo. Este C<sup>+</sup> agora é atacado por um par de elétrons *n* do átomo de O da molécula de água. Este átomo de O fica ligado a 2 átomos de H e também ao átomo de C, portanto ficará com carga + devido às 3 ligações. Este íon, com carga + no átomo de O é chamado de íon oxônio e é muito instável, pelo que libera um dos átomos de H na forma de H<sup>+</sup>, devolvendo o catalisador H<sup>+</sup> e assim o átomo de O volta a ter seus 2 pares de elétrons *n*.

5.- Alcenos reagem com Cl<sub>2</sub> e Br<sub>2</sub>: Uma reação entre um alceno e um halogênio sem a participação de um catalisador. Provavelmente uma reação bastante lenta.

Equação:

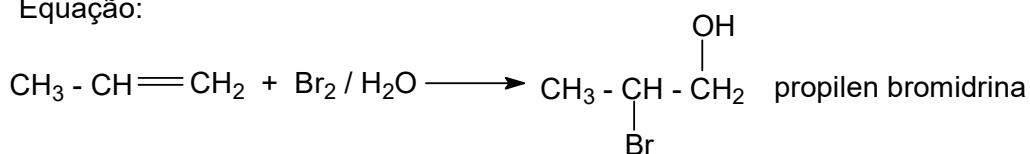


Mecanismo:

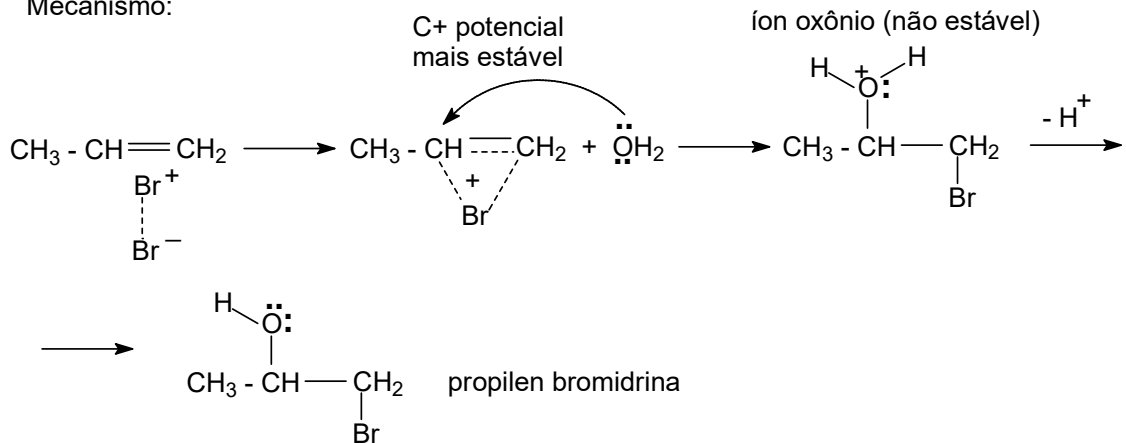


6.- Obtenção de halo-hidrinas. Com água de cloro ou de bromo:

Equação:



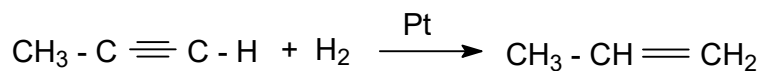
Mecanismo:



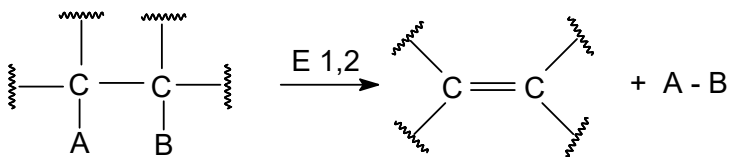
.- Você concorda em que esse mecanismo é coerente? Que explica bem cada passo? Fundamentadamente? Você teria uma proposta de um mecanismo diferente?

### OBTENÇÕES DE ALCENOS:

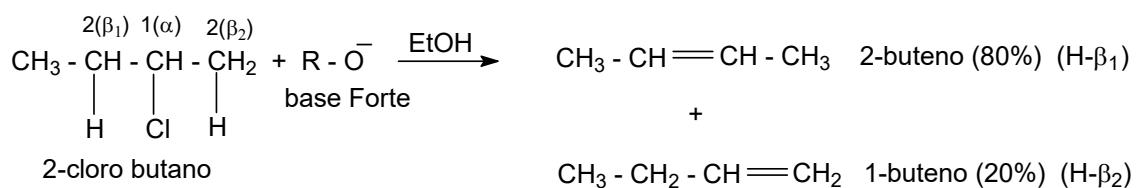
1.- Redução controlada de alcinos:



Quando é a partir de compostos saturados, a formação do alceno envolve forçosamente a ELIMINAÇÃO (E) 1,2 ( $\beta$ ), de átomos ou grupos de átomos em Carbonos adjacentes.

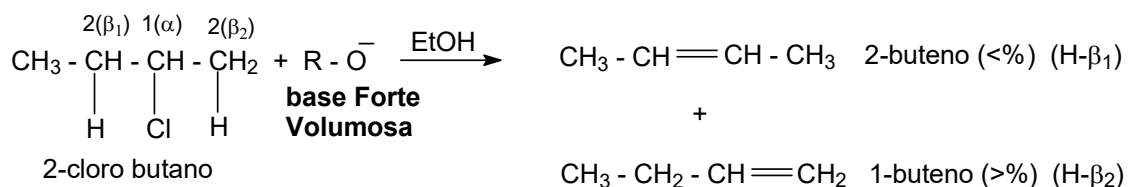


2.- Des-hidro-halogenação de Haletos de Alquila: R - X, onde X = Cl, Br e I

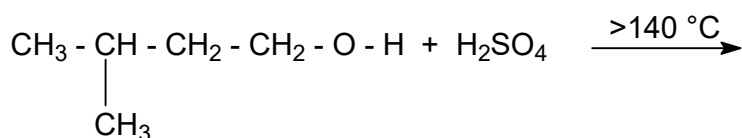


Reação regiosseletiva: Regra de Zaitsev: a ligação dupla se forma preferentemente na parte mais interna da molécula, com os carbonos mais substituídos (menos hidrogenados). Ocorre quando R-O<sup>-</sup> é uma base pequena.

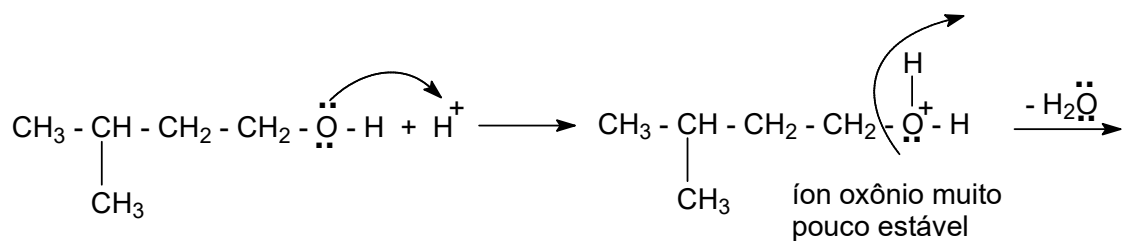
.- Mas se a base Forte for volumosa, a reação também será regiosseletiva, mas no sentido inverso devido a impedimento estérico. Regra de Hoffman.

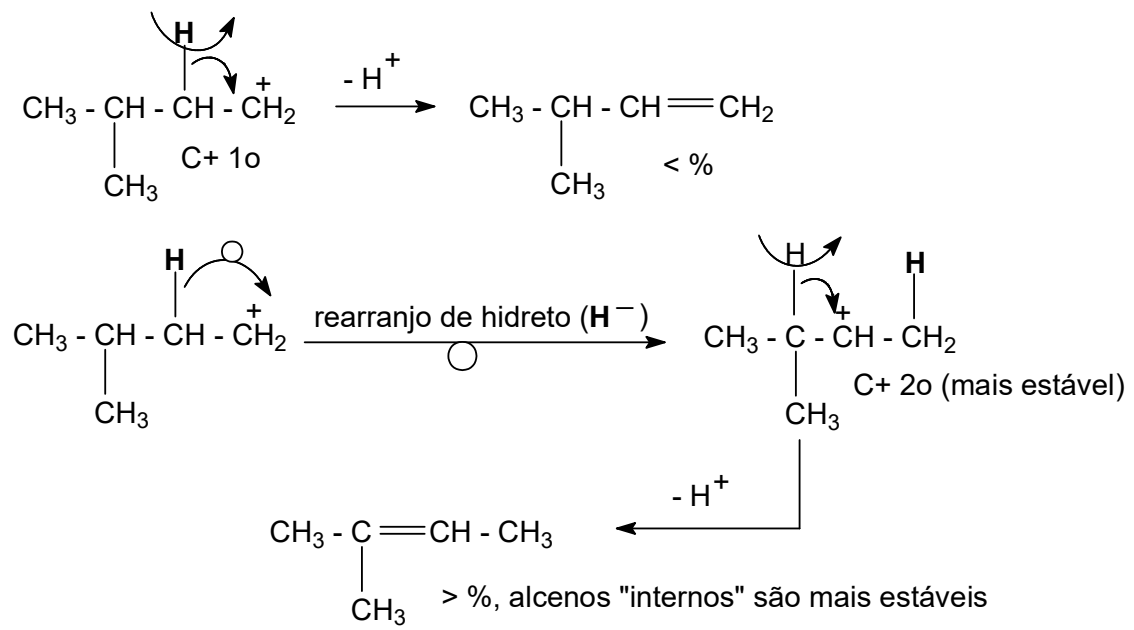


3.- Desidratação de alcoóis (R – OH). Reação regiosseletiva. Podem ocorrer rearranjos de C+.

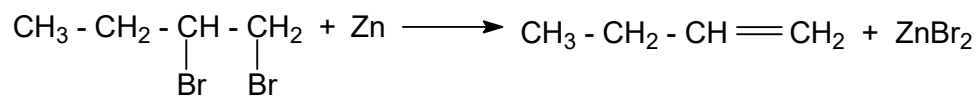


Mecanismo:





4.- Des-halogenação de di-haletos vicinais:



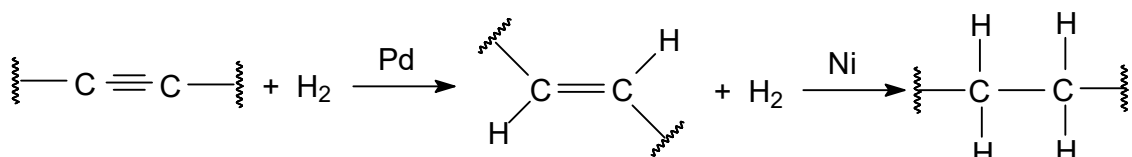
**Série ALCINOS:**

São HC alifáticos com uma ligação tripla C-C na cadeia carbonada. Esse par de átomos. de C terá hibridização sp e Geometria Espacial Linear

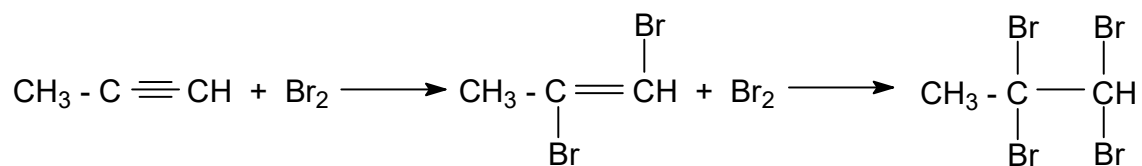
**REAÇÕES DOS ALCINOS:**

Os alcinos reagem por adição de maneira semelhante aos alcenos.

1.- Adição de H<sub>2</sub> na presença de catalisador:

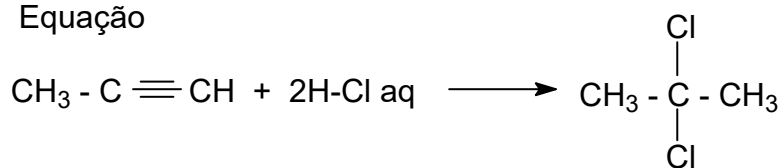


2.- Adição de halogênios:

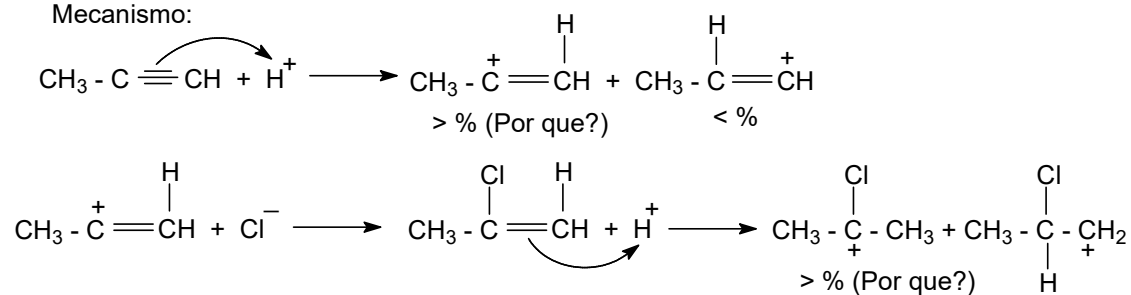


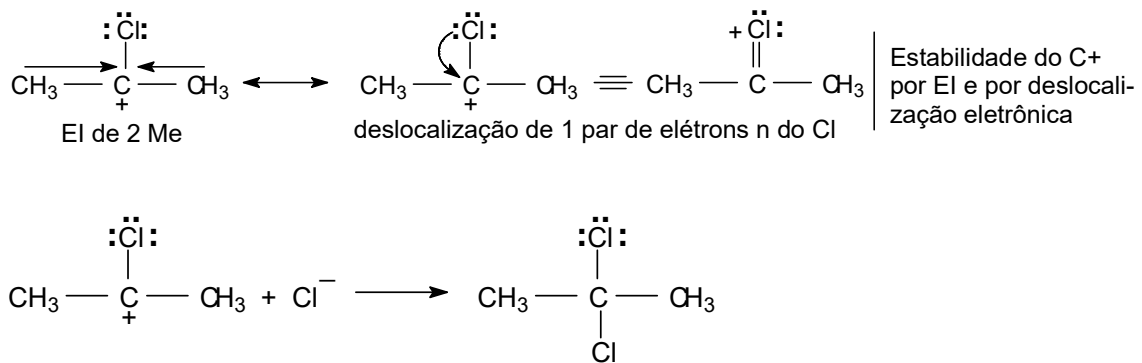
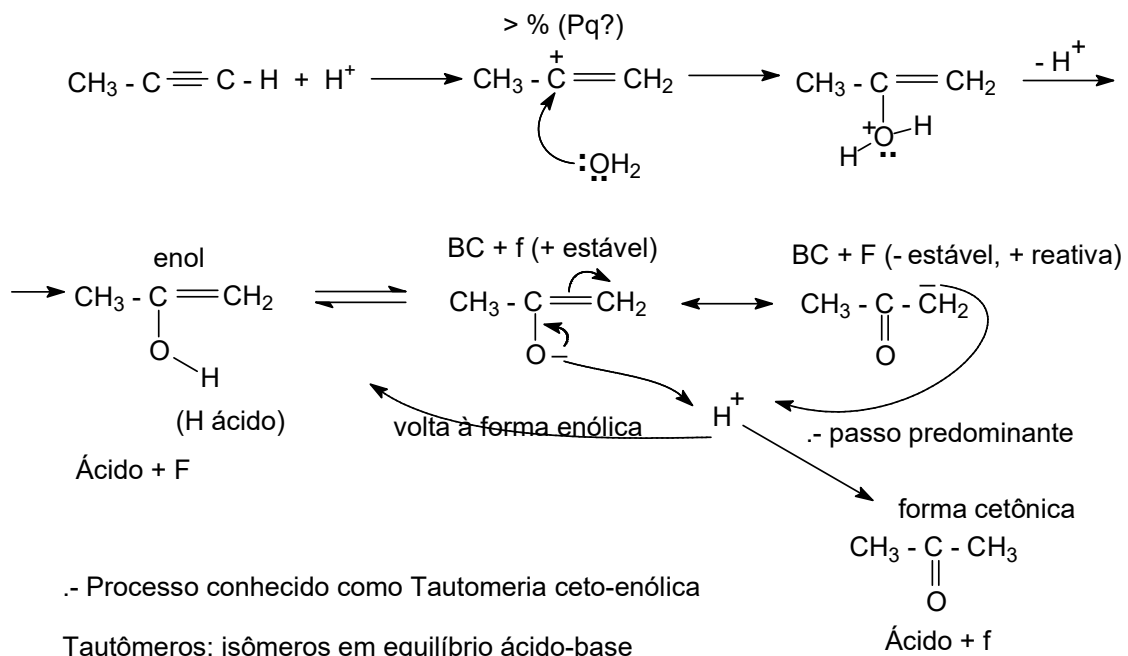
3.- Adição de H – X (aq)

Equação

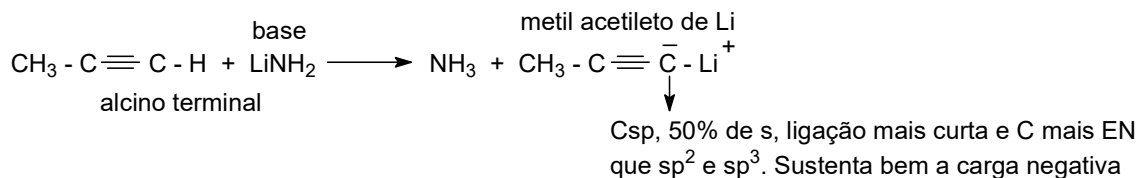


Mecanismo:




 4.- Adição de H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HgSO<sub>4</sub>) => cetonas


## 5.- Acidez dos Alcinos terminais:

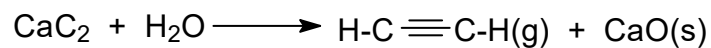


Acidez relativa: H - OH > H - OR > H - C≡C-R > H - NH<sub>2</sub> > H - R

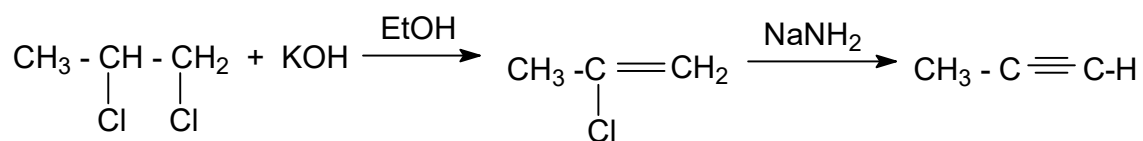
Basicidade relativa: R<sup>-</sup> > NH<sub>2</sub><sup>-</sup> > R-C≡C<sup>-</sup> > RO<sup>-</sup> > HO<sup>-</sup>

## OBTENÇÕES DE ALCINOS:

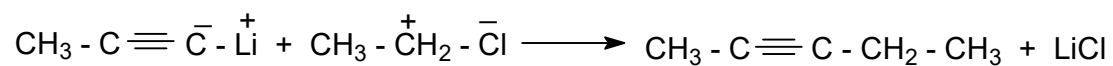
1.- Preparação de acetileno (etino) a partir de carbureto de Ca:



2.- Desidro-halogenação de di-haletos de alquila

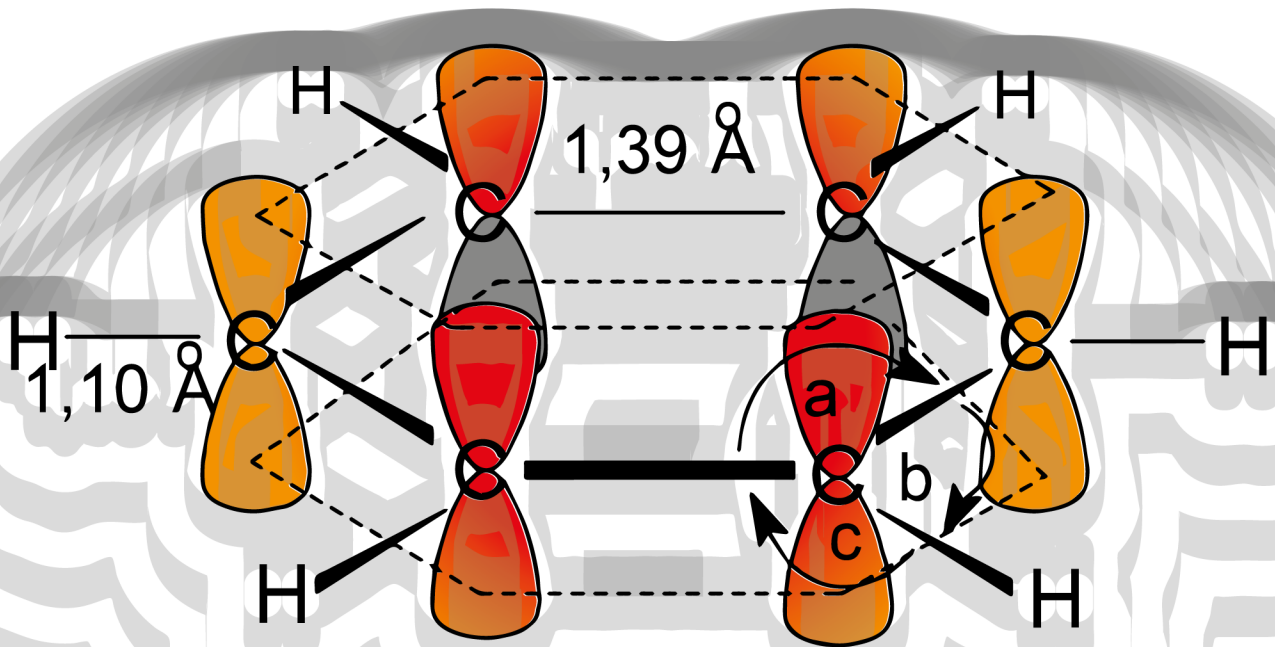


.- Reação de acetiletos metálicos com R – X:





# Capítulo 8



$a = b = c = \text{ângulos de } 120^\circ$

## AROMÁTICOS

**Compostos Alifáticos:** Incluem aos compostos de cadeia aberta, mais os compostos cíclicos que se assemelham aos compostos de cadeia aberta.

**Compostos Aromáticos:** São o benzeno e os compostos que se assemelham ao benzeno no comportamento químico.

### AROMATICIDADE

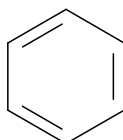
Quando um composto, ou uma porção estrutural, pode ser definido como aromático?

Quando cumpre os seguintes quesitos:

- Estrutura monocíclica planar; todos os carbonos dos vértices do ciclo devem ser  $sp^2$
- Conjugada: consequência do anterior: orbitais p coplanares
- Cumprir a Regra de Hückel:

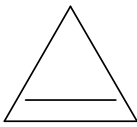
Número de elétrons  $p = 4n + 2$ , onde  $n$  pode ser = 0,1,2,3,etc.

Como exemplo, o caso específico do benzeno:



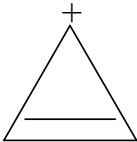
- Composto monocíclico
- Todos os átomos de C são  $sp^2$  → Planar e Conjugado
- N° de e p = 6 →  $n = 1$ .  $4 \times 1 + 2 = 6$

Exemplos:



NÃO AROMÁTICO

.- Átomo de C-3 está com hibridização  $sp^3$ . Portanto não é todo planar e nem conjugado



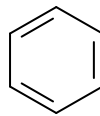
AROMÁTICO

.- Monocíclico, planar e conjugado.  
.- 2 elétrons pi. Se  $n = 0$ , então,  $4n + 2 = 2$

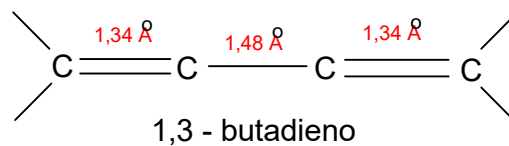
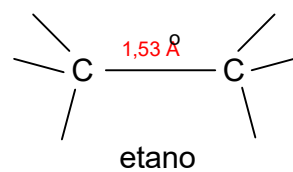
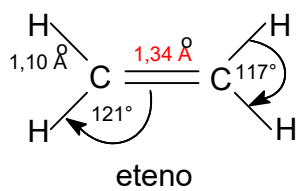
### ASPECTOS ESTRUTURAIS DO BENZENO:

.- Benzeno: FM  $C_6H_6$

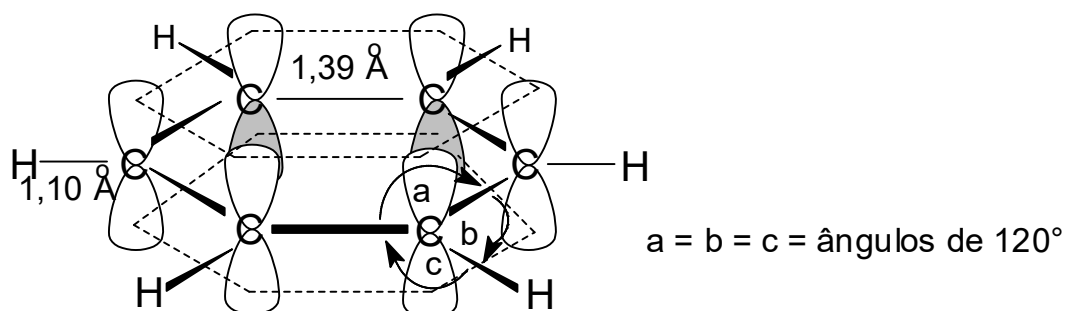
Fórmula Estrutural:



.- Se o benzeno tivesse 3 ligações simples e 3 ligações duplas (como se fosse o ciclohexatrieno); deveria-se esperar, se comparado ao eteno, que 3 ligações fossem mais curtas (as duplas), e 3 ligações fossem mais longas (as simples).

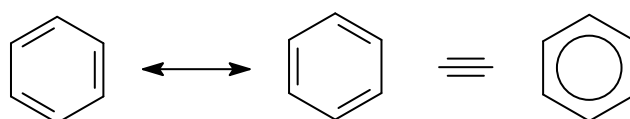


.-No entanto, no benzeno as 6 ligações C – C são todas iguais = 1,39 Å



.- Portanto, estruturalmente o benzeno pode ser definido como um composto simétrico, com seus átomos de carbono apresentando uma hibridização do tipo  $sp^2$ , o que implica numa geometria trigonal planar; e com o orbital p restante em cada átomo de carbono (com 1 e<sup>-</sup>), perpendicular ao plano trigonal  $sp^2$ .

Os 6 orbitais p são coplanares, o que permite que os 6 elétrons correspondentes estejam em ressonância entre si, mantendo uma nuvem eletrônica uniforme tanto na parte superior como na parte inferior do plano  $sp^2$  do anel.



híbrido de ressonância

### EVIDÊNCIA DE ESTABILIDADE DO BENZENO:

Calor de Hidrogenação: É a quantidade de calor que se libera quando 1 mol de um composto insaturado é hidrogenado:

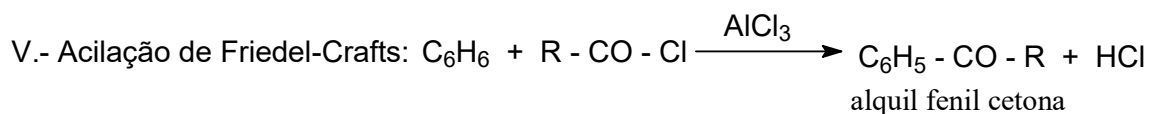
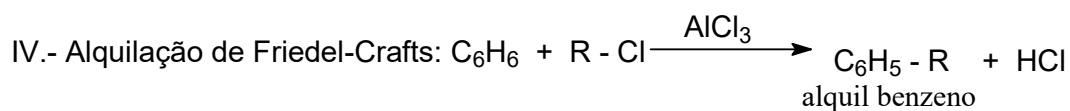
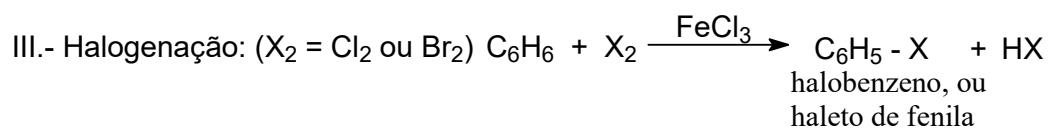
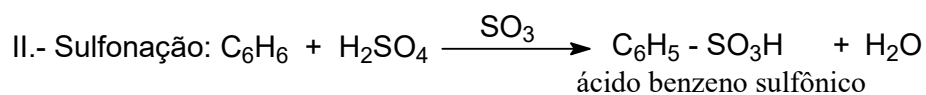
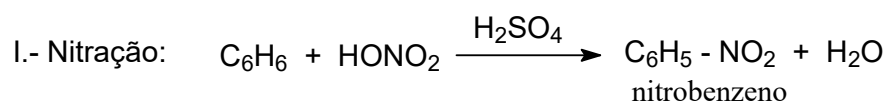


$360 - 209 \sim 150$  kJ a menos do previsto; significando que a estabilidade do benzeno é  $\sim 150$  kJ maior do que a prevista para o ciclo-hexatrieno.

**REATIVIDADE DO BENZENO:**

- Diferente aos compostos insaturados olefínicos, o benzeno participa em reações por substituição (substituindo um átomo de hidrogênio por um outro átomo ou um grupo de átomos), mais do que por adição. Para estas últimas as condições teriam que ser muito enérgicas, dada a alta estabilidade relativa do benzeno como visto acima.

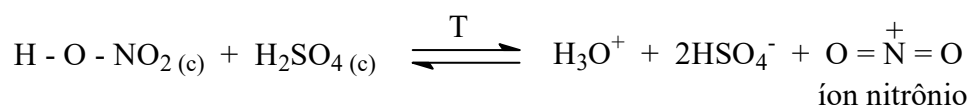
- As reações de Substituição Eletrofílica Aromática ( $S_{EAr}$ ) mais importantes são:



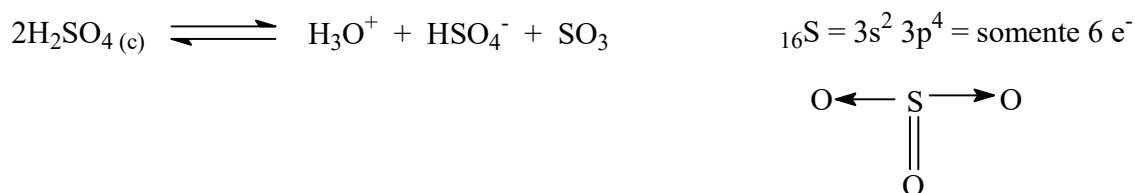
- Como visto no Cap. 6 de Reações Orgânicas, a Substituição Eletrofílica ao Benzeno vai requerer da participação de um catalisador para formar um Eletrófilo ativo que possa ser atacado mais eficientemente pelos elétrons do Anel Aromático

## .- Equações da Formação dos Eletrófilos (E<sup>+</sup>) na S<sub>E</sub>Ar

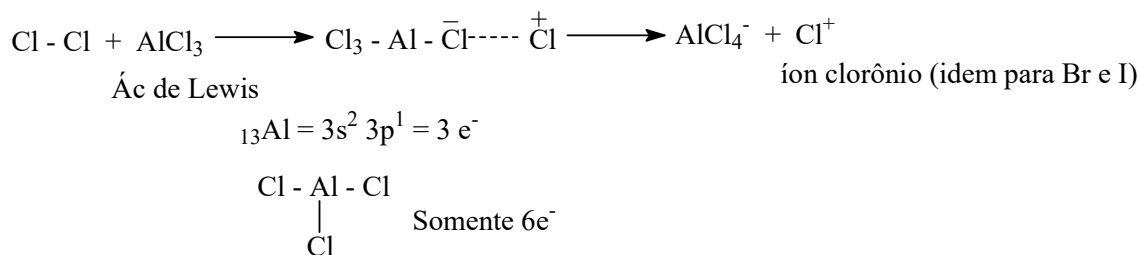
.- Nitração:



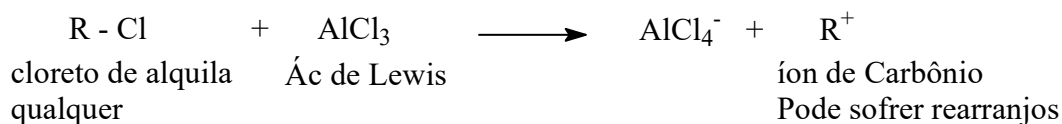
.- Sulfonação:



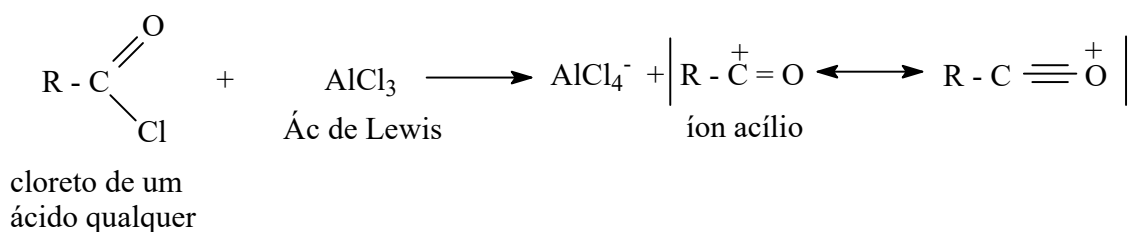
.- Halogenação:



.- Alquilação de Friedel-Crafts (F-C):



.- Acilação de F-C:



**Mecanismo Geral da Substituição Eletrofílica Aromática S<sub>E</sub>Ar:**

Acima e abaixo do plano do anel benzênico existe a nuvem dos e<sup>-</sup> π. Em comparação com os e<sup>-</sup> σ, os e<sup>-</sup> π estão menos "agarrados" aos núcleos, sendo, portanto acessíveis a reagentes deficitários em elétrons.

Portanto, o benzeno se comporta como uma fonte de elétrons, ou seja, como uma base de Lewis. Desta forma, os compostos com os quais reagirá são compostos eletrofílicos ou ácidos de Lewis. No entanto, os reagentes são eletrófilos fracos, e com o benzeno não reagirão a uma velocidade suficientemente rápida para que a reação seja útil, sendo necessária a adição de um catalisador para a formação de um eletrófilo (E<sup>+</sup>) mais reativo.

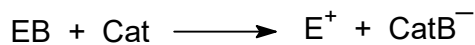
Etapa 1: Formação do eletrófilo (E<sup>+</sup>)



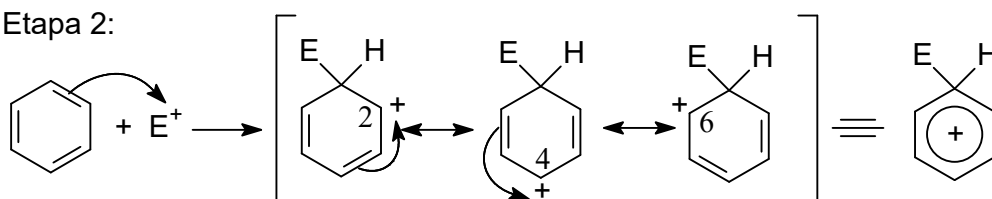
Etapa 2: Ataque dos e<sup>-</sup> do anel Ar ao E<sup>+</sup> → Formação de um C<sup>+</sup> "intermediário" estável por ressonância. É a "Etapa lenta"

Etapa 3: Restabelecimento da Aromaticidade: Uma base, geralmente formada na etapa 1, extrai um H<sup>+</sup> do C<sup>+</sup> da etapa 2. É a "Etapa rápida"

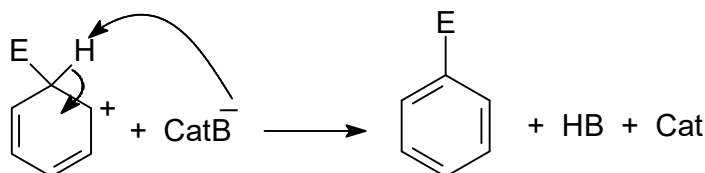
Etapa 1:



Etapa 2:

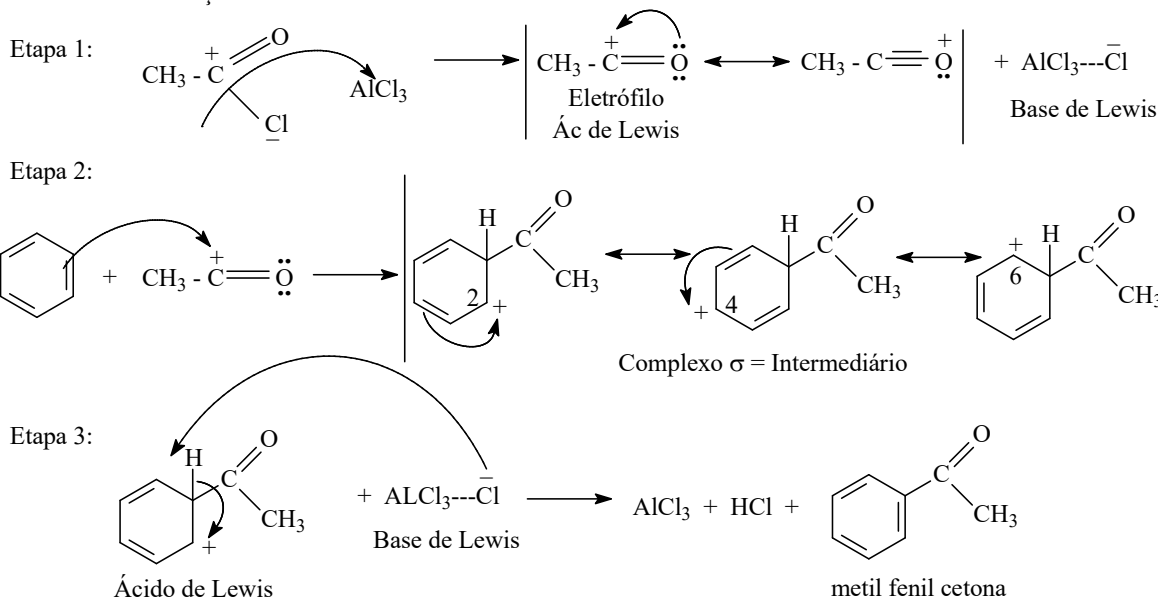


Etapa 3:



Como exemplo, O Mecanismo da Acilação de F-C

Mecanismo da Reação:



### EFEITOS DOS SUBSTITUINTES NO ANEL BENZÊNICO NA $S_EAr$

.- Na  $S_EAr$ , o ataque é provocado pelos elétrons do anel aromático (Ar) ao eletrófilo ( $E^+$ ); portanto, um aumento da densidade eletrônica do anel Ar aumentará também a atração eletrostática com o  $E^+$ , o que se traduzirá numa maior velocidade de reação.

Da mesma forma, a diminuição da densidade eletrônica do anel Ar diminuirá a velocidade de reação de uma  $S_EAr$ .

.- Um outro fator surge da análise do Intermediário formado, o qual contém um excesso de carga positiva. A presença de um substituinte capaz de doar elétrons ao anel Ar poderá diminuir esse déficit de elétrons, estabilizando dessa forma ao Intermediário (terá menor Energia). Se o Intermediário é estabilizado, o Estado de Transição também o será, e como consequência a reação será mais rápida.

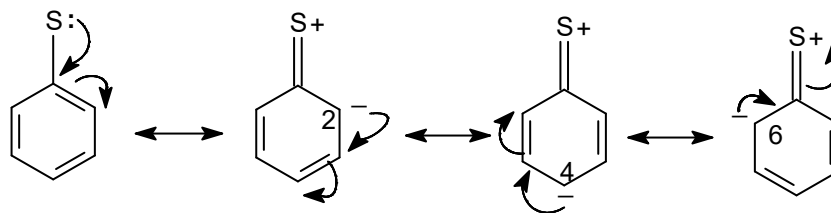


.- Os possíveis substituintes no anel Ar podem ser divididos em duas categorias:

1.- Aqueles que são **doadores de elétrons** e que portanto poderão **estabilizar** ao Intermediário positivo, **acelerando a reação de  $S_EAr$**  com relação ao benzeno. Estes substituintes são chamados de **ATIVADORES**.

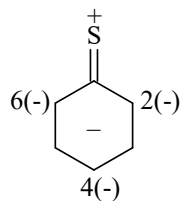
2.- Aqueles que são **retiradores de elétrons** do anel Ar, e como consequência **desestabilizam** ao Intermediário positivo, **retardando a reação de  $S_EAr$**  com relação ao benzeno. Estes substituintes são chamados de **DESATIVADORES**.

De uma forma geral, os substituintes chamados de **doadores de elétrons**, correspondem a um átomo, ou a um grupo de átomos, nos quais o átomo que está ligado ao anel Ar possui **1 par de elétrons não-compartilhados (elétrons  $n$ )**, num orbital com uma boa **coplanaridade com os orbitais  $p$  do anel Ar** (principalmente O e N com 1 par de elétrons  $n$  em orbital  $sp^3$ ). A deslocalização desses elétrons para o anel Ar, com a correspondente ressonância, provocará uma polarização da molécula e fará com que a densidade eletrônica do anel Ar aumente.

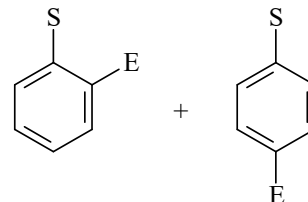


A ressonância mostra que as posições que ficarão com maior densidade eletrônica (pólo negativo), são as posições *orto* (2 e 6) e *para* (4) com relação ao substituinte, e portanto serão essas as posições que provocarão uma maior atração eletrostática com o  $E^+$ , como consequência disto, esse tipo de substituintes também conduz a orientação do segundo substituinte para essas posições. São **Orientadores *orto* e *para***.

Substituinte que deslocaliza um par de elétrons n para o Anel Ar

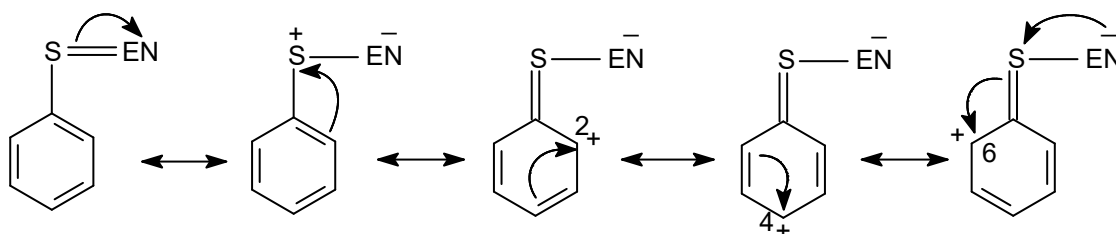


Produtos dissustituídos em *orto* + *para*



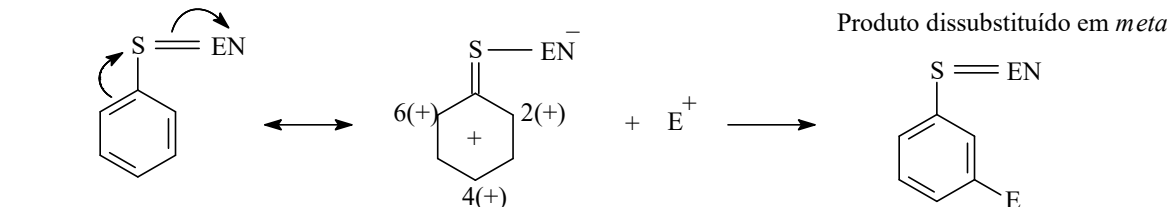
Aumenta a densidade eletrônica do Anel Ar. A ressonância deixa às posições *orto* (2 e 6) "que são equivalentes", e também à posição *para* (4) mais negativas. Aumenta a reatividade para atacar ao E<sup>+</sup> gerando uma mistura dos produtos *orto* + *para*.

No caso dos substituintes retiradores de elétrons, sua estrutura corresponde a um átomo ligado ao anel Ar, e também, através de uma ligação múltipla, a um átomo mais eletronegativo. A formação do dipolo inicial, provocará uma deslocalização dos elétrons do anel Ar para o átomo deficiente em elétrons (pólo positivo), diminuindo portanto a densidade eletrônica do Anel Ar.



A ressonância dessa deslocalização mostra que as posições que ficarão com menor densidade eletrônica (pólo positivo), serão as posições *orto* e *para* com relação ao substituinte, e portanto essas posições provocarão uma repulsão eletrostática com o E<sup>+</sup>. Como essas posições não estão aptas para receber ao E<sup>+</sup>, numa S<sub>E</sub>Ar com esses substituintes, as posições mais disponíveis para receber ao E<sup>+</sup> serão as posições *meta*; daí que esses substituintes sejam caracterizados como **Orientadores *meta***.

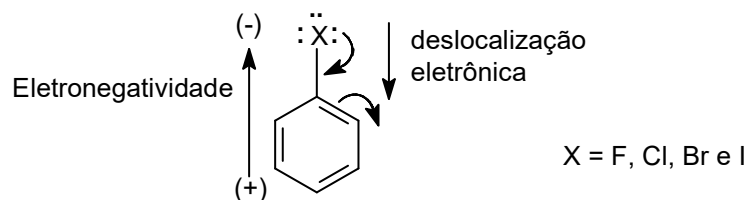
O átomo mais eletronegativo atrai para si aos elétrons p que compartilha com o átomo S, o que provoca que os elétrons p do Anel Ar se deslocalizem para o substituinte.



Desativador para a  $S_EAr$

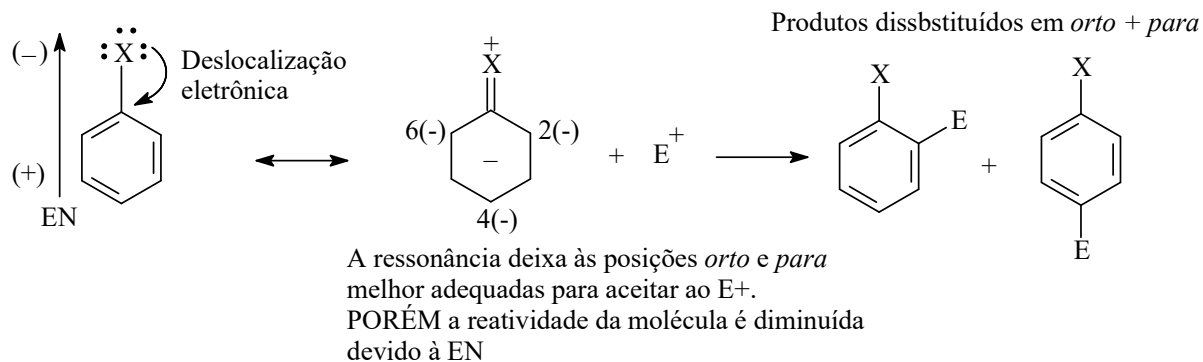
Diminui a densidade eletrônica do Anel Ar.  
A ressonância deixa às posições *orto* e *para* positivadas.  
A reatividade do Anel Ar com o  $E^+$  diminui, e as posições *orto* e *para* repelem ao  $E^+$ , e portanto só poderá se ligar ao Anel Ar pela posição *meta* (3 e 5) que são equivalentes.

Um caso especial a ser considerado são os **halogênios como substituintes** no anel Ar. Esses átomos possuem 3 pares de elétrons não-compartilhados, estando 1 par deles num orbital co-planar com os orbitais *p* do anel Ar, podendo portanto acontecer a correspondente deslocalização eletrônica, ficando as posições *orto* e *para* negativas e dispostas para receber ao  $E^+$ . São portanto **Orientadores *orto* e *para*** de um segundo substituinte.



Porém, pelo fato dos halogênios serem elementos com uma alta eletronegatividade, esta força se opõe à ressonância, diminuindo portanto a densidade eletrônica do anel Ar e provocando que os halogênios se comportem como **Desativadores** do anel Ar para uma reação por  $S_EAr$ .

Halogênios também podem deslocalizar um par de elétrons para o Anel Ar.

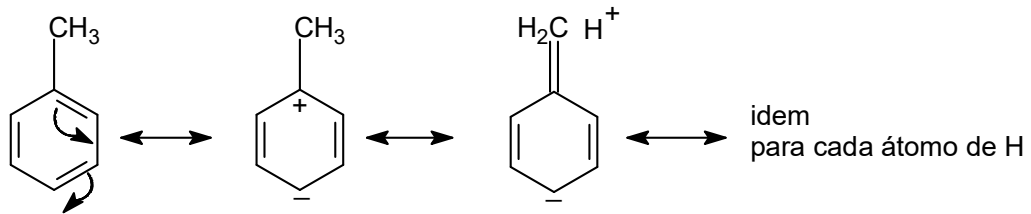


.- Quadro de Classificação dos Substituintes mais comuns, de acordo com seus efeitos de ativação ou desativação do anel Ar e com a orientação de um segundo substituinte em uma reação por S<sub>E</sub>Ar.

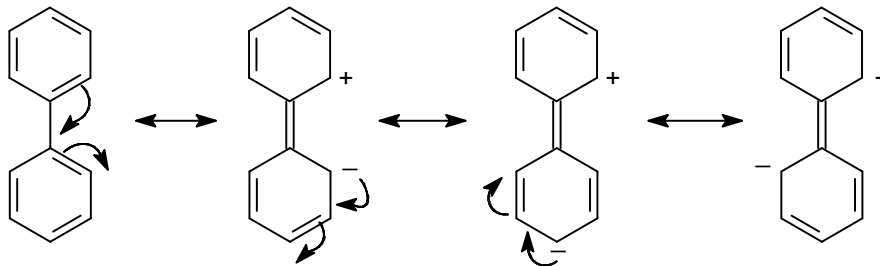
Orientadores <i>orto</i> e <i>para</i>	Orientadores <i>meta</i>
<b>Ativadores</b>	<b>Desativadores</b>
<b>Fortes:</b>	
-NH <sub>2</sub> , -NHR, -NR <sub>2</sub> , -OH, -O <sup>-</sup>	-CF <sub>3</sub> , -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , -NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>
	-C≡N, -SO <sub>3</sub> H, -NO <sub>2</sub>
<b>Médios:</b>	-CHO, -COR, -COOR, -COOH
-OR, -NHCOCH <sub>3</sub>	
<b>Fracos:</b>	
-R, -Ar	
	<b>Desativadores Fracos:</b>
	-F, -Cl, -Br, -I

.- A Ativação do anel Ar e a Orientação *orto* e *para* de Grupos R, explica-se por:

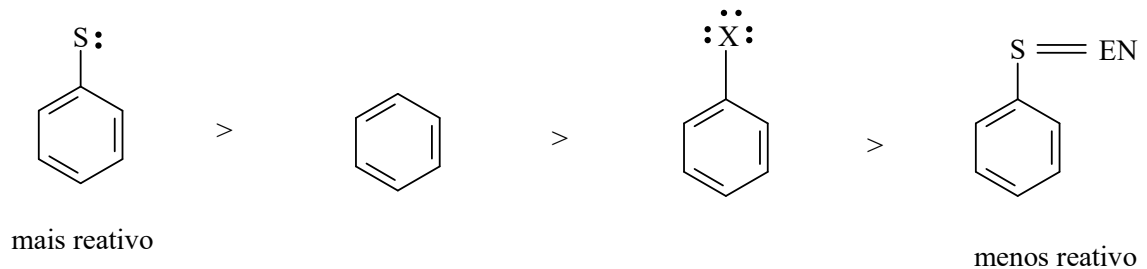
Hiperconjugação por sacrifício: perde-se uma ligação



.- A Ativação do anel Ar e Orientação *orto* e *para* por Grupos Ar é mais fácil de ser explicada:



Reatividade Comparativa no Anel Ar para a  $S_EAr$



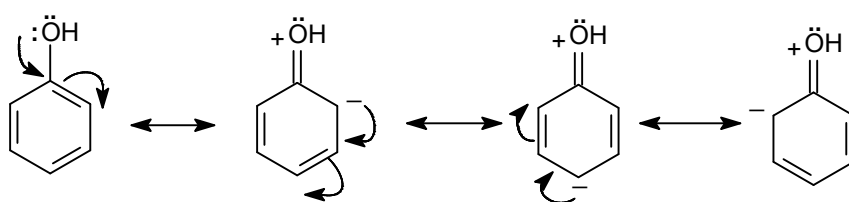
### MECANISMOS DE S<sub>E</sub>Ar EM ANÉIS Ar MONOSSUBSTITUÍDOS

- As etapas envolvidas num Mecanismo por S<sub>E</sub>Ar em um anel Ar que já possui um substituinte são aquelas mostradas para o benzeno, acrescentando no início delas (como Etapa 1), a demonstração do efeito que o substituinte já existente no anel Ar irá exercer na reação, quanto à ativação ou desativação do anel, e quanto à orientação para o segundo substituinte.

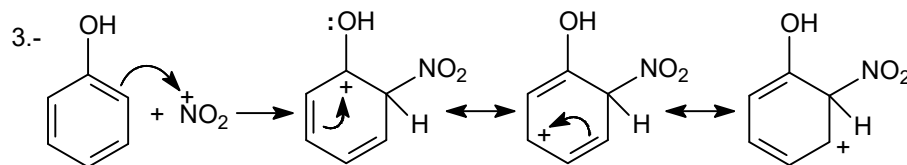
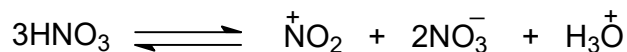
- Exemplo com um substituinte Ativador de anel e Orientador *orto* e *para*:

- Nitração do Fenol:

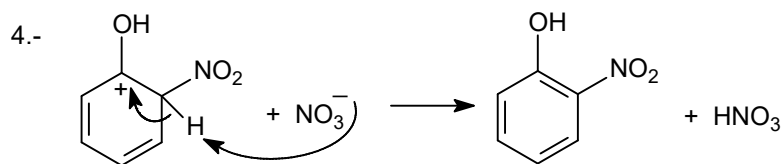
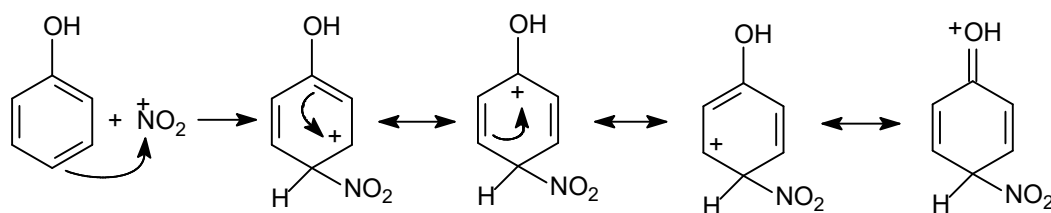
1.- Grupo -OH, orientador *orto* e *para*, ativador do Anel Ar



2.- Como o anel Ar está ativado, não se precisa da mistura HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>+</sup>  
 Usa-se simplesmente HNO<sub>3</sub> dil. que contém alguma concentração de NO<sub>2</sub><sup>+</sup>



- apresenta uma quarta forma canônica para reforçar a estabilidade do intermediário.

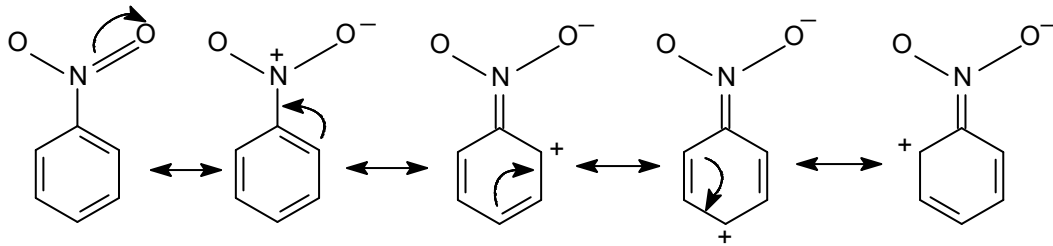


- em *para* idem.

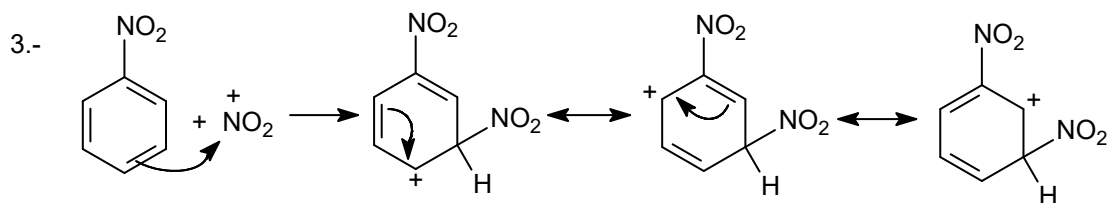
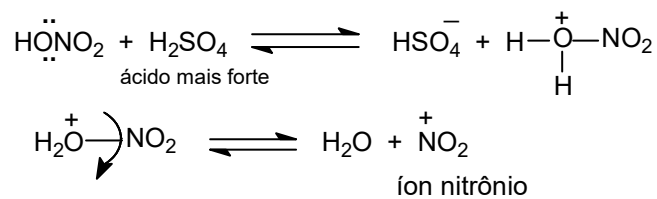
.- Exemplo com um substituinte Desativador de anel e Orientador *meta*:

.- Nitração do nitro-benzeno:

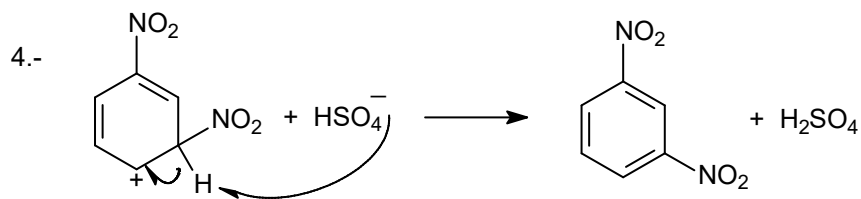
1.- Grupo -NO<sub>2</sub>, orientador meta, desativador do anel Ar



2.- Como o anel Ar está desativado, precisa-se de uma mistura de HNO<sub>3</sub> com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para a formação de um eletrófilo bastante concentrado.



.- neste caso não há uma quarta forma ressonante que possa contribuir com a estabilidade do intermediário. Ainda mais, o intermediário é desestabilizado pelo primeiro grupo nitro.



.- Orientação da nitração de  $C_6H_5Y$ :

Y	orto %	para %	orto + para %	meta %
<b>-OH</b>	<b>50 - 55</b>	<b>45 - 50</b>	<b>100</b>	<b>vestígio</b>
-NHCOCH <sub>3</sub>	19	79	98	2
-CH <sub>3</sub>	58	38	96	4
-F	12	88	100	vestígio
-Cl	30	70	100	vestígio
-Br	37	62	99	1
-I	38	60	98	2
<b>-NO<sub>2</sub></b>	<b>6,4</b>	<b>0,3</b>	<b>6,7</b>	<b>93,3</b>
-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	0	11	11	89
-CN	---	---	19	81
-COOH	19	1	20	80
-SO <sub>3</sub> H	21	7	28	72
-CHO	---	---	28	72

**RESUMINDO:**

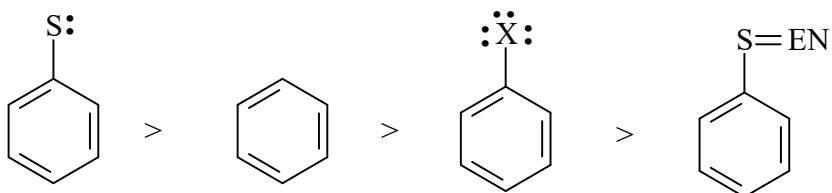
.- O benzeno apresenta uma determinada reatividade para reações de S<sub>E</sub>Ar

.- Quando se trata de um anel Ar monossustituído, o substituinte será o que definirá a maior ou menor reatividade deste anel Ar “com relação ao benzeno”, e também a posição que o segundo substituinte ocupará no anel Ar.

A causa disto são os Efeitos Eletrônicos de Ressonância e de Eletronegatividade provocados pelo substituinte.



Resumindo:

Velocidade Relativa  
de Reação por  $S_EAr$ 

Produtos

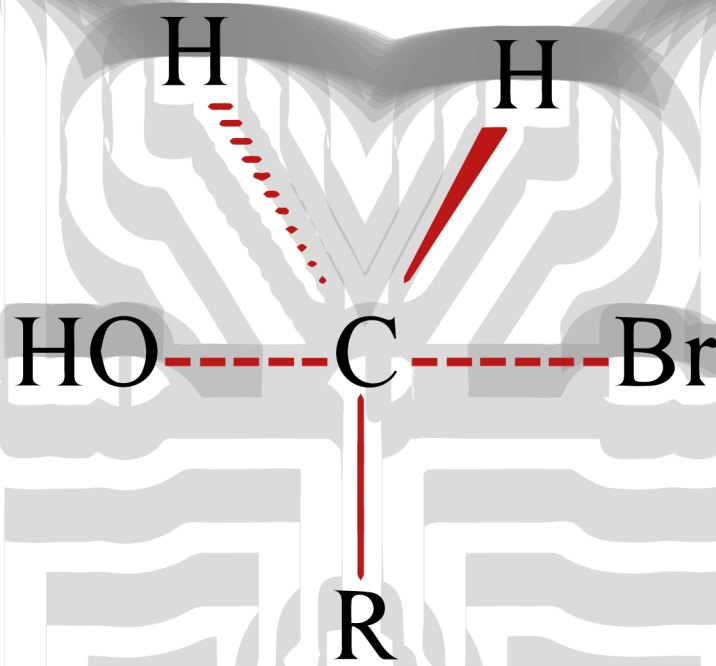
*orto + para*

monosubst

*orto + para**meta*

.- Com relação ao benzeno, anéis aromáticos desativados precisarão de eletrófilos mais fortes e mais concentrados para reagir por  $S_EAr$ , assim como também de condições mais enérgicas como o uso de temperatura. Da mesma forma, anéis aromáticos ativados poderão reagir por  $S_EAr$ , com eletrófilos mais fracos e menos concentrados, e o farão em condições mais brandas.

# Capítulo 9



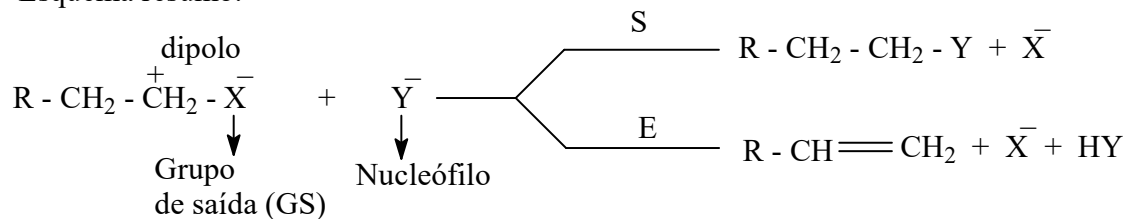
## HALETOS DE ALQUILA

### Substituição Nucleofílica:

.- Os haletos de alquila são compostos que apresentam uma grande importância devido à sua reatividade, agindo principalmente como intermediários numa síntese, mais do que como produtos finais.

.- Compostos Orgânicos que tem um átomo de  $Csp^3$  ligado a um átomo ou grupo de átomos mais EN, sofrem reações por Substituição (S) ou por Eliminação (E).

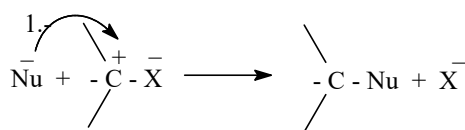
Esquema resumo:



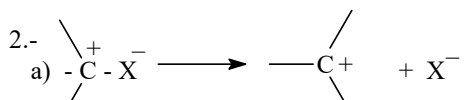
X = Cl, Br e I

.-  $\text{R} - \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 - \overset{-}{\text{X}}$  é a ligação polar  $\overset{+}{\text{C}} - \overset{-}{\text{X}}$  a que provoca a reação, quer por S quer por E

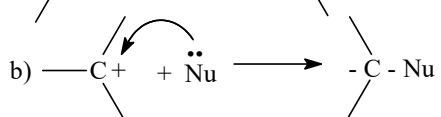
.- Substituição (S): Existem 2 Mecanismos para a reação por Substituição:



.- Um nucleófilo é atraído pelo  $C^+$  (polo +). Essa aproximação chega a formar uma ligação  $[\text{Nu} \cdots \text{C} \cdots \text{X}]$ , e a seguir a ligação  $\text{C} - \text{X}$  se rompe heteroliticamente  $\implies S_N2$ : Substituição Nucleofílica Bimolecular: participam o substrato e o nucleófilo na etapa lenta.



a) Primeiro a ligação  $\text{C} - \text{X}$  se rompe heteroliticamente - sem a participação do  $\text{Nu}^-$ , formando um  $\text{C}^+$

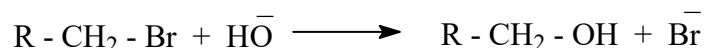


b) O Nu ataca ao  $\text{C}^+$   $\implies S_N1$ : Substituição Nucleofílica Unimolecular: somente o substrato participa da etapa lenta.

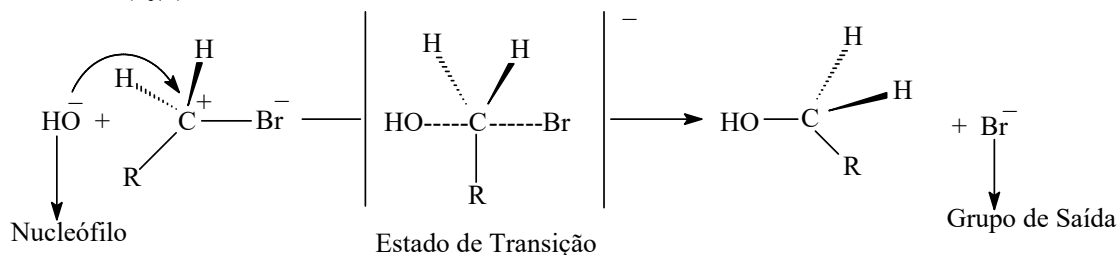
.- **Mecanismo da S<sub>N</sub>2:** É uma reação concertada (harmônica), que ocorre em apenas uma (1) etapa, sem a formação de Intermediário.

.- O Nu Forte(-) ânion, ataca ao C (pólo +), e libera ao Grupo de Saída -GS (X-)

Exemplo: Equação:



Mecanismo (S<sub>N</sub>2):



Reatividades relativas via S<sub>N</sub>2: CH<sub>3</sub> - X > R - X (1°) > R - X (2°) > R - X (3°)

mais reativo menos reativo

### FATORES QUE DIRIGEM AS REAÇÕES S<sub>N</sub>2:

1.- **O Grupo de Saída (GS):** “Quanto mais fraca a sua basicidade, melhor é sua capacidade de saída. ==> Bases fracas <-> Bases estáveis.

Basicidades relativas entre os haletois: I<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < F<sup>-</sup>

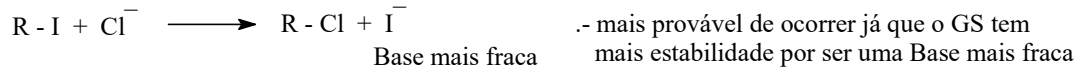
Base mais fraca	Base mais Forte
Base mais estável	Base menos estável
Melhor GS	GS ruim
(HI ácido mais Forte)	(HF ácido mais fraco)

Portanto, as reatividades relativas dos haletois de alquila (R-X) para S<sub>N</sub>2 são:

R - I > R-Br > R-Cl > R-F

mais reativo menos reativo

Ex: Qual das duas reações abaixo é mais provável de acontecer?



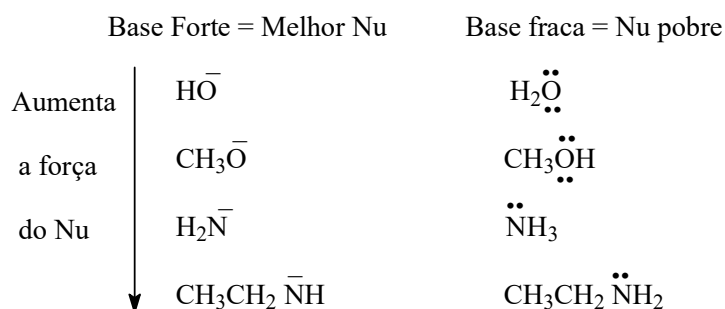
2.- **O Nucleófilo (Nu):** A Nucleofilicidade é a medida da rapidez com que um Nu é capaz de atacar um átomo deficiente de elétrons.

.- A basicidade é a medida da facilidade com que uma base compartilha um par de elétrons com um ácido.

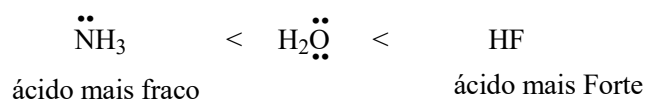
.- Portanto há uma relação direta entre a Nucleofilicidade e a Basicidade:

“Bases Fortes são Nucleófilos Melhores”

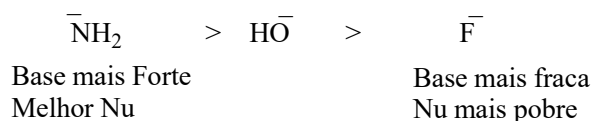
.- Uma espécie química com carga negativa é uma Base Forte, e um Melhor Nucleófilo em relação a uma espécie química com o mesmo átomo neutro:



Comparando elementos do 2º Período



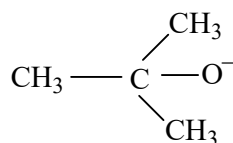
Portanto:



### 3.- A Nucleofilicidade é afetada por Efeitos estéricos:

terc-butanol      pKa = 18      ácido mais fraco  
 etanol              pKa = 15,9      ácido mais Forte

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^-$   
 Base mais fraca

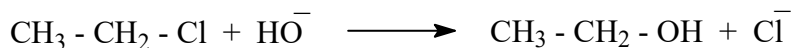


Base mais Forte

.- Porém, o t-Bu-O<sup>-</sup> se comporta como um Nu mais pobre (menos reativo na S<sub>N</sub>2), devido a Impedimento Estérico.

"Um Nu volumoso não pode se aproximar "pelo lado de trás" de um Csp<sup>3</sup> tão facilmente como um Nu menos estericamente impedido"

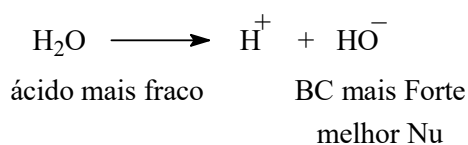
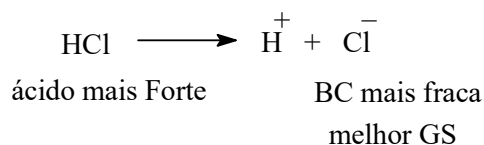
### 4.- A Reversibilidade de uma Reação S<sub>N</sub>2:



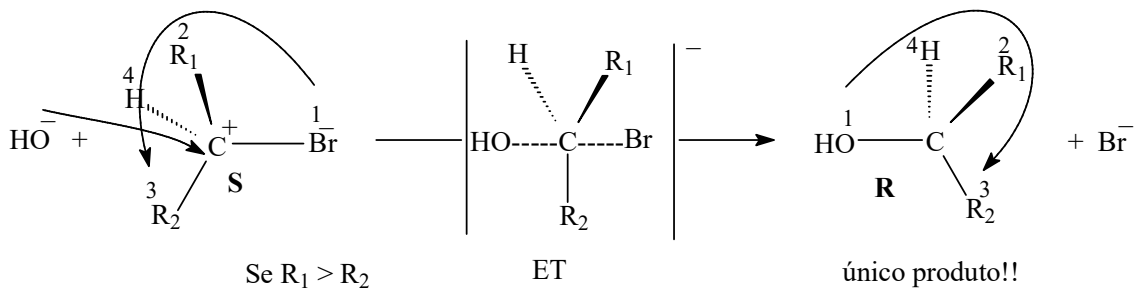
Esta reação poderia ser reversível? ==> Não

" A reação acontece na direção que permita à base mais Forte deslocar à Base mais fraca"

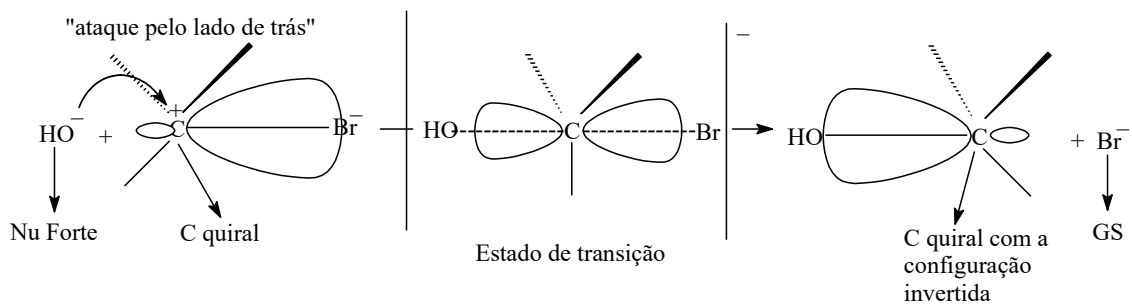
Análise comparativa:



5.- **Estereoquímica da S<sub>N</sub>2:** Durante a reação ocorre uma "Inversão da Configuração", quando o Csp<sup>3</sup> é um C assimétrico, devido ao ataque e saída concertados. Essa "Inversão de Walden" gerará um único produto a partir de um haleto de alquila quiral, e com a configuração invertida.



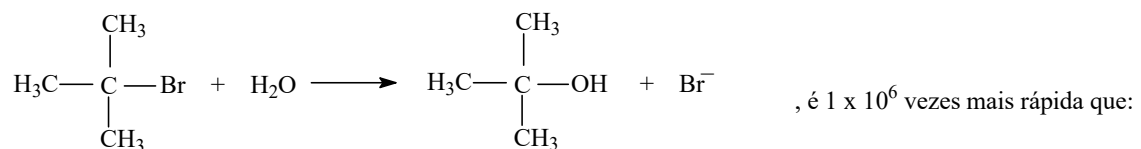
### ESQUEMA DA INVERSÃO DE WALDEN NA $S_N2$



**Exercício:** Para a reação entre 2-metil-3-bromo pentano +  $\text{HO}^-$ . Demonstre através do desenvolvimento do Mecanismo da reação: a ) Estrutura do produto, b) Configuração do produto.

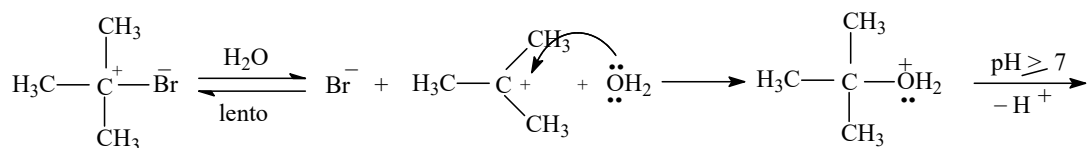
.- E para a reação entre 2 (*R*)-metil-2-etil-1-bromo pentano +  $\text{HO}^-$ . Desenvolva o Mecanismo e avalie a Estereoquímica da reação.

.- **Mecanismo da  $S_N1$ :** Apesar da  $\text{H}_2\text{O}$  ser um Nu pobre, e o *t*-Bu-Br ser estericamente impedido, a reação:



$\text{CH}_3-\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$  . Portanto o Mecanismo da Reação deve ser diferente de uma  $S_N2$ .

Mecanismo proposto:



.- Primeiramente a ligação polarizada  $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{X}}$  se rompe heteroliticamente, "estimulado pelo solvente polar, e pela estabilidade do  $\text{C}^+$  resultante".

.- A seguir, O Nu, que geralmente é o mesmo solvente, reage rapidamente com o  $\text{C}^+$  para formar um álcool protonado. O pH da solução irá definir a forma final do produto.

.-  $\text{C}^+$  metila e primários são de forma geral bastante instáveis, e assim, seus  $\text{R}-\text{X}$  não sofrem reações via  $\text{S}_{\text{N}}1$

		Velocidade Relativa para $\text{S}_{\text{N}}1$ (vezes)	
Tendência para $\text{S}_{\text{N}}1$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{Br} \quad (3^\circ) \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1.200,00	Tendência para $\text{S}_{\text{N}}2$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{Br} \quad (2^\circ) \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	11,6	
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br} \quad (1^\circ)$	1,0	
	$\text{CH}_3-\text{Br} \quad (\text{metila})$	1,05	

### Fatores que dirigem as Reações $\text{S}_{\text{N}}1$ :

1.- **O GS:** Semelhante à  $\text{S}_{\text{N}}2$ , na  $\text{S}_{\text{N}}1$  há uma relação direta entre a basicidade e a capacidade de um átomo sair e ficar no produto. Quanto mais fraca como base, menos fortemente estará ligada ao  $\text{Csp}^3$  e, portanto se separará heteroliticamente com mais facilidade.

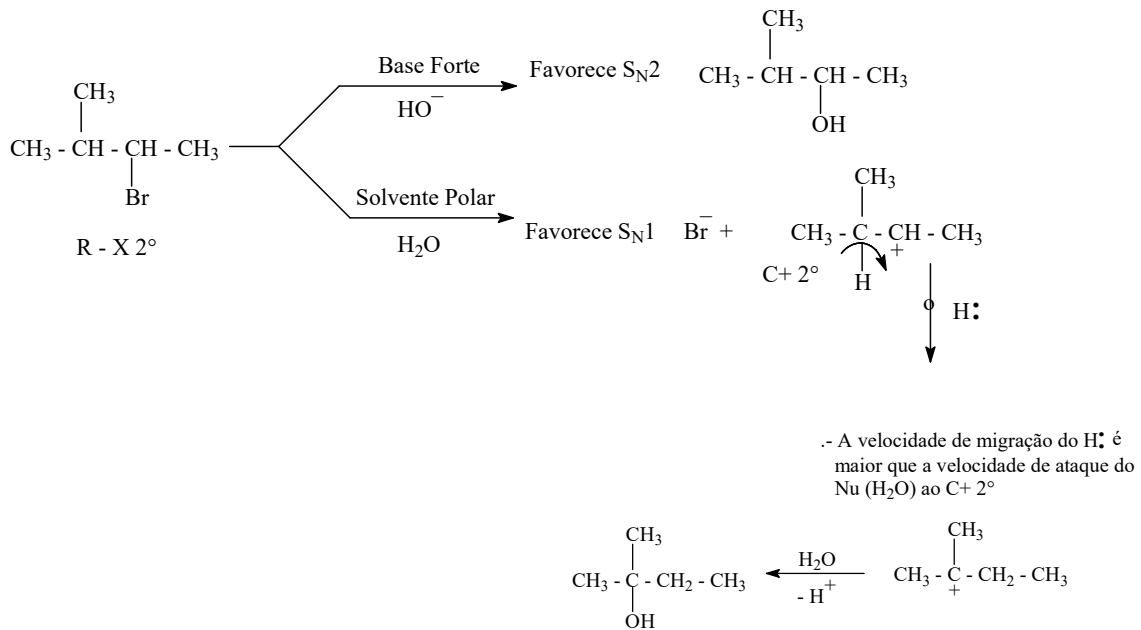
2.- **O Nu:** Como o Nu entra em ação depois da etapa determinante da velocidade de reação, a reatividade do Nu não tem efeito na velocidade de uma reação  $\text{S}_{\text{N}}1$

.- Na maioria das reações  $\text{S}_{\text{N}}1$  o solvente (polar) age também como Nu. P. ex.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{MeOH}$ , e outros.

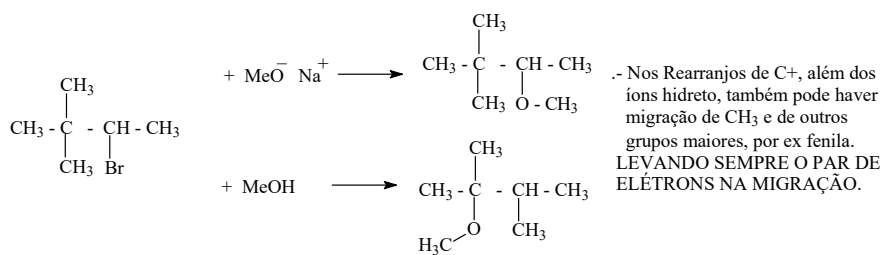


3.- **Rearranjos de C<sup>+</sup>**: "Um C<sup>+</sup> poderá se rearranjar se no processo se tornar um C<sup>+</sup> mais estável" (diminui a E<sub>p</sub> do sistema).

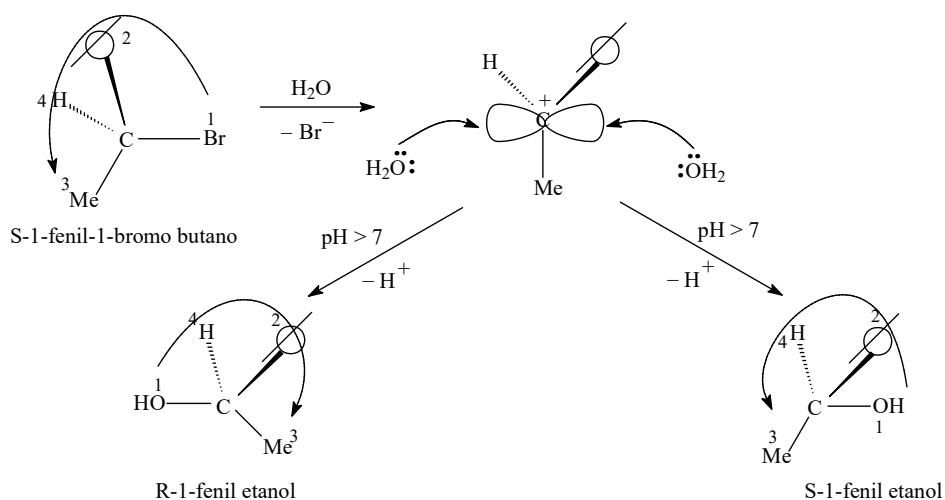
Os produtos dependerão das condições que favoreçam uma reação S<sub>N</sub>2 ou uma S<sub>N</sub>1.



**Exercício:**

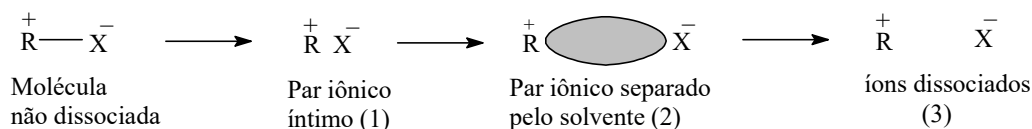


#### 4.- Estereoquímica das Reações S<sub>N</sub>1: Ocorre Racemização:



.- Detectou-se que Não gera uma Mistura Enantiomérica 1:1. Apresenta Atividade Óptica

.- A racemização é parcial. Normalmente >50% e até ~70% do produto tem a Configuração Invertida com relação ao substrato. Uma proposta de explicação é através do Conceito de Pares Iônicos:

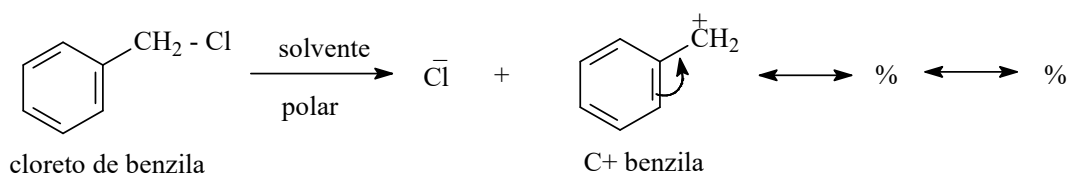


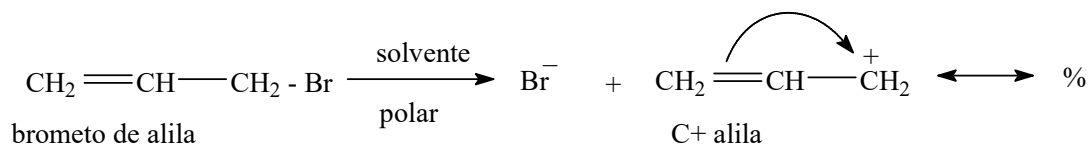
.- Nas situações 1 e 2 gera Configuração Invertida. O Nu só pode atacar pelo lado oposto ao GS

.- Na situação 3 pode gerar Configuração Invertida e Retida.

#### Casos Especiais:

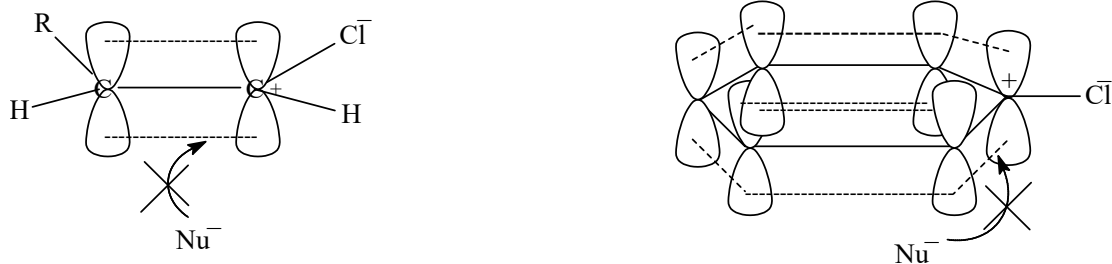
A.- Haletos Benzílicos e Alílicos geram C+ 1os estáveis, e portanto reagem via S<sub>N</sub>1



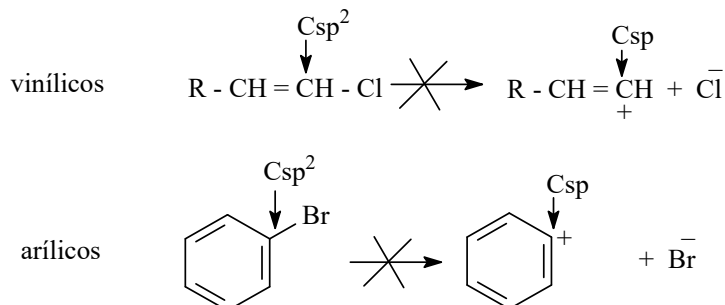


### B.- Haletos vinílicos e Arílicos não reagem nem por S<sub>N</sub>2 e nem por S<sub>N</sub>1

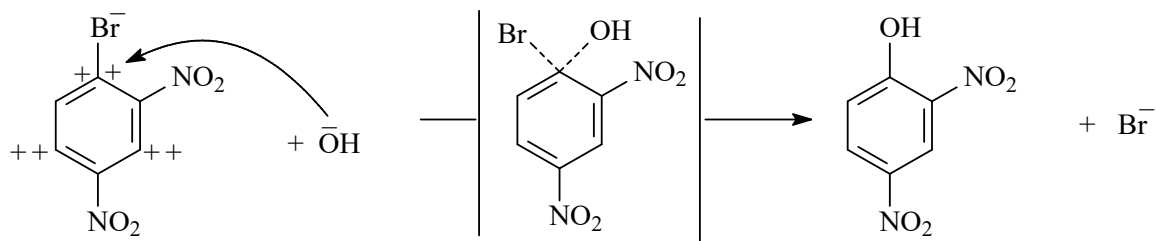
.- Se fosse via S<sub>N</sub>2 o Nu teria que se aproximar ao Csp<sup>2</sup> pelo lado de trás (oposto ao Cl), e seria repellido pelos elétrons da nuvem pi.



.- Não pode ser via S<sub>N</sub>1 porque os C+ vinila e arila são muito instáveis, já que nesses casos o C+ seria um Csp, e estes são mais EN que os Csp<sup>2</sup> e que os Csp<sup>3</sup>, portanto resistentes a se carregar positivamente.

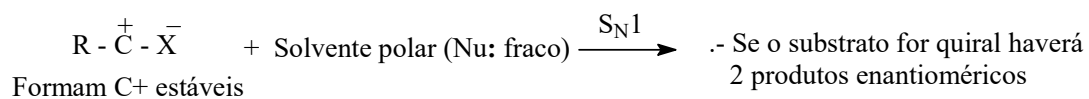
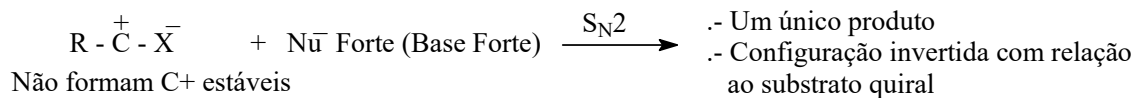


**PORÉM!** Grupos retiradores de elétrons em *para* ou em *orto* ao GS podem favorecer uma S<sub>N</sub>2, já que ajudam a aumentar a polarização C<sup>+</sup>-GS



**“Grupos retiradores de elétrons se comportam como ativadores para a Substituição Nucleofílica Aromática”.**

### Resumo: A Substituição Nucleofílica nos Haletos de Alquila.



.- Nu Fortes (Bases Fortes mais comuns).-  $\text{HO}^-$ ,  $\text{MeO}^-$ ,  $\text{EtO}^-$ .

.- Solventes polares mais comuns:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $\text{EtOH}$ .

## HALETOS DE ALQUILA

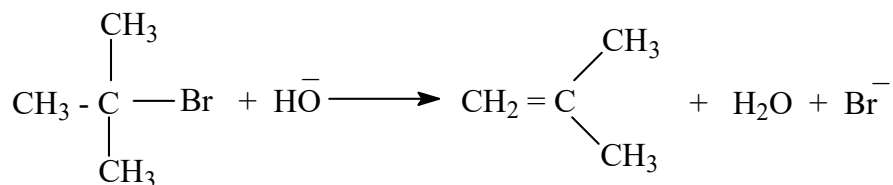
### ELIMINAÇÃO:

.- **Eliminação (E):** O halogênio (GS) sai na forma de haleto (-X), e um H<sup>+</sup> é também removido de um átomo de C adjacente, formando assim uma ligação dupla. Esta reação é conhecida como DESIDRO-HALOGENAÇÃO, e o produto é um alceno.

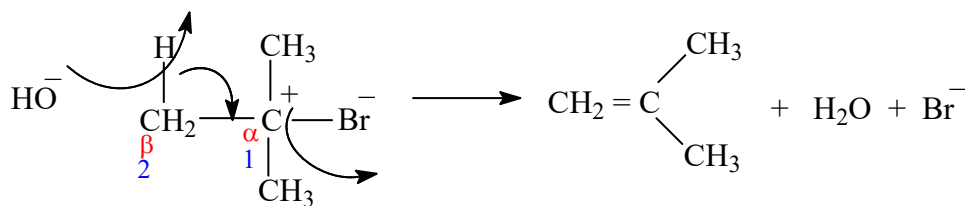
.- Semelhante à Substituição, na Eliminação existem também a E2 (Eliminação Bimolecular), e a E1 (Eliminação Unimolecular).

Das duas, a mais provável de ocorrer é a E2 (concertada), na qual participa um R - X tratado com uma Base Forte.

Equação:

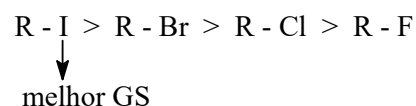


Mecanismo E2:



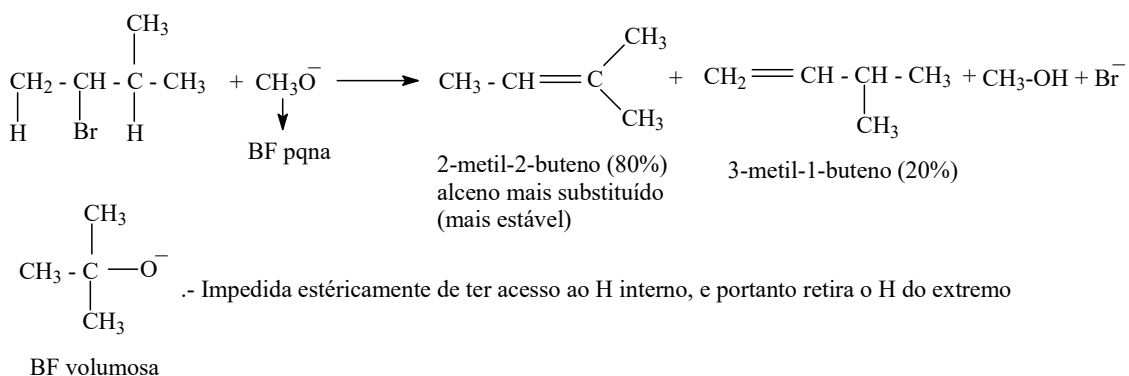
.- É uma Reação Concertada, sem Intermediário. Também é chamada de Eliminação 1,2 ou Eliminação β

.- A Reatividade Relativa dos haletos de Alquila para uma E2 é Equivalente às S<sub>N</sub>.



**.- Regiosseletividade da E2:**

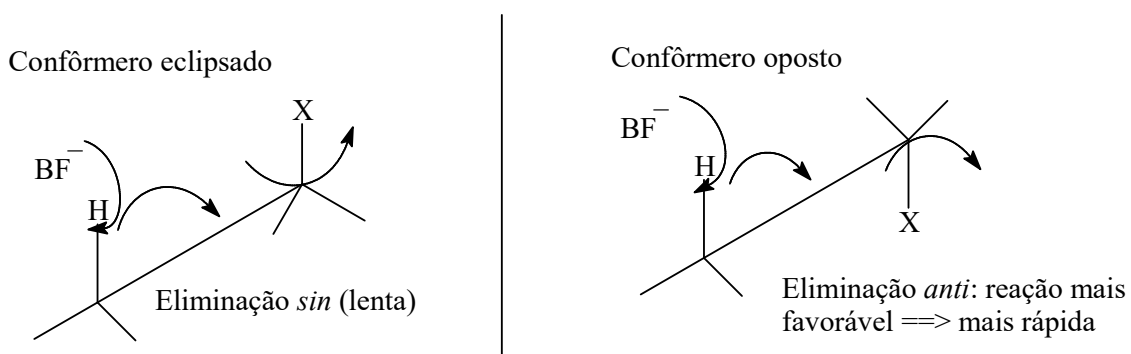
.- Quando a BF é pequena (HO- ou CH<sub>3</sub>-O-), ocorre a Regra de Zaitsev, pela qual se forma preferentemente o Alceno mais substituído (com a ligação dupla mais interna na cadeia). Esta Regra de Zaitsev é preferencial àquela em que raramente se usa uma BF volumosa (t-BuO-), processo no qual se segue a Regra de Hoffmann, pela qual se forma preferentemente o Alceno menos substituído.



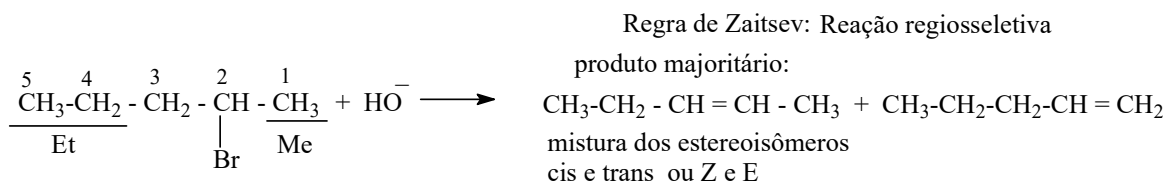
.- Lembrando que, como regra geral, R-X 3<sup>os</sup> levam a alcenos mais substituídos do que R-X 2<sup>os</sup> e do que R-X 1<sup>os</sup>; nas E2 as Reatividades relativas são: R-X 3° > R-X 2° > R-X 1°

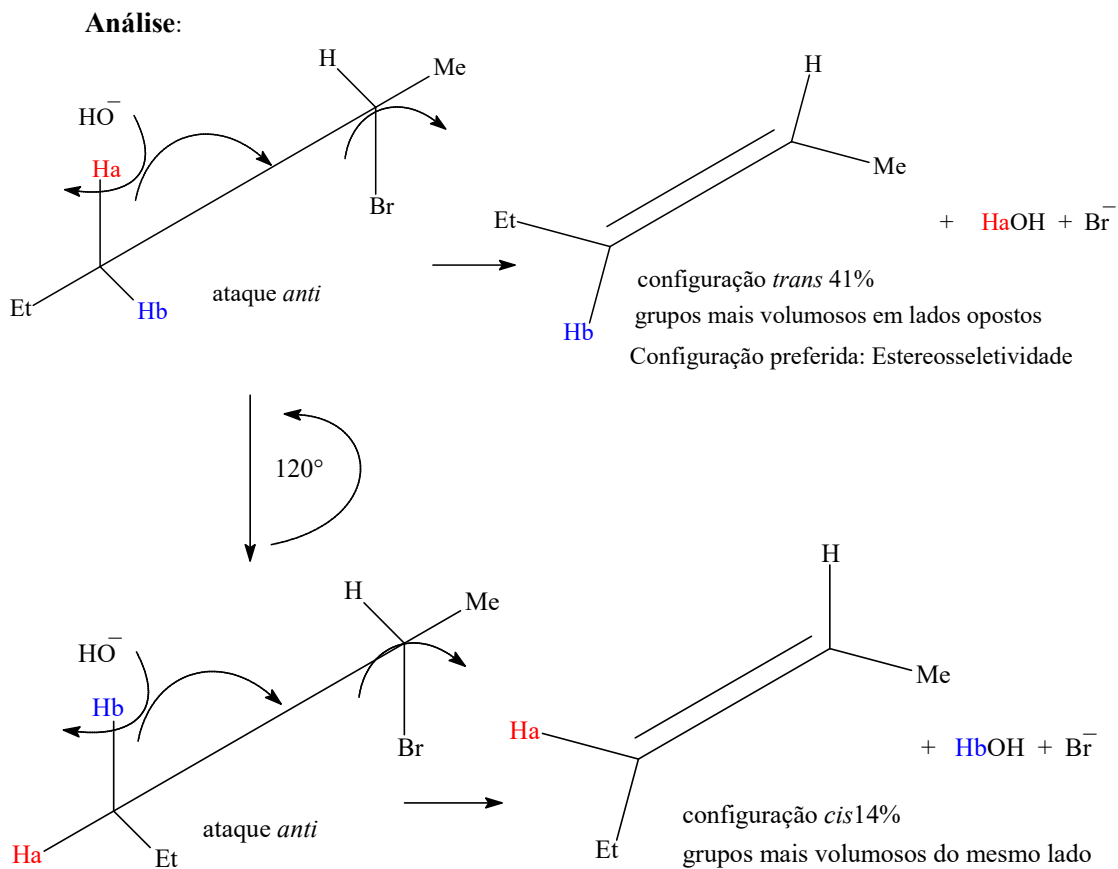
.- **Estereosseletividade da E2:** Significa que há formação preferencial de um Estereoisômero.

Primeiramente faremos a análise da Geometria Espacial da reação:



Para a reação:

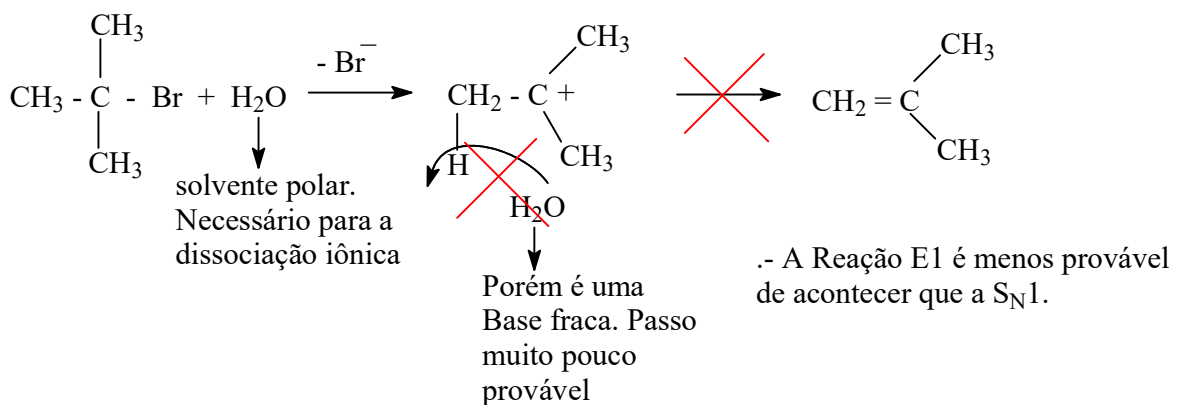




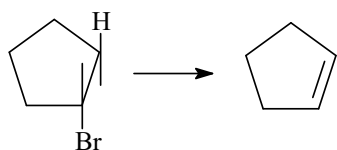
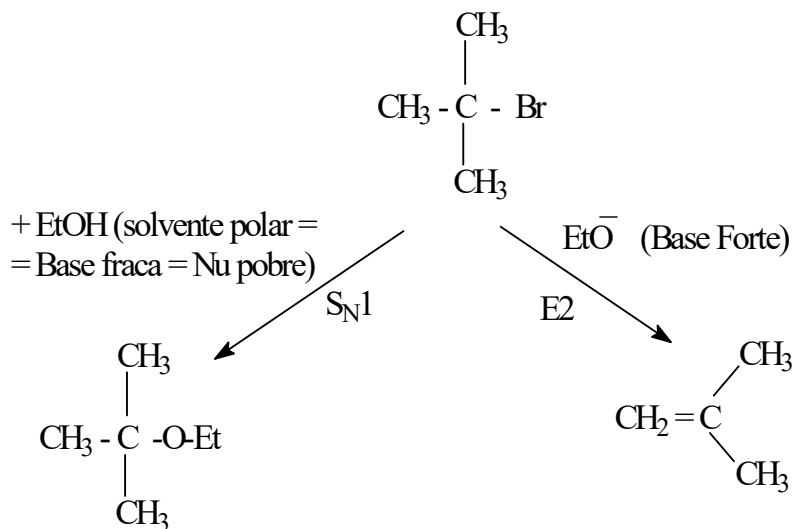
.- A E2 é **regiosseletiva**: forma mais um isômero constitucional de posição do que o outro,

.- A E2 é também **estereosseletiva**: forma uma quantidade maior de um estereoisômero.

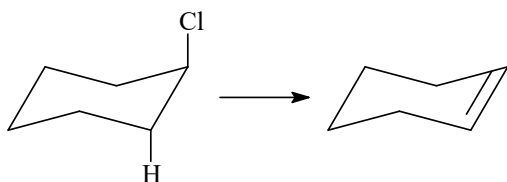
.- Uma análise de uma reação via E1 mostra que é pouco provável de acontecer:



- Resumindo: Os R – X 3<sup>os</sup> reagirão dependendo da Força da Base:

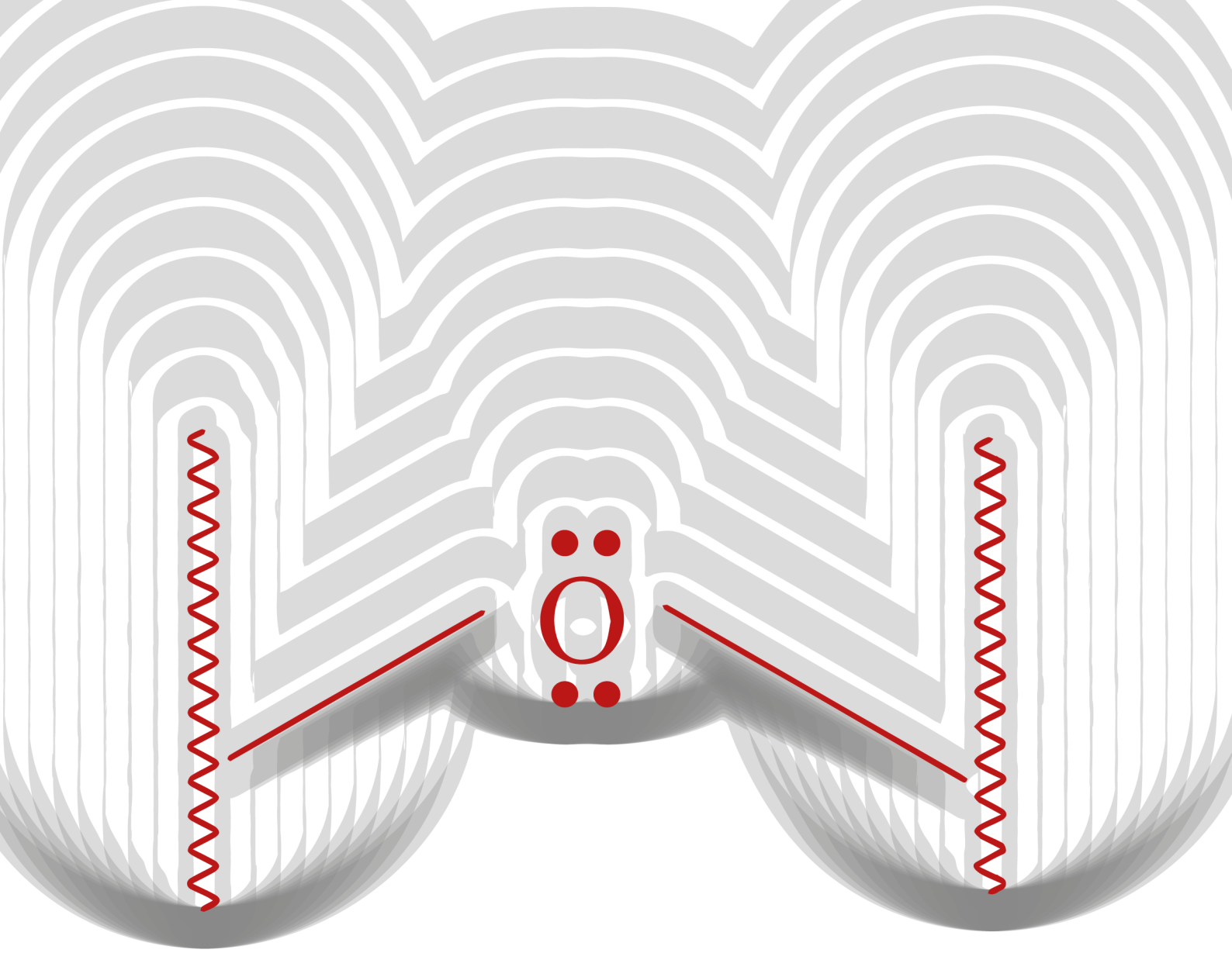


- Nos compostos cíclicos, para a Eliminação ocorrer em *anti*, os átomos a serem eliminados devem estar em *trans*-1,2



- Ou nos ciclo-hexanos em *trans*-1,2-axial,axial

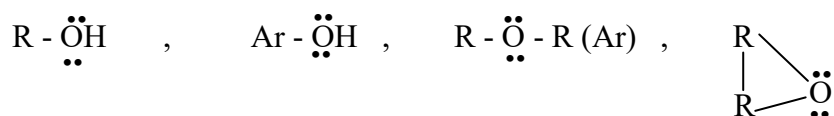


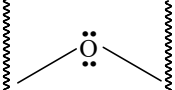


# Capítulo 10

## ÁLCOOIS, FENÓIS, ÉTERES E EPÓXIDOS

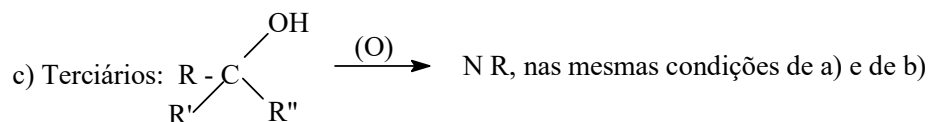
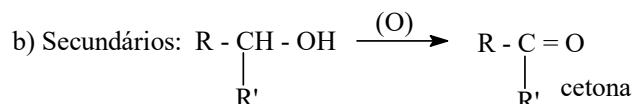
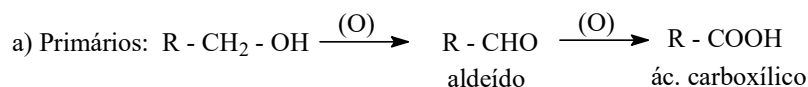
ÁLCOOIS , FENÓIS , ÉTERES , EPÓXIDOS



- Característica principal comum no grupo funcional:  - 2 pares de elétrons n, que outorgam aos compostos Propriedades de Bases de Lewis.

- No entanto, os álcoois e os fenóis apresentam também um caráter ácido. E especificamente os álcoois podem também sofrer processos de oxidação.

### 1.- Oxidação dos Álcoois:

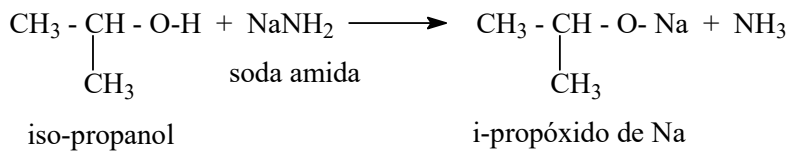
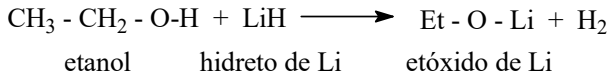
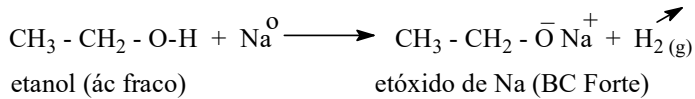


- (O) = Oxidante: solução aquosa de  $K_2Cr_2O_7$  (laranja) ou  $KMnO_4$  (lilás)  $\xrightarrow{H^+}$

### 2.- Acidez dos Álcoois:

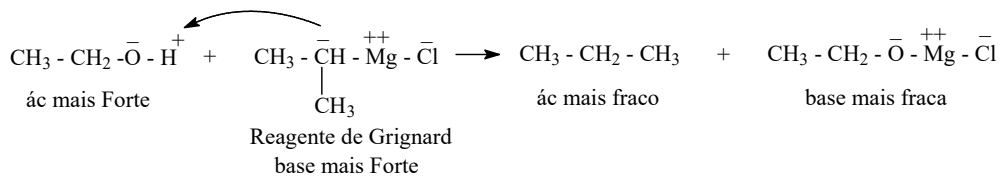
Como ácidos fracos reagem com metais alcalinos Na e K (bases Fortes) formando Alcóxidos =  $R - O^- M^+$

Bases Fortes como LiH e  $NaNH_2$  também reagem com os  $R - OH$  para formar  $R - O M$



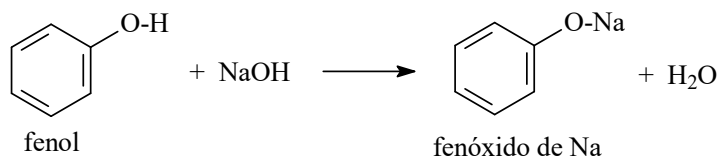
.- A Ordem Relativa de Acidez dos R – OH é de maneira Geral: 3° < 2° < 1° < MeOH.  
Portanto o íon t-BuO<sup>-</sup> é uma Base mais Forte que o íon MeO<sup>-</sup>.

.- O caráter ácido dos R-OH (solventes próticos), permite também o ataque aos Reagentes de Grignard, que são Bases Fortes preparadas sinteticamente.



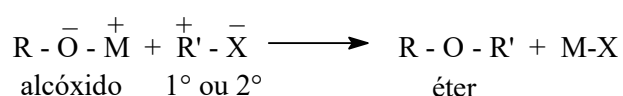
.- Os fenóis (Ar – OH) são muito mais ácidos que os R – OH, devido à maior estabilidade dos Ar – O<sup>-</sup> (íons fenóxidos) com relação aos R – O<sup>-</sup> (íons alcóxidos).

Fenóis podem reagir com soluções de hidróxidos de Na e de K para formar fenóxidos.

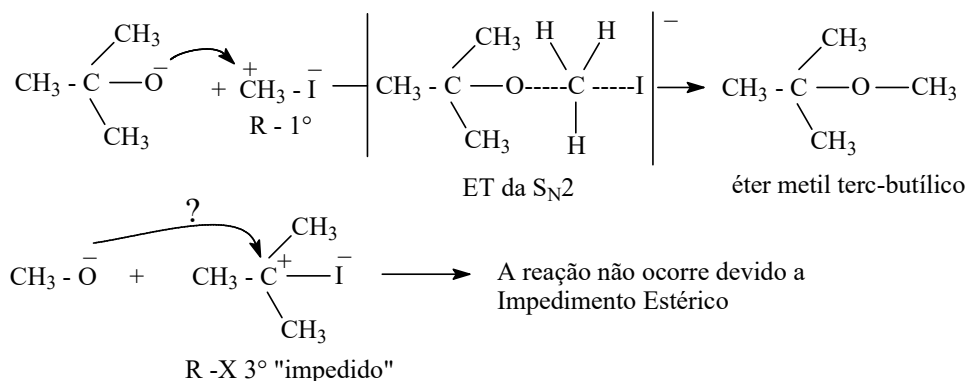


.- Alcoxidos e Fenóxidos são utilizados na preparação de Éteres através da Síntese de Williamson: A reação ocorre por um deslocamento tipo S<sub>N</sub>2 dos R – X 1<sup>o</sup> ou 2<sup>o</sup>s

Equação geral:

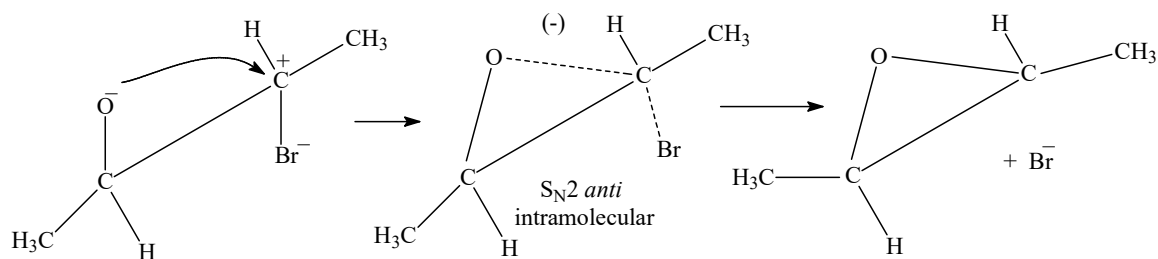
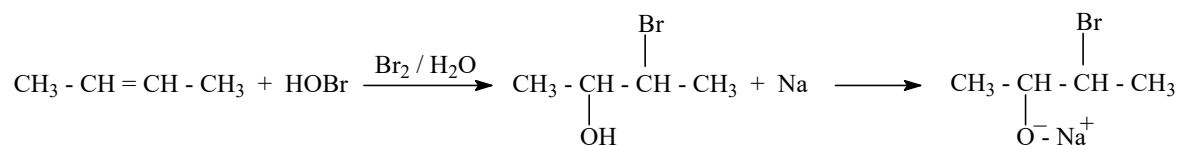


Mecanismo:



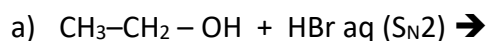
Exercício: A partir de metano e de 2-metil propano prepare Me - t-Bu éter

.- Epóxidos podem ser preparados a partir de halo-hidrinas, através de um "Deslocamento Intramolecular S<sub>N</sub>2 anti "



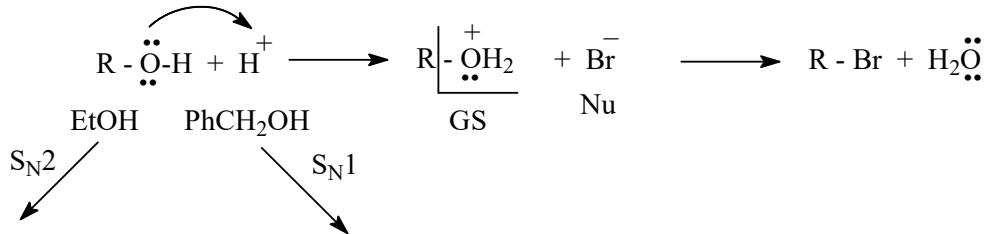
.- Reação dos R – OH com HX aq → R – X + H<sub>2</sub>O:

No primeiro passo os (Ar)R-OH se comportam como Bases de Lewis (devido aos elétrons *n*), e a seguir a reação poderá continuar via S<sub>N</sub>1 ou via S<sub>N</sub>2, dependendo do substrato (estrutura do Ar ou do R).



b) Fenil-CH<sub>2</sub>-OH + HBr aq (S<sub>N</sub>1) →

De forma geral:



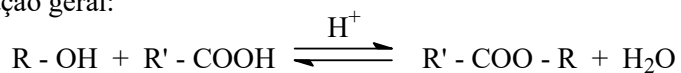
.- Os Alunos poderão agora desenvolver os 2 Mecanismos

.- E quanto à reação do 3,3-dimetil-2-butanol com HBr aq? Produtos? Mecanismo?

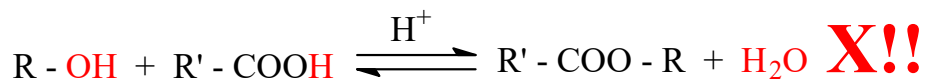
.- R-OH também reagem com SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>5</sub> e PCl<sub>3</sub> para formar R - Cl:

.- Álcoois reagem com Ácidos carboxílicos para formar Ésteres. Emprega-se H<sup>+</sup> mineral como catalisador.

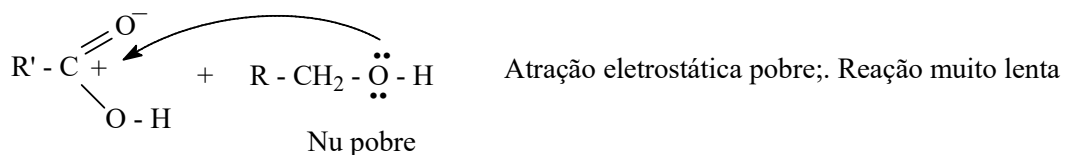
Equação geral:



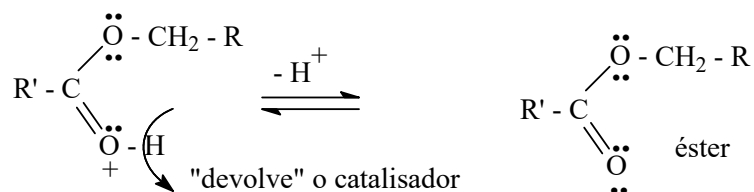
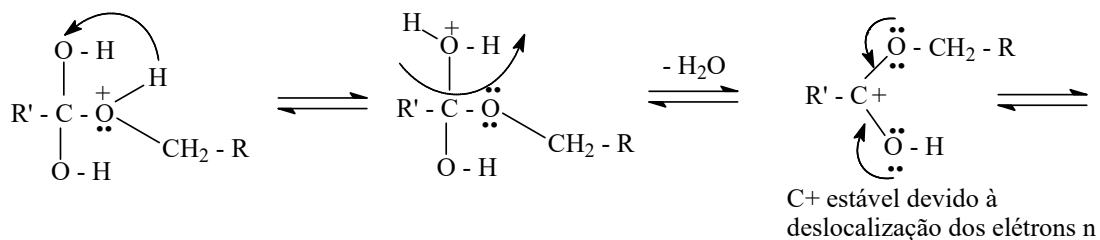
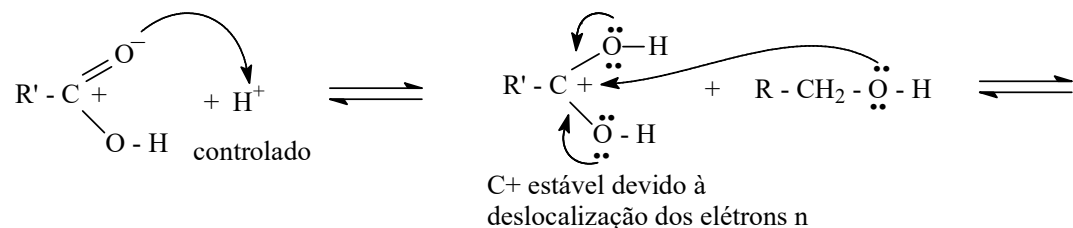
.- Muito embora possa parecer, NÃO É UMA REAÇÃO ÁCIDO-BASE!



.- É uma reação por Substituição Nucleofílica Acílica → **Esterificação de Fischer**



.- Usa-se catalisador  $H^+$  ( $H_2SO_4$  dil)



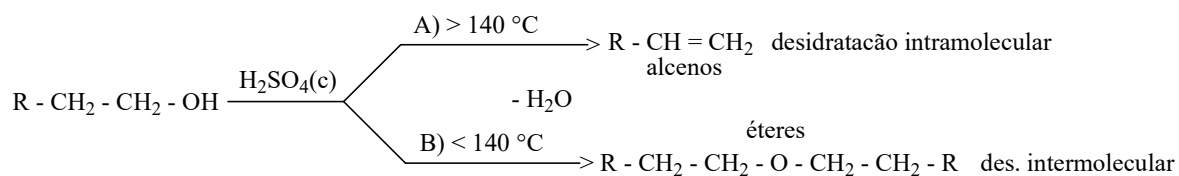
Uma das formas ressonantes permite...

.- Pensando do ponto de vista prático, e baseado no Mecanismo da Reação. Qual seria a ordem dos Reagentes a serem juntados?. Fundamente.

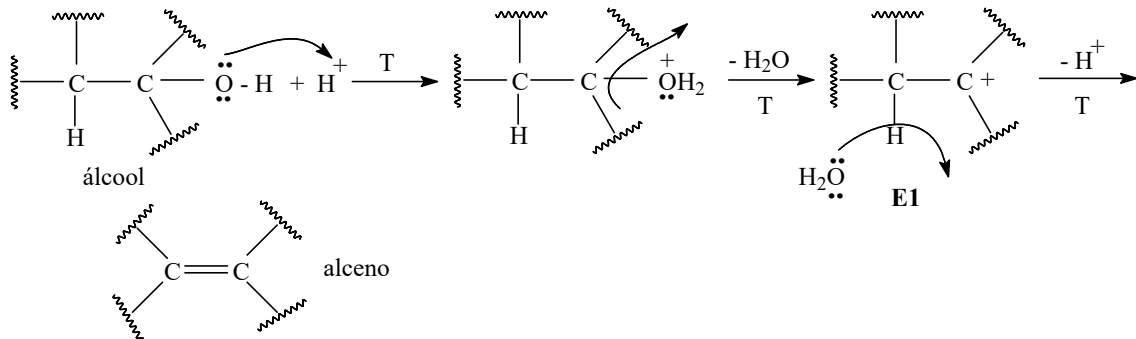
- .- Primeiro o ác. carboxílico +  $H^+$ , e depois o álcool?
- .- Primeiro o álcool com o  $H^+$ , e depois o ác. carboxílico?
- .- Os 3 componentes ao mesmo tempo?

Exercício: A partir somente de propeno obtenha propionato de *iso*-propila.

.- **Álcoois podem sofrer desidratação e formar:**



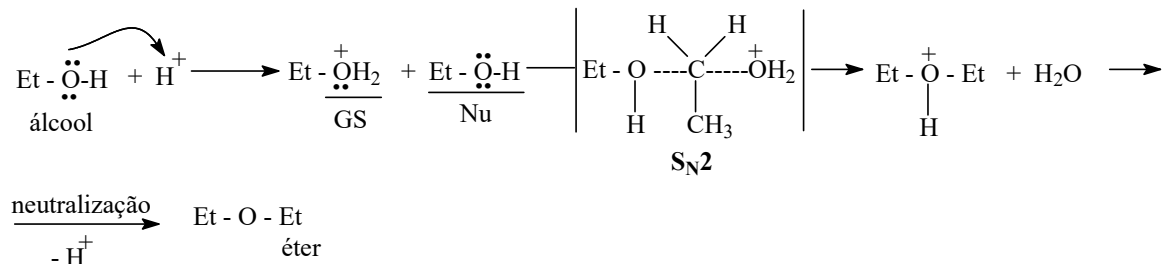
A) Alcenos são formados a partir do álcool protonado –  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}^+ - \text{H}^+ \rightarrow \text{Alceno}$   
(Mec. E1)



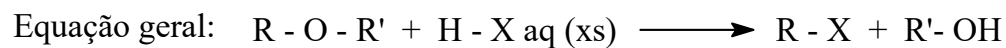
Os R-OH 3°s são mais facilmente desidratados a Alquenos via E1 porque formam  $\text{C}^+$  3°s mais estáveis.

Os R-OH 2°s e 1°s formam  $\text{C}^+$  com mais dificuldades, e, portanto as reações de desidratação requerem T°s mais altas. Na formação destes  $\text{C}^+$  poderá haver rearranjos.

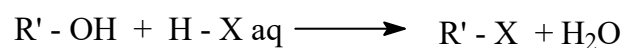
B) Éteres podem ser formados via  $\text{S}_{\text{N}}2$



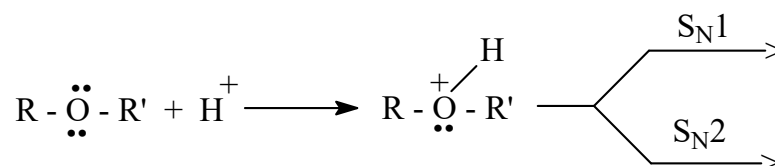
.- **Reações dos Éteres:** No geral são pouco reativos. A principal reação é se comportando como Bases de Lewis frente a ácidos do tipo H-X, gerando R-OH + R-X.

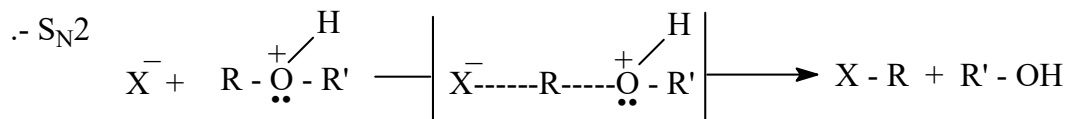
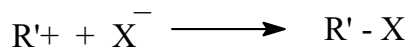
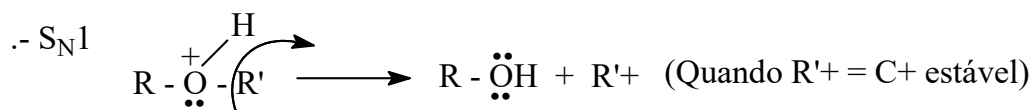


E o álcool formado pode também reagir com o H - X aq que está em excesso (xs):

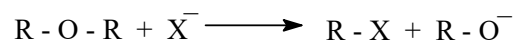


Mecanismo:





.- R - OH: Base de Lewis fraca = Bom GS. Já que se a reação fosse com um Nu Forte, tipo X<sup>-</sup>.....

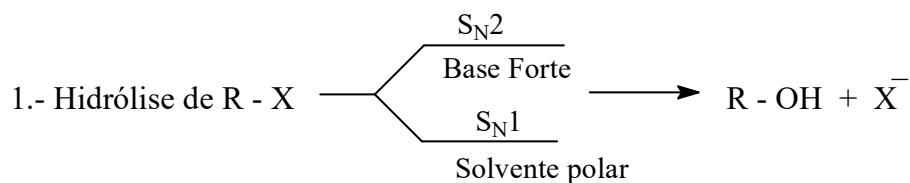


Base Forte. GS ruim.

Por isso que a reação acontece com H - X<sub>aq</sub> e não com M<sup>+</sup> - X<sup>-</sup>

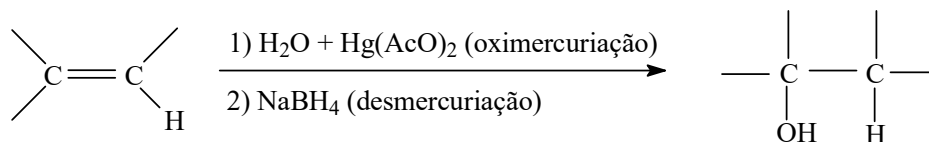
.- Exercício: Através do Mecanismo explique os produtos a serem formados com a reação entre éter benzil etílico e HBr aq (xs)

.- **Obtenção de Álcoois:**



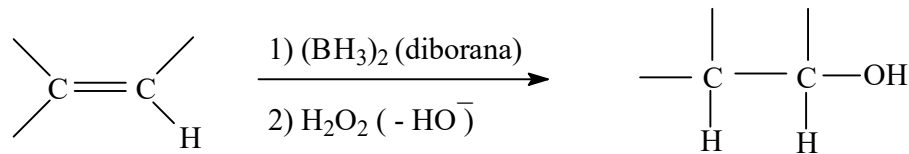
2.- **A partir de Alcenos:**

a) Oximercuriação-Desmercuriação: reação regiosseletiva, na qual o grupo OH fica preferentemente no C<sup>sp</sup><sup>2</sup> mais substituído

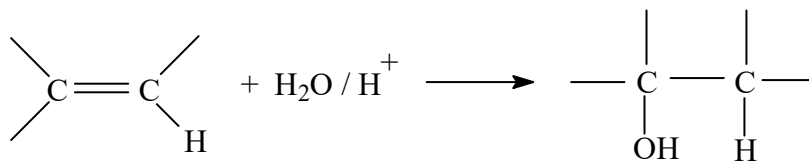




b) Hidroboração-Oxidação: reação regioseletiva, na qual o grupo OH fica preferentemente no Csp<sup>2</sup> menos substituído



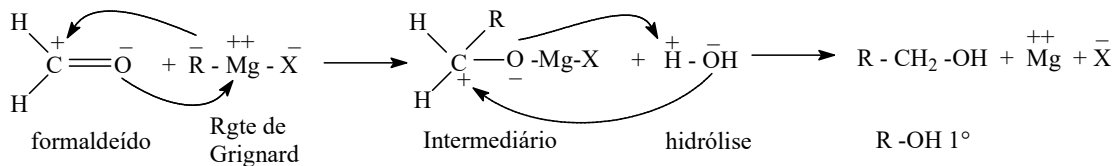
c).- Adição de H<sub>2</sub>O em meio ácido, reação regioseletiva (Markovnicov)



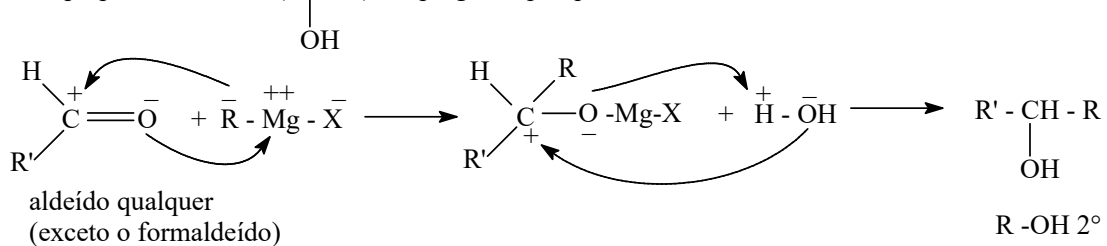
### 3.- Através da Síntese de Grignard: Mecanismo de Adição Nucleofílica ao Grupo Carbonila de Aldeídos e Cetonas.

- A classe do R-OH (1°, 2° ou 3°) a ser obtida, dependerá do tipo do composto carbonílico a ser utilizado.

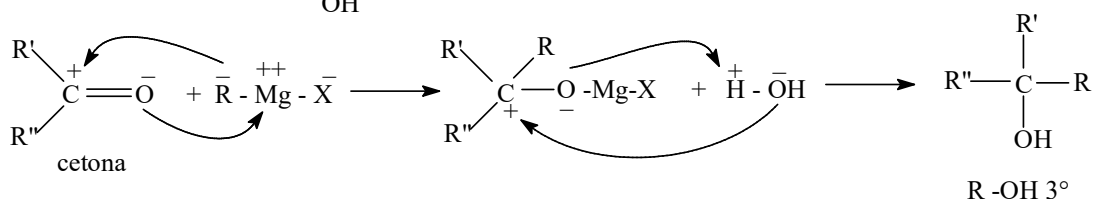
a) Para preparar R-OH 1° (-CH<sub>2</sub>-OH): emprega-se formaldeído:



b) Para preparar R-OH 2° (-CH(OH)-): emprega-se qualquer aldeído, menos o formaldeído:



c) Para preparar R-OH 3° ( $\begin{array}{c} | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ ): emprega-se cetonas:



.- Para a preparação de R-OH 1° com o Método de Grignard, pode se usar também o



Exercício: Preparar o 2-metil-3-pentanol: 1°: Desenhar a estrutura do álcool a ser obtido, e identificar se é 1°, 2° ou 3°. 2°: “cortar a estrutura” do álcool. A porção com o grupo -OH será o composto carbonilado a ser usado, e a outra porção será o Reagente de Grignard.

# Capítulo 11

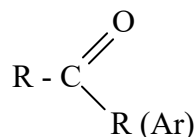
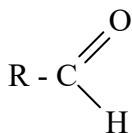


## ALDEÍDOS E CETONAS

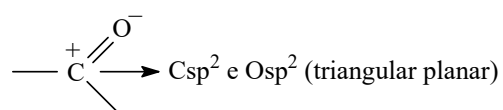
ALDEÍDOS

E

CETONAS

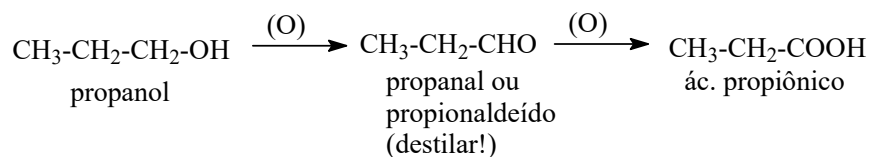


.- Porção estrutural em comum e reativa, o dipolo carbonílico

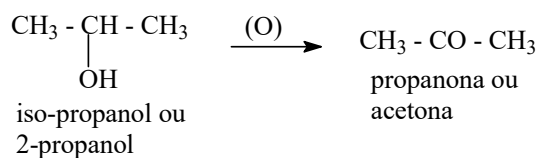


.- **Obtenções:** A mais comum, rápida e econômica é a através da oxidação de álcoois

1.- Álcoois 1<sup>o</sup>s por oxidação controlada formam Aldeídos

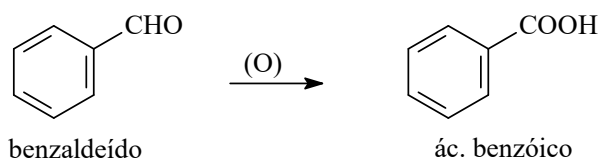


2.- Álcoois 2<sup>o</sup>s se oxidam a Cetonas



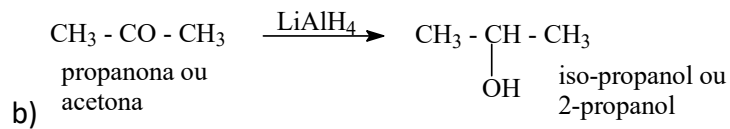
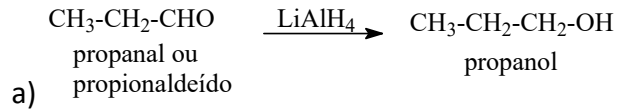
.- **Reações principais:**

1.- Aldeídos se oxidam a Ácidos Carboxílicos

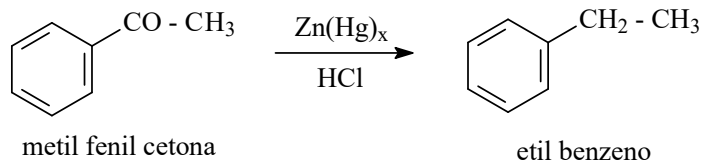


## 2.- Redução:

A) Redução branda até os álcoois correspondentes:

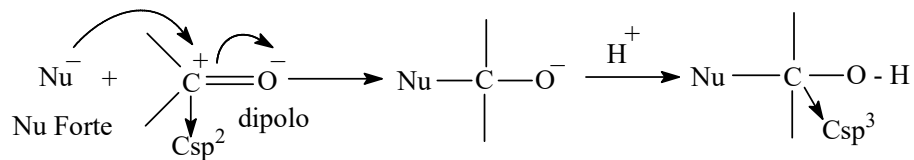


B) Redução mais enérgica até os hidrocarbonetos correspondentes:

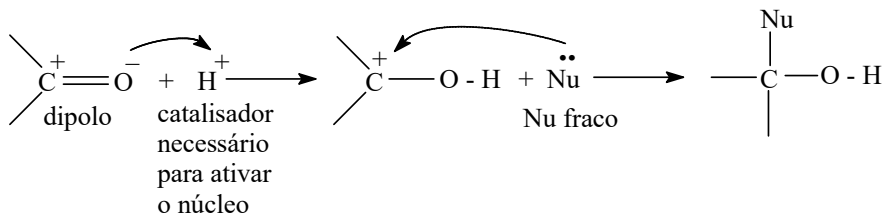


- **Reações de Adição Nucleofílica ao grupo Carbonila:** Podem ser de 2 tipos:

A) O pólo positivo da carbonila (núcleo) é atacado por um Nu Forte (ânion)

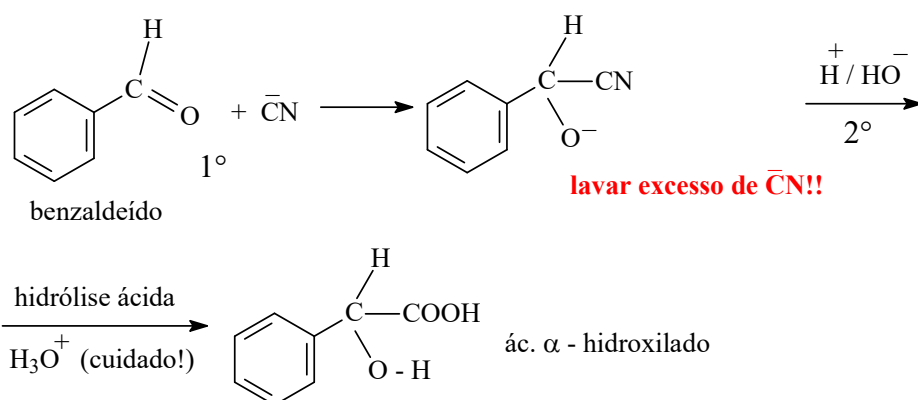
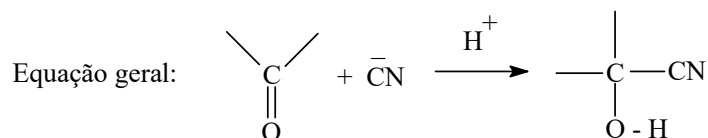


B) Quando o Nu é fraco (mais comuns), é necessário o uso de um catalisador H+ para ativar ao núcleo.



**Exemplos:**

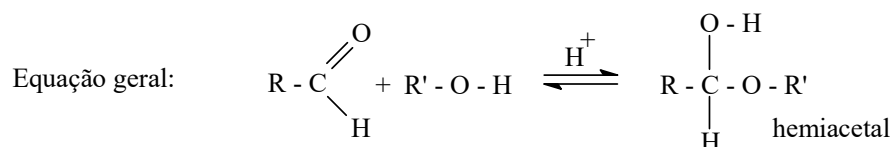
**Do tipo A (menos comuns):** .- Adição de cianeto ( $\bar{\text{CN}}$ )  $\implies$  cianidrinas



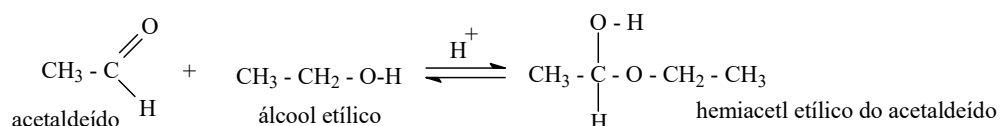
.- Na mandioca, e em outras plantas, como nos caroços dos pêsegos, ameixas, maçãs, e outros, existem substâncias cianídricas (glicosídeos cianogênicos), que em contato com as enzimas digestivas liberam cianeto ou também ácido cianídrico (HCN também conhecido como ácido prússico). O íon cianeto  $\bar{\text{CN}}$  se combina fácil com o Fe da hemoglobina, bloqueando a recepção de  $\text{O}_2$  pelo sangue.

**Do tipo B (mais comuns):**

**1) Adição de álcoois a aldeídos  $\implies$  hemiacetais  $\implies$  acetais**

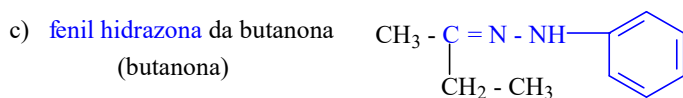
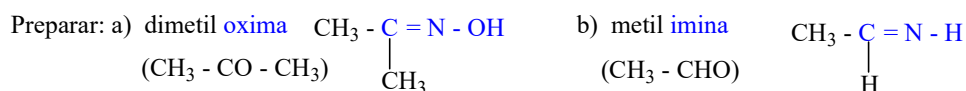


Exemplo:





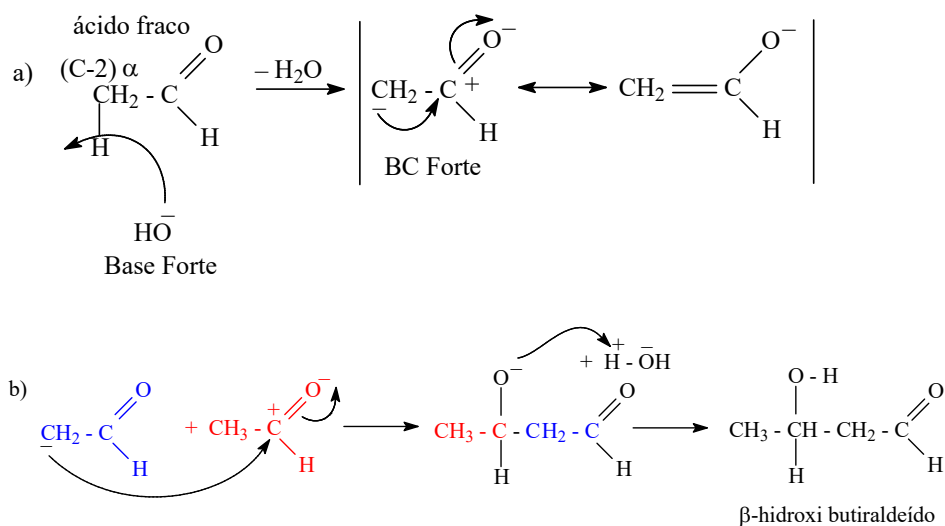
ALGUMAS APLICAÇÕES			
Reagente	Nome do Rgte	Fórmula do Produto	Nome do Produto
H <sub>2</sub> N - H	Amoníaco	>C = N - H	imina
H <sub>2</sub> N - OH	Hidroxil amina	>C = N - OH	oxima
H <sub>2</sub> N - NH <sub>2</sub>	Hidrazina	>C = N - NH <sub>2</sub>	hidrazona
H <sub>2</sub> N - NHFenil	Fenil hidrazina	>C = N - NHFenil	fenil hidrazona



.-Pesquisar: Reação, Fundamentação e Mecanismo do uso da 2,4-dinitro fenil hidrazina (DNPH), como reagente de identificação do grupo carbonila.

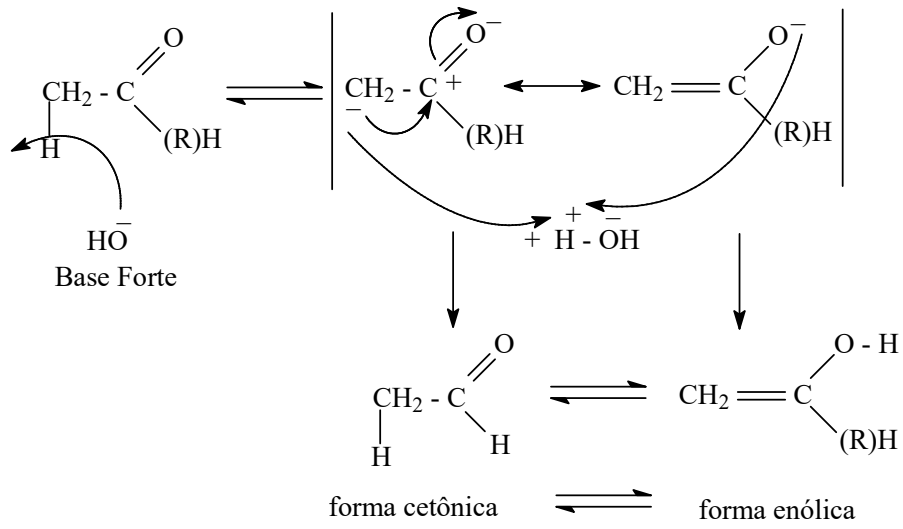
.- **A Condensação Aldólica:** Se apóia no princípio que, átomos de H em  $\alpha$  ao grupo carbonila apresentam caráter ácido.

Exemplo:





.- Tautomeria ceto – enólica: tautomeria, def.: equilíbrio dinâmico de 2 isômeros



# Capítulo 12



## ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E DERIVADOS

.- Entre os compostos orgânicos são os que apresentam maior acidez.

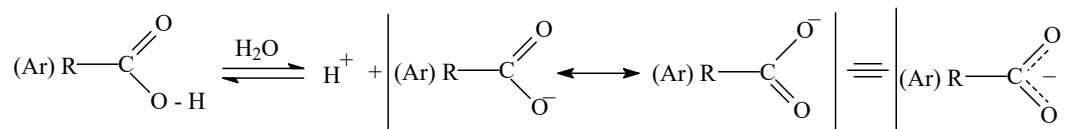
.- Contem o Grupo Funcional Carboxila  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \diagdown \\ \text{O - H} \end{array}$  ligado a R- ou a Ar-

### Ácidos Carboxílicos

Nº de carbonos	Nome usual	Origem
1	Ácido fórmico	Latim : <i>Formica</i> (formiga)
2	Ácido acético	Latim : <i>Acetum</i> (vinagre)
3	Ácido propiônico	Grego : <i>proto</i> (primeiro); <i>pion</i> (gordura)
4	Ácido butírico	Latim : <i>Butyrum</i> (manteiga)
5	Ácido valérico	Raiz da valeriana
6	Ácido capríco	Latim : <i>Caper</i> (cabra)
7	Ácido enântico	Grego : <i>Oinanthe</i> (vinho)
8	Ácido caprílico	Latim : <i>Caper</i> (cabra)
9	Ácido pelargônico	<i>Pelargonium roseum</i>
10	Ácido cáprico	Latim : <i>Caper</i> (cabra)
11	Ácido palmítico	Latim : <i>Palma</i> (palmeira)
12	Ácido esteárico	Grego : <i>Stear</i> (sebo)

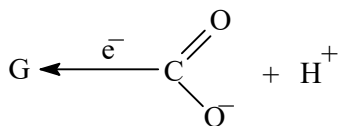
.- Apenas no ácido fórmico (metanóico) encontra-se ligado a H- (H – COOH)

.- A acidez desses compostos é explicada por:

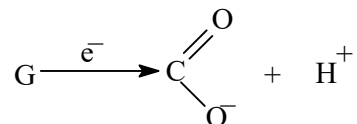


Formas ressonantes equivalentes

.- Substituintes no Grupo R- ou no Ar- podem influenciar a acidez dos Ács. Carboxílicos.  
Avalia-se a estabilidade das Bases Conjugadas:

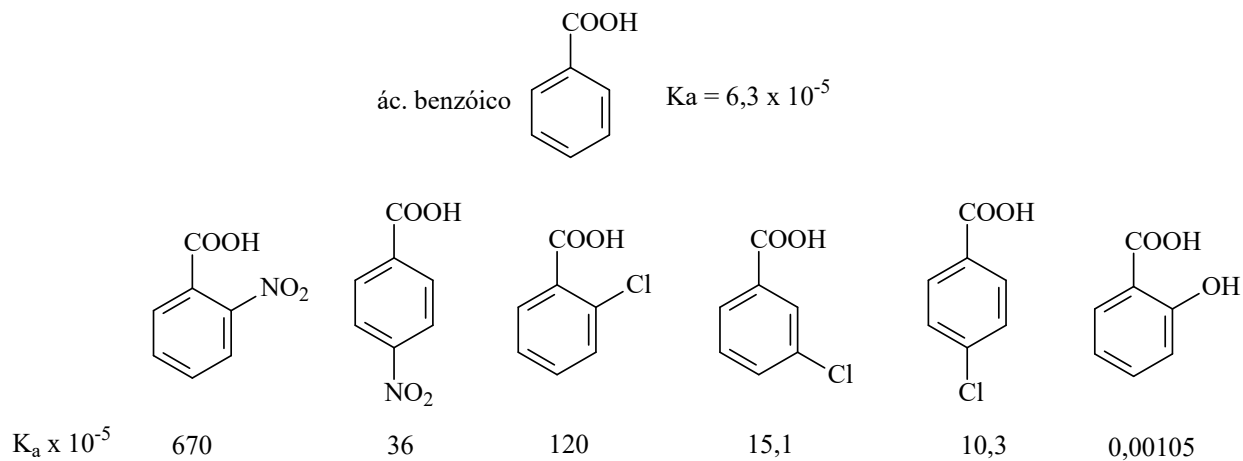
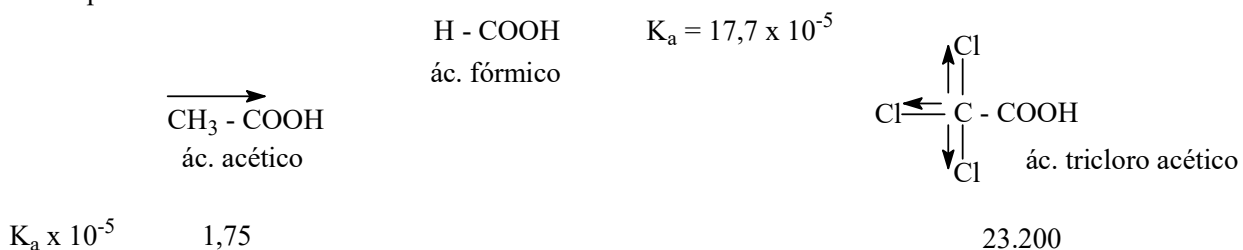


G = grupos atraintes (retiradores) de elétrons. Estabilizam à BC, aumentam a acidez

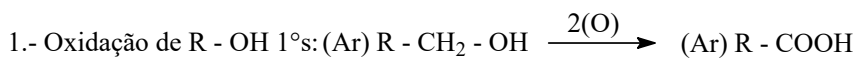


G = grupos doadores de elétrons desestabilizam à BC, diminuem a acidez

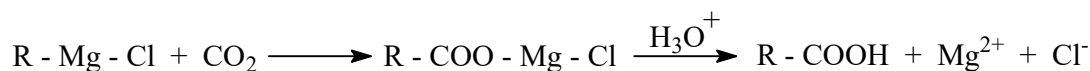
Exemplos:



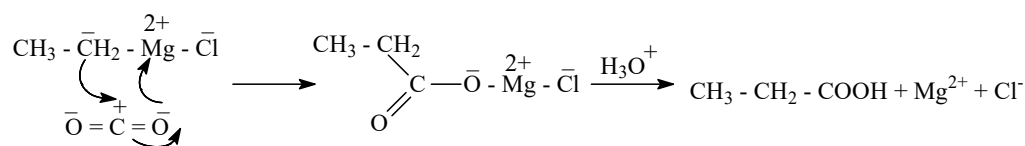
### .- Preparação de Ács carboxílicos:



### 3.- Reagentes de Grignard com CO<sub>2</sub>:

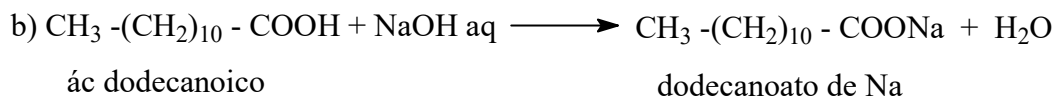
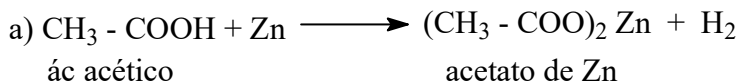


Exemplo:

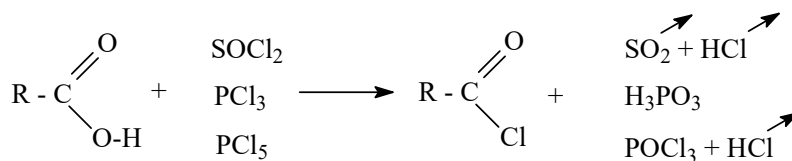


### .- Reações dos Ácidos carboxílicos:

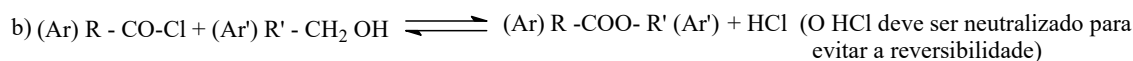
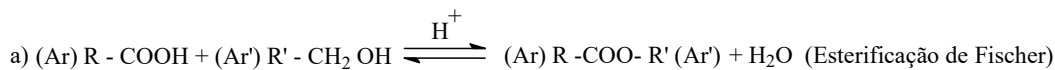
#### 1.- Formam sais:



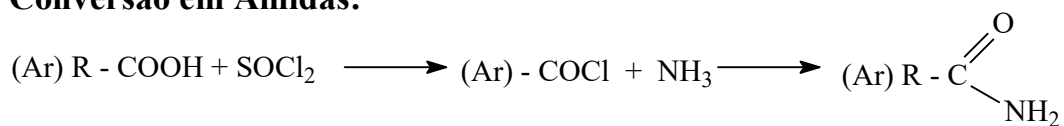
#### 2.- Conversão em Cloretos de ácidos, que são bastante mais reativos que os ácidos carboxílicos:



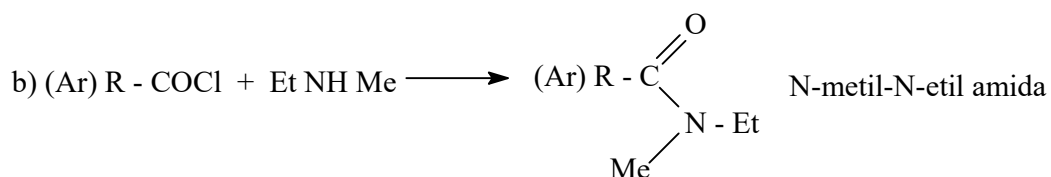
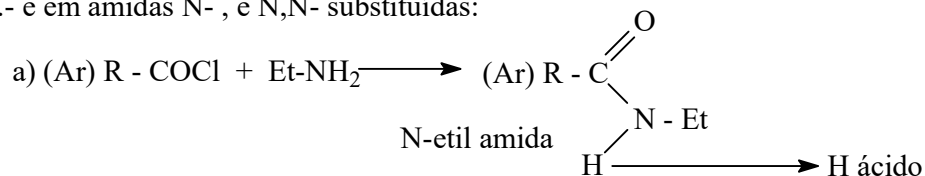
#### 3.- Conversão em Ésteres (sais orgânicos):



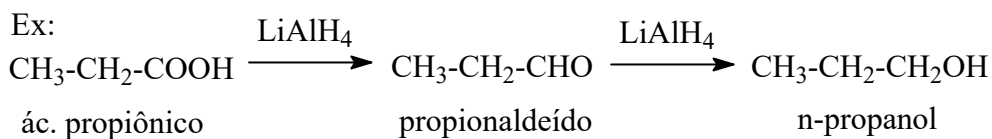
#### 4.- Conversão em Amidas:



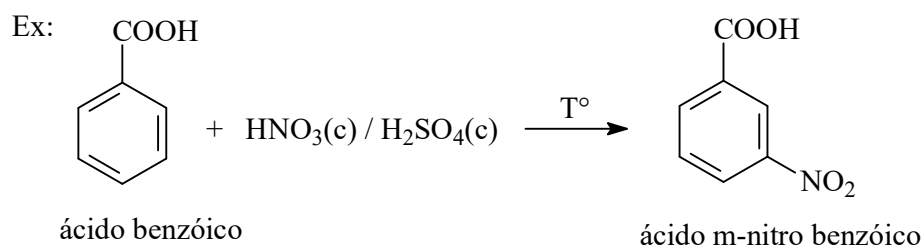
.- e em amidas N-, e N,N- substituídas:



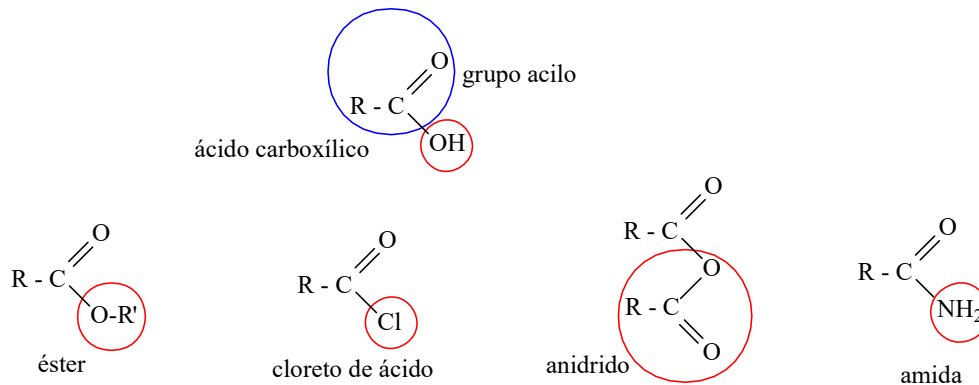
#### 5.- Redução até álcoois primários passando pelos aldeídos:



#### 6.- S<sub>E</sub>Ar no ácido benzóico: O grupo -COOH é retirador de elétrons e orientador meta



## DERIVADOS FUNCIONAIS DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

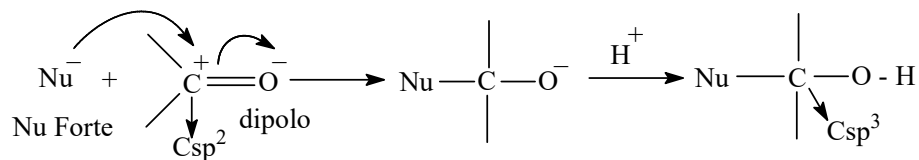


### Substituição Nucleofílica Acílica:

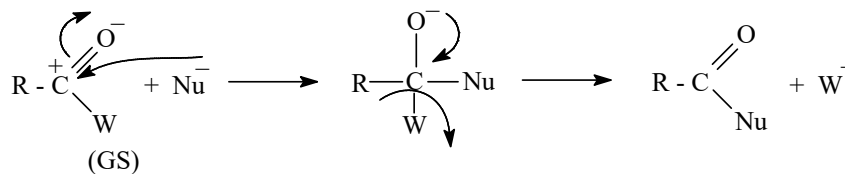
.- O grupo  $>C=O$  (carbonila) é comum aos ácidos carboxílicos e seu derivados, e de maneira semelhante nos aldeídos e cetonas, desempenha 2 funções:

- Fornece o centro (núcleo) para o ataque de um Nu (Nucleófilo), e
- Aumenta a acidez dos átomos de H em alfa a ele

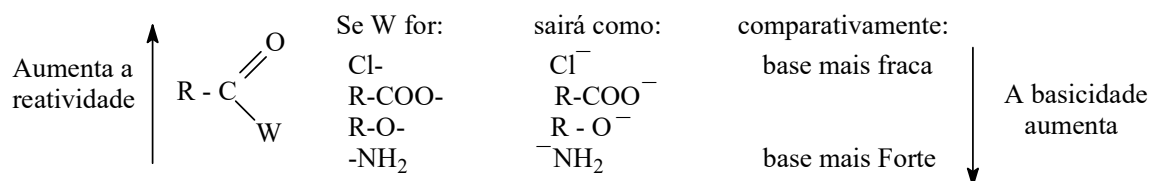
.- No caso dos aldeídos e cetonas a reação ocorre por Adição Nucleofílica:



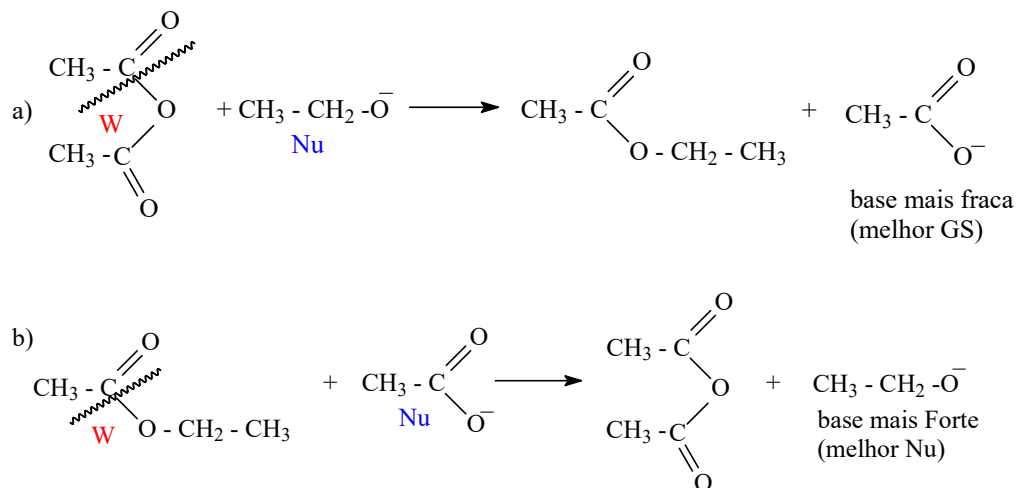
.- Nos ácidos carboxílicos e derivados a reação ocorre por Substituição Nucleofílica



.- A facilidade de saída de W dependerá da sua basicidade. Quanto menos básico, melhor se comportará como GS.



.- Usando essas informações acima, é possível responder Qual das duas reações abaixo é mais provável de acontecer? Por quê?

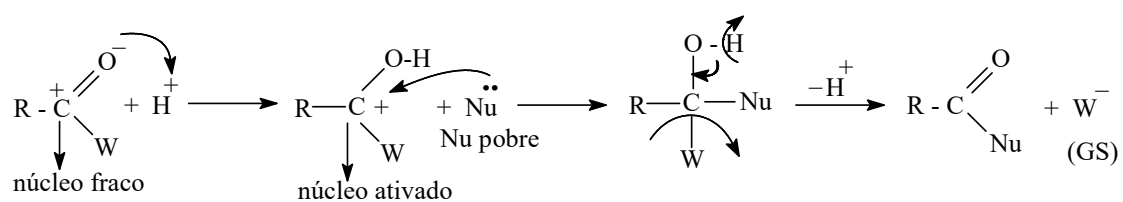


.- Portanto, a reação mais provável é a da letra a)

.- Pergunta: Por que os aldeídos e as cetonas não reagem por substituição?

Dica: pense em qual seria o W em cada caso e avalie a força básica do mesmo

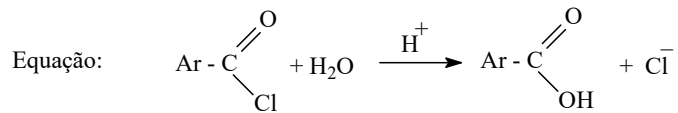
.- Semelhante à Adição Nucleofílica, quando o Nu for pouco reativo (Nu pobre), a reação por  $S_N$  Acílica pode ser catalisada com  $H^+$ , para poder ativar o Nu.



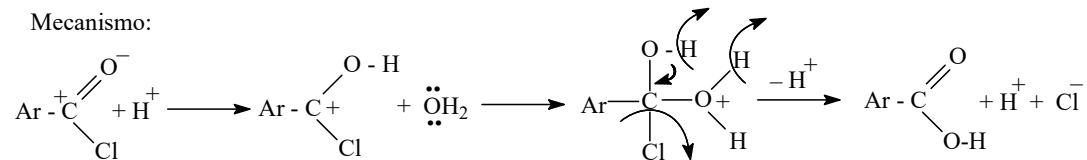


## - Alguns exemplos de S<sub>N</sub> Acílica:

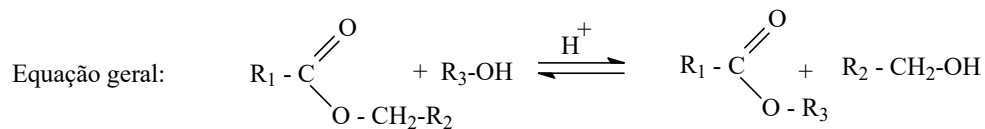
### 1.- Hidrólise ácida de Cloretos de ácido



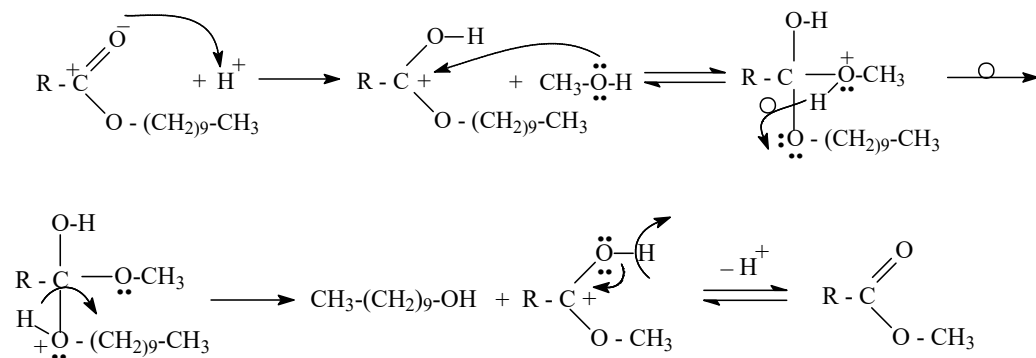
Mecanismo:



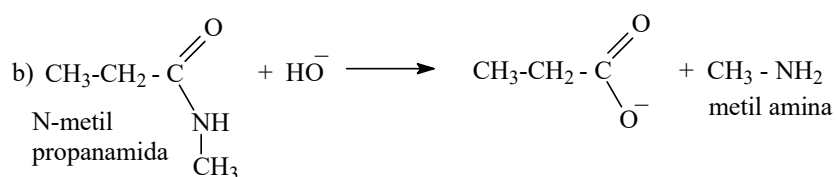
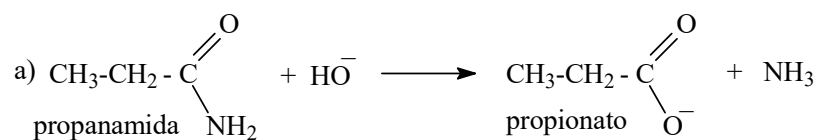
### 2.- Transesterificação (catálise ácida):

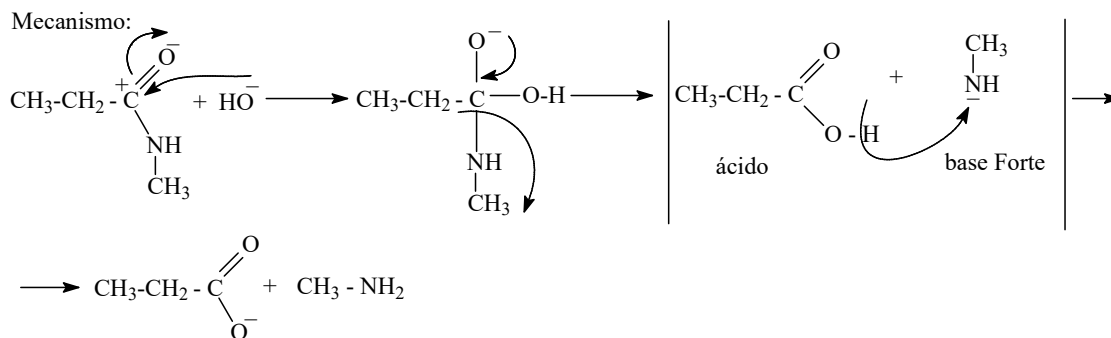
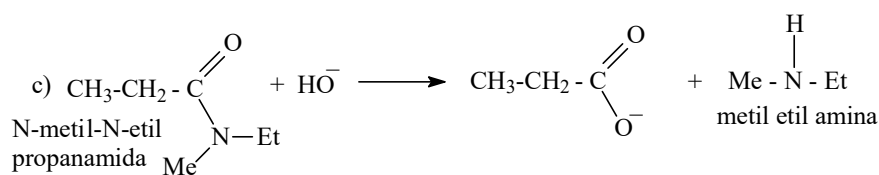


Mecanismo:

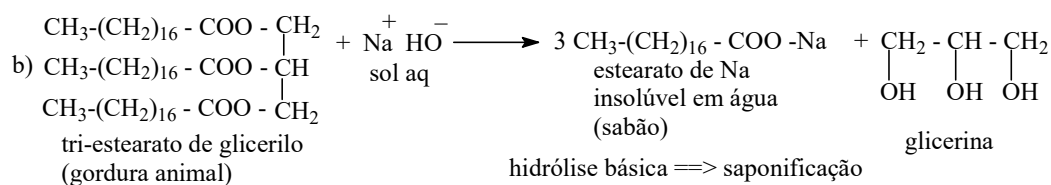
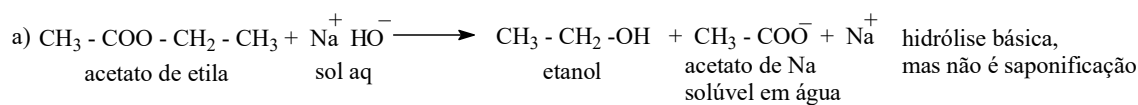
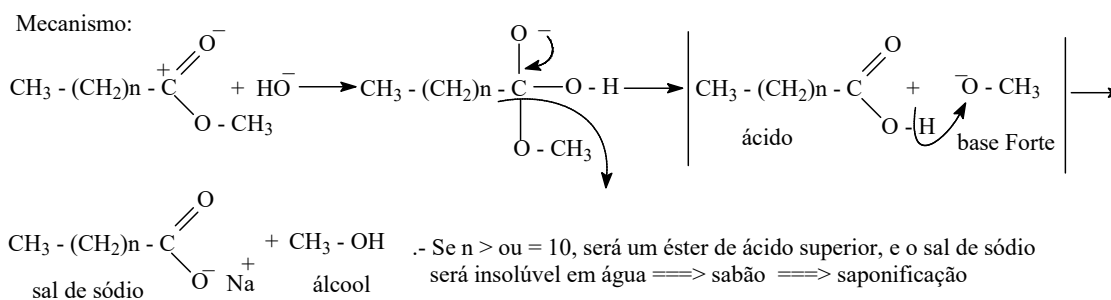
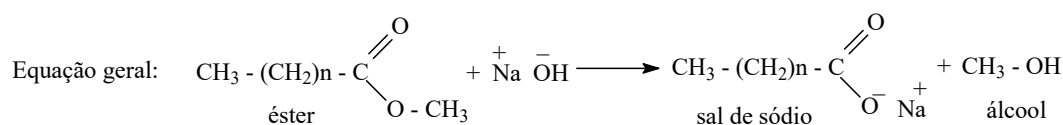


### 3.- Hidrólise básica de amidas:



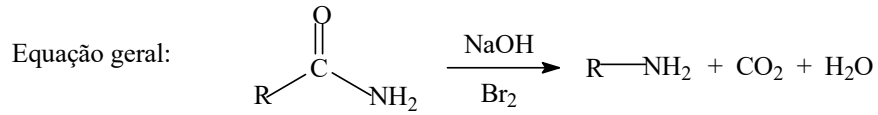


#### 4.- Hidrólise básica de ésteres:

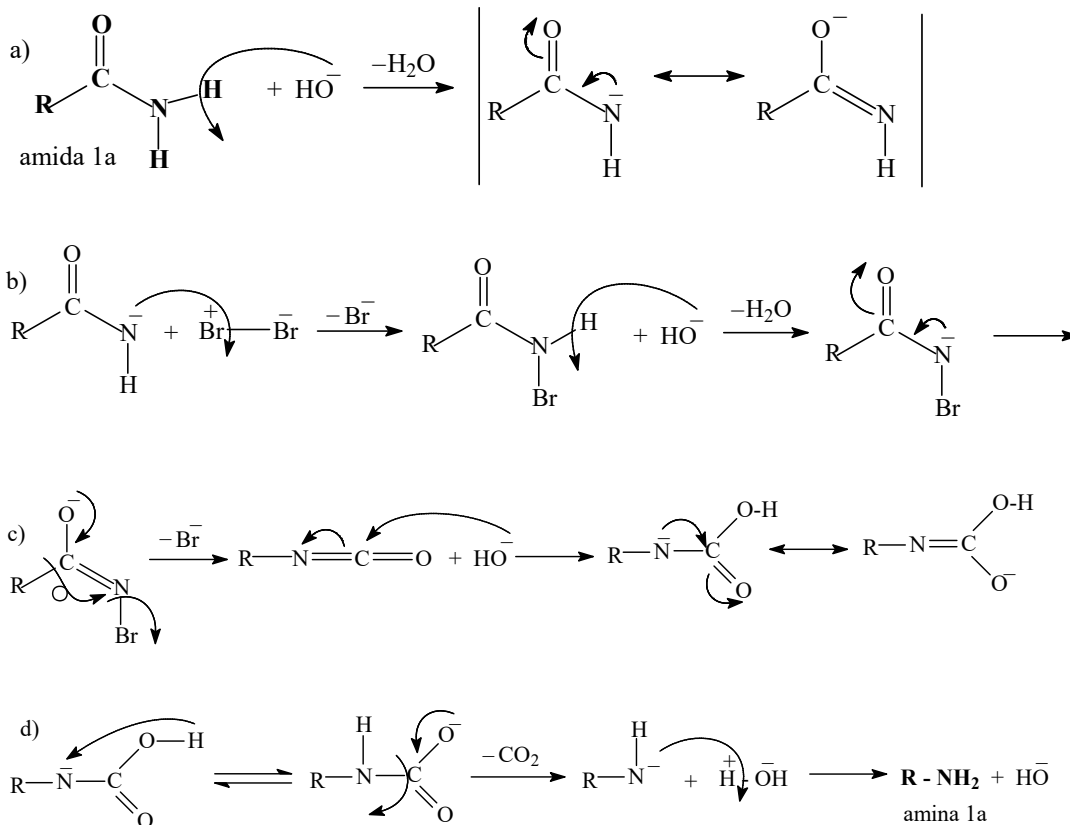


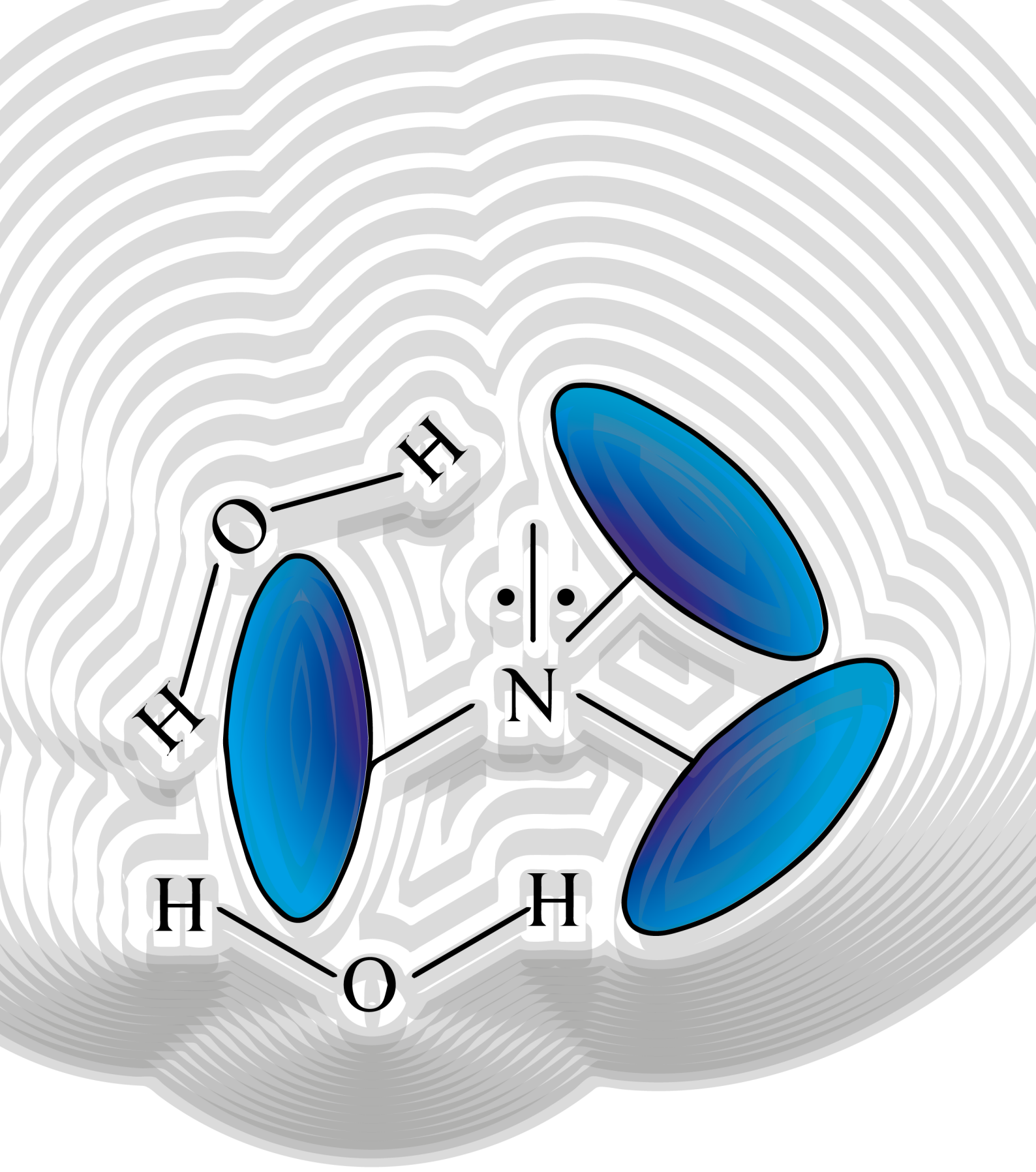
**.- Degradação/Rearranjo de Hoffmann:**

.- A Degradação ou Rearranjo de Hoffmann é a reação de uma amida primária levando a uma amina primária com um átomo de carbono menos, devido à perda de  $\text{CO}_2$ .



Mecanismo:





# Capítulo 13

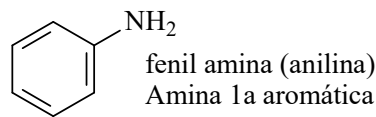
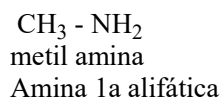
## AMINAS

.- São os compostos orgânicos que apresentam basicidade apreciável. O suficiente para, em água, serem detectados pelo papel de pH.

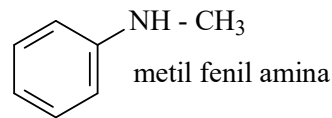
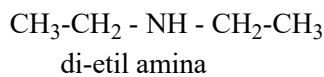
.- Estruturalmente o grupo funcional - NH<sub>2</sub> (amino) deriva do NH<sub>3</sub> (amoníaco)

.- **Classificam-se em:**

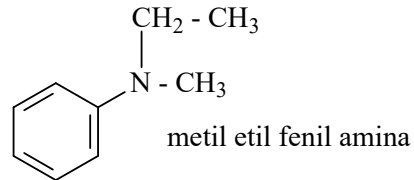
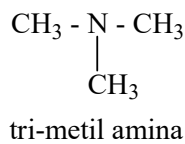
a) Primárias: nas quais o NH<sub>3</sub> sofre a substituição de apenas 1 átomo de H por um radical. Exs:



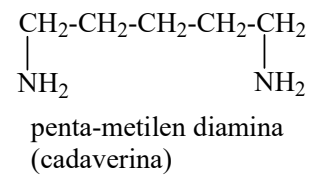
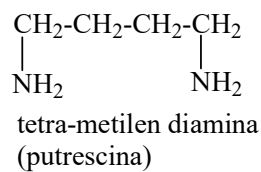
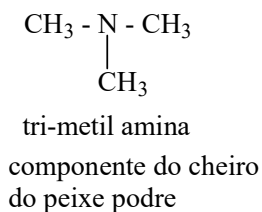
b) Secundárias: nas quais o NH<sub>3</sub> sofre a substituição de 2 átomos de H por 2 radicais. Exs:



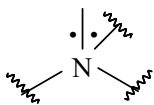
c) Terciárias: nas quais o NH<sub>3</sub> sofre a substituição dos 3 átomos de H por 3 radicais. Exs:



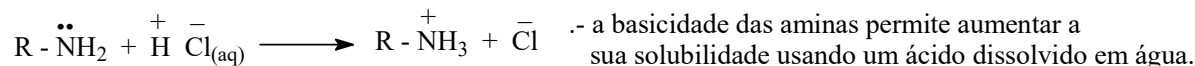
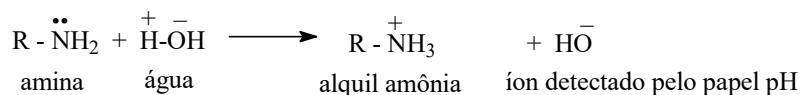
.- Algumas aminas do cotidiano:



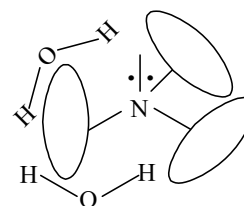
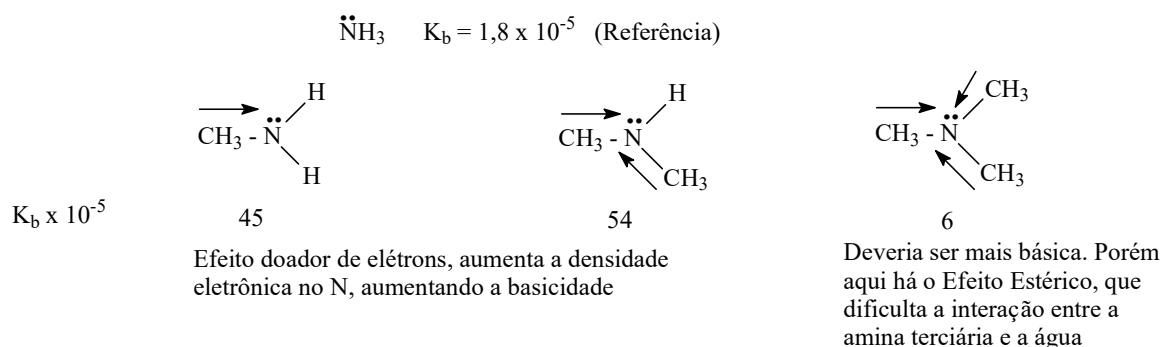
.- Assim como no amoníaco, o caráter básico das aminas deve-se ao par de elétrons n no átomo de N.



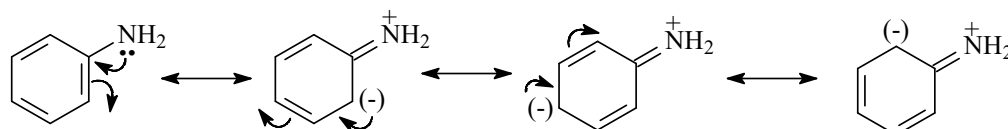
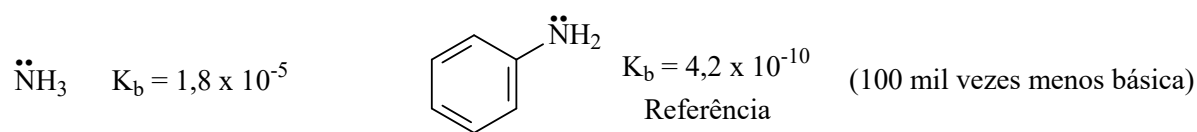
.- Em ambos tipos de estruturas (amoníaco e aminas) o átomo de N apresenta uma hibridização do tipo sp<sup>3</sup> e geometria espacial tetraédrica.



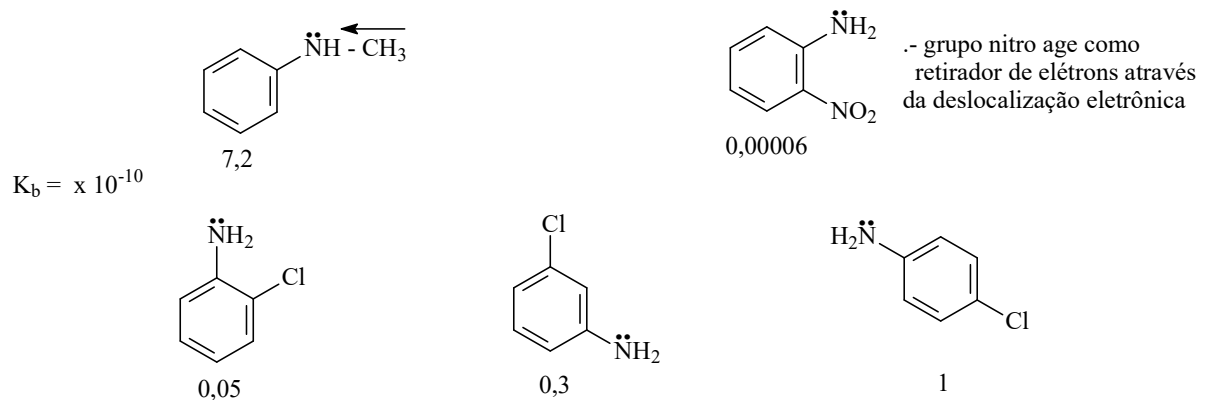
### - Avaliação da basicidade entre Aminas Alifáticas: Participação de Efeitos Eletrônicos



### - Avaliação da basicidade em Aminas Aromáticas (ou pelo menos com uma porção Ar):



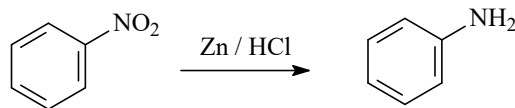
- lembrando que a boa coplanaridade entre o orbital  $sp^3$  em que se encontram os elétrons n do átomo de N, com os orbitais p do anel Ar, permite a deslocalização desses elétrons n (segundo esquema acima), fazendo com que esses elétrons, responsáveis pela basicidade, não se encontrem "tão disponíveis" para interagir com um ácido ( $\text{H}^+$ ).



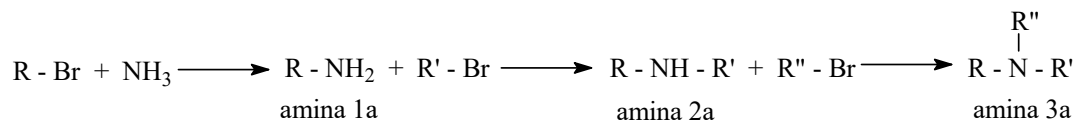
.- halogênios são retiradores de elétrons através da EN. Por ser um Efeito Eletrônico que se transmite através das ligações *sigma*, quanto menor a distância maior o efeito. Daí que a *orto*-cloro anilina seja menos básica que a *para*-cloro anilina

## .- Preparação de Aminas:

1.- Redução de nitro compostos: usado principalmente na preparação de aminas aromáticas:



2.- Reação de haletos de alquila com amoníaco ou com aminas:

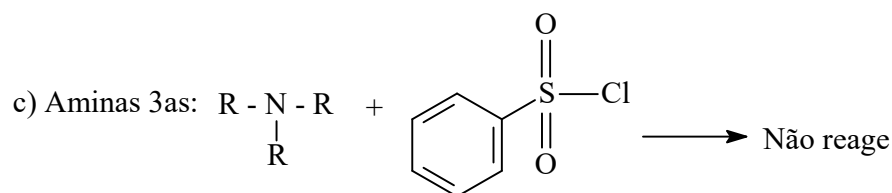
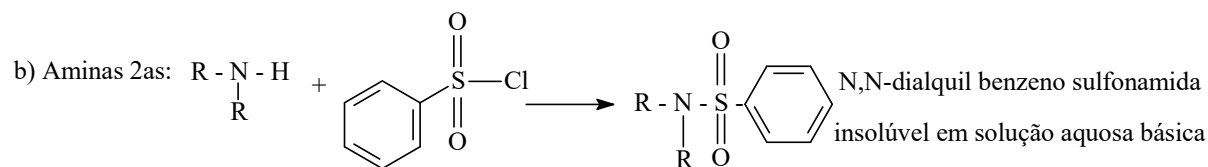
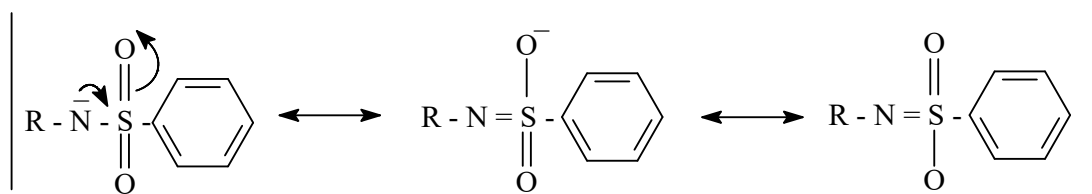
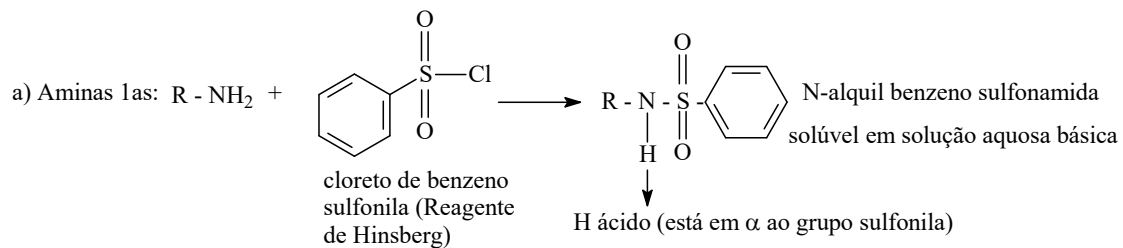


3.- Aminas Primárias a partir de Amidas Primárias pela Degradação / Rearranjo de Hoffmann: Ver na Apostila de Ácidos Carboxílicos e Derivados.

## .- Reações de Aminas:

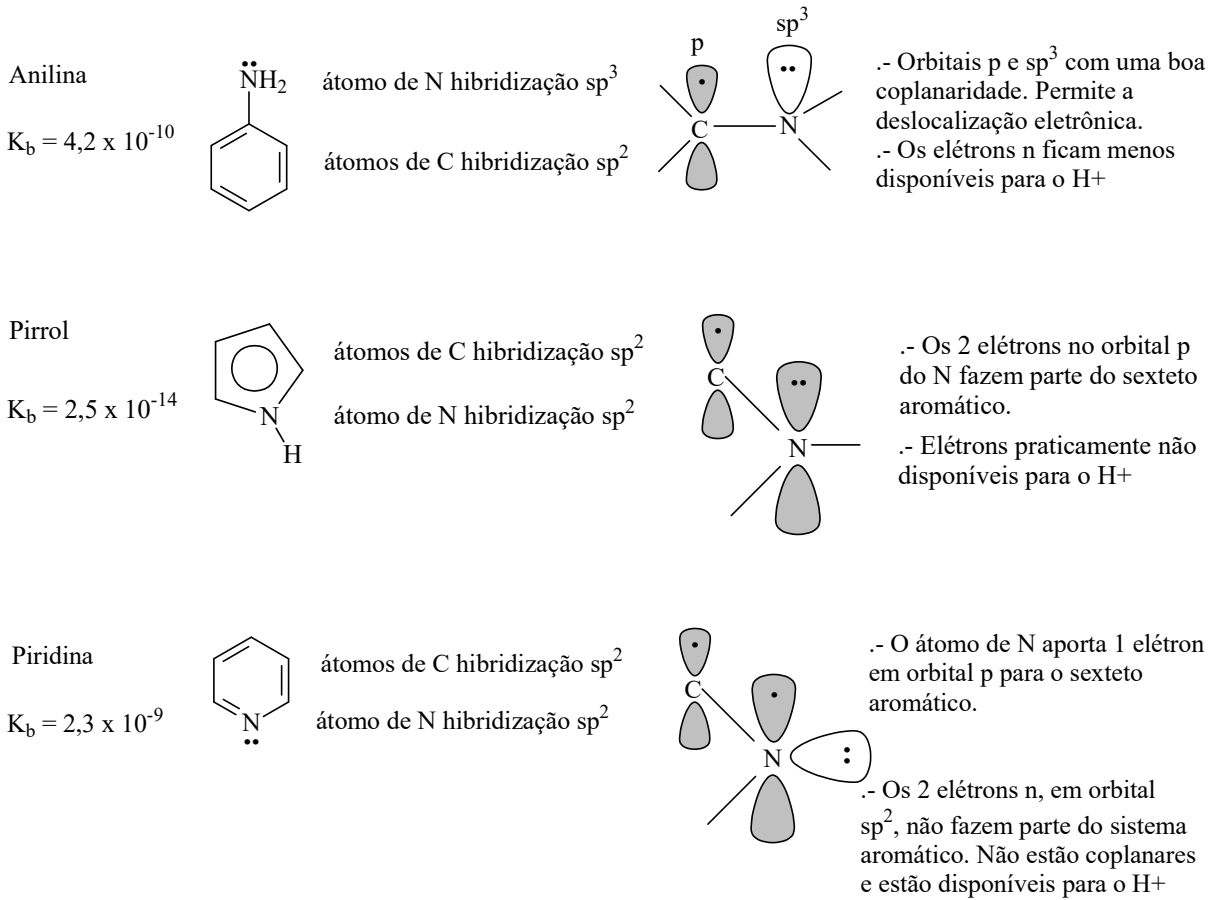
1.- Com cloretos de ácidos: Ver ponto 4.- Conversão em Amidas, em Reações de Ácidos Carboxílicos da Apostila de Ácidos Carboxílicos e Derivados.

2.- Diferenciação e Separação entre Aminas Alifáticas 1as, 2as e 3as, com até 6 átomos de C, pelo Reagente de Hinsberg:



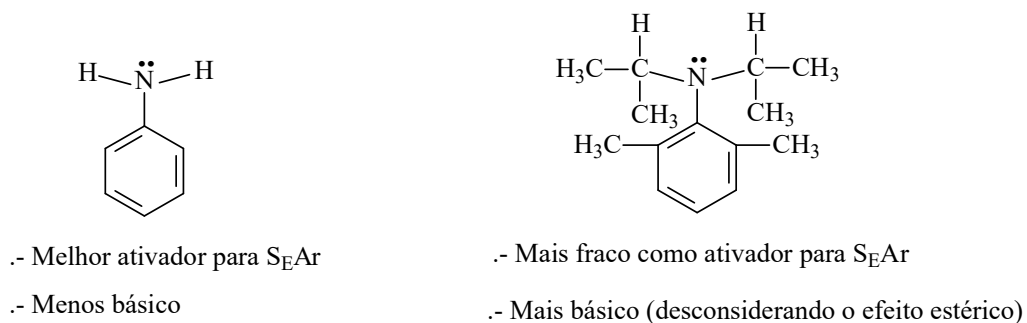


## Comparação da basicidade entre Aminas Aromáticas

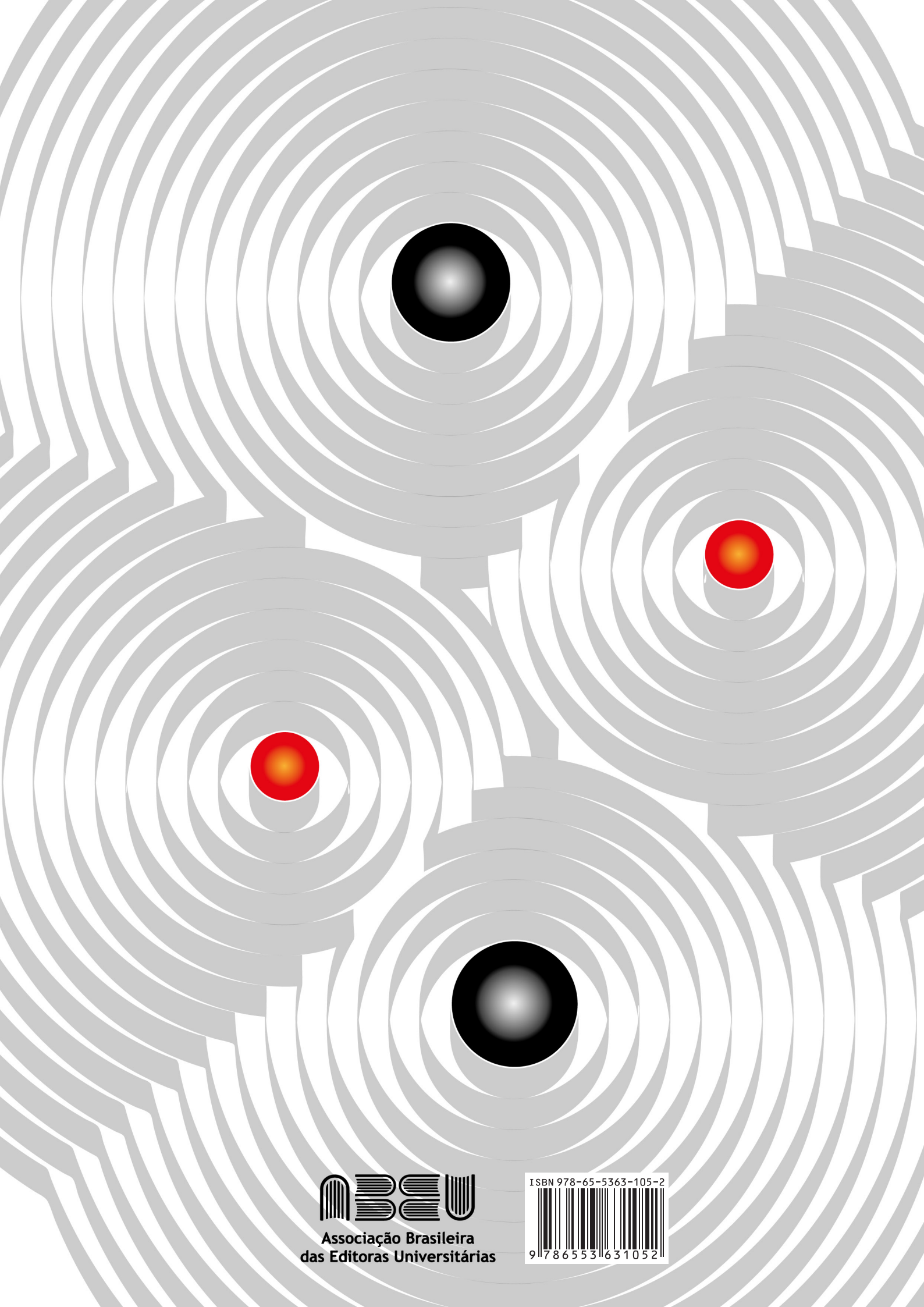


Basicidade comparativa: Piridina > Anilina > Pirrol

## Comparação entre Basicidade e Ativação para $S_EAr$



Título	QUÍMICA ORGÂNICA PARA CURSOS DE GRADUAÇÃO
Autor	Roberto Sigfrido Gallegos Olea
Projeto gráfico e capa	Fabício Ribeiro Medeiros
Formato	E-book - 21 x 29,7 cm
Páginas	157
Tipografia	Calibre   Helvetica-Compressed
Publicação	EDUFMA - Editora da Universidade Federal do Maranhão



Associação Brasileira  
das Editoras Universitárias

ISBN 978-65-5363-105-2

