

Cap.1. Introdução à Química Orgânica

Cap.2. Hidrocarbonetos (Introdução)

Cap.3. Alletos de Alquila /Arla

Cap.4. Hidrocarbonetos Aromáticos

Cap.5. Álcoois

Cap.6. Aldeídos e Cetonas

Cap.7. Carbo-hidratos

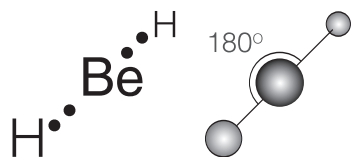
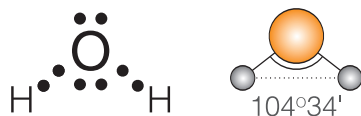
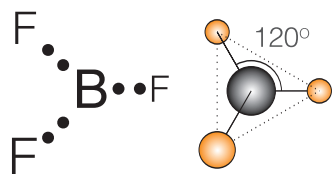
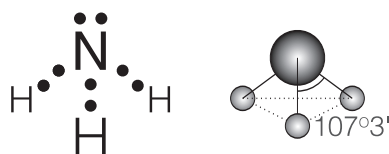
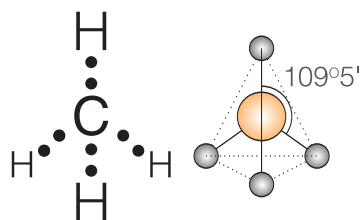
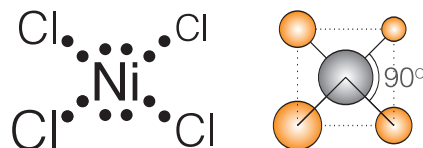
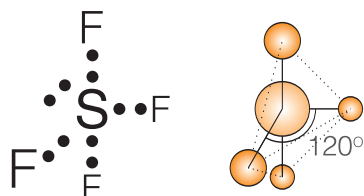
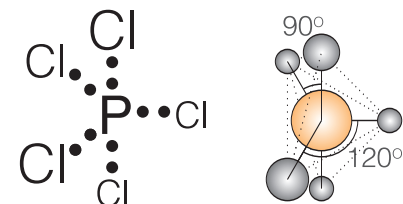
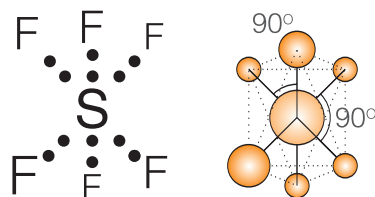
Cap.8. Ácido Carboxílico

Cap.9. Ésteres

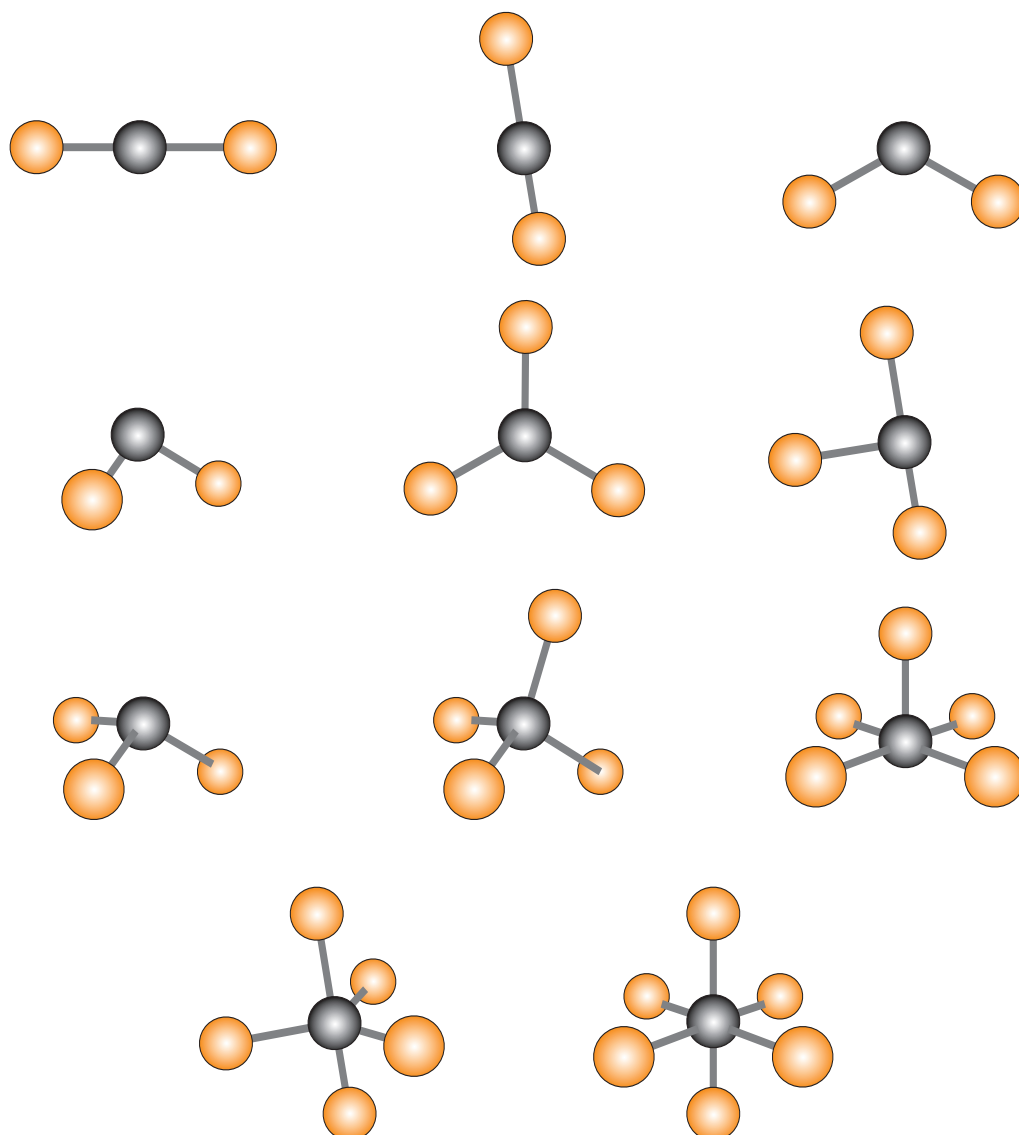
Cap.10. Os Lípidos

Cap.11. Aminas

Cap.12. Aminoácidos

BeH₂ - linearH₂O - angularBF₃ - trigonal planaNH₃ - piramidal trigonalCH₄ - tetraédricaNiCl₄ (ion tetracloroniquelato) - quadradoSF₄ - gangorraPCl₅ - bipirâmide trigonalSF₆ - octaédrica

Principais Modelos Tridimensionais



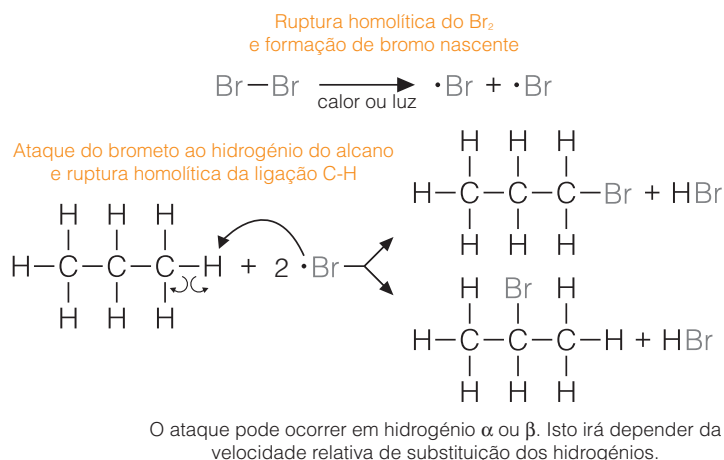
Teoria da ligação de valência e sobreposição de orbitais

Na maioria dos exemplos mostrados anteriormente, os orbitais dos estados fundamentais (s, p, d, f) não fornecem directamente a geometria da molécula. A teoria da ligação de valência supõe que os níveis electrónicos de energia num átomo sejam usados quando o átomo forma uma ligação com um ou mais outros átomos e que um par de electrões ligados ocupe um orbital em cada um dos átomos simultaneamente, se existir sobreposição significativa no espaço. A figura que se segue mostra as superfícies limites dos orbitais 1s de dois átomos que se ligam.

2 – Halogenação

A halogenação de um alcano dá-se por substituição de um átomo de hidrogénio por um halogéneo, resultando num haleto de alquila. Por exemplo, na cloração do metano e do etano os produtos são, respectivamente, cloro metano e cloro etano. Para alcanos com mais de dois carbonos existe mais de uma possibilidade para o halogéneo se posicionar. Deste modo, o produto da reacção será uma mistura de isómeros de posição. Entretanto, as quantidades dos isómeros formados diferem na mistura. A reacção ocorre via radicais livres.

Tomemos como exemplo a bromação do propano. As quantidades de 1- bromo propano e 2- bromo propano obtidas dependem das velocidades relativas a que os radicais n-propil e isopropil se formam. Se os radicais isopropil se formarem mais rapidamente, será também o 2- bromo propano o que se formará mais rapidamente e o que constitui, portanto, a maior parte dos produtos da reacção. Devemos então comparar as velocidades relativas em que os hidrogénios primários e secundários são subtraídos do propano. Para se calcular a percentagem de cada um dos produtos, devemos usar a seguinte regra:



Velocidades relativas de subtracção do hidrogénio:

H primário = 1,0

H secundário = 3,8

H terciário = 5,0

O propano tem seis hidrogénios primários e dois hidrogénios secundários, portanto:

para H primário: $6 \times 1,0 = 6,0$

para H secundário: $2 \times 3,8 = 7,6$

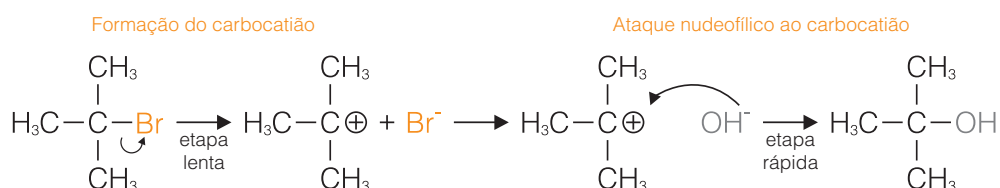
total: $6,0 + 7,6 = 13,6$

13,6 corresponde a 100% das velocidades relativas. Logo, por regra de três simples, temos que 7,6 (H primário) corresponde a aproximadamente 55,9% e que 6,0 (H secundário) corresponde a 44,1%. Essas percentagens são as quantidades relativas dos radicais n-propil e isopropil formados e, consequentemente, também dos produtos formados. Percebe-se então que o radical substituído no carbono secundário, isto é, o radical isopropil, forma-se mais rapidamente do que o n-propil, o que leva a uma maior rapidez na formação do 2-bromo propano.

- **Efeito indutivo -I** – Quando a cadeia carbónica apresenta grupos electrão-atraentes, que "puxam" electrões para si, esses electrões "parcialmente retirados" contribuirão para desestabilizar o carbocatião que possivelmente se forme. Portanto, o mecanismo mais favorecido será o SN2, que não forma carbocatião.

Substituição nucleofílica monomolecular ou de 1.º ordem (SN1)

Neste tipo de reacção, ocorrem dois factos importantes: *formação do carbocatião, eliminando o grupo abandonador* (etapa lenta), e *ataque nucleofílico* (etapa rápida). Neste mecanismo, a velocidade da reacção depende da concentração de apenas um dos reagentes – o substrato. Isso porque a primeira etapa, que é lenta e por isso determina a velocidade da reacção, não depende do nucleófilo, pois a formação do carbocatião acontece pela absorção de energia, não envolvendo outras estruturas. Veja um exemplo:

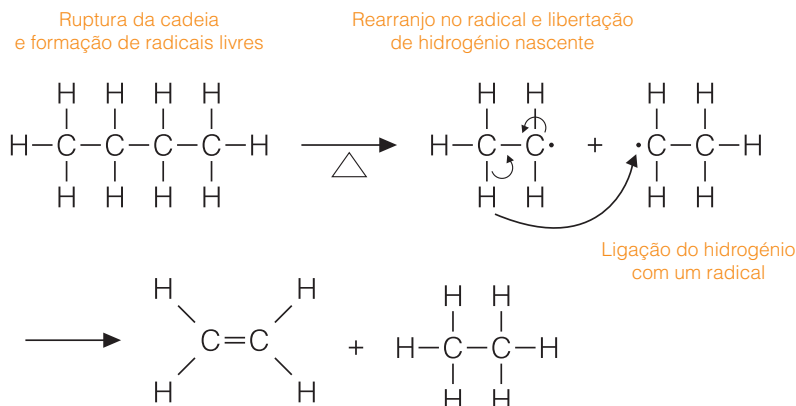


A reacção por SN1 origina uma mistura de enantiómeros: ocorre retenção e inversão de configuração. Isso porque o carbocatião tem geometria trigonal plana, oferecendo dois lados para a entrada do nucleófilo. No entanto, a racemização não é completa, e geralmente predomina o enantiómero de configuração invertida. Isto ocorre provavelmente devido ao facto de o haleto, durante a sua saída, proteger (por causa das repulsões interelectrónicas com o OH⁻) esse lado do carbono contra o ataque do nucleófilo, que então entra, preferencialmente, pela retaguarda.

Veja abaixo alguns factores que favorecem o mecanismo SN1:

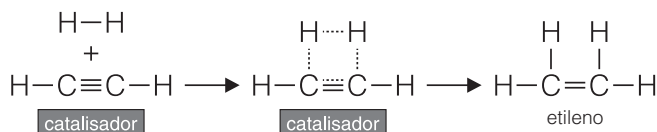
- **Temperatura** – Como no mecanismo SN1, o estado intermediário é um carbocatião, um estado altamente energético, quanto maior for a disponibilidade de energia no meio mais favorecida será a formação desse carbocatião.
- **Solvente polar** – Por possuir carga eléctrica, o carbocatião pode ser estabilizado por um solvente polar. A atracção electrostática que as moléculas polares do solvente exercem sobre o carbocatião facilita a formação do carbocatião.
- **Cadeia ramificada** – Se a cadeia carbónica for muito ramificada, criar-se-á uma certa "dificuldade" de aproximação e ligação do nucleófilo com o substrato, ou seja, será mais difícil a formação de um estado de transição. Logo, o mecanismo SN1 será favorecido. Essa dificuldade é denominada impedimento estérico. Atente ao seguinte facto: A molécula volumosa do (CH₃)₃C – Br tem geometria tetraédrica, de difícil aproximação do nucleófilo, para formar o complexo activado. Porém, com a saída do Br, adquire uma geometria trigonal plana (carbocatião), menos volumosa, facilitando a entrada do nucleófilo.
- **Efeito indutivo +I** – Quando a cadeia carbónica do carbocatião apresenta grupos electrões -repelentes, ou seja, que "empurram" electrões para o carbono sp², esses electrões contribuirão para estabilizar o carbocatião.

se obter gasolina (mistura de octanos) a partir de querosene e óleo diesel (alcanos com mais de 16 carbonos). O alcano passa através de uma câmara aquecida a cerca de 400 a 600 °C, utilizando geralmente um catalisador formado por óxidos metálicos. Essas reacções também produzem certa quantidade de hidrogénio.



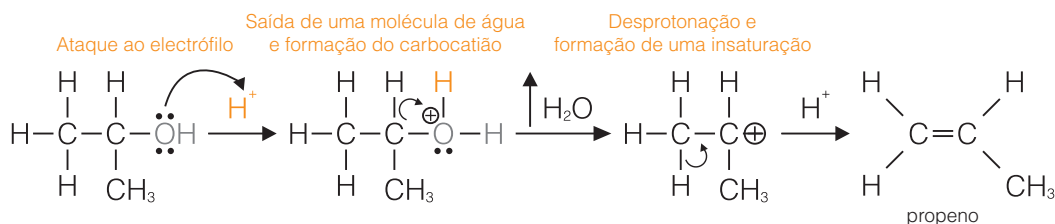
2 – Hidrogenação de alcinos

Os alcinos podem ser hidrogenados em presença de um catalisador. Este actua diminuindo a energia de activação necessária para que a reacção ocorra. Os reagentes são absorvidos na sua superfície, rompendo as ligações pi e enfraquecendo as ligações sigma, o que facilita a reacção. O paládio, a platina e o níquel podem servir como catalisadores da hidrogenação. Veja que a adição do hidrogénio ocorre como se fosse um "encaixe". No mesmo lado, o alceno formado terá sempre a configuração cis:



3 – Desidratação intermolecular de álcoois

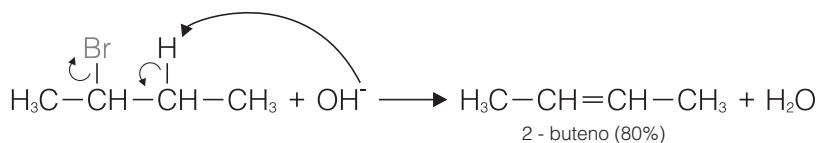
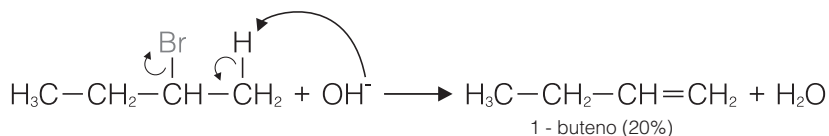
Os álcoois podem ser desidratados com ácido sulfúrico concentrado a quente ou com Al_2O_3 (alumina). O produto formado dependerá basicamente da temperatura a que a reacção for realizada. A cerca de 180 °C, o produto principal é de eliminação – um alceno. Trata-se de uma desidratação intramolecular. Veja:



4 – Desalidrificação de haletos

Tratando os haletos com uma solução alcoólica aquecida de uma base inorgânica (KOH, por exemplo), é possível transformá-los em alcenos. É importante notar que, no caso de haletos com mais de três carbonos, podem formar-se produtos diferentes, em quantidades variadas. No exemplo abaixo, o 2- Bromo butano dá origem a uma mistura de dois alcenos isómeros:

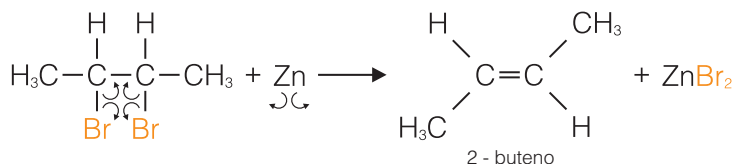
Captura de um próton pelo nucleófilo (base) e formação de uma insaturação



5 – Desalogenação de haletos vicinais com zinco

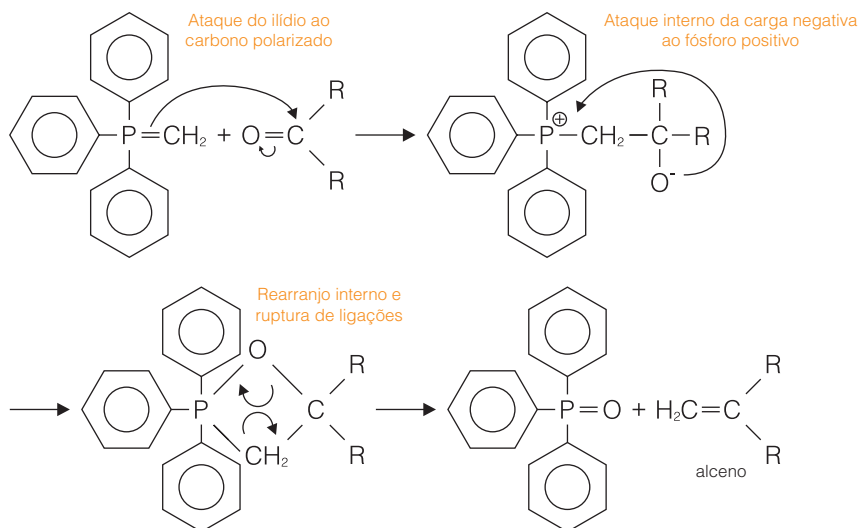
Os di-haletos vicinais, quando tratados com zinco metálico, podem ser desalogenados, originando alcenos. Veja o exemplo abaixo:

O zinco cede electrões para os átomos de bromo, rompendo homoliticamente a ligação C-Br e formando uma insaturação.



6 – Reacção de aldeídos ou cetonas com ilídio

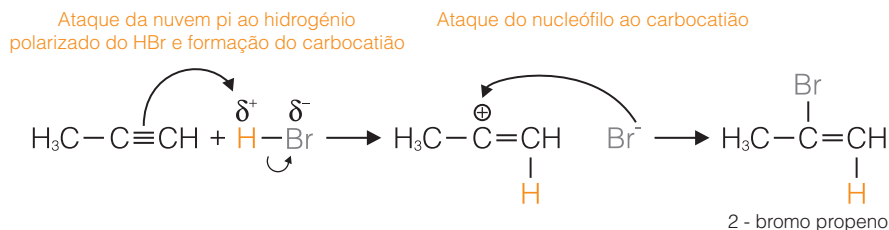
Os aldeídos e cetonas, quando reagem com ilídios (compostos especiais de fósforo pentavalente: $\text{H}_2\text{C} = \text{PR}_3$), produzem alcenos. O ilídio mais comumente usado, pela sua grande reactividade, é o metileno-trifenil-fósforo. Veja:



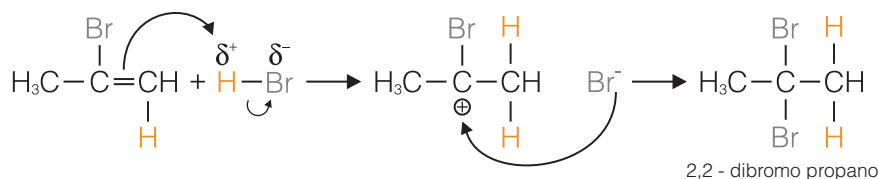
Principais reacções dos alcinos

1 – Halidrificação

Quando reagidos com HX, os alcinos produzem haletos e, se existir excesso de HX, poderemos obter di-haletos germinados. Veja o exemplo da reacção entre acetileno e HBr:

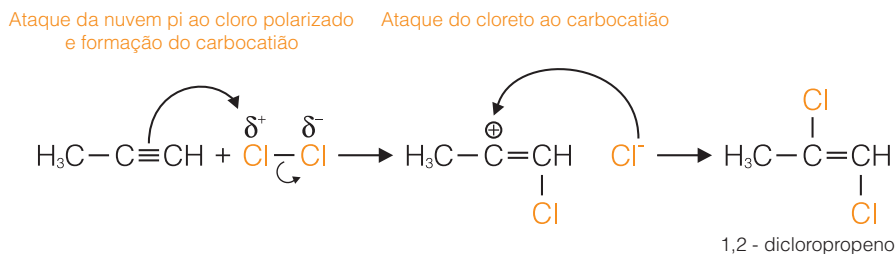


Se for adicionado reagente em excesso, o alcino pode chegar a um derivado di-halogenado.

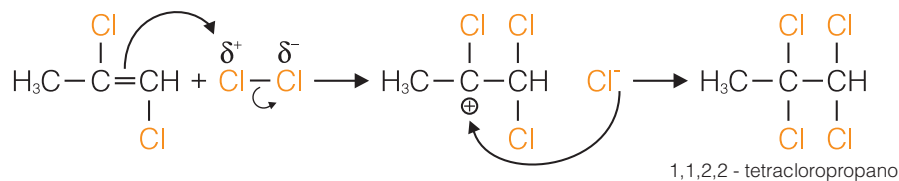


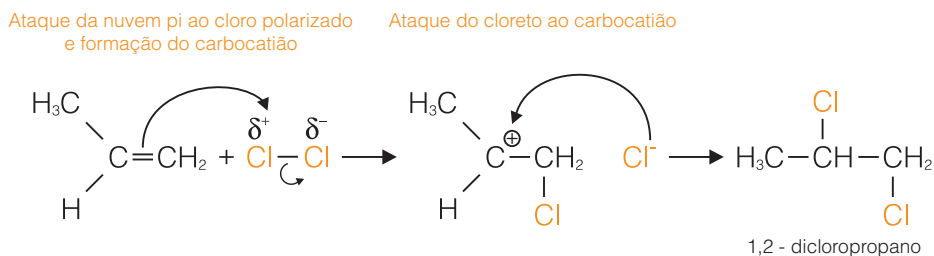
2 – Halogenação

Quando reagidos com halogéneos, os alcinos produzem di-haletos. Caso exista halogéneo em excesso, poderemos obter um derivado tetra-halogenado. Veja o exemplo:



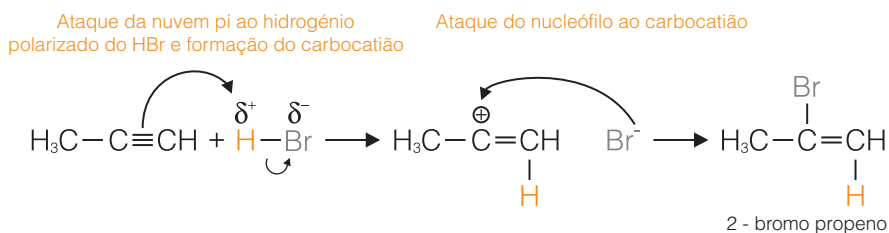
Se for adicionado reagente em excesso, o alcino pode chegar a um derivado tetra-halogenado.



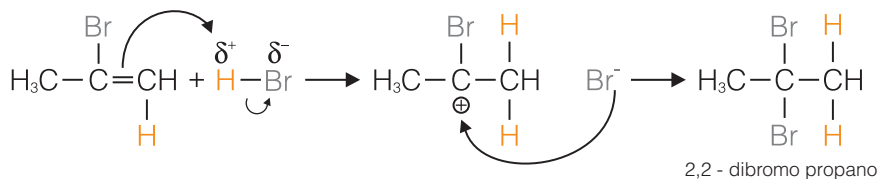


4 – Halidrificação de alcinos

Quando reagidos com HX, os alcinos produzem haletos e, se existir excesso de HX, poderemos obter di-haletos geminados. Veja o exemplo da reacção entre acetileno e HBr:

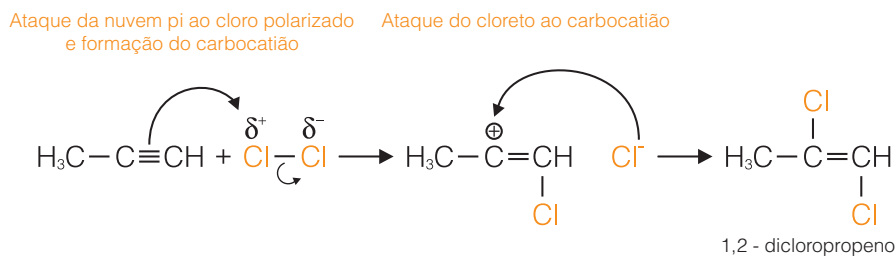


Se for adicionado reagente em excesso, o alcino pode chegar a um derivado di-halogenado.

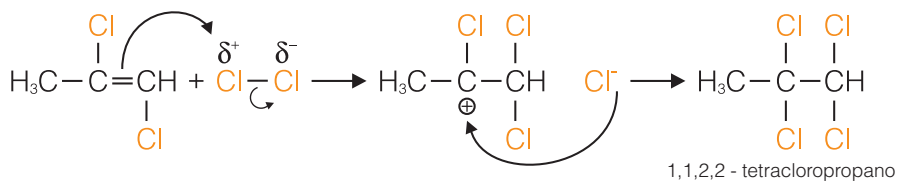


5 – Halogenação de alcinos

Quando reagidos com halogéneos, os alcinos produzem di-haletos. Caso exista halogéneo em excesso, poderemos obter um derivado tetra-halogenado. Veja o exemplo:



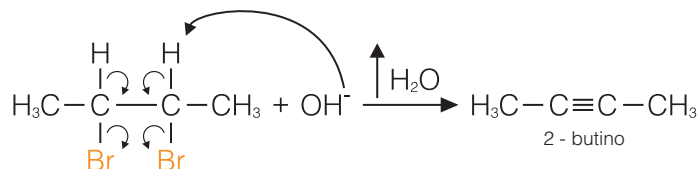
Se for adicionado reagente em excesso, o alcino pode chegar a um derivado tetra-halogenado.



3 – Desalogenação de di-haletos vicinais

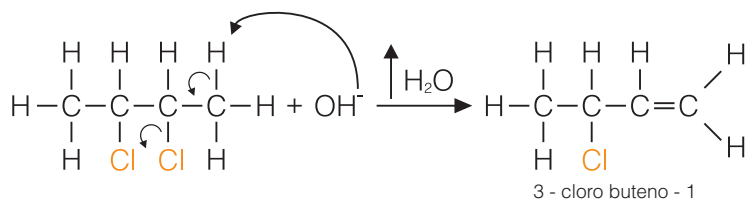
Os di-haletos vicinais, quando tratados com OH⁻ em meio alcoólico, sofrem eliminação, produzindo alcinos. Nesse caso, o hidrogênio atacado é o secundário. Veja:

Captura de um próton secundário pelo nucleófilo (base) e saída de íons brometo, formando uma tripla ligação

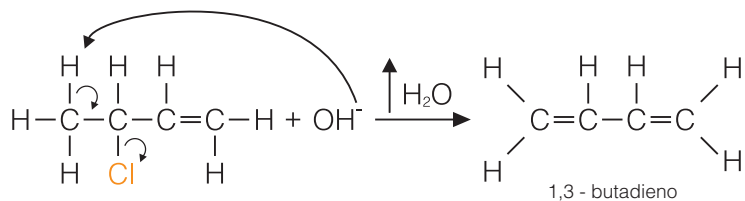


Caso o hidrogênio capturado seja o primário, teremos a formação de dienos conjugados:

Captura de um próton pelo nucleófilo (base) e saída de íon cloreto, formando uma insaturação



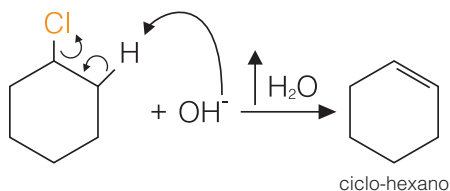
Com reagente em excesso pode reagir-se a outra extremidade da cadeia, gerando um dieno.



4 – Eliminação por nucleófilo em haletos cíclicos

Tratando um haleto cíclico com bases, pode obter-se um hidrocarboneto alicíclico. Veja:

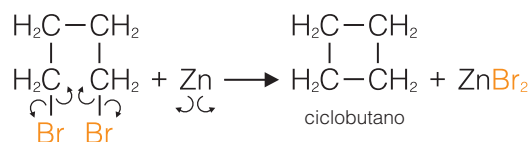
Captura de um próton pela base e saída de íon cloreto, formando uma insaturação



5 – Desalogenação de di-haletos não vicinais com zinco

Os di-haletos não vicinais podem ser tratados com zinco metálico, obtendo-se hidrocarbonetos alicíclicos. Veja:

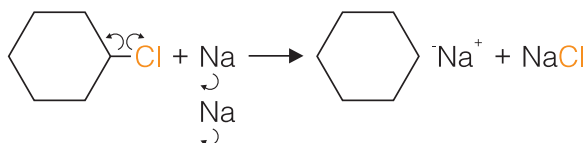
O zinco cede electrões aos átomos de bromo, rompendo homoliticamente a ligação C-Br e fechando a cadeia.



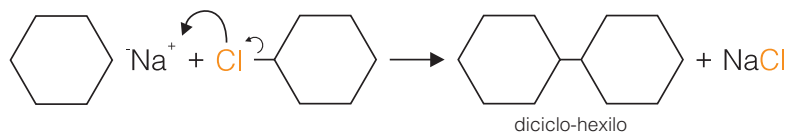
6 – Eliminação com sódio metálico em haletos cíclicos

Com sódio metálico, os haletos cíclicos podem produzir hidrocarbonetos alicíclicos binucleados. Veja:

O sódio cede electrões ao cloro, quebrando homoliticamente a ligação C-Cl.



Ruptura heterolítica da ligação C-Cl e ataque do cloro ao ião sódio



de fusão e mais baixa será a solubilidade. Veja, por exemplo, os pontos de fusão dos isômeros do xileno (dimetil-benzeno):

Orto-xileno: -25°C

Meta-xileno: -48°C

Para-xileno: 13°C

5 – Métodos de obtenção

O alcatrão da hulha é a melhor fonte natural de compostos aromáticos. A hulha é uma variedade do carvão mineral e pode ser destilada em retortas especiais, produzindo três frações:

- **Fracção gasosa** – gás de iluminação (mistura de H_2 , CH_4 , CO e outros)
- **Fracção líquida** – águas amoniacais e alcatrão da hulha
- **Fracção sólida** – carvão coque (praticamente carbono puro)

O alcatrão da hulha é a parte mais densa e contém grande número de compostos aromáticos:

- **Óleos leves** (até 160°C) – benzeno, tolueno, xileno, etc.
- **Óleos médios** ($160 - 230^{\circ}\text{C}$) – fenol, piridina, naftaleno, etc.
- **Óleos pesados** ($230 - 270^{\circ}\text{C}$) – cresóis, naftóis, anilina, etc.
- **Óleos de antraceno** ($270 - 360^{\circ}\text{C}$) – antraceno, fenantreno, etc.

Uma reacção laboratorial interessante é a trimerização do acetileno, a alta pressão, que produz o benzeno. Outro método eficaz é a alquilação de Friedel-Crafts, que produz hidrocarbonetos aromáticos complexos a partir de outros mais simples.

6 – Propriedades químicas

Os hidrocarbonetos aromáticos participam preferencialmente de reacções de substituição electrofílica.

1 – Nitração

O benzeno pode reagir com ácido nítrico, em presença de ácido sulfúrico, que, sendo um ácido mais forte do que o HNO_3 , faz com que este se comporte como base de Lewis, recebendo um protão do H_2SO_4 . Trata-se de um equilíbrio ácido-base.

