



Fundamentos de Química Orgânica

Fundamentos de Química Orgânica

Eduardo Tanoue da Penha
Carlise Frota

© 2018 por Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Todos os direitos reservados. Nenhuma parte desta publicação poderá ser reproduzida ou transmitida de qualquer modo ou por qualquer outro meio, eletrônico ou mecânico, incluindo fotocópia, gravação ou qualquer outro tipo de sistema de armazenamento e transmissão de informação, sem prévia autorização, por escrito, da Editora e Distribuidora Educacional S.A.

Presidente

Rodrigo Galindo

Vice-Presidente Acadêmico de Graduação e de Educação Básica

Mário Ghio Júnior

Conselho Acadêmico

Ana Lucia Jankovic Barduchi

Camila Cardoso Rotella

Danielly Nunes Andrade Noé

Grasiele Aparecida Lourenço

Isabel Cristina Chagas Barbin

Lidiane Cristina Vivaldini Olo

Thatiane Cristina dos Santos de Carvalho Ribeiro

Revisão Técnica

Eder Cicero Adão Simêncio

Roberta Lopes Drekenner

Editorial

Camila Cardoso Rotella (Diretora)

Lidiane Cristina Vivaldini Olo (Gerente)

Elmir Carvalho da Silva (Coordenador)

Leticia Bento Pieroni (Coordenadora)

Renata Jéssica Galdino (Coordenadora)

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Penha, Eduardo Tanoue da
P399f Fundamentos de química orgânica / Eduardo Tanoue da
Penha, Carlise Frota. – Londrina : Editora e Distribuidora
Educacional S.A., 2018
232 p.

ISBN 978-85-522-1125-9

1. Conceitos básicos. 2. Funções Orgânicas. 3.
Estereoquímica. I. Penha, Eduardo Tanoue da. II. Frota,
Carlise. III. Título.

CDD 547

Thamiris Mantovani CRB-8/9491

2018
Editora e Distribuidora Educacional S.A.
Avenida Paris, 675 – Parque Residencial João Piza
CEP: 86041-100 – Londrina – PR
e-mail: editora.educacional@kroton.com.br
Homepage: <http://www.kroton.com.br/>

Sumário

Unidade 1 Introdução à química orgânica	7
Seção 1.1 - O átomo de carbono	9
Seção 1.2 - Ácidos e bases em química orgânica	26
Seção 1.3 - Reatividade química e mecanismos	44
Unidade 2 Hidrocarbonetos	65
Seção 2.1 - Alcanos, alcenos e alcinos	67
Seção 2.2 - Análise conformacional de alcanos e cicloalcanos	84
Seção 2.3 - Reações de hidrocarbonetos	103
Unidade 3 Funções orgânicas	123
Seção 3.1 - Funções orgânicas oxigenadas	125
Seção 3.2 - Funções orgânicas nitrogenadas	140
Seção 3.3 - Outras funções orgânicas importantes	157
Unidade 4 Estereoquímica	175
Seção 4.1 - Isomeria óptica: tipos e conceitos	177
Seção 4.2 - Enantiômeros e diastereoisômeros I	197
Seção 4.3 - Enantiômeros e diastereoisômeros II	215

Palavras do autor

Há um consenso de que a primeira reação química que o gênero *Homo* dominou foi a combustão da matéria orgânica. Este poder de transformar, obtido pela manipulação dos compostos orgânicos, outorgou ao *Homo sapiens* a total independência dos “humores” da natureza. O domínio do fogo, por exemplo, possibilitou a ingestão de alimentos que eram extremamente duros, como os grãos. Com uma dieta mais diversificada, houve um favorecimento do seu desenvolvimento intelectual, a tal ponto que o *Homo sapiens* vem sendo o único ser vivo capaz de sair do planeta, conscientemente. É por este motivo que o conhecimento da química orgânica é importante: ela confere desde o poder de subjugar uma civilização até o de fazer aquele churrasco no final de semana. O mais incrível é que a química orgânica pode ser resumida em uma letra: o “C”. Não entendeu? Por este motivo, na primeira unidade, você encontrará algumas respostas a respeito das características que tornam este C um elemento diferente dos demais.

Além disso, você será introduzido à linguagem da química orgânica: uma linguagem universal, capacitando-o a se comunicar com qualquer habitante deste planeta a respeito desse assunto (acredite, não é exagero!). A possibilidade de se combinar com outros elementos, especialmente hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, formando diferentes funções orgânicas, provavelmente constituiu o primeiro passo para o desenvolvimento de moléculas mais complexas para a composição da vida. Por este motivo, as Unidades 2 e 3 se encarregarão de apresentar as principais funções orgânicas, ressaltando suas características, propriedades e a forma com que você deve nomeá-las. No caso da Unidade 2, você estudará os hidrocarbonetos, substâncias formadas, somente, por carbono e hidrogênio, cuja característica físico-química permitiu, por exemplo, o surgimento das células. Já a Unidade 3, abordará as substâncias orgânicas oxigenadas e nitrogenadas. Enquanto a primeira originou a fonte energética orgânica (a ATP), a segunda possibilitou a perpetuação das moléculas orgânicas (o ADN).

Finalmente, este livro encerrará seu conteúdo com a apresentação e discussão da influência da tridimensionalidade sobre

determinadas moléculas orgânicas. Toda essa jornada, apesar de ser extremamente emocionante, não será fácil. É natural que você se questione ou se sinta inseguro. Contudo, não se esqueça que você, um ser formado pelas mais complexas moléculas orgânicas do Universo, foi o produto de 3,8 bilhões de anos de resiliência. Por este motivo, temos certeza de que você conseguirá sobrepujar quaisquer adversidades ao longo desta disciplina, a exemplo dos seus ancestrais moleculares. Bons estudos!

Introdução à química orgânica

Convite ao estudo

A Química, como uma ciência, é uma vasta área que se ocupa em estudar a matéria, suas transformações e a energia envolvida nestas transformações. Com o acúmulo de conhecimentos na área, a Química foi subdividida em quatro grandes áreas de estudos: a química analítica, a química inorgânica, a físico-química e a química orgânica. Apesar de cada uma ter sua importância, arriscamos dizer que a química orgânica é especial. Simplesmente porque seu foco de estudo é o elemento carbono, o mais importante para a única forma de vida que conhecemos. E a porta de entrada para a compreensão dessa longa jornada, do carbono ao espetáculo da vida, inicia-se pelo conhecimento dos conceitos básicos da química orgânica. Estes envolvem o átomo de carbono, as características dos ácidos e bases das moléculas e os formalismos da área. Logo na primeira seção, você será apresentado ao estudo do carbono, suas características e propriedades que permitem que ele forme a diversidade das moléculas orgânicas.

A segunda seção, por sua vez, investigará um dos pilares da química orgânica: o conceito de acidez e basicidade. Este é um dos principais conceitos desta área, pois é o que permite entender as reações de síntese orgânica. Finalmente, a última seção traz uma sistematização de como analisar as reações em química orgânica, além dos principais fatores que influenciam a formação de um determinado produto. E, para que você seja capaz de aplicar o formalismo da área de síntese orgânica na expressão de resultados, foi montada uma situação fictícia, simulando uma possível atuação profissional. Em uma época

de crescente conscientização com as questões ambientais, você decidiu abrir uma *startup* para preparar o principal componente da gasolina: o 2,2,4-trimetil octano (também conhecido como iso-octano).

Essa sua decisão partiu da constatação da presença de organosulfurados na gasolina: substâncias extremamente danosas que, além de prejudicar o funcionamento normal do carro, são os responsáveis pela chuva ácida. Estes tipos de compostos, por sua vez, são provenientes do processo atual de obtenção do combustível, que é a partir da destilação do petróleo, rico em compostos contendo o elemento enxofre (S). Assim, a gasolina nunca é obtida na sua forma pura, mas sim, sob a forma de uma mistura. Por este motivo, sua ideia é sintetizar o iso-octano no laboratório. Para tanto, é necessário submeter à agência de fomento um projeto coeso e fundamentado, compreendendo: (i) qual(is) o(s) material(is) de partida necessário(s) para a obtenção do produto de interesse? (ii) como escolher o ácido mais eficiente para este processo? e (iii) como antecipar o papel dos reagentes, e possíveis subprodutos do processo, a partir de uma proposição mecanística? Você será capaz de formular um excelente projeto com o auxílio do conteúdo ao longo das seções desta unidade. Bons estudos!

Seção 1.1

O átomo de carbono

Diálogo aberto

É muito comum associarmos a palavra “natural” e “orgânico” como algo sendo “bom”, e “sintético” como algo sendo “ruim”. Esse comportamento, talvez, decorra da longa jornada que fizemos até aqui. Praticamente, nos últimos 200.000 anos, o ser humano precisou viver de acordo com os interesses da natureza. Contudo, foram só nos últimos 500 anos que o ser humano começou a moldar a natureza conforme seus interesses, a partir do desenvolvimento da Química. Em termos percentuais, esse admirável mundo novo corresponde à 0,25% do tempo total de nossa existência no planeta. Assim, é compreensível que façamos essas associações. Mas, na verdade, esses termos não deveriam conter juízo de valor. O veneno de uma jararaca, por exemplo, é um produto natural e orgânico que pode matar! Mas, baseado nesse mesmo veneno, foi possível sintetizar uma nova molécula que deu origem ao captropil – medicamento empregado no tratamento da hipertensão. Por isso, é imperativo que façamos uma grande revisão de conceitos fundamentais na área de Química, cujo estudo será objeto desta primeira unidade. E, não há melhor forma de mostrar a importância de um determinado conteúdo do que simular sua aplicação em uma possível situação de sua vida profissional.

Por isso, você decidiu montar uma *startup* para preparar um combustível ambientalmente mais limpo, evitando os organosulfurados, comumente obtidos no processo de destilação do petróleo. Para tanto, você submeterá à agência de fomento um projeto para preparar o principal componente da gasolina: o iso-

octano, cuja estrutura molecular é . Navegando na literatura especializada, você encontrou uma patente que informava que sua obtenção é feita a partir de uma reação entre dois compostos contendo quatro átomos de carbonos. Infelizmente, a patente não

divulgou, precisamente, quais compostos deveriam ser empregados. Será que você conseguirá propor a estrutura molecular de todos os possíveis substratos necessários para preparar o iso-octano? Uma condição necessária para sua síntese é que um substrato deve conter, somente, ligações simples; enquanto o outro, uma ligação dupla. Para que você consiga atingir este objetivo, será necessário realizar previsões a respeito da quantidade e tipos de ligações que os elementos são capazes de realizar, além da forma mais conveniente de representar os compostos orgânicos.

Não pode faltar

Não é raro as vezes em que a ciência se apropriou de termos coloquiais para definir conceitos específicos. Por exemplo: o calor, na área científica, possui uma definição que é completamente diferente do seu emprego usual. O contrário também não é raro: a apropriação de termos científicos para fins triviais. Esse é o caso do termo "orgânico". Normalmente, ele é empregado na área alimentícia, indicando que o alimento foi preparado sem o uso de "produtos químicos". Apesar de uma ótima jogada comercial, esses termos geram uma grande confusão na sociedade, estigmatizando toda a Química.

De uma forma muito simplória, você está rodeado por energia e matéria. Esta última, por sua vez, é formada por átomos: a estrutura básica da matéria. A coletividade de átomos que apresentam o mesmo número de prótons é um elemento químico. Assim, o elemento carbono, cujo símbolo químico é o C, representa todos os átomos que contém seis prótons. Diametralmente, tudo o que não contém átomos é energia. Assim, você perceberá que é impossível a existência de um alimento sem elementos químicos.

O principal elemento estudado na química orgânica é o carbono. Basicamente, ele é o ingrediente principal de todas as formas de vida do planeta Terra. Essa característica advém de suas particularidades químicas que possibilitam que ele seja o único com capacidade de se ligar sequencialmente, formando o que nós chamamos de cadeias carbônicas. E, uma vez formadas, estas exibem diferentes graus de conectividade, possibilitando a formação de estruturas químicas cada vez mais complexas que traduzem a essência do que é um

ser vivo. Por este motivo, estes compostos foram denominados como orgânicos, em oposição às substâncias inorgânicas que não são capazes de apresentar um grau de complexidade semelhante às cadeias carbônicas.

Posto isto, você concluirá que independente da forma com que o alimento foi cultivado, ele sempre será um produto químico e, mais precisamente, de natureza orgânica. Vamos, então, analisar os motivos que tornam o carbono um elemento ímpar.

O carbono é um elemento ametálico que apresenta um total de 6 elétrons. Apesar disso, somente os mais externos participam na formação da ligação química. Devido à sua importância, esses elétrons são denominados elétrons de valência. Estes, por sua vez, estão contidos em uma camada eletrônica denominada camada de valência. Mas, como saber a quantidade exata de elétrons que participam desse processo?

Uma forma muito eficaz é saber a família que o elemento pertence. Na nomenclatura antiga, os elementos da tabela periódica foram classificados em dois grandes grupos: os elementos representativos (denominados "A") e os elementos de transição (denominados "B"). Para diferenciar suas famílias, cada uma recebeu um número, coincidindo com a quantidade de elétrons da camada de valência. Assim, no caso do carbono, como a sua família era a 4A, ele apresenta 4 elétrons de valência.



Pesquise mais

A tabela periódica foi feita para ser entendida e não decorada! Por isso, antes de prosseguir, sugerimos assistir ao seguinte vídeo do *YouTube*, em que você encontrará importantes informações a respeito deste assunto: KHAN ACADEMY EM PORTUGUÊS. **Tabela periódica - classificação dos elementos | Tabela Periódica | Química | Khan Academy.** 17 jul. 2016. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?time_continue=12&v=mlq58sRaLKw>. Acesso em: 21 jun. 2018.

Contudo, esbarramos em um outro problema: como prever o número de ligações que um elemento será capaz de realizar? Esse dilema foi resolvido por Langmuir e Lewis, a partir da proposição da regra do octeto. Em linhas gerais, essa é uma regra empírica que prevê que todo elemento químico irá parear seus elétrons de forma que o total dos elétrons de sua camada de valência seja igual ao do

gás nobre do mesmo período. Assim, no caso do carbono, como ele é do segundo período da tabela periódica, sua estabilidade química será alcançada quando possuir oito elétrons na camada de valência, à semelhança do gás nobre neônio. Como ele já possui quatro elétrons na camada de valência, ele precisará de outros quatro elétrons, totalizando quatro ligações químicas.

As ligações químicas, por sua vez, não são todas iguais. Dependendo dos elementos envolvidos, elas podem ser classificadas em: (a) ligações iônicas – provenientes da interação entre metais e ametais; (b) ligação metálica – provenientes da interação entre metais e (c) ligações covalentes – provenientes da interação entre ametais e entre ametais e hidrogênio. Esta última é o tipo de ligação química mais importante na química orgânica. Em linhas gerais, a ligação covalente consiste no compartilhamento de um par de elétrons entre os elementos. Assim, no caso do carbono, ele é capaz de realizar até quatro ligações (químicas) covalentes.

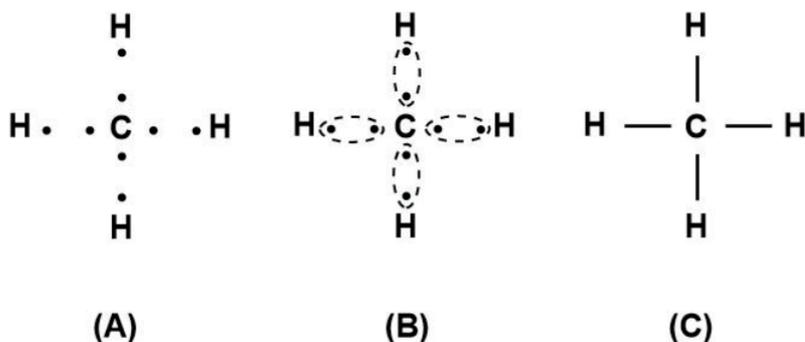


Refleta

Apesar da palavra "octeto" ser derivada de "oito", nem sempre esta será a quantidade de elétrons necessária para o elemento alcançar a estabilidade química. No caso do hidrogênio, sua estabilidade será alcançada com 2 elétrons na camada de valência. Como você justificaria este fato?

Lewis também propôs uma forma sistemática de representar a molécula. Vamos aplicar sua regra na representação da molécula de metano (CH_4), Figura 1.1. Inicialmente, o elemento que realiza a maior quantidade de ligações é o central. Neste caso específico, o carbono. Os hidrogênios, por sua vez, circundarão o elemento central. A segunda etapa consiste em representar os elétrons de valência por pontos ao redor dos respectivos elementos. Já vimos que o carbono apresentará quatro elétrons de valência. No caso hidrogênio, como ele é da 1A sua camada de valência será composta por um único elétron (A, Figura 1.1). Finalmente, os elétrons são pareados (B, Figura 1.1). Mais tarde, essa última representação foi aperfeiçoada, adotando-se o traço para indicar o pareamento de elétrons (C, Figura 1.1).

Figura 1.1 | Etapas para a representação estrutural segundo Lewis. (A) – disposição dos elementos e seus respectivos elétrons de valência; (B) – pareamento dos elétrons formando a ligação covalente e (C) – representação da ligação covalente por um traço, que é o modelo vigente



Fonte: elaborada pelo autor.

O primeiro passo para o entendimento das características físico-químicas de uma substância é a obtenção de sua fórmula molecular. Esta pode ser obtida a partir da constituição centesimal dos elementos que a compõe.



Exemplificando

Se em 100 g de uma amostra há 82,4 g de N e 17,6 g de H, a relação em massa será **82,4g / 17,6g**. Como a relação **N/H = 14**, a

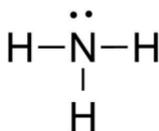
quantidade relativa de N em função de H será: $\frac{82,4g / 17,6g}{14} = 0,33$

(há 1N para cada 0,33H). Como a fórmula molecular é uma relação

entre números inteiros, temos: $\frac{1}{0,33}N = \frac{0,33}{0,33}H \therefore 3N = 1H$. Ou

seja, a fórmula molecular da substância é **NH₃**. A representação de Lewis, por sua vez, permite analisar suas propriedades físico-químicas. Como o nitrogênio é da 5A, ele apresenta 5 elétrons em sua camada de valência. Para alcançar o octeto, ele precisa de mais três elétrons, fornecidos pelos átomos de hidrogênio. Assim, sua representação de Lewis é:

Figura 1.2 | Representação de Lewis da molécula de amônia

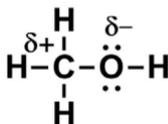


Fonte: elaborada pelo autor.

E com relação aos hidrogênios, será que eles seguem também a regra do octeto? De certa forma, sim. Apesar de cada um conter um par de elétrons, esta estrutura eletrônica é semelhante ao gás nobre de seu período, o Hélio.

A simples inspeção dos elétrons da ligação covalente (Figura 1.1, C) nos forneceria a falsa impressão de que os pares de elétrons estariam equidistantes dos respectivos núcleos. Isso é verdade quando os elementos são idênticos. Mas, e quando os elementos forem diferentes? Como saber aquele que atrairá mais o par de elétron da ligação? Essa resposta encontra-se em uma propriedade denominada eletronegatividade. Assim, o elemento mais eletronegativo será aquele capaz de atrair para si o par de elétron da ligação. Este conceito é extremamente importante, pois, como você pode visualizar na Figura 1.3, ele é responsável por criar polos na ligação, isto é, diferenças de cargas parciais, representadas pela letra grega δ (delta minúsculo).

Figura 1.3 | A molécula representada é o metanol. Representado está o dipolo da ligação carbono-oxigênio



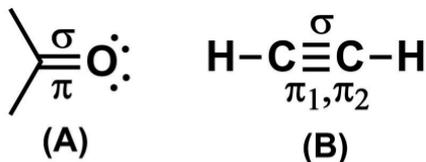
Fonte: elaborada pelo autor.

No caso da química orgânica, todos os elementos à direita do carbono serão mais eletronegativos que ele. Assim, caso estejam ligados, o carbono estará deficiente de elétrons, enquanto o elemento mais eletronegativo, mais rico em elétrons. Apesar dos elementos à sua esquerda apresentarem um valor menor de

eletronegatividade em relação ao carbono, o hidrogênio constitui uma exceção. Por este motivo, como na ligação entre carbonos, também não há uma substancial formação de polo na ligação C-H.

Outra característica interessante da ligação covalente é que o carbono também é capaz de realizar ligações duplas e triplas. As ligações múltiplas (duplas e triplas) são mais fracas quando comparadas com a ligação simples. Por este motivo, as ligações recebem diferentes nomenclaturas: σ (sigma) para ligações simples e π (pi), para as ligações múltiplas (Figura 1.4)

Figura 1.4 | Exemplos de moléculas que apresentam ligações múltiplas. (A) – Molécula com ligação dupla; (B) – Molécula com ligação tripla. Os índices numéricos em " π_1 " e " π_2 " foram empregados, unicamente, para fins didáticos (não há diferença entre as ligações π)



Fonte: elaborada pelo autor.

Observe as Figuras 1.2 à 1.4 que, diferente do caso do metano (Figura 1.1), nem todos os elétrons de valência do oxigênio (ou do nitrogênio) foram empregados durante o processo de formação das respectivas moléculas. Há, portanto, "dois" tipos de elétrons: aqueles que participam efetivamente de uma ligação química, denominados elétrons de ligação, e aqueles que não participam da ligação química, denominados elétrons não ligantes. Assim, no caso da amônia, o nitrogênio apresenta um par de elétrons não ligante e três pares de elétrons ligantes, totalizando os oito elétrons ao redor do nitrogênio, conforme a regra do octeto.

Ao contrário do que você possa imaginar, os pares de elétrons não ligantes são extremamente importantes na química orgânica. Não seria exagero dizer que toda a racionalização desta disciplina estará baseada nesses tipos de elétrons. Por isso, máxima atenção a eles ao longo de todo o curso!

Para não criar expectativas, podemos adiantar que a primeira "função" que esses pares de elétrons desempenham é influenciar

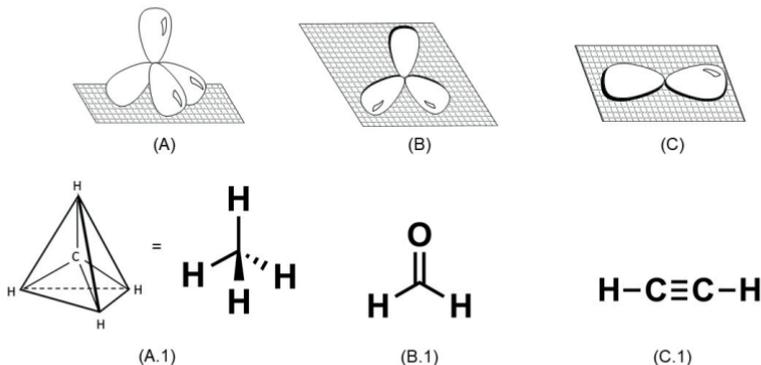
na geometria da molécula. Sua previsão decorre das interações eletrônicas entre pares de elétrons não ligantes e pares de elétrons da ligação. Como os elétrons possuem carga negativa, a disposição espacial dos pares de elétrons ao redor do elemento central será tal que a distância entre eles seja a máxima possível. Este é o fundamento da teoria da repulsão eletrônica dos pares de elétrons de valência (REPEV). Vamos aplicar essa teoria no caso mais simples: o CH_4 . Neste caso, ao redor do elemento central, temos quatro grupos de elétrons. Sem realização de cálculos matemáticos, seria extremamente difícil imaginar qual a disposição espacial mais afastada destes grupos ao redor do carbono, ou seja, a geometria de menor energia potencial. Felizmente, há um jeito muito simples. Se você encher quatro balões de aniversário e prendê-los pela boca, a figura resultante será muito próxima à representada na Figura 1.5 (A). A disposição espacial desses balões formará um tetraedro, com o carbono em seu centro e os hidrogênios em seu vértice, Figura 1.5 (A-1).



Pesquise mais

As geometrias supracitadas constituem apenas um recorte de um conjunto de possibilidade existente na natureza. As demais geometrias são muito comuns em substâncias inorgânicas. Um bom livro para se informar é o LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Blucher, 1995. 527 p. Leia as páginas 39 à 43.

Figura 1.5 | Principais geometrias dos compostos orgânicos. (A) e (A.1) Tetraédrica; (B) e (B.1) trigonal plana e (C) e (C.1) linear



Fonte: elaborada pelo autor.

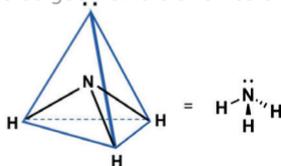
Outra possibilidade geométrica é a trigonal plana, Figura 1.5-(B). Ela ocorre quando há três grupos de elétrons ao redor do carbono, como no caso de uma ligação dupla (dois grupos de elétrons referem-se às ligações simples e um grupo, à ligação dupla), Figura 1.5-(B.1). Finalmente, a última possibilidade geométrica é a linear, que ocorre quando há dois grupos de elétrons ao redor do carbono, Figura 1.5-(C). Este é o caso do carbono realizando ligações triplas: um grupo é formado pelas ligações triplas e outro, pela ligação simples Figura 1.5-(C.1).



Assimile

A geometria molecular refere-se à posição espacial dos elementos. Há, contudo, um outro tipo de geometria: a eletrônica, que diz respeito à disposição dos elétrons (ligantes e não ligantes). Por exemplo, no caso da amônia (NH_3) a geometria eletrônica é tetraédrica. Contudo, a geometria molecular é trigonal piramidal, como pode ser vista na Figura 1.6.

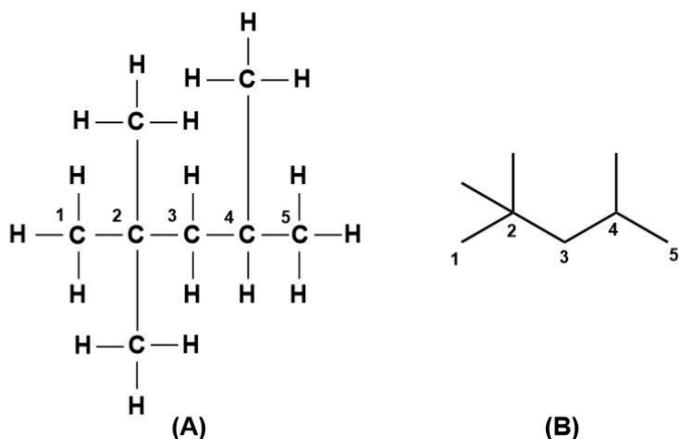
Figura 1.6 | Representação da geometria eletrônica e molecular da amônia



Fonte: elaborada pelo autor.

A representação de Lewis é muito conveniente para pequenas moléculas. Por exemplo, representar a molécula do formaldeído (Figura 1.5, B.1) ou acetileno (Figura 1.5, C.1), segundo Lewis, é uma tarefa bem simples. Contudo, como já fora dito, a principal característica do carbono é sua capacidade de formar cadeias orgânicas cada vez mais complexas. Para que você compreenda o quão inadequado é a representação de Lewis na química orgânica, na Figura 1.7 encontra-se representado o iso-octano, principal componente da gasolina. Apesar de seu tamanho ainda ser considerado pequeno, imagine o quão trabalhoso seria toda vez que você tivesse que representar essa molécula, segundo Lewis?

Figura 1.7 | Diferentes representações do iso-octano. (A) Representação de Lewis; e (B) Representação em linhas e em zig-zag. A cadeia foi numerada para facilitar correlação



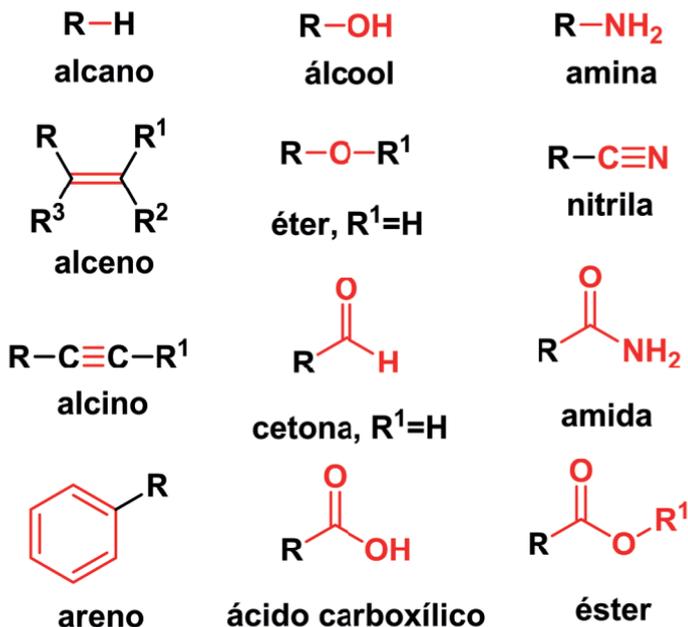
Fonte: elaborada pelo autor.

Para contornar essa limitação, foi proposto uma nova representação para os compostos orgânicos (Figura 1.7, B). A regra é bem simples: cada carbono é apresentado por um vértice, o hidrogênio é subentendido e os demais elementos são representados. A maior dificuldade, em um momento inicial, é se familiarizar com a quantidade de hidrogênios. Como o carbono sempre faz quatro ligações, a quantidade de hidrogênios não representada será a diferença entre a quantidade máxima de ligações do carbono com a quantidade de ligação que o carbono efetivamente está realizando na representação.

Outra conveniência deste tipo de representação é que a parte "mais importante" das moléculas são colocadas em evidência, ou seja, as funções orgânicas. Uma das aplicabilidades da química orgânica é manipular as substâncias para a formação de outras novas. E isso só é feito a partir de uma reação química. Assim, para sistematizar esse conhecimento, as diferentes substâncias foram agrupadas segundo uma função química (orgânica). Uma função orgânica nada mais é que um grupo diferente de "C" e "H" presente na cadeia carbônica. Esse grupo pode ser desde um heteroátomo até ligações múltiplas entre carbonos. Assim, por definição, não há a possibilidade de um mesmo carbono conter duas funções orgânicas simultaneamente.

Na Figura 1.8, apresentamos um resumo dos grupos funcionais com os seus correspondentes nomes das principais funções que serão trabalhadas nesta unidade. Esse é um dos poucos casos em que você deverá realizar um procedimento que não deveria ser usual no aprendizado: a memorização da correlação entre o nome e o grupo da função orgânica.

Figura 1.8 | Representação das principais funções orgânicas que serão trabalhadas nesta unidade. "R" refere-se a qualquer grupo contendo carbono



Fonte: elaborada pelo autor.

Sem medo de errar

Olá, aluno! A partir deste momento, você terá a oportunidade de aplicar tudo o que você aprendeu na resolução do problema de sua *startup*. Antes de prosseguirmos, vamos relembrá-lo: você decidiu

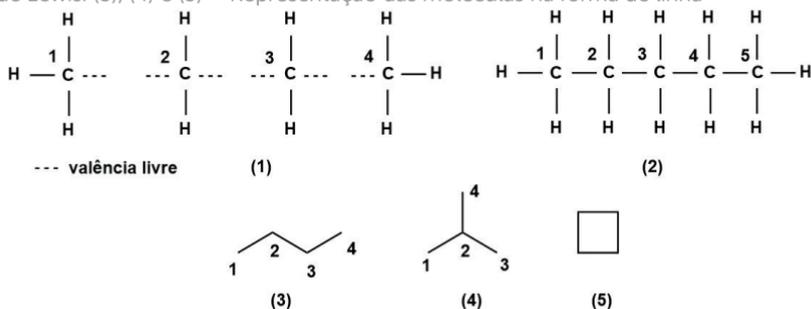
abri-la com o objetivo de produzir o iso-octano -  - principal componente da gasolina, em laboratório. Com isso, você espera que seu produto se destaque no mercado, pois sua

gasolina será mais “pura”, não produzindo durante sua queima os derivados sulfurados – os principais agentes da chuva ácida. Para obter os recursos financeiros suficientes, você deverá elaborar um projeto para submissão na agência de fomento. Esta parte do projeto consiste em sugerir os possíveis substratos para preparar o iso-octano. Contudo, você encontrou na literatura especializada a informação de que essas substâncias deveriam conter somente quatro carbonos, sendo que um deles deve apresentar ligações simples, enquanto o outro, uma ligação dupla.

A primeira informação importante que você deverá se atentar é que os compostos que formarão o iso-octano possuem só quatro carbonos. Isso restringe bastante seu universo de possibilidades. Outra informação extremamente útil diz respeito aos compostos.

Um deles deve apresentar somente ligações simples. Como os compostos são formados só por carbono e hidrogênio, o primeiro conceito que você precisa resgatar é que o carbono faz quatro ligações covalentes e o hidrogênio, uma ligação. Agora, o problema se resume a uma questão de conectividade e criatividade. Iniciando com um “C”, você só poderá incluir, no máximo, 3 hidrogênios. Caso contrário, a conectividade fecha e você obterá o metano (CH_4). Assim, a única possibilidade é acrescentar outro “C”. De forma análoga, você só poderá incluir, no máximo, 2 hidrogênios neste novo “C”, sob pena de fechar a valência. Esse processo se repetirá até que os dois carbonos remanescentes sejam empregados (1, Figura 1.9). Neste momento, você terá a sua primeira molécula, representada na Figura 1.7.

Figura 1.9 | Substratos possíveis contendo, apenas, ligações simples, quatro carbonos e hidrogênios. (1) – passo a passo da construção da molécula. (2) – Representação de Lewis. (3), (4) e (5) – Representação das moléculas na forma de linha



Fonte: elaborada pelo autor.

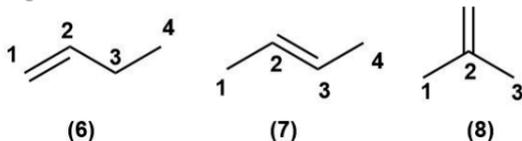
A obtenção da segunda molécula é um pouco mais fácil. Basta



“mover” o grupo e “encaixar” no carbono 2, conforme representado em (4) da Figura 1.9. Se você for uma pessoa com muita criatividade, conseguirá prever a molécula (5) (Figura 1.9). Contudo, essa molécula não servirá aos nossos propósitos, fato que ficará evidente ao final da resolução.

Para sugerir as outras moléculas (aquelas que apresentam, somente, uma ligação dupla), o mais razoável é empregar as moléculas (3) e (4), da Figura 1.9, como ponto de partida. Assim, se retiramos um par de hidrogênio e acrescentarmos uma ligação dupla entre os carbonos 1-2 e 2-3 da molécula (3), criaremos dois possíveis candidatos (6) e (7) (Figura 1.10). Já molécula (8), Figura 1.10, provém da retirada do par de hidrogênio do **CH** e de qualquer **CH₃** da molécula (4) (Figura 1.9).

Figura 1.10 | Substratos possíveis contendo, apenas, uma ligação dupla, quatro carbonos e hidrogênios



Fonte: elaborada pelo autor.

Finalmente, vamos analisar o caso como um todo. Tanto a molécula (3), quanto a (4), apresentam a seguinte fórmula molecular: **C₄H₁₀**. Em contrapartida, todas as moléculas com ligação dupla apresentam a fórmula molecular **C₄H₈**. É possível observar que a junção destes dois substratos encerrará a quantidade de elementos do iso-octano (**C₈H₁₈**). Por este motivo, a molécula (5), com fórmula molecular **C₄H₈**, apesar de possuir só ligações simples, não é o candidato mais adequado para o seu propósito. Assim, você deverá terminar essa parte do projeto informando que a obtenção do iso-octano poderá ser feita a partir dos substratos (3) ou (4) – substratos que contêm somente ligações simples – reagindo com os substratos (6), (7) ou (8) – substratos contendo, apenas, uma ligação dupla.

Identificação de impurezas em padrões químicos

Descrição da situação-problema

Após obter o seu diploma de nível superior, você vislumbrou uma ótima oportunidade empreendedora: abrir uma *startup* para fornecer padrões de substâncias orgânicas para grandes indústrias farmacêuticas. Devido à sua destinação final, esta área apresenta um controle sanitário rigoroso pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Assim, um dos critérios que sua *startup* deve apresentar é um alto grau de pureza nos seus produtos. Em uma análise rotineira do processo de síntese das moléculas de interesse, seu sócio verificou uma impureza volátil no produto final, consistindo de 92% de carbono e 8% de hidrogênio. Qual etapa está com problemas operacionais, considerando que seu processo apresenta 3 etapas que empregam os seguintes solventes extratores: hexano (C_6H_{14}), cicloexeno (C_6H_{10}) e o benzeno (C_6H_6).

Dados:

Adote que a relação entre as massas de hidrogênio e carbono seja 1:12 ($H/C = 1/12$)

Resolução da situação-problema

A partir das respectivas fórmulas moleculares, podemos constatar que os compostos podem ser diferenciados a partir das proporções relativas do número de H e C. Calculando cada uma delas, temos: H/C (hexano) = $14 / 6 = 2,3$; H/C (cicloexeno) = $10 / 6 = 1,7$ e H/C (benzeno) = $6 / 6 = 1$. Com isso, nosso problema estará resolvido quando descobirmos a relação H/C da impureza. Uma forma adequada de obter esse resultado é admitir que se tenha 100 g da impureza (Obs.: Não se assuste de onde saiu esse valor. Ele foi adotado, somente, para facilitar os cálculos). Assim, podemos dizer que a amostra desconhecida é formada por 92 g de C e 8 g de H, ou seja, H/C (impureza) = $8g / 92g$. Como a relação entre as massas de hidrogênio e carbono é 1:12, a resposta final consistirá

no cálculo do número de vezes que essa relação está contida na amostra. Com isso, temos: $H/C \text{ (impureza)} = 8/92 / 1/12 \approx 1,0$.

Como esse valor é muito próximo ao H/C do benzeno, podemos concluir que a impureza é o benzeno.

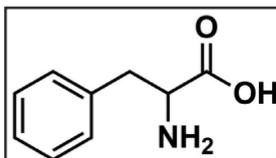
Obs.: A título de curiosidade, o descobridor do benzeno (Michael Faraday) deduziu sua fórmula molecular com raciocínio semelhante a este apresentado (sem uso de massas atômicas e mol).

Faça valer a pena

1. O aspartame é um tipo de adoçante muito empregado na indústria alimentícia. Após ser ingerido, ele forma o aminoácido fenilalanina. Apesar de inofensivo para a população em geral, há casos em que indivíduos não apresentam uma enzima específica para degradá-lo, cuja enfermidade é conhecida como fenilcetonúria.

A estrutura molecular da fenilalanina encontra-se representada na figura a seguir.

À representação estrutural da fenilalanina



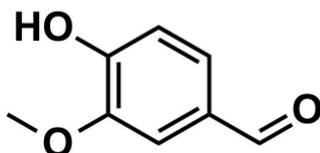
Assinale a alternativa que contemple, corretamente, as funções orgânicas presentes nessa molécula.

- a) aldeído, álcool e amina.
- b) ácido carboxílico, álcool e areno.
- c) álcool, areno e amina.
- d) ácido carboxílico, amina e areno.
- e) areno, aldeído e álcool.

2. Há várias formas de representar moléculas orgânicas. É possível representá-las a partir de sua fórmula molecular pela representação de Lewis ou em linhas. Cada uma delas apresentam um propósito. Por exemplo: a forma em linha fornece informações importantes acerca da geometria molecular e das funções orgânicas presentes na molécula.

O ser humano apresenta uma grande sensibilidade à vanilina (figura a seguir), principal molécula presente da baunilha.

Representação estrutural da vanilina



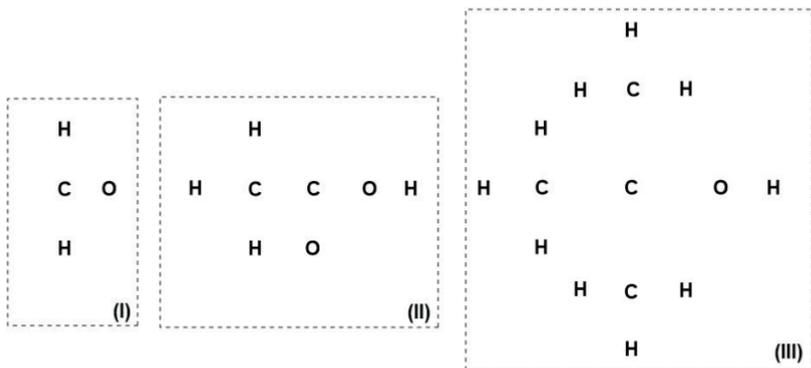
Assinale a alternativa que apresenta, corretamente, a fórmula molecular desta substância:

- a) $C_7H_7O_3$
- b) $C_8H_7O_3$.
- c) $C_8H_8O_3$.
- d) $C_9H_8O_3$.
- e) $C_8H_9O_3$.

3. Uma forma de representar a estrutura molecular é empregando a regra de Lewis. Neste caso, as ligações covalentes são representadas por traços, simbolizando o compartilhamento de um par de elétrons. Nesta representação, todos os elementos são explicitados.

A seguir, encontram-se moléculas cujas representações de Lewis estão incompletas:

Representações incompletas de moléculas



Fonte: elaborada pelo autor.

Com isso, as seguintes proposições são realizadas:

1. Há, somente, duas ligações simples na molécula (I) e uma ligação dupla na molécula (II).
2. A molécula III representa um álcool.
3. Há dois grupos funcionais na molécula II.

A alternativa que contempla as proposições corretas é:

- a) 1, apenas
- b) 1 e 2, apenas.
- c) 1 e 3, apenas.
- d) 2 e 3, apenas.
- e) 2, apenas.

Seção 1.2

Ácidos e bases em química orgânica

Diálogo aberto

Os conhecimentos populares têm, em certa medida, suas razões. Muito provavelmente, você, ao trabalhar com peixe, já percebeu que a simples atitude de lavar as mãos só com o detergente não foi suficiente para retirar o odor característico. Contudo, ao empregar vinagre (ou limão) para lavar as mãos, você constatou uma diminuição notável no odor. Será um efeito psicológico? Os homens, particularmente, já devem ter reparado que, em alguns bares, há rodelas de laranjas (ou limões) no mictório. Qual o objetivo disso? E será que Coca-Cola realmente auxilia no processo de desentupir o ralo da pia? As respostas a essas perguntas constituem o principal objetivo desta seção.

Para auxiliar a fixação destes conceitos, nada melhor do que vê-los de forma aplicada na continuação do desafio de abertura de sua *startup*. Você tem como objetivo preparar um combustível ambientalmente mais limpo, evitando os organosulfurados, comumente obtidos no processo de destilação do petróleo. Por este motivo, você está desenvolvendo um projeto para submeter a uma agência de fomento. Navegando na literatura especializada, você encontrou uma patente que informava o procedimento para obtenção do iso-octano – principal componente da gasolina. Contudo, as informações na patente não estavam completas. Por este motivo, seu primeiro desafio consistiu em elaborar uma proposição coerente dos possíveis substratos para a sua síntese. Nesta nova etapa, seu desafio consistirá em sugerir um catalisador ácido para esta reação. Este, além de acelerar a reação, está relacionado com a obtenção do produto de interesse com alto rendimento. Entretanto, para que isso ocorra, é necessário analisar a força ácida da substância. Inicialmente, os autores da patente indicaram que o melhor ácido se encontra na tabela a seguir:

Tabela 1.1 | Valores de pK_a e K_a em água

Ácido	K_a	pK_a
CH_3CO_2H	-	4,8
H_2S^{**}	-	7,0
$H_2SO_4^*$	10^9	-
CF_3CO_2H	$10^{0,2}$	-
$H_3PO_4^{*, **}$	$10^{-2,1}$	2,1

* Valor estimado ** Referente ao primeiro hidrogênio ionizável

Fonte: adaptada de Costa et al. (2005, p. 59-60).

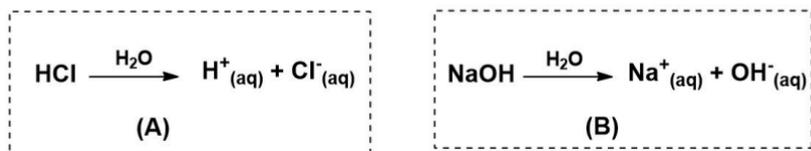
Além disso, eles informaram que o rendimento da reação é extremamente dependente do teor de água na reação, necessitando de um aparato especial para garantir uma condição anidra (sem água) para a ótima eficiência do processo. A partir destas informações, que ácido deverá constar no seu projeto e como você justificará um aporte maior de recursos para a realização da reação de forma anidra? Para resolver essas questões, você precisará saber o que é um pK_a , seu cálculo e como identificar o ácido forte em comparação com outros. Todos esses assuntos serão tratados logo a seguir. Então, o que você está esperando? Vamos em frente!

Não pode faltar

Há 2500 anos, Sócrates cunhou o pensamento básico da Ciência: "só sei que nada sei". Esta frase, apesar de simples, guarda um conhecimento profundo. Nela, o autor demonstra toda a sua resignação na tentativa de entender as Leis da Natureza em sua plenitude. Paradoxalmente, este reconhecimento é o que constitui a força motriz pela busca por mais conhecimento. E

um dos maiores exemplos dessa busca incansável pode ser visto no desenvolvimento da teoria das funções ácidas e básicas. A compreensão sistemática dos conceitos de acidez e basicidade foi iniciada por Svante Arrhenius, em fins do século XIX. (COSTA et al., 2005). Assim, segundo Arrhenius, um ácido é toda substância que, em meio aquoso, forma um único cátion, o H^+ (ion hidrônio). De forma similar, uma base é toda substância que, em meio aquoso, forma um único ânion, o OH^- (ion hidróxido), Figura 1.11.

Figura 1.11 | Exemplos de um ácido (A) e de uma base (B) segundo Arrhenius



Fonte: elaborada pelo autor.

Apesar do extraordinário avanço proporcionado por Arrhenius, sua teoria apresentava algumas limitações. Uma delas foi observada com a substância amônia (NH_3). Esta substância, apesar de não conter o grupo OH, quando em solução, apresentava um comportamento levemente básico. Por outro lado, o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), mesmo apresentando o grupo OH, comportava-se como uma molécula neutra. Finalmente, a principal limitação foi o fato do conceito de acidez/basicidade ser aplicável, somente, em meio aquoso.

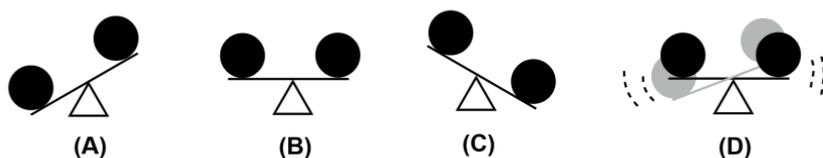


Pesquise mais

O H_3O^+ é a espécie ácida mais forte em meio aquoso. Se houvesse a possibilidade de medir o pH da solução empregando um peagâmetro (aparelho que mede pH), todos os ácidos fortes, (como HBr, HCl e H_2SO_4) apresentariam valores idênticos de pH (nulo) quando empregados de forma concentrada. Este fenômeno é denominado efeito nivelador do solvente. Para mais detalhes, consulte o livro *Ácidos e bases em química orgânica*, Costa et al.; Porto Alegre: Bookman 2005 (p. 60-67).

Em menos de 30 anos após a divulgação de Arrhenius, os pesquisadores Brønsted e Lowry, de forma independente, aperfeiçoaram a teoria de acidez e basicidade. A principal contribuição destes pesquisadores foi interpretar essa teoria à luz do equilíbrio dinâmico (conhecido, também, como equilíbrio químico). É importante salientar que este tipo de equilíbrio é completamente diferente do equilíbrio estático. Talvez, a melhor forma de explicar este conceito é fazer uso de uma analogia. Olhe as balanças de "A" à "D" representadas na Figura 1.12.

Figura 1.12 | Representações de balanças com os respectivos pesos. Com exceção da balança representada em (D), todas as demais encontram-se paradas



Fonte: elaborada pelo autor.

Você saberia informar qual(is) dela(s) está(ão) em equilíbrio dinâmico? Se você respondeu "todas, menos a D", parabéns! O conceito de equilíbrio dinâmico está relacionado ao momento em que você não percebe alteração do sistema, independente se o sistema está pendendo para um dos lados (A e C) ou não (B). A balança D, por sua vez, ainda não alcançou a condição de equilíbrio, pois encontra-se em movimento. Do ponto de vista das reações químicas, o equilíbrio químico será caracterizado quando não houver mais percepção de que o produto está sendo formado (ou o substrato sendo consumido). Quantitativamente, a constante de equilíbrio de uma reação genérica do tipo $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$ é

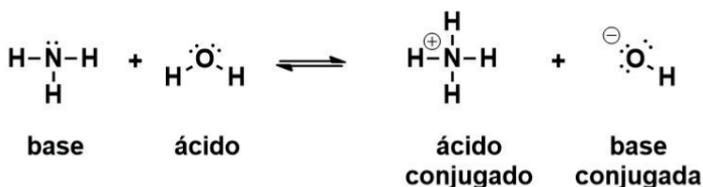
conhecida como K_a e é definida como sendo:
$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Devido ao grande intervalo de valores de K_a (em água, por exemplo, ele pode variar de 0,1 até 10^{-15}), é mais conveniente trabalhar com o $-\log K_a$ que, abreviadamente, denominamos como sendo o $\text{p}K_a$. Como uma operação é o inverso da outra, você pode realizar uma generalização muito importante: quanto mais forte um ácido,

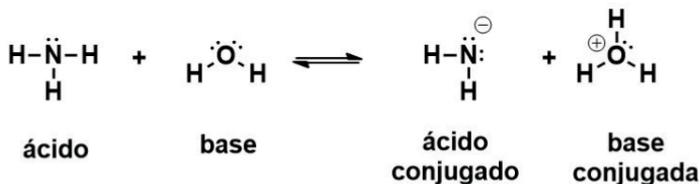
maior será seu K_a e menor o seu pK_a . Você pode estender a mesma analogia para uma base, cuja força estará relacionada ao valor de pK_b . Assim, quanto mais básica uma molécula, maior será seu K_b e menor será seu pK_b . A partir desses conceitos, Brønsted e Lowry definiram que toda reação entre um ácido e uma base apresentará um equilíbrio com os respectivos produtos (pares conjugados), em que o ácido constituirá a espécie capaz de doar o próton (H^+) e a base, aquela capaz de recebê-lo. Estas duas formas de interpretar uma reação ácido-base expandiu o conceito de acidez e basicidade de Arrhenius, permitindo compreender, por exemplo, o comportamento do NH_3 em meio aquoso (Figura 1.13).

Figura 1.13 | Representação do equilíbrio entre o NH_3 e a água

(A) Proposta mais coerente.



(B) Proposta menos coerente.



Fonte: elaborada pelo autor.



Refleta

Na Figura 1.13 foi representado que o par de elétrons do N promove a ruptura de uma das ligações O-H da água. Por que o contrário (par de elétrons do O promover a ruptura da ligação N-H) é menos provável de ocorrer?

Você deve ter notado na Figura 1.13 (B) que a teoria de acidez de Brønsted e Lowry possibilitou um maior entendimento das reações em meio aquoso. Diferente de Arrhenius, que associou a acidez aquosa à formação do íon H^+ , Brønsted e Lowry fizeram esta associação à formação do íon H^+ hidratado sob a forma do íon hidrônio – H_3O^+ . Contudo, ao longo do texto, o H^+ poderá ser empregado simplificada para se referir ao íon hidrônio.



Assimile

Para representarmos uma condição de equilíbrio dinâmica em uma reação química, emprega-se a seta dupla (\rightleftharpoons). Quando uma constante de equilíbrio apresenta um valor muito grande (em torno de 1000) ela é tratada como praticamente irreversível, sendo representada por uma seta somente (\rightarrow).

Além disso, é claro que a proposição do equilíbrio representada na Figura 1.13 é *a posteriori*, pois a formação de OH^- no meio já era conhecida. Contudo, e se não houvesse os dados experimentais, como você faria para descobrir quem reage como ácido e quem reage como base? Para isso, é necessário que você analise os fatores que influenciam a acidez e a basicidade dos compostos moleculares. Por se tratar de um equilíbrio, a acidez (e a basicidade) dependerá das características do reagente e da respectiva espécie conjugada, pois um processo espontâneo (sem necessidade de gasto energético) deve partir de uma condição de maior energia (mais instável) para uma condição de menor energia (mais estável).



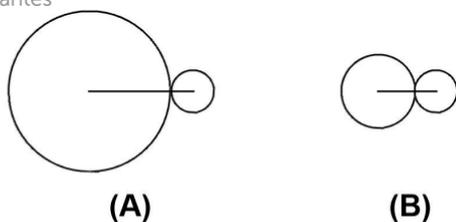
Dica

Uma analogia adequada de um processo espontâneo é considerar uma bola no cume de uma montanha. Sua descida se faz de forma espontânea, isto é, você não precisa ficar empurrando-a ao longo de toda a trajetória. Ao contrário, é impossível que o retorno ocorra de forma espontânea; é necessário gasto de energia para que ela retorne à condição inicial.

De um modo geral, quanto mais fraca for a ligação X-H ("X" é qualquer elemento) mais ácido será a substância. E, os principais

fatores que atuam enfraquecendo a ligação X-H são: (i) a eletronegatividade e (ii) o tamanho do elemento. A eletronegatividade é um parâmetro muito empregado quando se compara elementos que se encontram no mesmo período. Sua influência correlaciona com a diferença de eletronegatividade entre X e H. Assim, quanto maior for essa diferença, mais polarizada será a ligação e, por conseguinte, mais fraca ela será. Isso permite que o H^+ saia mais facilmente, permitindo que a ligação tenha características ácidas. A partir deste fator, você já é capaz de compreender uma parte da pergunta feita anteriormente a respeito da reação entre o NH_3 e a H_2O . Devido à maior eletronegatividade do "O" em relação ao "N", a reação ocorre do jeito exposto na Figura 1.13, pois o hidrogênio da ligação O-H da água ($\text{p}K_a = 15,7$) é muito mais ácido (cerca de 10^{22} vezes!) comparado ao hidrogênio da ligação N-H da amônia ($\text{p}K_a = 38$). A força de uma ligação também depende do entrosamento eletrônico entre os elementos. Um dos fatores que tornam uma ligação química forte, é a proximidade do par de elétrons da ligação aos respectivos núcleos. À medida que o raio atômico de um elemento cresce, aumenta também a distância dos respectivos núcleos do par de elétrons da ligação (Figura 1.14).

Figura 1.14 | Representação da distância internuclear entre elementos (círculos). (A) Maior distância internuclear devido à ligação entre um elemento grande com um pequeno. (B) Menor distância internuclear devido à ligação entre elementos com tamanhos semelhantes

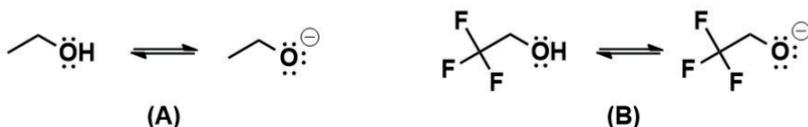


Fonte: elaborada pelo autor.

É por este motivo que quanto maior for a diferença do raio atômico de um elemento em relação ao hidrogênio, mais fraca será esta ligação e, conseqüentemente, maior caráter ácido ela terá. Este parâmetro, por sua vez, é mais adequado quando você compara elementos da mesma família. Por exemplo: o H_2S é cerca de 10^9 vezes mais ácido que o H_2O ($\text{p}K_a(\text{H}_2\text{S}) = 7,0$; $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}) = 15,7$). Prosseguindo com a análise da acidez, é

necessário, também, analisar os fatores que governam a estabilidade da base conjugada. De uma forma geral, a estabilidade da base conjugada tem relação com a habilidade que o elemento/molécula apresenta em conseguir estabilizar o par de elétrons (esteja ele em excesso, gerando uma carga negativa, ou não). Por este motivo, além dos fatores supracitados (eletronegatividade e tamanho do elemento), o efeito indutivo e a deslocalização eletrônica constituem os principais fatores empregados para justificar a acidez. Em uma base conjugada, um elemento muito eletronegativo atuará estabilizando o par de elétrons ao promover sua aproximação ao núcleo. É por este motivo que o íon OH^- (ânion hidróxido, proposta A, Figura 1.13), é muito mais estável que o íon NH_2^- (ânion amideto, proposta B, Figura 1.13), constituindo um dos motivos para inviabilizar a proposta B da Figura 1.13. Já o tamanho do elemento, por sua vez, será mais importante quando a base conjugada for negativamente carregada. Neste caso, a estabilização da carga negativa ocorrerá em função da disponibilidade do volume para distribuir as cargas negativas. Assim, quanto maior o elemento, mais a carga negativa estará distribuída e mais estável será o ânion. Esse fator ratifica a maior acidez do ácido sulfídrico (H_2S) em relação à água, pois espera-se que no HS^- (base conjugada do H_2S) a carga negativa esteja mais estabilizada que no OH^- (base conjugada da H_2O). Em algumas ocasiões, observa-se uma estabilização do par de elétrons da base conjugada além da esperada. Por exemplo, enquanto o etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) possui um $\text{p}K_a = 16$, o 2,2,2-trifluoretanol ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) apresenta um $\text{p}K_a = 12$. Isso significa que a base conjugada do 2,2,2-trifluoretanol ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$) é muito mais estável que a respectiva base conjugada do etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$). Observe que a única diferença entre essas bases conjugadas diz respeito ao grupo substituinte ligado ao (CH_2): enquanto o etanol apresenta o $-\text{CH}_3$, o 2,2,2-trifluoretanol apresenta o $-\text{CF}_3$. Uma possível racionalização é atribuir ao grupo $-\text{CF}_3$ uma capacidade de atrair elétrons a distância devido à presença de três elementos muito eletronegativos (flúor). Ou seja, esse grupo substituinte apresenta um forte efeito indutivo, com elevada capacidade de atrair elétrons a distância (Figura 1.15).

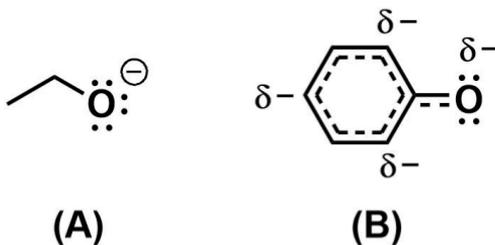
Figura 1.15 | Efeito indutivo. Em (A), representação do etanol e de sua base conjugada. Em (B), representação do 2,2,2-trifluoretanol e de sua base conjugada. A seta sobre estrutura representa o efeito indutivo



Fonte: elaborada pelo autor.

Finalmente, a deslocalização eletrônica pode atuar estabilizando elétrons ao minimizar sua concentração em um único elemento, distribuindo-os com elementos adjacentes. Este fenômeno sempre ocorrerá quando um par de elétron estiver adjacente a uma ligação dupla. Por exemplo, apesar do fenol e do etanol apresentarem a mesma função orgânica (álcool) o fenol é muito mais ácido ($pK_a = 10$) do que o etanol ($pK_a = 16$), pois a base conjugada do fenol é capaz de deslocalizar a carga negativa, enquanto a base conjugada do etanol, não (Figura 1.16).

Figura 1.16 | Efeito da deslocalização eletrônica. Em (A) está representada a base conjugada do etanol, cuja carga negativa encontra-se localizada sob o oxigênio. Em (B), encontra-se representada a deslocalização da carga negativa da base conjugada do fenol



Fonte: elaborada pelo autor.

De um modo geral, o julgamento da basicidade tem relação com a disponibilidade do par de elétrons (mais disponível, mais básico) e da estabilidade do ácido conjugado. Com relação à disponibilidade dos pares de elétrons, você deve se lembrar que, dentre os elétrons da camada de valência, os pares de elétrons não ligantes – que, a partir de agora, denominaremos como “n” – apresentam a maior disponibilidade pelo simples fato não estarem participando de uma ligação química. Logo, tem um caráter básico maior em comparação

com os elétrons ligantes. Estes, por sua vez, apresentam um “comprometimento” diferente. Os elétrons σ encontram-se mais próximo do núcleo, tornando-o menos básico que os elétrons π , que estão mais afastados. Por estes motivos, a ordem crescente de basicidade será $\sigma \lll \pi < n$. Em consequência, alguns dos fatores que exercem influência na acidez também atuarão modulando a basicidade. Os principais encontram-se resumidos na Tabela 1.2.

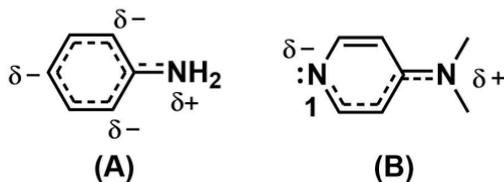
Tabela 1.2 | Resumo do efeito de alguns fatores intrínsecos sob a base (B:) e respectivo ácido conjugado (BH^+)

Fator	$\text{:B} \xrightleftharpoons[\ominus]{\text{H}^+ \oplus} \text{BH}^+$	
Eletronegatividade	Elétrons menos disponíveis	Base conjugada mais instável
Efeito indutivo	Elétrons menos disponíveis	Base conjugada mais instável

Fonte: elaborada pelo autor.

Diferente da eletronegatividade e do efeito indutivo, não é possível fazer uma generalização com o critério de deslocalização eletrônica. Por exemplo: tanto o par de elétrons do nitrogênio da anilina (A, Figura 1.17) quanto a carga negativa do fenóxido (Figura 1.16) encontram-se deslocalizados por toda a molécula, diminuindo a basicidade das respectivas espécies. Por outro lado, o nitrogênio (N1) da 4-dimetilaminopiridina possui sua basicidade aumentada pelo mesmo motivo (B, figura 1.17).

Figura 1.17 | Deslocalização do par de elétrons na anilina (A) e na 4-dimetilaminopiridina (B)



Fonte: elaborada pelo autor.



Devido à existência do equilíbrio e dos fatores que modulam a acidez e basicidade, é possível traçar 4 importantes corolários: 1 – um ácido forte sempre gerará uma base conjugada fraca (e vice-versa); 2 – uma base forte sempre gerará um ácido conjugado fraco (e vice-versa); 3 – o equilíbrio das reações ácido-base tenderá para a formação do par ácido-base mais fracos e 4 – em meio aquoso, as espécies ácidas e básicas mais fortes são o H^+ e o OH^- .

Apesar da análise qualitativa fornecer bons indícios a respeito da acidez e basicidade das substâncias, a análise quantitativa é indispensável. É possível relacionar o pH da solução com o respectivo $\text{p}K_a$ do ácido, empregando a equação de Henderson-Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$



Exemplificando

Para que você se familiarize com o uso da equação de Henderson-Hasselbalch, vamos aplicar essa equação para calcular o grau de ionização do ácido acético ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$) no vinagre, cujo pH é de 2,76. Para tanto, é necessário calcular o valor do $\text{p}K_a$. Como o valor de K_a foi fornecido, o valor de $\text{p}K_a$ é: $\text{p}K_a = -\log K_a = 1,8 \times 10^{-5} = 4,74$. Aplicando na equação de Henderson-Hasselbalch, é possível encontrar a relação entre o ácido não ionizado (HA) e sua base conjugada (A^-). Nesse caso, temos

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \therefore 2,76 = 4,74 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \therefore \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = -1,98$$

$$\therefore \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{-1,98} = 0,010$$

Como o grau de ionização refere-se à quantidade do ácido ionizado (A^-) em função do não ionizado (HA), o grau de ionização será

$$\frac{[A^-]}{[HA]} \times 100 = 1,0\%$$

. Ou seja, nas condições supracitadas, o equilíbrio é estabelecido com 99% do ácido acético em sua forma não ionizada, isto é, molecular.

Apesar da indiscutível contribuição realizada por Brønsted e Lowry, a teoria de acidez e basicidade foi estendida ao seu limite por Lewis. A partir de um conceito mais abrangente, Lewis definiu que um ácido será toda espécie capaz de receber um par de elétrons. Uma base, por sua vez, será toda espécie capaz de doar um par de elétrons. À semelhança do conceito de Brønsted e Lowry, o conceito de acidez/basicidade de Lewis não negou os demais. Sua maior contribuição foi a quebra de paradigma das reações em química orgânica, resumidas sob a óptica de uma reação entre um ácido e uma base. Para não criar conflitos com os conceitos pre-estabelecidos de acidez e basicidade, novos termos foram criados. Assim, denominou-se como um nucleófilo ("gosta" do núcleo) a espécie rica em elétrons – a base de Lewis – e eletrófilo ("gosta" de elétrons) a espécie carente de elétrons – o ácido de Lewis. Assim, na reação entre NH_3 e H_2O (Figura 1.12), o NH_3 constitui o nucleófilo, enquanto a água, o eletrófilo.

Sem medo de errar

Será que você ainda lembra do motivo que o fez chegar até aqui? Deixe-nos ajudá-lo, então. Você precisa desenvolver um projeto para abrir uma *startup* que tem como objetivo preparar uma gasolina mais pura. Navegando na literatura especializada, você encontrou que a reação era acelerada por um ácido dentre os listados na tabela abaixo:

Tabela 1.1 | Valores de pK_a e K_a em água

Ácido	K_a	pK_a
CH_3CO_2H	-	4,8
H_2S *1	-	7,0
H_2SO_4 *	10^9	-
CF_3CO_2H	$10^{0,2}$	-
H_3PO_4 **, **	$10^{-2,1}$	2,1

* Valor estimado. ** Referente ao primeiro hidrogênio ionizável.

Fonte: adaptada de Costa et al. (2005, p. 59-60).

Além disso, os autores da patente informaram que o rendimento da reação é dependente de um ácido forte e condições anidras (sem água). Assim, qual ácido deverá constar no seu projeto e como você justificará um investimento maior para garantir as condições anidras? Para que seja possível comparar a acidez relativa entre os ácidos, é necessário empregar uma mesma base de comparação. Para completarmos a tabela com as constantes de acidez, temos os cálculos:

$$pK_a(CH_3CO_2H) = -\log K_a = 4,8 \quad \therefore K_a(CH_3CO_2H) = 10^{-4,8} = 1,58 \times 10^{-5}$$

$$pK_a(H_2S) = -\log K_a = 7,0 \quad \therefore K_a(H_2S) = 10^{-7,0} = 1,0 \times 10^{-7}$$

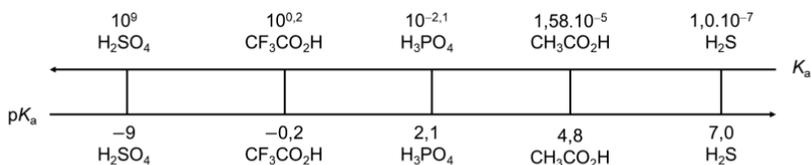
Já para os pK_a , temos:

$$pK_a(H_2SO_4) = -\log K_a = -\log 10^9 \quad \therefore pK_a(H_2SO_4) = -9$$

$$pK_a(CF_3CO_2H) = -\log K_a = -\log 10^{0,2} \quad \therefore pK_a(CF_3CO_2H) = -0,2$$

Para facilitar a visualização, vamos arranjá-los sobre uma reta numérica, conforme a Figura 1.18.

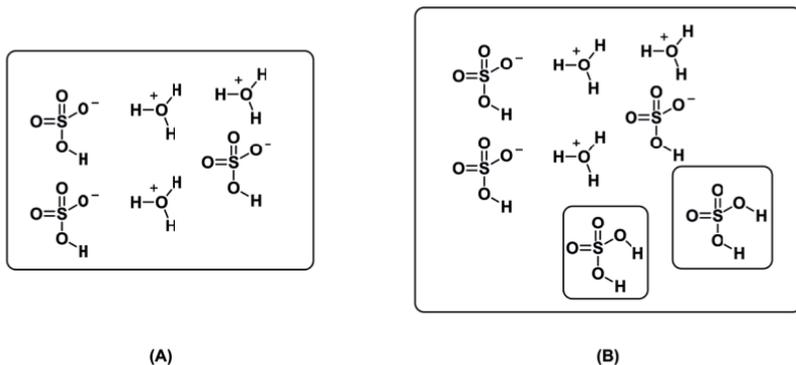
Figura 1.18 | Método de comparação dos diferentes ácidos



Fonte: elaborada pelo autor.

A força ácida é uma medida do grau de ionização do ácido. Quanto maior a ionização, maior a constante de equilíbrio. O contrário também é verdadeiro: quanto menor for o valor de K_a , mais básico será a substância. Isso nos permite afirmar que, dentre os ácidos listados, o H_2SO_4 é o mais forte. Observe que sua constante de equilíbrio é extremamente grande, o que nos permite afirmar que o processo de ionização é, para fins práticos, completamente irreversível. Por outro lado, devido a uma operação matemática, o $\text{p}K_a$ do H_2SO_4 é o menor (o que não invalida a discussão feita até aqui!). Isso permite fazer uma generalização muito importante: quanto mais forte um ácido, maior será seu K_a e menor o seu $\text{p}K_a$, sempre! Mas, ainda não terminamos. Conforme vimos, a maior concentração de H^+ em meio aquoso é 1 mol/L, o que corresponde ao menor valor de pH (nulo). Considerando somente a primeira ionização, uma solução 1 mol/L de ácido sulfúrico apresentará um $\text{pH} = 0$ também. Contudo, o que acontecerá com uma solução concentrada de ácido sulfúrico (18 mol/L)? Se você for realizar os cálculos, encontrará um valor de $\text{pH} = -1,26$! Este valor negativo, em água, indica que não há mais moléculas de água para serem protonadas, impossibilitando a completa dissociação do ácido (Figura 1.19).

Figura 1.19 | Representação esquemática do processo de ionização do H_2SO_4 em água. (A) – solução 1 mol/L de H_2SO_4 . (B) – solução concentrada de H_2SO_4 . Em destaque, as moléculas que não sofreram ionização



Fonte: elaborada pelo autor.

Para fins práticos, um peagâmetro (aparelho que mede pH) irá fornecer um valor nulo neste último caso também. Esse fenômeno é conhecido como o efeito nivelador do solvente. Assim, nessa parte do seu projeto, você explicitará que será empregado o ácido sulfúrico, em virtude de seu grande K_a diante das opções disponíveis e que para empregar toda a força da reatividade do ácido sulfúrico será necessário condições anidras.

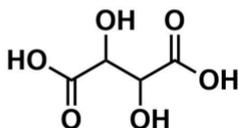
Avançando na prática

Produção de vinho: resolução de problemas de precipitação

Descrição da situação-problema

Você foi contratado como estagiário no setor de qualidade de uma vinícola e durante o processo de fermentação, você observou a formação de uma grande quantidade de precipitado, identificado como sendo bitartarato de potássio ($C_4H_5O_6K$), com concentração de 2×10^{-4} mol/L. Como este sólido não é apreciado pelos consumidores, um dos maiores desafios da indústria de vinhos é exatamente controlar a solubilidade do bitartarato de potássio ($C_4H_5O_6K$) em função da temperatura de armazenamento do vinho e do teor alcoólico (Disponível em: <https://www.awri.com.au/industry_support/winemaking_resources/fining_stabilities/hazes_and_deposits/potassium_instability/>. Acesso em: 4 maio 2018). Ao ocorrer esta precipitação, outra alteração acontece no vinho, o pH se altera, pois, o bitartarato de potássio é formado a partir da primeira ionização do ácido tartárico (Figura 1.20), um ácido orgânico fraco. Sabendo estas informações, com o intuito de resolver o problema de precipitação do sólido, seu gestor então solicitou que você calculasse o pH da solução no momento da amostragem e que, com essa informação, formulasse uma proposta de solução. Para isso, considere $pK_a = 2,98$.

Figura 1.20 | Estrutura do ácido tartárico



ácido tartárico
 $pK_a=2,98$

Fonte: elaborada pelo autor.

Resolução da situação-problema

Para auxiliar o desenvolvimento da questão, vamos representar o ácido tartárico como sendo H_2A . Com inspeção qualitativa dos dados (pK_a positivo), é possível concluir que se trata de um ácido fraco. A equação química do seu equilíbrio é dada por: $H_2A(s) \rightleftharpoons H^+(aq) + HA^-(aq)$. O bitartrato de potássio é um sal, formado pela base conjugada do ácido tartárico (HA^-) com o cátion potássio (K^+), presente naturalmente na uva. Como na condição de equilíbrio $[H^+] = [HA^-]$, a concentração do sal fornece, indiretamente, a concentração de H^+ . Logo, o pH da solução será: $pH = -\log(2 \cdot 10^{-4}) = 3,7$. Uma forma de atenuar a formação deste precipitado é realizando o ajuste do pH da solução para diminuir a ionização do ácido. Considerando que no $pH = 2,98$ tem-se $[H_2A] = [HA^-]$, o ideal é um pH menor que o valor do pK_a do ácido. Por exemplo, no $pH = 2,0$, teremos:

$$pH = pK_a + \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \therefore 2,0 = 2,98 + \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \therefore$$

$$-0,98 = \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \therefore \frac{[HA^-]}{[H_2A]} = 10^{-0,98} \approx 0,10. \text{ Com isso, o grau de}$$

ionização será: $\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \times 100 = 10\%$. Ou seja, neste pH, o ácido

tartárico estará 10% ionizado, minimizando a formação do bitartrato de potássio.

Faça valer a pena

1. A equação de Henderson-Hasselbalch ($\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$) é um

ótimo instrumento para prever as concentrações do ácido e de sua base conjugada na condição de equilíbrio. Para tanto, só é necessário conhecer o pK_a do ácido e o pH da solução em que ele se encontra.

Sabendo que normalmente um comprimido sofre maior absorção no corpo quando ele permanece em sua forma não dissociada e que o ácido acetilsalicílico apresenta um pK_a de 3,5. Pode-se dizer que ele será mais absorvido:

- a) Na língua (pH = 6,5).
- b) No estômago (pH = 1,5).
- c) No duodeno (pH = 8,5).
- d) No intestino delgado (pH = 4,0).
- e) No intestino grosso (pH = 7,0).

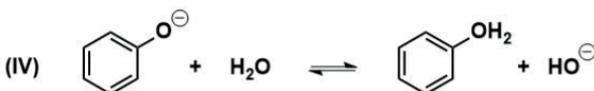
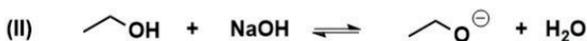
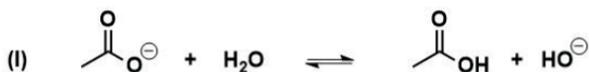
2. A feniletilamina é um dos neurotransmissores responsáveis pela sensação de bem-estar. Um alimento muito rico neste tipo de molécula é o chocolate. Contudo, o prazer ocasionado pelo chocolate não está diretamente relacionado com a presença desta molécula no alimento, pois esta sofre processo de degradação via reações químicas como a reação ácido-base no estômago.

O ácido conjugado da feniletilamina ($\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) encontra-se corretamente representado na opção:

- a) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$.
- b) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$.
- c) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^+$.
- d) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3\text{NH}_2]^+$.
- e) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2]^+$.

3. Atualmente, há três teorias aceitas que tentam racionalizar o conceito de acidez e basicidade. A teoria de Arrhenius classifica ácidos e bases segundo as particularidades dos íons formados em solução aquosa. Já o conceito de Brønsted e Lowry faz distinção destas funcionalidades, admitindo sistemas não aquosos. Finalmente, o conceito de Lewis foca no padrão de reatividade do par de elétrons.

Considere a figura a seguir contendo equilíbrios ácido-base.
Equilíbrios ácido-base



Fonte: elaborada pelo autor.

A opção em que a base representada está atuando como uma base de Arrhenius é:

- a) I, II, III.
- b) I e III.
- c) I e IV.
- d) I, III, IV.
- e) III.

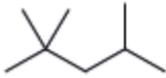
Seção 1.3

Reatividade química e mecanismos

Diálogo aberto

Se você vive em um grande centro urbano, o engarrafamento faz parte do seu cotidiano. A popularização do GPS permitiu que você, ao menos, pudesse programar uma rota mais adequada da sua casa para o seu trabalho e vice-versa. Talvez você tenha reparado que, em alguns casos, uma rota mais longa forneça um tempo de chegada menor que uma rota mais curta. Isso demonstra que a distância entre dois pontos, em si, não é o principal fator que influencia o tempo total. Essa característica também é observada em uma reação química, em que o conhecimento do que ocorre entre o reagente e o produto é muito importante. A sistematização desta análise será o assunto que abordaremos nesta seção, denominada como o mecanismo de uma reação química. Esta abordagem permite não só prever o possível produto de uma reação como habilita seu aperfeiçoamento. E será com isso em mente que você terminará o último desafio de sua *startup*. Vamos, então, lembrar o que consiste esse projeto.

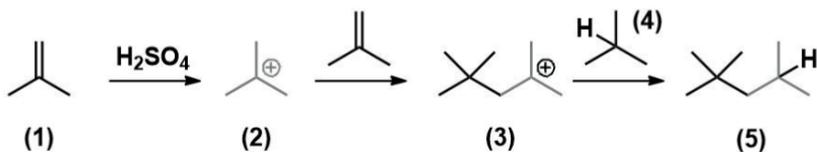
Você decidiu sintetizar o principal componente da gasolina, o

iso-octano, cuja fórmula molecular é . Com isso, você vislumbra um combustível ambientalmente menos danoso, uma vez que os compostos organosulfurados – principais causadores da chuva ácida – são obtidos juntamente com processo de destilação do petróleo para a obtenção da gasolina. Para que seu projeto siga em frente, você decidiu confeccionar um projeto para submetê-lo à agência de fomento. Em sua primeira parte, você informou os possíveis substratos que poderão ser empregados na síntese do iso-octano. A seguir, você informou que as condições reacionais deveriam ser anidras para que a força ácida do ácido sulfúrico (H_2SO_4) fosse capaz de catalisar a reação e obter o produto desejado em alto rendimento. Finalmente, a última parte do projeto

consistirá na proposição mecanística para a formação espontânea do iso-octano.

Estudos experimentais da reação entre o isobutileno () e o t-butano () indicaram a formação dos íons (2) e (3) (Figura 1.21), sendo que a concentração desse último exercia influência na velocidade da reação.

Figura 1.21 | Íons interceptados no estudo experimental



Fonte: elaborada pelo autor.

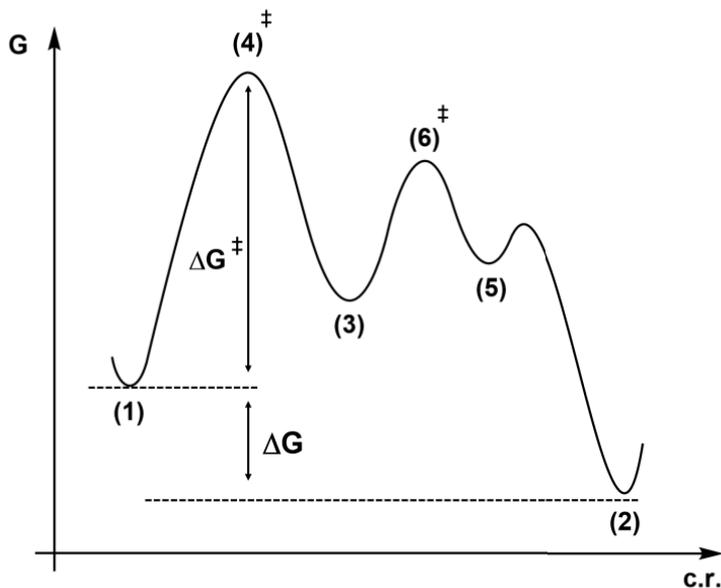
Assim, qual será sua proposição mecanística para a formação do iso-octano, considerando os dados informados? Será que o fato dela ser espontânea auxilia na resolução deste problema? Os elementos (setas retas, setas duplas, setas curvas e diagrama de energia), a teoria (entalpia, entropia e energia de Gibbs) e um “mini-guia” para a proposição de um mecanismo reacional estão logo à frente. O que você está esperando? Vamos em frente! Bons estudos.

Não pode faltar

Dentre os inúmeros problemas dos centros urbanos, há a questão da mobilidade urbana. Por este motivo, você é obrigado a se antecipar, com o intuito de chegar ao seu destino no horário desejado. Mas, há aqueles dias em que, a 5 km do seu destino final, inexplicavelmente o trânsito trava. Assim, não importa o quão rápido você chegou àquele ponto, pois o tempo que você levará para alcançar o seu destino final dependerá, quase que exclusivamente, do tempo que você sairá do engarrafamento. De forma análoga, é isso que ocorre em uma reação química. Entre o reagente (ponto de partida) e o produto (destino) há inúmeros caminhos. Contudo, há o preferencial (o mais rápido), pois este é o caminho cuja barreira

energética (engarrafamento) é a menor possível. Este “percurso” da reação é o que denominamos mecanismo reacional. Assim, para facilitar a compreensão desse mecanismo, plotamos o caminho energético percorrido por estes elementos (reagente, produto e barreira energética, por exemplo) em um diagrama de energia, como o da Figura 1.22. Há, contudo, outros elementos indispensáveis em um mecanismo que serão discutidos adiante. Antes, porém vamos analisar à luz da química o que esse diagrama representa.

Figura 1.22 | Diagrama de um mecanismo



Fonte: elaborada pelo autor.

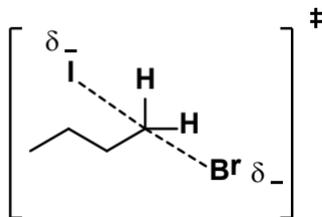
Seu eixo y diz respeito à energia potencial das espécies químicas – reagente (1), intermediário reativo (3) e produto (5) – e dos pontos 2 e 4 (que veremos quem são a seguir). O eixo x, por sua vez, diz respeito à dinâmica que resulta na modificação de (1) resultando em (5). Há, contudo, uma “regra” para essa dinâmica. Uma teoria que tenta racionalizá-la é a teoria do estado de transição.

O primeiro postulado desta teoria atribui a formação do produto como consequência de um conjunto particular de movimentos atômicos no reagente. Esta movimentação, contudo, resultará

numa disposição atômica de energia máxima, denominada estado de transição (pontos 2 e 4 da Figura 1.22).

Diferente da estrutura de uma espécie química, a estrutura de um estado de transição deve ser representada evidenciando as ligações rompidas/formadas com linhas tracejadas (---). Além disso, por ser uma estrutura transiente, eventuais cargas devem ser representadas com o símbolo " δ " (delta grego minúsculo), interpretadas como "formação de carga parcial". Finalmente, é necessário que a representação seja delimitada por colchetes com o símbolo: " \ddagger " no canto superior direito (Figura 1.23). Antes de prosseguirmos com o segundo postulado da teoria do estado de transição, é necessário apresentar-lhes alguns conceitos básicos de equilíbrio, termodinâmica e cinética reacional.

Figura 1.23 | Representação de um estado de transição típico de uma reação de substituição nucleofílica



Fonte: elaborada pelo autor.

Por equilíbrio químico, você deve interpretar a resposta à seguinte pergunta: Com que extensão uma reação do tipo $A \rightleftharpoons B$ vai acontecer? Como nosso interesse é o produto, é desejável que o valor de K seja o maior possível.



Assimile

Um intermediário reativo é uma espécie química instável, isto é, que existe em um curto período de tempo. Contudo, ele é passível de ser obtido experimentalmente. Por este motivo, ele é representado no vale da curva. Um estado de transição, por sua vez, é tão instável que sua obtenção experimental é praticamente impossível. É por este motivo que ele é um ponto da crista da curva.

A termodinâmica da reação, por sua vez, possibilita obter uma resposta à seguinte pergunta: “é necessária energia para formar o produto?” Essa resposta é obtida a partir da análise da energia de Gibbs (G), que é composta pela entalpia (H) e a entropia (S).

Do ponto de vista de transformações químicas, a variação entálpica (ΔH) é uma medida associada ao saldo energético líquido das ligações químicas que são formadas no produto (H_p) em relação aos reagentes (H_R). A entalpia de uma ligação química, por sua vez, está associada à energia da cisão homolítica de uma ligação covalente. Esta ruptura é caracterizada pela divisão igualitária dos elétrons entre os elementos ligantes, formando uma espécie denominada radical livre. Assim, todos radical livre corresponde a uma espécie química que apresenta elétrons desemparelhados.

Figura 1.24 | Representação da migração de elétrons em uma cisão homolítica, cuja energia necessária para a ruptura configura a entalpia da ligação



Fonte: elaborada pelo autor.

Para indicarmos a ocorrência de uma cisão homolítica empregamos uma seta curva que lembra um anzol (\curvearrowright) (Figura 1.24). Uma variação entálpica positiva ($\Delta H > 0$) indica uma reação em que as ligações formadas no produto são mais fracas em comparação com as ligações presentes no reagente. Por este motivo, este tipo de perfil é classificado como sendo endotérmico e a reação é dita “entalpicamente desfavorecida”. Ao contrário, uma reação com $\Delta H < 0$ recebe a classificação de exotérmica e a reação é dita “entalpicamente favorecida”. Nestes casos, as ligações formadas no produto são mais fortes em comparação com as ligações presentes no reagente.

A variação entrópica da reação (ΔS) é um indicador do grau de dispersão da energia/matéria. Quanto mais dispersa for a matéria/energia no estado final, mais espontânea será a reação. Assim, quando $\Delta S \geq 0$ a reação é dita “entropicamente favorecida”. Este é o caso de reações do tipo $A \rightarrow B + C$. Por outro lado, quando $\Delta S < 0$, a reação será “entropicamente desfavorecida”, caracterizando reações do tipo $A + B \rightarrow C$.

Observe que a análise da espontaneidade de uma reação dependerá tanto de ΔH quanto de ΔS . É claro que, em situações limites (quando $\Delta H < 0$ e $\Delta S \geq 0$ ou $\Delta H > 0$ e $\Delta S < 0$, por exemplo) é fácil inferir a respeito da espontaneidade ou não da reação. Contudo, como analisar os casos intermediários (quando $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$, por exemplo)? É para isso que a variação da energia de Gibbs ΔG foi proposta, pois ela incorpora todas as variáveis indispensáveis para analisar a espontaneidade de uma transformação química a partir da seguinte equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Quando o ΔG for negativo ($\Delta G < 0$) a reação será favorável aos produtos. Por outro lado, quando ΔG for positivo ($\Delta G > 0$), a formação do produto não será espontânea. Neste caso, será necessário fornecer energia à reação (aquecimento, por exemplo) para a formação do produto.

Enquanto a termodinâmica e o equilíbrio nos fornecem indícios da extensão e espontaneidade de uma reação, a cinética é a responsável pela resposta à seguinte pergunta: "quão rápido essa reação ocorrerá?" Para tanto, é necessário analisar o segundo postulando da teoria do estado de transição. Ele estipula que toda reação química apresentará uma energia de ativação, isto é, uma quantidade mínima de energia necessária para que o reagente forme o produto. Esta barreira energética corresponde à diferença entre o estado de transição de mais alta energia (2, Figura 1.22) e o reagente (1, Figura 1.22). Este estado de transição recebe uma denominação especial, sendo classificado como o estado de transição controlador da velocidade da reação (abreviadamente, ET_{CVR}). Além disso, a teoria admite a existência de um equilíbrio entre as espécies químicas e o estado de transição, possibilitando o tratamento cinético do ponto de vista termodinâmico. Para diferenciar os parâmetros, eles receberam o expoente " \ddagger ". Assim, temos ΔG^\ddagger (energia de ativação de Gibbs), ΔH^\ddagger (entalpia de ativação) e ΔS^\ddagger (entropia de ativação) que definem a variação energética entre o ET_{CVR} e o estado inicial. Esta energia define a etapa mais importante da reação, denominada como etapa lenta.

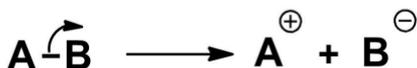
Experimentalmente, a proposição do ET_{CVR} decorre da obtenção da lei cinética, que é representada por uma expressão do tipo $v = k[A][B]$, em que " v " é a velocidade da reação, k é constante cinética e $[A]$ e $[B]$ as respectivas concentrações dos reagentes que influenciam na velocidade da reação.



Uma reação química “útil” é aquela cuja formação do produto ocorre em alto rendimento e em condições operacionais simples (temperatura ambiente, por exemplo). Você saberia correlacionar qual dessas características é termodinâmica e qual é cinética?

A proposição da estrutura do ET_{CVR} não é uma tarefa fácil e requer um certo grau de amadurecimento dos conteúdos teóricos de química orgânica. Contudo, há certos passos que devem ser seguidos. Talvez, a forma mais fácil de propor o ET_{CVR} é imaginar a estrutura química subsequente, ou seja, a do intermediário reativo. Para isso, o primeiro passo envolve identificar a dinâmica da ruptura e/ou formação da ligação covalente. Já vimos que um tipo de cisão é a homolítica. Outro tipo é a heterolítica, que ocorre quando o par de elétrons da ligação migra para um dos elementos. Essa migração é representada por uma seta curva () , indicando o sentido da migração (Figura 1.25).

Figura 1.25 | Representação da cisão heterolítica



Fonte: elaborada pelo autor.

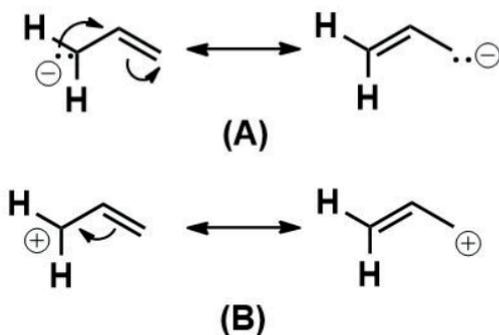
Os fatores que influenciarão a cisão de uma determinada ligação dependerá, simultaneamente, da instabilidade do reagente, da estabilidade do estado de transição e da estabilidade do intermediário formado. De uma forma geral, quanto mais instável o reagente e mais estável o ET, mais fácil a ruptura da ligação. Em função disso, é possível elencar alguns fatores que influenciam na estabilidade/instabilidade de espécies químicas e no estado de transição. Os principais são: (i) o efeito do solvente, (ii) a deslocalização de cargas, (iii) a eletronegatividade e tamanho do elemento e (iv) a questão estrutural.

Uma das principais funções do solvente é atuar dispersando cargas. É importante, contudo, ter uma visão global do processo. Por exemplo: quando o fluoreto (F^{-}) é empregado como um nucleófilo

(reagente), é desejável que ele seja bem reativo, isto é, instável. Por este motivo, a escolha do solvente é crucial. Um solvente, como a água, ao realizar interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio com o ânion, atenua sua carga negativa (esta carga fica distribuída entre o F^- e o H das moléculas de água) estabilizando-o e tornando a formação do produto menos favorável. Ao contrário, o mesmo efeito tornará a reação mais favorável, caso o fluoreto seja um dos produtos da reação.

A deslocalização de cargas, por sua vez, atuará com efeito estabilizante. O mecanismo de deslocalização ocorre quando uma carga elétrica é formada em uma posição adjacente a uma ligação π . Neste caso, é necessário empregar setas curvas (\curvearrowright) para indicar o sentido da migração de um par de elétrons e, subsequentemente, a deslocalização da carga (Figura 1.26).

Figura 1.26 | Deslocalização de cargas em um sistema contendo: (A) carga negativa e (B) carga positiva



Fonte: elaborada pelo autor.

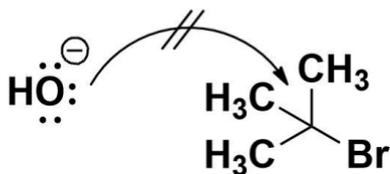
Para separar as diferentes representações, empregamos uma seta dupla (\leftrightarrow), indicando que estas representações não representam espécies diferentes, mas sim, formas diferentes de representar uma mesma espécie. Na ausência de fatores que possibilitem a deslocalização de cargas, a eletronegatividade e o tamanho do elemento constituem outro recurso capaz de estabilizar uma carga eletrônica.



As representações da Figura 1.26 é uma consequência de um fenômeno denominado ressonância. Para mais detalhes e outros exemplos consulte o vídeo disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=qZwvQwz9-Tw>>. Acesso em: 14 abr. 2018.

O tamanho do elemento possibilita que a carga, independentemente de sua natureza, consiga se espalhar pelo volume do elemento, estabilizando-a. Já elementos mais eletronegativos estabilizarão mais uma carga negativa e menos uma carga positiva. Finalmente, um último fator que afeta a reatividade é a questão estrutural. Esse fator é muito importante para reações em que o ET_{CVR} é formado por duas moléculas diferentes. Nestes casos, grupos substituintes volumosos podem dificultar a aproximação entre os reagentes, diminuindo sua reatividade. Este efeito é muito importante no reagente e é denominado efeito estérico (Figura 1.27).

Figura 1.27 | Impedimento estérico imposto pelos grupos metilas ao redor de C-Br.

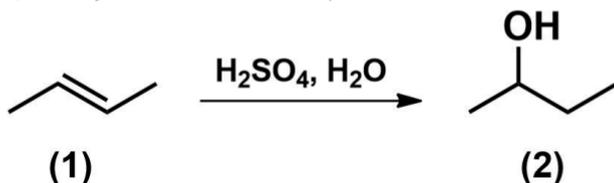


Fonte: elaborada pelo autor.

Os substituintes também podem atuar estabilizando (grupo metil adjacente à carga positiva, por exemplo) ou instabilizando (F^- adjacente à carga positiva) cargas. Finalmente, uma última espécie capaz de modificar a cinética reacional é o catalisador. Estas substâncias atuam promovendo um outro caminho reacional, com energia de ativação menor, fornecendo o mesmo produto, mas sem serem consumidos ao longo da reação.

A pesquisa de novos catalisadores é um campo fértil dentro da química orgânica. Um tipo de catálise muito comum é a ácida, representada na obtenção espontânea do butan-2-ol (2) a partir da reação entre o but-2-eno (1) em ácido sulfúrico e água, conforme representado na equação química da Figura 1.28.

Figura 1.28 | Formação do butan-2-ol (2) a partir do but-2-eno (1)

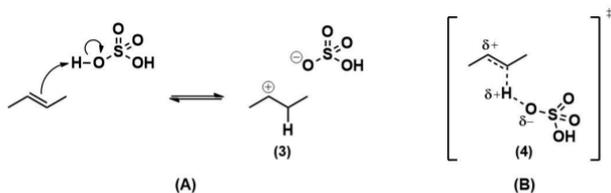


Fonte: elaborado pelo autor.

A proposição mecanística desta reação envolve a construção do diagrama de energia, indicando as posições relativas do estado inicial, o estado de transição, possíveis intermediários (algumas reações podem não apresentar intermediários) e o estado final. Destes pontos, os imediatos são o estado inicial – que corresponde à substância (1) – e o estado final – que corresponde à substância (2). A informação de que a reação ocorre espontaneamente indica que $\Delta G < 0$, isto é, que (1) tem mais energia que (2). O passo seguinte é propor os possíveis intermediários.

A análise do produto indica que houve a incorporação tanto de hidrogênio quanto de -OH. Considerando os reagentes em questão, é razoável supor que (1) esteja atuando como uma base de Brønsted, em que a ligação π atuará como doadora de elétrons, e o ácido sulfúrico como um ácido de Brønsted, doando o H^+ . Escrevendo, quimicamente, esta primeira etapa da reação, temos:

Figura 1.29 | (A) proposta de formação do intermediário (3); (B) proposta do respectivo estado de transição (4)

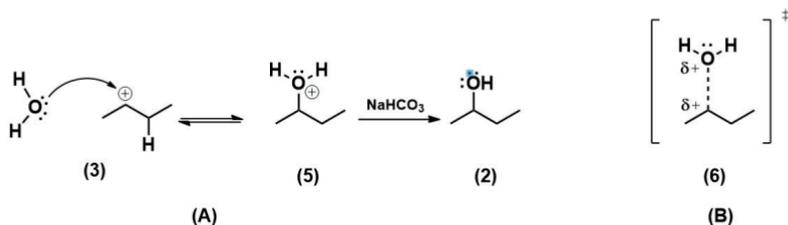


Fonte: elaborada pelo autor.

Em que (3) constitui nosso primeiro intermediário (obs.: não referenciamos o H^+ pois estamos tratando, somente, da evolução do substrato orgânico) e (4), o respectivo estado de transição.

Para a formação do produto, é razoável considerar que (3) (eletrófilo) reagirá com a água (nucleófilo) formando o intermediário (5) e o respectivo estado de transição (6), representados na Figura 1.30.

Figura 1.30 | (A) proposta de formação do intermediário (5); (B) proposta do respectivo estado de transição (6)



Fonte: elaborada pelo autor.

A última etapa, apesar de não aparecer na equação química, consiste na obtenção do produto propriamente dito. Ela consiste na neutralização do meio reacional. Neste caso específico, empregou-se uma base (o bicarbonato de sódio). Apesar de ser uma reação, ele não é relevante para a nossa discussão.

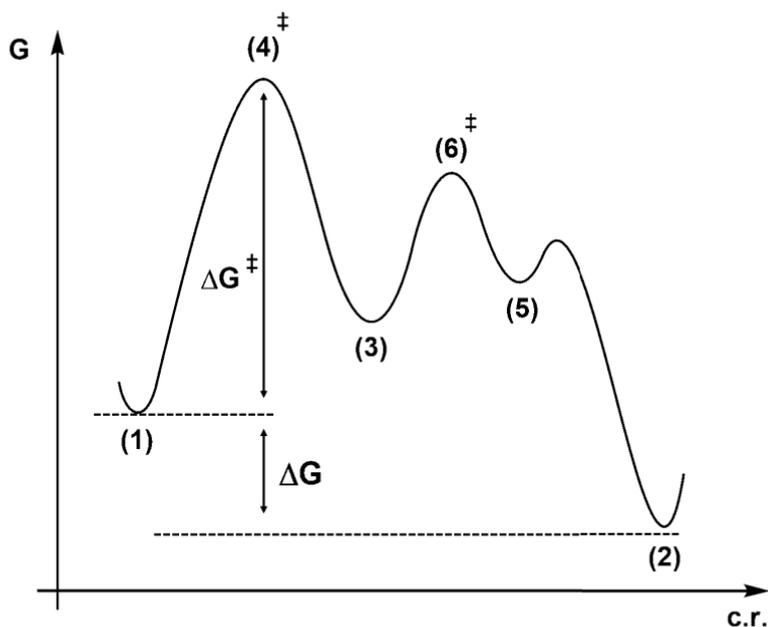
A proposta mecanística estará completa com a construção do diagrama de energia. Por este motivo, é necessária a avaliação qualitativa das energias dos intermediários (3) e (5) e dos estados de transição (4) e (6). Podemos justificar o intermediário que apresenta mais energia adotando a regra do octeto. Repare que o intermediário (3) só apresenta seis elétrons na camada de valência, enquanto que (5), apesar de apresentar um elemento mais eletronegativo com carga positiva, está com seu octeto completo. Por este motivo, é razoável supor que (3) estará posicionado acima que (5). Finalmente, entre os estados de transição (4) e (6) podemos justificar que o (4) é o de mais alta energia, pois o carbono perde seu octeto. Por outro lado, podemos justificar que (6) é mais estável devido à dispersão de cargas no solvente.



Exemplificando

Para que você siga confiante com os ensinamentos desta seção, vamos encerrá-la com o exemplo a seguir: a partir da descrição realizada anteriormente, um esboço coerente de diagrama de energia deverá assumir o perfil representado na Figura 1.31.

Figura 1.31 | Diagrama energético da proposta mecanística



Fonte: elaborada pelo autor.

Com isso, a proposta mecanística estará completa.

Ao longo do curso de química, você verá diferentes reações com seus respectivos nomes. A princípio, isso poderá ser angustiante, pois você, inconscientemente, tentará memorizar cada uma. Mas, não faça isso! Como você acabou de ver, a compreensão de como representar um mecanismo reacional é de suma importância, pois possibilita a racionalização de todas as reações orgânicas a partir de poucos parâmetros químicos. Esta abordagem confere uma grande vantagem adiante da prática da memorização, o que tornaria o estudo da química orgânica inviável, em virtude das inúmeras reações existentes. Os diferentes nomes de reações que você se deparará ao longo do curso de química nada mais são do que um dos 4 tipos diferentes de mecanismos, que são: (a) mecanismo de

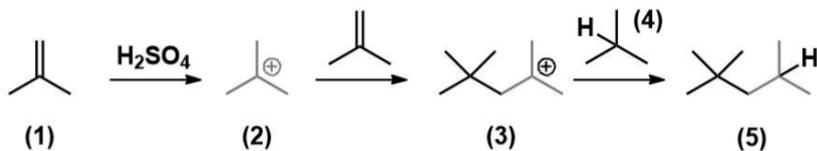
reações de substituição; (b) mecanismo de reações de adição; (c) mecanismo de reações de eliminação e (d) mecanismo de reações de rearranjo. Os detalhes destes mecanismos serão abordados oportunamente ao longo do curso de química. Assim, como um exercício permanente, tente sempre correlacionar os mecanismos que você verá com um destes quatro. Isso fará com que você adquira mais confiança, proporcionando seu amadurecimento intelectual.

Sem medo de errar

Agora chegou sua hora! Coloque em prática tudo aquilo que você aprendeu nesta aula para a resolução do seu problema. Vamos lembrá-lo? Você está finalizando de produzir um projeto cientificamente fundamentado para submetê-lo à agência de fomento e, com os recursos financeiros, abrir sua *startup*. Isso

permitirá que você produza o iso-octano () . Estudos experimentais da reação entre o isobutileno () e o t-butano () indicaram a formação dos íons (2) e (3) (Figura 1.21), sendo que a concentração desse último exercia influência na velocidade da reação.

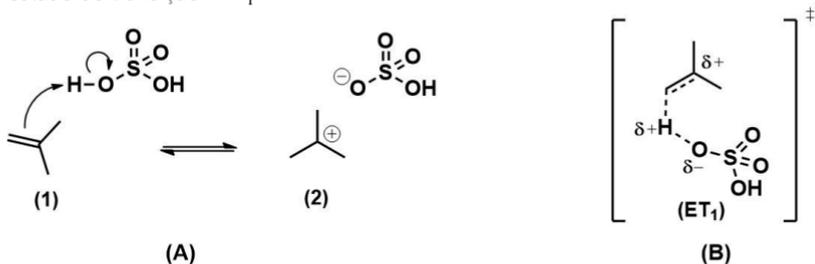
Figura 1.21 | Íons interceptados no estudo experimental



Fonte: elaborada pelo autor.

Assim, qual será sua proposição mecanística para a formação do iso-octano, considerando os dados informados? O primeiro passo para resolver este problema consiste em encontrar, dentre os reagentes, o par ácido-base de Brønsted. Nesta etapa, é razoável supor que o H_2SO_4 atue como o doador de próton e a ligação dupla, como acceptor de próton, conforme representado na Figura 1.32.

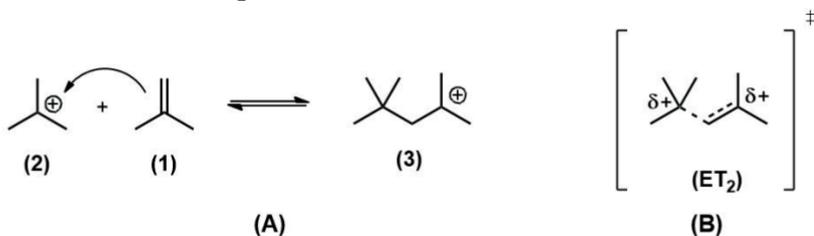
Figura 1.32 | (A) proposta de formação do intermediário 2. (B) proposta do respectivo estado de transição ET_1



Fonte: elaborada pelo autor.

Para racionalizar a formação do íon (3) da Figura 1.21, é preciso que haja a migração do par de elétrons da ligação dupla de (1) ao centro eletrodeficiente do íon 2, conforme a Figura 1.33.

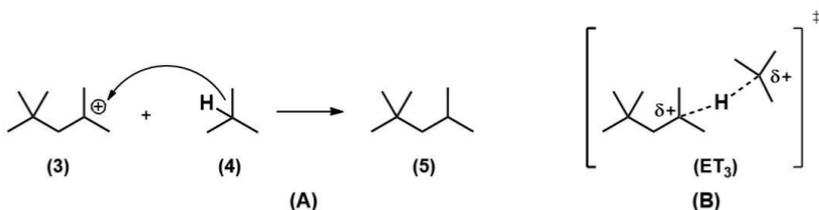
Figura 1.33 | (A) proposta de formação do intermediário 3. (B) proposta do respectivo estado de transição ET_2



Fonte: elaborada pelo autor.

A formação do iso-octano é a mais complexa. A proposta mais razoável é que o *t*-butano atue como doador de hidreto para o íon 3, conforme esquematizado na Figura 1.34.

Figura 1.34 | (A) proposta de formação do produto 5. (B) proposta do respectivo estado de transição ET_3



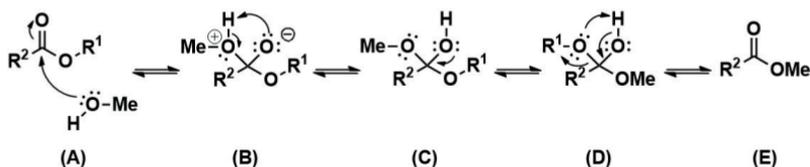
Fonte: elaborada pelo autor.

Problemas na produção do biodiesel

Descrição da situação-problema

Você iniciou um estágio em uma indústria produtora de biodiesel. Acompanhando sua síntese, você misturou os reagentes (o óleo de cozinha e metanol) até a obtenção de uma mistura mais ou menos homogênea, sem verificar nenhuma mudança significativa. Contudo, para a sua surpresa, ao pingar algumas gotas de HCl, você constatou uma violenta reação, sendo necessário até o emprego de um banho climatizado para resfriar. Em virtude do risco de acidentes, seu gestor solicitou que você racionalizasse o papel do ácido clorídrico na sequência reacional de síntese do biodiesel representada na figura a seguir.

Figura 1.36 | Possíveis intermediários no curso da reação de formação do biodiesel (E)



Fonte: elaborada pelo autor.

Resolução da situação-problema

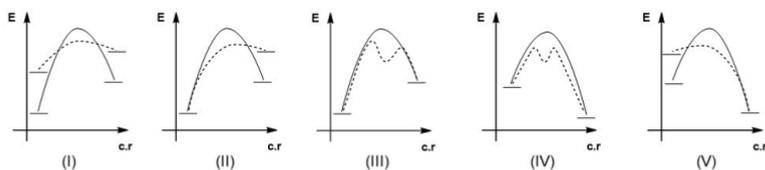
Comparando as estruturas dos reagentes (A) com o produto (E), você pode verificar que o HCl não “aparece” no produto, ou seja, ele não é consumido na reação. Além disso, durante sua adição, foi observada uma reação violenta, o que gerou a necessidade de empregar um banho climatizado. Estas duas características indicam que o HCl atua como um catalisador desta reação ao promover a diminuição de sua energia de ativação. Assim, sua análise se resume em encontrar a possível etapa lenta desta reação. A partir dos intermediários da Figura 1.33, é possível presumir que a possível etapa lenta desta reação esteja relacionada à etapa de (A) para (B). Esta etapa representa situações do tipo “ $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ ” que, do ponto de vista termodinâmico, é

entropicamente desfavorecida. Ao contrário, a etapa de (D) para (E), por sua vez, representa situações do tipo " $A \rightarrow B + C$ " que, do ponto de vista termodinâmico, é entropicamente favorecida. As demais etapas (de B à D) são caracterizadas pela transferência interna (intramolecular) de H^+ entre os oxigênios. Por este motivo, não sofrem muita influência dos parâmetros termodinâmicos, podendo até serem consideradas irrelevantes para o entendimento da reação. Assim, você deverá concluir que o HCl catalisa essa reação ao diminuir a barreira energética da primeira etapa reacional (seja a partir da instabilização dos reagentes e/ou estabilização do respectivo estado de transição) visto que essa é a possível etapa lenta da reação.

Faça valer a pena

1. Um catalisador é uma espécie química capaz de acelerar uma reação. Isso não significa, contudo, que ele seja capaz de aumentar seu rendimento. Este último parâmetro, por sua vez, está relacionado com fatores termodinâmicos como a energia de Gibbs (G).

Na figura, encontram-se representados cinco perfis reacionais

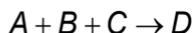


A alternativa que contempla o perfil de uma reação exotérmica sem catalisador (—) e com catalisador (- - -) é:

- I.
- II.
- III.
- IV.
- V.

2. Experimentalmente, uma forma de descobrir a etapa lenta de uma reação é verificando como a velocidade de formação do produto varia em função das concentrações dos reagentes. Aquele reagente que influencia na velocidade da reação comporá o estado de transição da etapa lenta da reação.

Observe os seguintes dados experimentais de uma reação hipotética do tipo:



Dados experimentais da cinética reacional

Experimento	[A] (mol · L ⁻¹)	[B] (mol · L ⁻¹)	[C] (mol · L ⁻¹)	Velocidade (mmol · L ⁻¹ · s ⁻¹)
1	1	1	1	1
2	2	1	1	2
3	1	2	1	1
4	1	1	2	1

Fonte: elaborada pelo autor.

A partir destes dados, é possível afirmar que a o estado de transição da etapa lente contém:

- somente a molécula A.
- somente a molécula B.
- somente a molécula C.
- as moléculas A e C.
- as moléculas C e B.

3. Considerando somente a quantidade de moléculas conhecidas, seria desumano a tentativa de memorizar todas as reações possíveis. Para nossa sorte, todas as reações orgânicas respeitam um conjunto limitado de parâmetros, possibilitando que elas sejam compreendidas segundo quatro tipos diferentes de mecanismos: (i) substituição; (ii) eliminação; (iii) adição e (iv) rearranjo.

Uma reação de substituição, como o próprio nome sugere, é caracterizada pela substituição de um grupo funcional por outro. Abaixo, segue um esquema reacional deste tipo de reação:

Representação esquemática de uma reação de substituição

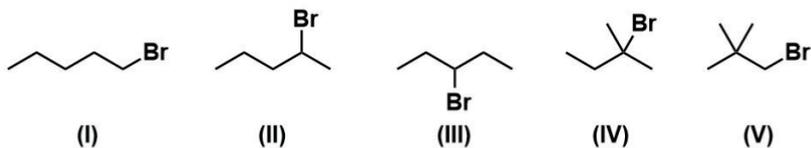


Fonte: elaborada pelo autor.

Para esta reação a velocidade depende tanto do reagente alquílico () quanto do hidróxido.

Considere que as moléculas numeradas de I à V (abaixo) estejam sofrendo este tipo de reação.

Possíveis substratos de uma reação de substituição



Fonte: elaborada pelo autor.

A alternativa que contém a molécula que sofrerá a reação de substituição mais rápida será:

- a) I.
- b) II.
- c) III.
- d) IV.
- e) V.

Referências

COSTA, P. et al. **Ácidos e bases em química orgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2005. 151 p.

Klein, D. **Química orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. v. 1.

_____. **Química orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. v. 2.

McMURRAY, J. **Química orgânica**. Combo. 3. ed. São Paulo: Cengage, 2016.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. v.1

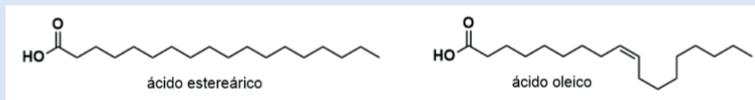
LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Blucher, 1995. 527 p.

Hidrocarbonetos

Convite ao estudo

Os hidrocarbonetos são formados pela união de átomos de carbonos, o tipo de ligação e a quantidade desses átomos fornecem informações importantes em relação a suas características físicas e químicas. Em sua casa, você já deve ter percebido que óleo e/ou gorduras não se misturam com água, isso se deve a sua constituição química. Como a molécula de óleo ou de gordura possui muitos átomos de carbono e de hidrogênio, considerados apolares, não ocorre uma mistura com água, que é considerada polar. A Figura 2.1 mostra as estruturas moleculares de dois ácidos graxos (gorduras), o ácido estereárico, presente nas gorduras de origem animal, é sólido em temperatura ambiente, e o ácido oleico, presente em alguns óleos de origem vegetal, é líquido em temperatura ambiente. Observe que os dois ácidos graxos possuem a mesma quantidade de carbonos, analisando sua fórmula estrutural, você consegue imaginar uma explicação para a diferença nas propriedades físicas das gorduras?

Figura 2.1. Estruturas do ácido estereárico e o do ácido oleico



Fonte: elaborada pela autora.

Após estudar essa unidade, você terá discernimento para reconhecer os tipos de ligações presentes nos compostos orgânicos. Inicialmente, você será apresentado aos tipos de ligações existentes nos carbonos e, para isso, será introduzido e explicado o conceito de hibridização do carbono. Após você ter assimilado essa base conceitual, será apresentada

a definição do primeiro grupo de compostos orgânicos a ser estudado, os hidrocarbonetos, e, por fim, as regras para nomeá-los.

Para que o seu processo de aprendizagem seja efetivo, motivamos você a procurar constantemente aplicações em seu cotidiano, como a nomenclatura e propriedade física dos compostos orgânicos presentes nos gases em botijões, usados para o cozimento de alimentos, nos combustíveis derivados do petróleo, entre outros.

Para te projetar em um ambiente da realidade profissional, supomos algumas situações problemas que poderão existir ao longo da sua jornada. Imagine que você tenha sido contratado para trabalhar em uma empresa do ramo do petróleo, mais especificamente, na área de refinaria. Você irá atuar como responsável pelos processos de destilação fracionada e craqueamento, empregados para transformar o petróleo em outras substâncias, tais como: gasolina, diesel, querosene, etc. No momento da sua contratação, seu supervisor lhe informou que a refinaria havia sido reestruturada e, por conta disso, enfrentava problemas para caracterizar os compostos resultantes desses processos. Dessa forma você ficou encarregado de configurar a torre de destilação, de acordo com suas propriedades físicas. É possível classificar os componentes oriundos da destilação e das reações químicas sofridas? Quais são as técnicas que podem ser utilizadas para quantificar os compostos provenientes da destilação? Você tem uma grande responsabilidade em mãos, o funcionamento da refinaria dependerá das suas escolhas, e suas escolhas poderão ser feitas de forma correta, de acordo com seu empenho ao longo dos conteúdos desta unidade, portanto, aproveite esta oportunidade!

Seção 2.1

Alcanos, alcenos e alcinos

Diálogo aberto

A fonte de energia mais importante que temos hoje em dia é o petróleo, basta olharmos a nossa volta para percebermos que ele possibilita inúmeros processos. Um dos seus principais usos é como combustível, seja em automóveis ou usinas termoelétricas. Além disso, os produtos provenientes do seu refino são matéria prima para a produção química, como o plástico da garrafa PET, das embalagens dos produtos, dos copos plástico etc., que são igualmente importantes para o uso humano. Imaginar o mundo sem suas vantagens é quase impossível. O petróleo é uma mistura complexa, de origem natural, que contém mais de 500 compostos inorgânicos e orgânicos, sendo os hidrocarbonetos, moléculas formadas por hidrogênios e carbonos, predominantes em sua composição. Contudo, a queima dos hidrocarbonetos extraídos do petróleo tem sido associada ao aquecimento global e, nos últimos anos, foi adotada uma abordagem para minimizar o seu uso como combustível. Apesar disso, a tecnologia tem avançado de forma significativa para minimizar os impactos gerados por seu uso indiscriminado. Dessa maneira, os investimentos em refinarias de petróleo e afins continuam crescendo de forma significativa. Ao finalizar seu curso, e atendendo à demanda de crescimento nessa área, você foi contratado por uma refinaria para atuar como responsável da área de pesquisa. Um dos objetivos dessa área é o isolamento de alguns hidrocarbonetos que são alvos sintéticos de interesse da indústria. No seu primeiro dia no laboratório, seu supervisor te apresentou três moléculas de grande relevância para indústria, que estão dispostas na Figura 2.2:

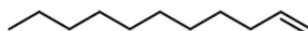
Figura 2.2 | Hidrocarbonetos alvos para indústria



A



B



C

Fonte: elaborada pela autora.

As temperaturas de ebulição são: para o composto A, $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, para o B, $68\text{ }^{\circ}\text{C}$ e para o C, $213\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ele solicitou um relatório com a classificação e o nome das moléculas seguindo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), além disso, você deve propor duas ou três estruturas que tenham ponto de ebulição parecido com as moléculas A e C. Para que o relatório esteja bem embasado teoricamente, é ideal que você explique as diferenças nas temperaturas de ebulição destes compostos.

Para ajudá-lo na resolução desses questionamentos, você irá aprender como é a estrutura dos hidrocarbonetos, como as ligações simples, duplas e triplas são formadas, do ponto de vista orbitalar, e vai entender como se dão sua classificação, sua nomenclatura e suas propriedades físicas.

Não pode faltar

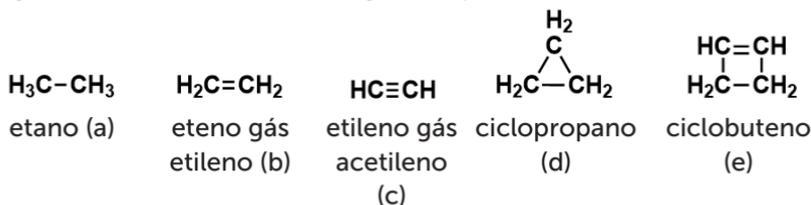
Hidrocarbonetos são definidos como moléculas contendo somente hidrogênio e carbono em sua composição, e são divididos em alifáticos e aromáticos:

Os alifáticos são subdivididos em alcanos (cadeia aberta) e cicloalcanos (cadeia fechada), que possuem cadeia saturada (ligações simples), e alcenos, alcinos e cicloalcenos, que possuem cadeia insaturada (presença de duplas ou triplas ligações).

Os alcanos apresentam cadeia saturada e fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, em que n é um número inteiro correspondente à quantidade de carbonos na estrutura. Exemplo: gás etano, C_2H_6 , utilizado na produção de gás natural (Figura 2.3a). Os alcenos possuem pelo menos uma insaturação na forma de ligação dupla, e sua fórmula geral é C_nH_{2n} . Exemplo: eteno C_2H_4 , também conhecido como gás etileno, é responsável pelo amadurecimento de algumas frutas (Figura 2.3b). Os alcinos têm pelo menos uma insaturação na forma de ligação tripla e sua fórmula geral é $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Exemplo: etino, C_2H_2 , também conhecido como gás acetileno, é utilizado como combustível para soldadores (Figura 2.3c). Os ciclo-alcanos possuem cadeia saturada e fechada, sua fórmula geral é C_nH_n . Exemplo: ciclopropano, C_3H_6 , utilizado como anestésico (Figura 2.3d). Além dos ciclo-alcanos, também existem os ciclo-alcenos, os quais contêm em sua cadeia fechada

uma ligação dupla, sua fórmula geral é C_nH_n . Exemplo: ciclobuteno, utilizado na como matéria prima para síntese de polímeros.

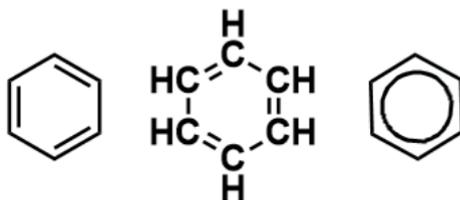
Figura 2.3 | Fórmulas estruturais de alguns compostos alifáticos



Fonte: elaborada pela autora.

Diferentemente dos alifáticos, os aromáticos são compostos cíclicos com duplas ligações alternadas e não são classificados com cicloalcanos, pois possuem características próprias. Os hidrocarbonetos aromáticos mais comuns são compostos que contêm o anel benzênico ou núcleo benzênico, que podem estar representados das formas mostradas na Figura 2.4. A química desses compostos não será abordada nesse momento.

Figura 2.4 | Fórmulas estrutural e maneiras de representação do anel aromático benzeno



Fonte: elaborada pela autora.



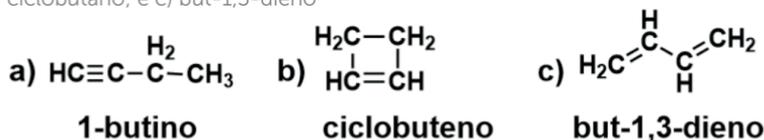
Exemplificando

Alguns compostos com ligações duplas e triplas são importantes intermediários utilizados na indústria de polímeros. Temos como exemplo o composto C_4H_6 . A partir dessa fórmula, podemos propor os seguintes compostos:

A fórmula molecular C_4H_6 é facilmente interpretada como um alcino (Figura 2.5a) e um cicloalcano de fórmula C_nH_{2n-2} (Figura 2.5b). Além disso, perceba que, nas fórmulas gerais, a cada ligação a mais entre os

carbonos o número de hidrogênio diminui em duas unidades. Dessa forma, podemos propor, de forma convicta, um composto que possui duas ligações duplas (Figura 2.5c)

Figura 2.5 | Fórmulas estruturais a partir da fórmula molecular: a) 1-butino; b) ciclobutano; e c) but-1,3-dieno



Fonte: elaborada pela autora.

Como você constatou nas estruturas supracitadas, o carbono, elemento primordial para caracterização de compostos orgânicos, faz quatro ligações covalentes, que ocorrem entre átomos de carbono e/ou átomos de hidrogênio.

As quantidades de ligações do carbono são previstas analisando, inicialmente, sua distribuição eletrônica no estado fundamental: os seis elétrons presentes neste elemento são distribuídos dessa forma: $1s^2 2s^2 2p^2$. O orbital $2p^2$ é o único que possui elétrons desemparelhados apropriados para formarem ligações, dessa forma, conclui-se que o carbono, em seu estado fundamental, pode fazer apenas duas ligações.

O fato do átomo de carbono fazer quatro ligações covalentes é explicado considerando que, antes da reação, um elétron do orbital $2s^2$ seja promovido para o subnível $2p$, e, nesse novo estado, os orbitais do carbono passarão a ter quatro elétrons desemparelhados, sendo, por isso, capazes de fazer quatro ligações. Você compreenderá melhor esse fato, representando os orbitais em forma de "caixas", como mostra a Figura 2.6a. O formato dos orbitais s e p , assim como dos orbitais híbridos sp^3 , está representado na Figura 2.6b. As letras usadas para diferenciar cada orbital p demonstra as três orientações espaciais que eles possuem: x , y e z .



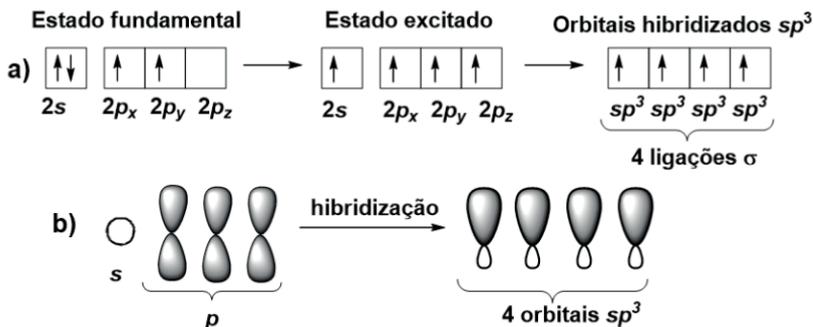
Pesquise mais

A distribuição dos elétrons nos subníveis dos orbitais deve seguir algumas regras, como o princípio de exclusão de Pauli, regra de Hund

e o princípio de Aufbau. Para mais informações, consulte as páginas 223 a 232 do livro:

Klein, D. **Química Orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC; 2016. Vol 1.

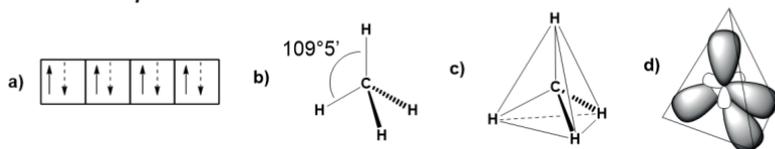
Figura 2.6 | Hibridização do tipo sp^3 do carbono: a) distribuição eletrônica do C, excitação de 1 elétron e hibridização; e b) orbitais puros e híbridos



Fonte: elaborada pela autora.

A energia para excitação do elétron (energia necessária para que um elétron passe de um orbital menos energético para outro mais energético) é de aproximadamente 96 Kcal/mol. A passagem do elétron para o subnível p leva à formação de quatro novos orbitais híbridos sp^3 (mistura de um orbital s com três orbitais p), todos eles equivalentes em termos energéticos, daí o nome de hibridização. Fique atento que o número de orbitais híbridos será sempre igual ao número de orbitais que havia antes de hibridizar. Agora que o carbono possui quatro elétrons desemparelhados (Figura 2.6a), esses elétrons estão adequados para formar quatro ligações simples, do tipo sigma (σ), com outros átomos, por exemplo, com o hidrogênio, originando a molécula metano (CH_4), como podemos ver na Figura 2.7a, em que as setas tracejadas representam um elétron de cada hidrogênio ligado ao carbono. Experimentalmente, as quatro ligações do átomo central do carbono possuem um ângulo de $109^\circ 5'$ (Figura 2.7b), resultando em uma geometria tetraédrica (2.7c), o que corrobora a ideia de orbitais idênticos no carbono, nesse caso, quatro orbitais sp^3 (Figura 2.7d). As ligações σ ocorrem com a sobreposição dos orbitais híbridos do carbono e o orbital s dos hidrogênios.

Figura 2.7 | Molécula do metano: a) hibridização; b) ângulo de ligação; c) geometria; e d) orbitais sp^3

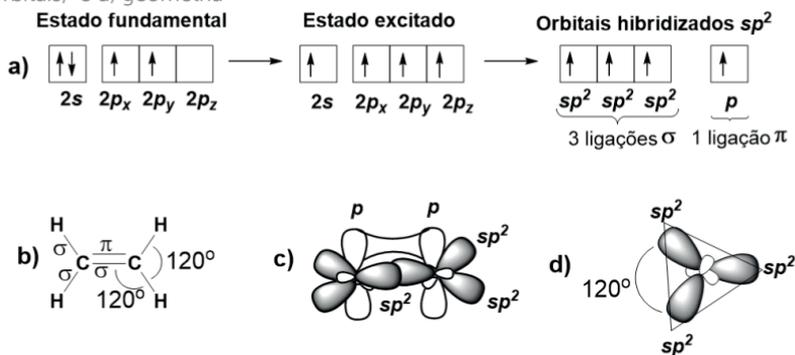


Fonte: elaborada pela autora.

Você deve estar se perguntando se a hibridização explica somente as ligações simples, mas a resposta é que não, as ligações duplas e triplas também são oriundas da hibridização do carbono. A presença do orbital p puro, um de cada carbono, estabelece uma ligação em que, diferente da ligação sigma, os orbitais não se sobrepõem, mas ficam paralelos, formando a ligação pi (π).

A hibridização do tipo sp^2 (Figura 2.8a) ocorre em compostos carbônicos que possuem ao menos uma ligação dupla, como exemplo utilizaremos o eteno C_2H_4 . Cada carbono hibridizado sp^2 faz três ligações simples (σ) e uma ligação dupla (π) (Figura 2.8b). Na Figura 2.8c, os orbitais p ficam paralelos, diferente dos orbitais sp^2 , que se sobrepõem. A geometria da molécula é trigonal planar e o ângulo de ligação entre os três átomos ligados ao carbono é de aproximadamente 120° (Figura 2.8d).

Figura 2.8 | Molécula de eteno: a) hibridização tipo sp^2 ; b) ângulos de ligação; c) orbitais; e d) geometria

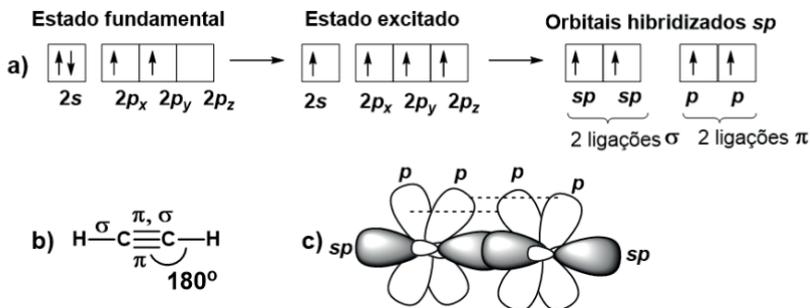


Fonte: elaborada pela autora.

O átomo de carbono que contém ligação tripla com qualquer átomo apresenta hibridização do tipo sp (Figura 2.9a), e as quatro

ligações entre os átomos são: duas simples (σ) e duas duplas (π). A geometria da molécula é linear e o ângulo de ligação entre os três átomos ligados ao carbono é de 180° (Figura 2.9b), o formato dos orbitais envolvidos nessas ligações está representado na Figura 2.9c. Como exemplo, demonstramos a molécula etino na Figura 2.9.

Figura 2.9 | Molécula de etino: a) hibridização tipo sp; b) ângulo da ligação; e c) orbitais



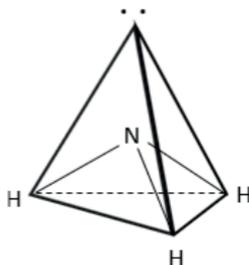
Fonte: elaborada pela autora.



Refleta

O carbono tetraédrico, ligado a quatro átomos, possui ângulo de ligação igual a 109° . A molécula de amônia, NH_3 , possui ângulo de ligação de 107° e sua geometria é a piramidal (Figura 2.10), sugerindo uma certa semelhança com os orbitais hibridizados do carbono. Como ocorre a hibridização do nitrogênio da amônia, e por que o arranjo final é o mesmo do carbono tetraédrico?

Figura 2.10 | Arranjo espacial dos átomos na molécula de amônia



Fonte: elaborada pela autora.

De forma comparativa, os compostos alifáticos apresentam propriedades físicas semelhantes quando possuem número igual de

carbono. A quantidade de carbono em sua estrutura é um ponto determinante para seu estado físico, podendo ser encontrados nas formas gasosa, líquida e sólida, sendo que os compostos gasosos são os hidrocarbonetos de menores massas moleculares. A presença de átomos de carbono e hidrogênio atribui à molécula o caráter apolar, portanto as moléculas se unem por uma força intermolecular fraca, também conhecida como força dipolo induzido – dipolo induzido, conseqüentemente, esses compostos possuem baixo ponto de fusão e ebulição. A presença de ramificações na estrutura faz com que essas forças sejam mais fracas, diminuindo seu ponto de ebulição. Além disso, não se dissolvem em água e, ao se misturarem, por possuírem densidade menor, ficam acima da água. Tendem a se dissolver em solventes de baixa polaridade.



Assimile

A força de atração dipolo induzido – dipolo induzido, também é conhecida como força de Van der Waals ou de London. Esse tipo de força é a mais fraca unindo as moléculas, por esse motivo os hidrocarbonetos têm muita facilidade de mudança do estado físico. Porém, quanto maior a massa molar, maior a interação, uma vez que quanto maior a superfície de contato entre as moléculas, maior será a indução e a atração entre ambas. Um exemplo que você tem em casa de hidrocarboneto sólido é a parafina, utilizada na fabricação de velas, conseqüentemente, você deduz que o peso molecular dela é alto quando comparado com o butano, um dos componentes do gás de cozinha, que é gasoso em temperatura ambiente.

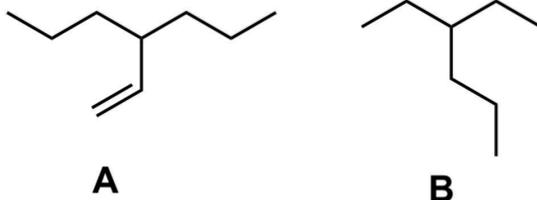
Você percebeu que as propriedades físicas, assim como o nome das moléculas, dependem da quantidade e do tipo de ligações que o carbono possui? O nome de um composto deve conter informações fundamentais para o reconhecimento da sua estrutura, e como existem milhares de compostos orgânicos, foi necessária uma sistematização para a nomenclatura de compostos orgânicos. Essas recomendações foram feitas pela IUPAC.

Para dar nomes aos compostos com cadeia linear, primeiramente identifica-se a cadeia principal, que deve possuir, na ordem de prioridade: grupo funcional; maior número de insaturações; maior número de átomos de carbono; e maior número de radicais substituintes.



Na Figura 2.11 temos duas estruturas de hidrocarbonetos:

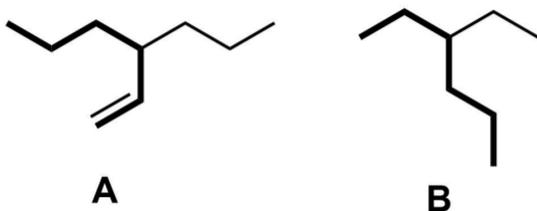
Figura 2.11 | Hidrocarbonetos A e B



Fonte: elaborada pela autora.

O composto **A** possui uma insaturação que deve estar presente na cadeia principal, que contém seis átomos de carbono. O composto **B** possui a cadeia mais longa, com seis carbonos, sendo denominada a cadeia principal. As cadeias principais estão destacadas em negrito na Figura 2.12:

Figura 2.12 | Reconhecimento da cadeia principal dos hidrocarbonetos A e B



Fonte: elaborada pela autora.

Após o reconhecimento da cadeia principal, a quantidade de carbonos, o tipo de ligação e a função orgânica são reconhecidos de acordo com o Quadro 2.1. Para os compostos de cadeia linear, os nomes são constituídos de três partes principais: prefixo, infixo e sufixo. Assim, quando você ler o nome de um composto, você conseguirá associá-lo à fórmula estrutural. Exemplos: o gás etino, é um hidrocarboneto constituído por dois carbonos e uma ligação tripla; o etano é um hidrocarboneto que possui dois carbonos e ligação simples entre eles.

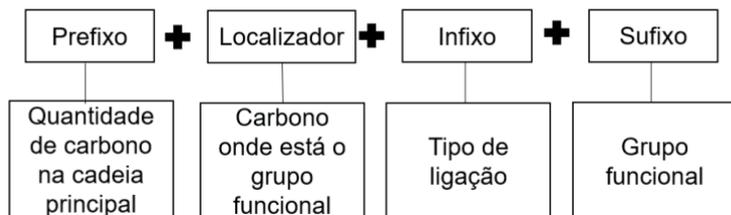
Quadro 2.1 | Prefixos, infixos e sufixo que compõem a nomenclatura do composto

Prefixo	Infixo	Sufixo
1 = met 2 = et 3 = prop 4 = but 5 = pent 6 = hex 7 = hept 8 = oct 9 = non 10 = dec 11 = undec 12 = dodec	Saturada = an Insaturada 1 dupla = en 2 duplas = dien 3 duplas = trien 1 tripla = in 2 triplas = diin 3 triplas = triin 1 dupla e 1 tripla = enin	Hidrocarboneto = o

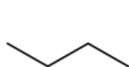
Fonte: elaborado pela autora.

Existem alguns compostos que devem possuir um localizador, indicando em qual carbono está a função orgânica. Veja na Figura 2.13a que o butano não precisa de localizador, porém, o composto buteno pode ser representado por but-1-eno (Figura 2.13b) ou but-2-eno (Figura 2.13c), apesar de possuírem a mesma fórmula molecular eles diferem na fórmula estrutural, dessa forma, é indispensável a numeração antes da função orgânica. Compostos que se apresentam nessa condição são chamados de isômeros, e você verá os diversos tipos de isomeria ao longo das unidades.

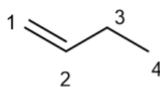
Figura 2.13 | Sistema de nomenclatura para compostos orgânicos: a) butano; b) but-1-eno; e c) but-2-eno



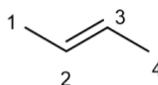
Exemplos:



butano



but-1-eno



but-2-eno

Fonte: elaborada pela autora.

A nomenclatura de compostos com cadeia ramificada segue a seguinte ordem:

1°. O nome da cadeia principal é dado da mesma maneira que a cadeia normal;

2°. Começar a numeração o mais próximo possível do grupo funcional, insaturações ou radicais;

3°. A soma dos números mencionada na etapa 2 deve ser a menor possível;

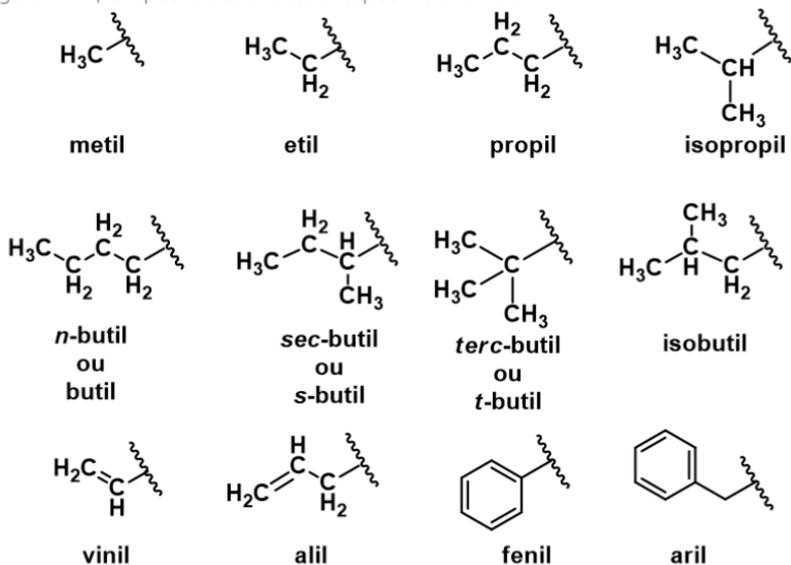
4°. Os números são escritos, de preferência, antes dos nomes dos grupos, separados destes por hífen e, entre si, por vírgulas;

5°. Radicais iguais no mesmo composto recebem os prefixos di, tri, tetra, etc.

6°. Os radicais são escritos em ordem alfabética. Os prefixos di, tri, tetra, *sec* e *terc* não interferem na ordem alfabética, já os prefixos *iso* e *n* são considerados na ordem alfabética.

As estruturas das ramificações mais utilizadas, assim como seus nomes, estão dispostas na Figura 2.14. Como você pode observar, a terminologia é mantida e se modifica no sufixo IL:

Figura 2.14 | Grupos radicais e seus respectivos nomes

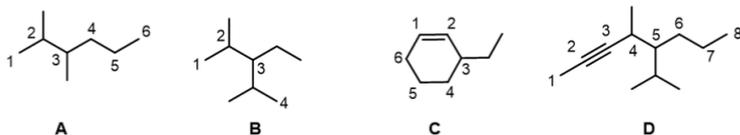


Fonte: elaborada pela autora.



Observe as estruturas na Figura 2.15:

Figura 2.15 | Hidrocarbonetos para serem nomeados



Fonte: elaborada pela autora.

A numeração do composto **A** se inicia o mais próximo das ramificações, uma vez que a soma dos números é a menor possível. A correta numeração do composto **B** deve ocorrer na cadeia que possuir o maior número de ramificações. No composto **C**, a cadeia principal contém seis carbonos e a numeração deve ser iniciada próxima à insaturação, pois essa tem prioridade perante à ramificação. No composto **D**, a cadeia principal tem oito carbonos, numeração iniciada próxima à insaturação, as ramificações são a metila e a isopropila, note que o prefixo iso deve ser considerado na ordem alfabética.

Sem medo de errar

Lembre-se que você foi contratado como responsável da área de pesquisa de uma refinaria e, no seu primeiro dia no laboratório, seu supervisor lhe apresentou três moléculas de grande relevância para indústria, pediu para você nomeá-las e elaborar uma proposta para explicar a diferença entre seus pontos de ebulição, além disso, você deveria propor estruturas que teriam pontos de ebulição similares. Agora, com todas essas informações, você pode propor as decisões corretas a serem tomadas. O seu desafio inicial era classificar e nomear os compostos propostos pelo seu supervisor, apresentados na Figura 2.2:

Figura 2.2 | Hidrocarbonetos alvos para indústria



Fonte: elaborada pela autora.

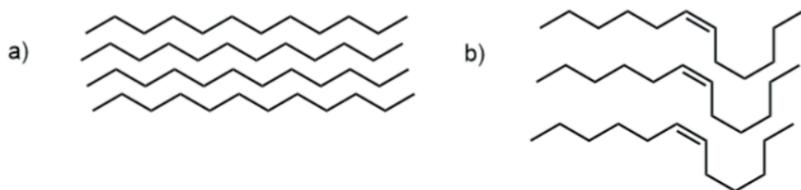
Para nomeá-los, você sabe que a nomenclatura dos compostos é formada por prefixo+infixo+sufixo. Assim, você define que: o composto **A** é um alcano de cadeia fechada, e seu nome segundo regra da IUPAC é ciclopropano; o composto **B** é um alcano de cadeia aberta, e seu nome segundo regra da IUPAC é hexano; e o composto **C** é um alceno de cadeia aberta, e seu nome segundo regra da IUPAC é undec-1-eno.

Em relação aos pontos de ebulição apresentados (**A** -33 °C, **B** 68 °C e **C** 213 °C), você consegue perceber que o aumento da cadeia carbônica faz com que seja necessária uma energia maior para a substância passar do estado líquido para o gasoso. Isso se deve tanto ao aumento do peso molecular, quanto ao aumento das forças intermoleculares. Apesar das moléculas apresentarem a interação mais fraca existente entre moléculas, ao aumentar o número de carbono presente na estrutura, a força intermolecular se propaga por toda a molécula, e quanto maior for o composto, mais força terá.

Para propor moléculas que possuam ponto de ebulição parecidos, você pode pensar em compostos com número de carbonos próximos ao das moléculas apresentadas. Perceba que o ciclopropano é um gás à temperatura ambiente, assim, você pode propor o metano, etano e butano como exemplos de moléculas com ponto de ebulição abaixo da temperatura ambiente. O hexano é líquido à temperatura ambiente, porém, a temperatura de ebulição não é tão elevada como o undec-1-eno, então você pode propor moléculas com cinco sete ou oito carbonos na sua estrutura, como o pentano, heptano e octano. Já em relação ao undec-1-eno, você deve pensar em moléculas maiores, com nove, dez ou doze, como o nonano, decano e o dodeceno.

A presença de uma ou mais ligações duplas diminui o ponto de ebulição e de fusão de um composto comparativamente a seu respectivo alcano, isso acontece porque a presença da ligação dupla não permite um "empacotamento" efetivo das moléculas. Vejamos a Figura 2.16, observe que em 2.16a as moléculas se "encaixam" de forma eficiente, assim elas permanecem com maior interação entre elas e as suas forças intermoleculares conseguem se propagar por toda extensão das moléculas. Já na figura 2.16b, a presença da dupla ligação não permite essa interação de forma eficiente, por conta disso os alcenos possuem pontos de fusão e ebulição menores.

Figura 2.16 | Diferença nas formas de empacotamento. a) em alcanos; e b) em alcenos



Dessa forma você consegue concluir que, além do tamanho da cadeia nos hidrocarbonetos, os tipos de ligações entre carbonos são extremamente importantes para prever suas propriedades físicas.

Avançando na prática

Solventes orgânicos: como identificá-los

Descrição da situação-problema

As indústrias farmacêuticas estão entre as indústrias mais lucrativas do mundo, e não é de se espantar, uma vez que a qualidade e expectativa de vida do ser humano têm aumentado significativamente, principalmente por causa do avanço científico vindo dessa área. Imagine que você foi contratado para trabalhar em uma farmacêutica multinacional como o responsável pelo laboratório de síntese orgânica. Como primeiro projeto, você foi designado a realizar a síntese de um esteroide e, ao adentrar o laboratório para realizar sua primeira reação, você se deparou com três frascos de solventes sem etiqueta sobre sua bancada. Ao lado deles havia um recado dizendo que estes solventes eram hexano, decano e 1,2-dimetóxi-etano. Como você pode identificá-los? Além disso, na sua rota sintética, o seu meio reacional deve ser aquecido até 150 °C. Qual dos solventes é mais viável para essa reação?

Resolução da situação-problema

Para encarar o primeiro desafio, você deve lembrar das tendências de solubilidade, em que semelhante dissolve semelhante. Se você misturar uma pequena alíquota de cada solvente em água, o hexano e o decano não se misturarão com a água por causa da sua baixa

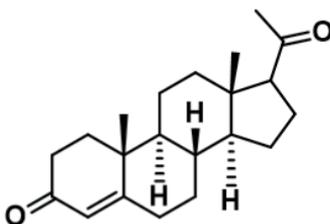
polaridade, já o 1,2-dimetóxi-etano, que é um solvente polar, sim. Após ter feito esse teste, você poderá identificar o frasco de um dos compostos. Para determinar os outros solventes você pode submeter os dois solventes a um sistema de aquecimento. Como o hexano possui o menor peso molecular, o seu ponto de ebulição é menor, já o decano possui quatro carbonos a mais e tem o ponto de ebulição maior.

Da mesma forma, a escolha do solvente deve ser feita primeiramente em relação a sua solubilidade com os reagentes, o qual deve solubilizar todos ou sua maioria. No seu projeto inicial, você fará a síntese de um esteroide, composto formado por carbono e hidrogênio, assim, o solvente que tende a solubilizá-lo também deve ser hidrocarboneto, entre os solventes citados, você tem hexano, 1,2-dimetóxi-etano e decano. Os solventes mais indicados seriam o hexano e o decano, pelas suas semelhanças funcionais, ambos são hidrocarbonetos assim como o esteroide. Como você necessitará de alta temperatura, em torno de 150 °C, o decano é o mais indicado para realizar essa síntese, já que, por possuir maior peso molecular, seu ponto de ebulição será maior do que o hexano.

Faça valer a pena

1. A progesterona é um dos hormônios do nosso corpo que regula diversas funções. Apesar de ser produzida em homens e mulheres, é nas mulheres que ela exerce um papel mais indispensável. Ela é produzida nos ovários, na placenta e nas glândulas suprarrenais. Tem como função principal preparar o corpo para a gravidez. Sua fórmula estrutural está representada na figura abaixo:

Figura | Fórmula estrutural da progesterona



Fonte: elaborada pela autora

De acordo com a fórmula estrutural da progesterona, quantos carbonos com hibridização sp^2 essa molécula possui?

- a) 17. d) 0.
 b) 5. e) 15.
 c) 4.

2. A reação de transesterificação, que transforma um triglicerídeo (tri-éster) em glicerídeos (mono-ésteres), é muito utilizada para produção de biodiesel. Imagine que o triglicerídeo utilizado na reação abaixo provém de uma gordura saturada formando glicerídeos saturados, como representado na figura:

Figura | Reação de transesterificação



Fonte: elaborada pela autora.

Sabendo que os grupos substituintes R1, R2 e R3 são hidrocarbonetos, assinale a alternativa que contém a fórmula geral desses grupos.

- a) C_nH_{n+2} .
 b) C_nH_{n+1} .
 c) C_nH_n .
 d) C_nH_{n-2} .
 e) C_nH_{n-1} .

3. A configuração eletrônica de um elemento no seu estado fundamental estabelece os orbitais ocupados pelos seus elétrons. Dessa forma, temos para o carbono a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, e para o boro $1s^2 2s^2 2p^1$. Esses átomos se ligam com o hidrogênio para formar os compostos CH_4 e BH_3 .

Analisando a distribuição eletrônica desses átomos no seu estado fundamental, assinale a alternativa que descreve a situação necessária para que as ligações nas moléculas CH_4 e BH_3 ocorram.

- a) O carbono e o boro sofrem hibridizações para formar os orbitais sp e sp^2 respectivamente.
- b) O carbono e o boro sofrem hibridizações para formar os orbitais sp^2 e sp^2 respectivamente.
- c) O carbono e o boro sofrem hibridizações para formar os orbitais sp^2 e sp^3 respectivamente.
- d) O carbono e o boro sofrem hibridizações para formar os orbitais sp^3 e sp^3 respectivamente.
- e) O carbono e o boro sofrem hibridizações para formar os orbitais sp^3 e sp^2 respectivamente.

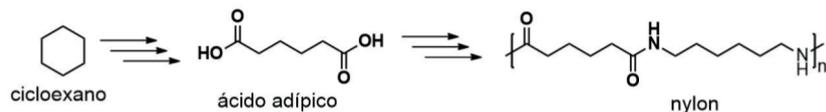
Seção 2.2

Análise conformacional de alcanos e cicloalcanos

Diálogo aberto

As refinarias de petróleo são as maiores fornecedoras de hidrocarbonetos, entre eles estão alguns combustíveis, como o propano e butano, constituintes dos gases utilizados nos botijões de cozinha, e o iso-octano, principal componente da gasolina. O trabalho inicial que você fez na refinaria estava relacionado à sua classificação e propriedades físicas. Contudo, as refinarias, além fornecerem combustíveis, fornecem matérias primas para a indústria farmacêutica, de polímeros e de fertilizantes. Certamente você já fez uso de polímeros, pois eles estão presentes no nosso dia a dia. Vejamos o exemplo do nylon: é considerado um dos polímeros mais comuns, sua ótima resistência ao desgaste e ao tracionamento acarreta a sua utilização na produção de diversos produtos, desde a confecção de roupas de banho (biquínis e sungas) até a produção de parafusos e engrenagem. A Figura 2.17 mostra uma das matérias primas utilizada na produção do nylon, o ácido adípico. Esse ácido é produzido de forma industrial, tendo como material de partida o ciclohexano, proveniente do petróleo.

Figura 2.17 | Esquema sintético para produção do nylon partindo do ciclohexano



Fonte: elaborada pela autora.

Ainda falando sobre os polímeros, como o isopor e a espuma de colchão, para que sua produção seja feita de forma adequada, é necessário um agente de expansão, que é responsável por dar volume aos polímeros, expandindo-os. Um dos agentes de expansão que foi mais usado no último século é o CFC (clorofluorcarbono). Desde que os CFC's foram banidos no Brasil por causar destruição da camada de ozônio, outros agentes passaram a integrar o quadro para expansão dos polímeros, entre eles o pentano e o ciclopentano,

considerados ecologicamente corretos por não reagirem com a camada de ozônio. O ciclopentano, C_5H_{10} , é um hidrocarboneto que possui cinco carbonos em sua estrutura, considerado menos estável que o cicloexano, mas mais estável que os outros cicloalcanos de cadeia menores. Perceba que a estabilidade dos cicloalcanos varia de acordo com a quantidade de carbono que possuem, mas o tamanho da cadeia é só um dos critérios para se analisar a estabilidade.

Agora, vamos te projetar, novamente, no ambiente profissional em que você foi contratado, a refinaria de petróleo, onde ficou encarregado pela torre de destilação e refinamento das frações de hidrocarbonetos. Inicialmente, você foi capaz de propor os nomes corretos dos compostos de interesse, assim como conseguiu elaborar uma boa explicação para suas propriedades físicas. Você já sabe que a torre de destilação separa os compostos por faixas de ponto de ebulição, e que após essa primeira separação as frações são novamente destiladas, de forma mais criteriosa, para uma separação mais "fina". Em uma dessas separações, foram coletadas 3 frações de hidrocarbonetos, os compostos separados foram etil-cicloexano e 2-metil-propano e o ciclopropano, porém, essas frações não foram identificadas de forma garantida. Além disso, ao analisar uma das frações à temperatura ambiente, por uma técnica de análise muito precisa, a ressonância magnética nuclear (RMN), o analista propôs a existência de dois compostos naquela fração e não apenas um, como estava indicado. Então, primeiramente, você deve ser capaz de identificá-los, você conseguiria? Depois disso, você conseguiria examinar e resolver o problema da análise feita com a fração que apresentou dois compostos, e que deveria ter apenas um? Complete seu relatório, respondendo como a estabilidade pode influenciar a reatividade da molécula, e proponha a conformação mais estável para cada um dos compostos.

Para responder a essas e outras questões, venha conhecer mais sobre a estabilidade dos alcanos e cicloalcanos, como a maneira que os grupos se arranjam em torno das ligações e o que isso acarreta para estabilidade e reatividade dos compostos.

Não pode faltar

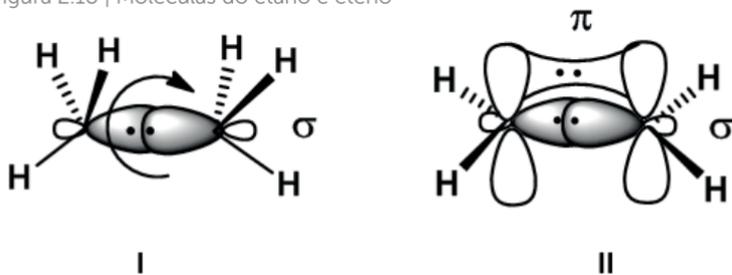
Antes de iniciar a leitura, é importante se lembrar que as moléculas orgânicas possuem estruturas tridimensionais, apesar da fórmula estrutural ser representada, na maioria das vezes, de forma plana. Em temperatura ambiente, as ligações σ dos compostos estão constantemente rotacionando e, dessa forma, os átomos em torno dessa ligação ocupam um novo espaço.



Refleta

Como você sabe, os hidrocarbonetos que possuem uma ligação simples (σ) entre carbonos envolvem sobreposição de orbitais sp^3-sp^3 , já os hidrocarbonetos que possuem uma ligação dupla (π) entre carbonos envolvem a sobreposição de orbitais sp^2-sp^2 e $p-p$. A Figura 2.20 mostra essas ligações nos composto etano (I) e eteno (II). Em relação às suas energias de rotação, as ligações σ possuem uma baixa barreira energética em relação as ligações π , isso significa que é necessária pouca energia para que ligações σ se rotacionem. Dessa forma as conformações são predominantes em compostos que possuem ligações simples. A rotação dessas moléculas pode ocorrer de maneira igual? Qual a condição para que a rotação ocorra nas duas moléculas?

Figura 2.18 | Moléculas do etano e eteno



Fonte: elaborada pela autora.

Cada arranjo tridimensional que essa rotação em torno da ligação simples promove é conhecido como **conformação**. Cada arranjo que uma molécula exibe é chamado de **confômero**. Abaixo temos o exemplo de dois confômeros do butano. No primeiro caso, note que os radicais $-CH_3$ de ambos os carbonos estão ocupando a

mesma posição no espaço. A rotação no eixo da ligação carbono-carbono (C2-C3), produz outro confôrmere, que possui esses radicais em posições diferentes.

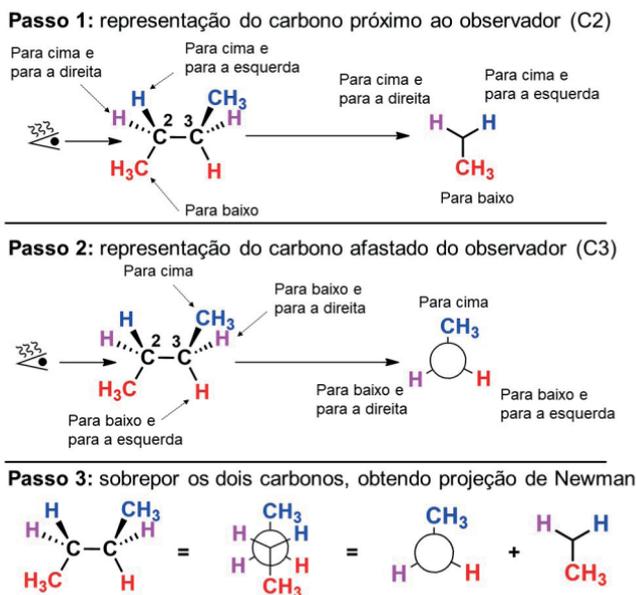
Figura 2.19 | Conformações do n-butano representadas por cunhas e traço



Fonte: elaborada pela autora.

Uma das formas para representar os confôrmereos de alcanos e cicloalcanos é a projeção de Newman. Para que você consiga montar essa projeção, imagine que esteja observando a molécula no sentido do eixo da ligação carbono 2 e carbono 3. Na representação, os substituintes, hidrogênios e metila, do carbono 2, estão representados na frente do círculo. O carbono 3 está representado na parte de trás do círculo. A forma como é feita essa montagem da projeção de Newman segue os passos representados na Figura 2.20.

Figura 2.20 | Montagem da projeção de Newman

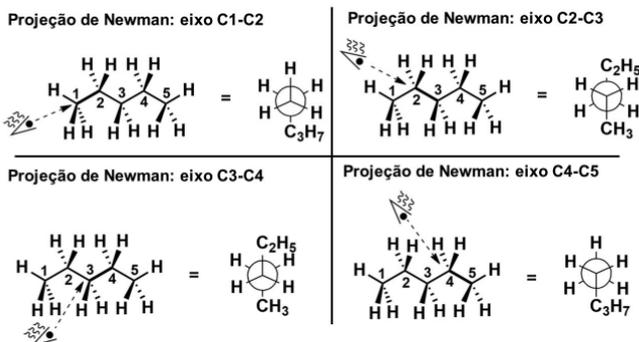


Fonte: elaborada pela autora.



A Projeção de Newman pode ser feita para diversos eixos em um mesmo composto. Veja o exemplo do pentano na Figura 2.21, em que a seta indica onde você deve olhar para obter a projeção elaborada.

Figura 2.21 | Projeções de Newman do composto pentano



Fonte: elaborada pela autora.

Como você pode imaginar, a ligação simples entre carbonos gira de várias formas, gerando inúmeros compostos, com diferentes ângulos entre os substituintes, sem alterar conectividade, os confôrmeros. Cada um desses confôrmeros tem uma energia associada à estabilidade que seus substituintes geram no espaço ocupado. Relacionar os níveis de energia associados às diferentes conformações de uma molécula é um estudo chamado de **análise conformacional**.

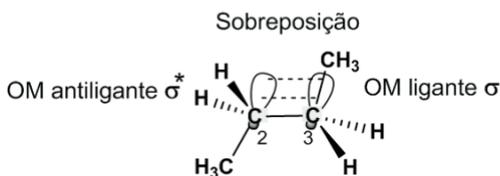
É importante que você saiba que a relação entre energia potencial de um sistema e sua estabilidade é inversamente proporcional. Quanto maior a energia potencial de um sistema, menor sua estabilidade. Lembre-se, também, que esses conceitos são sempre relativos, ou seja, é medida a diferença de energia entre os confôrmeros.

A análise conformacional é governada por dois efeitos estéreo-eletrônicos que influenciam a estabilidade dos confôrmeros:

I. **Tensão torcional:** inclui a repulsão dos pares de elétrons da ligação σ e o impedimento estéreo que ocorre quando dois substituintes ocupam a mesma posição no espaço.

II. **Estabilização pela interação dos orbitais ligante e antiligante:** acontece de forma efetiva quando o orbital molecular antiligante (OM*) do carbono frontal interage de forma efetiva com o orbital molecular (OM) ligante do carbono traseiro. Como exemplo temos a interação do orbital molecular ligante do C3 com o antiligante do C2 da molécula *n*-butano (Figura 2.24). Para você entender melhor, o conceito de OM ligante é referenciado ao orbital que participa da ligação, e o OM antiligante não participa da ligação, permanecendo vazio. O número de orbitais ligantes e antiligantes é o mesmo.

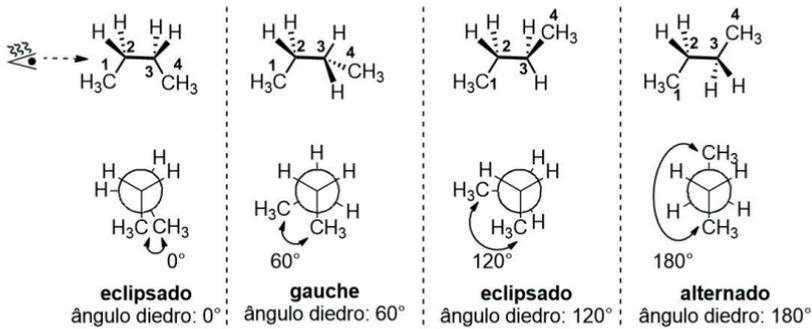
Figura 2.22 | Interação positiva entre OM ligante e OM não ligante na molécula de *n*-butano



Fonte: elaborada pela autora.

A cada variação de ângulo, por menor que ela seja, uma molécula tem uma infinidade de confôrmeros possíveis. Vamos analisar como exemplo o *n*-butano, considerando a ligação entre os carbonos C2 e C3 girando livremente em torno do próprio eixo. Embora sejam formados vários confôrmeros, apenas os mais representativos são estudados, como mostra a Figura 2.23. Neste exemplo, C1, C2 e C3 permanecem estacionários, enquanto C4 se move gradualmente, de 60° em 60°.

Figura 2.23 | Conformações do *n*-butano e suas projeções de Newman

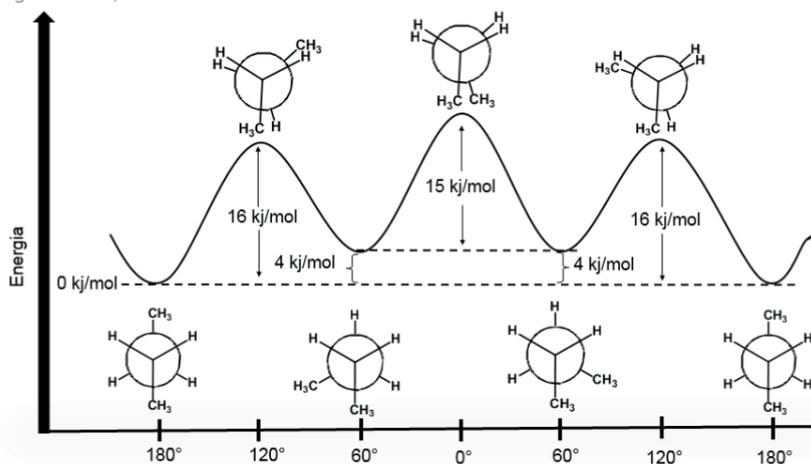


Fonte: elaborada pela autora.

O ângulo diedro, também conhecido como ângulo de torção, é o ângulo formado por dois semiplanos, e cada confôrmere recebe um nome de acordo com o a distância em ângulo diedro entre seus substituintes. Dessa forma, temos o confôrmere eclipsado, em que as metilas em C1 e C4 se encontram na mesma posição do espaço e, por isso, ângulo diedro de 0° ; no confôrmere gauche, existe um ângulo diedro de 60° entre as metilas C1 e C4; e no alternado as metilas C1 e C4 estão em lados oposto.

Consoante a esses efeitos, a Figura 2.24 mostra a análise conformacional do *n*-butano, e por meio dessa análise você poderá constatar a estabilidade dos confôrmere.

Figura 2.24 | Análise conformacional do *n*-butano



Fonte: elaborada pela autora.

O confôrmere alternado, com ângulo diedro de 180° , possui energia potencial relativa igual a 0 KJ/mol, considerado o mais estável. Além de apresentar a maior distância possível entre os substituintes mais volumosos (metilas), fazendo com que ele tenha a menor tensão torcional, ocorre uma estabilização extra dos orbitais moleculares ligante e antiligante, como mostrado na Figura 2.24.

O confôrmere gauche, com ângulo de 120° entre as metilas, tem energia potencial relativa 4 kJ/mol maior que o alterna, dessa forma, é considerado o segundo mais estável. Apesar de não ter uma interação efetiva dos OM's ligante e não ligante, pois eles não estão alinhados, seus substituintes estão em uma distância consideravelmente estável, apresentando, assim, menor tensão torcional.

Dentre os confôrmeros, o eclipsado é o que tem maior energia, visto que os substituintes apresentam ângulo diedro igual a zero, o que acarreta um grande impedimento estéreico, além da repulsão dos pares eletrônicos das ligações σ . Vale mencionar que a conformação eclipsada com os dois grupos $-\text{CH}_3$ na mesma posição tem um adicional de 3 kJ/mol em relação aos confôrmeros com os grupos metila ($-\text{CH}_3$) eclipsados, e hidrogênio na mesma posição, devido ao grande impedimento estéreico referente a estes grupos.

Em temperatura ambiente, 78% das moléculas de *n*-butano existem na conformação alternada, enquanto que 28% na sua forma gauche. As barreiras de rotação do *n*-butano são consideravelmente baixas, sendo impossível isolar os confôrmeros em temperatura ambiente, conseqüentemente, as rotações das ligações são livres.

Na análise conformacional de todos os alcanos acíclicos, deve-se considerar esses fatores a fim de se obter uma análise bem fundamentada e, assim, definir a conformação mais estável. Os compostos cíclicos também possuem confôrmeros, entretanto, além dos fatores já discutidos anteriormente, agora você deve analisar também a tensão angular.

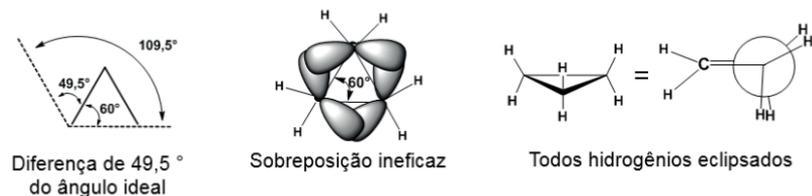
Tensão angular é conceituada como uma tensão que a molécula sofre por possuir ângulos de ligações diferentes do ideal para um composto tetraédrico. Lembre-se que o ângulo ideal de um alcano, que possui hibridização sp^3 , é igual a $109,5^\circ$. Para minimizar essa tensão, as moléculas assumem conformações não planares, através de um franzimento em sua estrutura.

A tensão angular dos compostos cíclicos com 3, 4 e 5 carbonos inferem um grau mais elevado de reatividade em reações químicas perante os ciclos maiores. Por exemplo, ao submeter o ciclopropano, a reação de hidrogenação (adição de hidrogênio à molécula) ocorre de forma branda, já para o ciclobutano e ciclopentano é necessário aquecimento de 200°C e 300°C , respectivamente. Esse tipo de reação não ocorre para cadeias cíclicas com mais de cinco carbonos.

O ciclopropano possui uma alta tensão angular devido ao ângulo das ligações ser de apenas 60° , divergindo em $49,5^\circ$ do ideal. Isso contribui para uma fraca sobreposição dos orbitais, tornando as ligações fracas e ocasionando uma alta reatividade da molécula. Além disso, os hidrogênios estão todos na forma eclipsada. Dentre

os cicloalcanos, o ciclopropano é um único que se apresenta na forma planar e não apresenta confôrmeros (Figura 2.25).

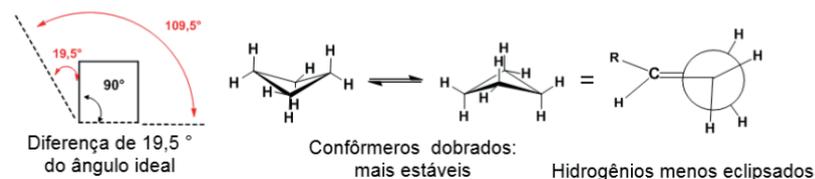
Figura 2.25 | Motivos da instabilidade do ciclopropano



Fonte: elaborada pela autora.

O ciclobutano possui um ângulo de ligação igual a 90° , considerado mais estável que o ciclopropano. Para que o composto não assuma forma planar e, assim, todos os hidrogênios fiquem eclipsados, o que aumentaria sua instabilidade, ele assume uma conformação não planar (dobrada), como mostra a Figura 2.26.

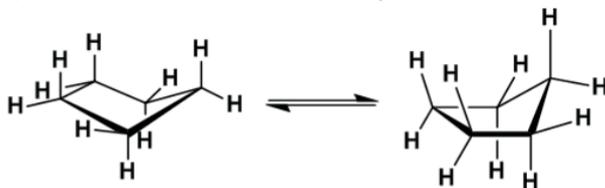
Figura 2.26 | Ângulo de ligação, confôrmeros mais estáveis e projeção de Newman do ciclobutano



Fonte: elaborada pela autora.

A tensão angular do ciclopentano é muito pequena, visto que o ângulo de ligação é igual a 108° , bem próximo ao ângulo ideal. Para os hidrogênios não assumirem a conformação eclipsada, a molécula se encontra, de forma mais confortável, em estruturas torcida, em forma de envelope, apresentadas na Figura 2.27.

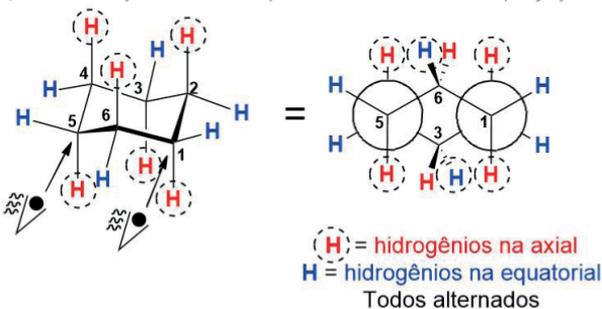
Figura 2.27 | Confôrmeros mais estáveis do ciclopentano



Fonte: elaborada pela autora.

O cicloexano é o mais importante dos cicloalcanos. Sua estrutura base é encontrada em diversos produtos de origem natural e farmacológica. Apesar da sua forma cíclica, ele é o único que não possui tensão angular, pois, seus ângulos são idênticos aos do tetraedro acíclico, nem tensão torcional, uma vez que seus hidrogênios estão na forma alternada. A projeção de Newman para o cicloexano está apresentada na figura 2.28. Essa conformação é conhecida como cadeira e apresenta hidrogênios distintos, que são diferenciados pela posição ocupada na estrutura: hidrogênios na axial (circulados), ordenados de forma paralela entre eles, e os hidrogênios nas equatoriais, dispostos ao redor do perímetro do anel.

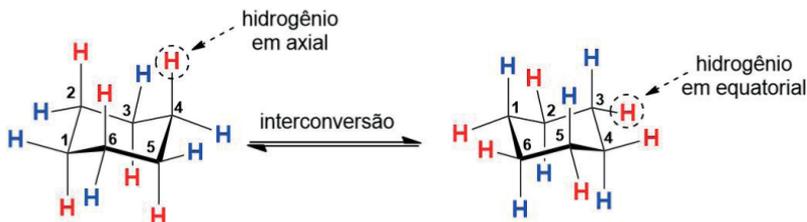
Figura 2.28 | Conformação de cadeira para o cicloexano e sua projeção de Newman



Fonte: elaborada pela autora.

A Figura 2.29 mostra as duas representações das conformações de cadeira do cicloexano. Elas são equivalentes e oscilam rapidamente entre si, assim é impossível isolar um dos confôrmeros em temperatura ambiente. É importante salientar que, na oscilação, todas as ligações que estavam na axial passam para a equatorial.

Figura 2.29 | Conformação cadeira do cicloexano, em destaque a mudança de posição do hidrogênio



Fonte: elaborada pela autora.

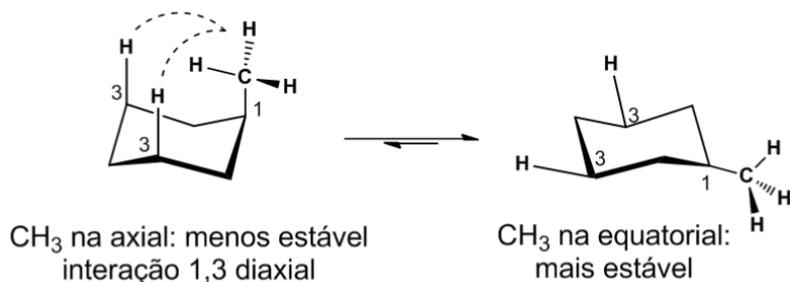


Apesar da conformação de cadeira se apresentar como a mais estável entre as outras, existem outros conformêros da molécula do cicloexano e as diversas formas estão em equilíbrio entre si, porém, em um determinado momento, mais de 99% das moléculas estão na conformação de cadeira. Para conhecer as outras estruturas e aprender a desenhar o cicloexano de forma correta, consulte o livro a seguir, disponível na biblioteca virtual:

CAREY, F. A. **Química Orgânica**. v.1, 7. ed., p.140-144.

Outro ponto importante para os cicloexanos são as interações que ocorrem nos cicloexanos substituídos. Quando a substituição se encontra na posição axial, há interferências estéricas que contribuem para desestabilização do sistema, conhecida como interação **1,3 diaxial**. Assim, é preferível que a posição dos substituintes seja sempre em equatorial. Você poderá entender melhor esse conceito analisando o exemplo do metil-cicloexano na Figura 2.30.

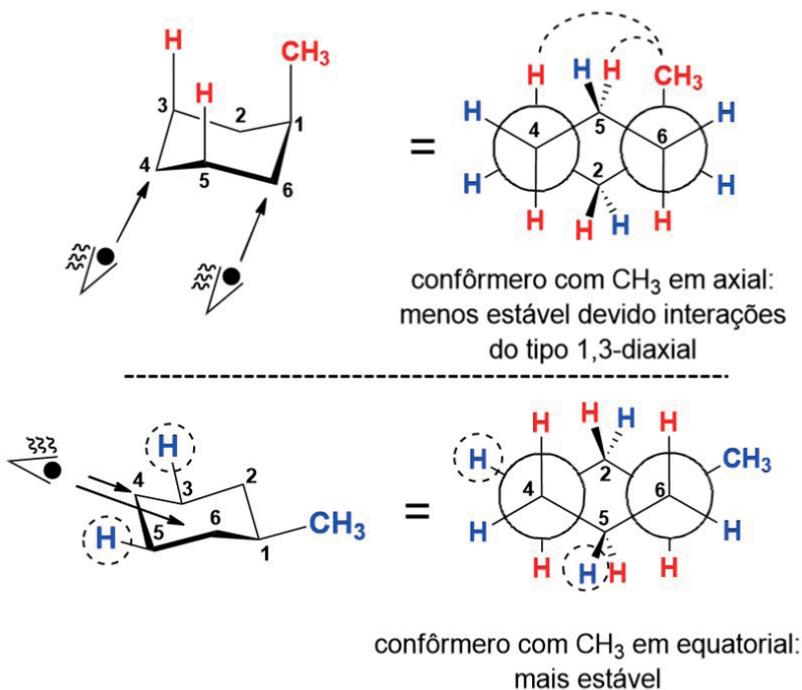
Figura 2.30 | Interação 1,3 diaxial em cicloexano monosubstituído



Fonte: elaborada pela autora.

Também podemos analisar a estabilidade do metil-cicloexano fazendo uso da projeção de Newman para suas duas conformações, como mostra a Figura 2.31:

Figura 2.31. Projeção de Newman para os confôrmeros em cadeira do metil-cicloexano



Fonte: elaborada pela autora.

Na primeira projeção, nota-se duas interações tipo gauche entre o grupo metila ligada no carbono 1 e os hidrogênios ligados a C3 e C5, o que corrobora a instabilidade nessa conformação. Como o cicloexano se assemelha aos alcanos, podemos assumir que cada interação tem aproximadamente 4 kJ, totalizando 8 kJ de energia desestabilizante.



Assimile

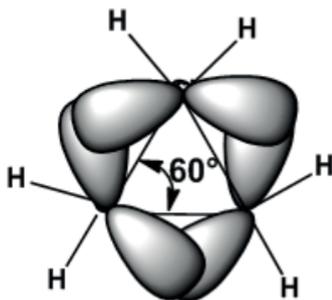
A interação 1,3 diaxial ocorre em todos os cicloexanos que possuem pelo menos um substituinte. Quando maior for o volume estérico do substituinte localizado na posição axial, mais desfavorável será para este confôrmero, sendo que sua posição será favorecida na equatorial. Da mesma forma, para cicloexanos com mais de um substituinte, o confôrmero que possuir a maior quantidade de substituintes na posição axial será o mais favorável, logo, o mais estável.

Sem medo de errar

Lembre-se que, nesta unidade, você trabalha em uma refinaria e foi encarregado de identificar as três frações de hidrocarbonetos coletados, etil-cicloexano, 2-metil-propano e o ciclopropano, que não foram identificados de forma garantida. Além disso, a análise de uma das frações apresentou dois compostos e não apenas um, como estava indicado, então, primeiramente, você deve ser capaz identificá-los.

Os compostos 2-metil-propano e o ciclopropano são gases à temperatura ambiente, logo, eles são diferenciados do etil-cicloexano, que é líquido à temperatura ambiente. Para diferenciar os dois gases, você pode fazer uma reação orgânica de hidrogenação, em temperatura ambiente, em que somente o ciclopropano, por ser o mais reativo, vai reagir. A reação pode ser acompanhada medindo-se a quantidade de hidrogênio que foi consumido. Para um embasamento teórico sobre essa reatividade, você deve usar o que foi discutido anteriormente sobre a **tensão angular**. Quando os átomos de carbono têm apenas ligações simples com átomos vizinhos, os pares de elétrons de ligação tendem a ficar o mais longe possível um do outro, levando ao bem conhecido arranjo tetraédrico. O ângulo entre as ligações é de $109,5^\circ$. No ciclopropano, o anel de três carbonos forma um triângulo equilátero, e o ângulo de ligação resultante será de 60° : as ligações são fortemente comprimidas, resultando em muita tensão de ligação, como mostra a Figura 2.32. É preciso muito menos energia para quebrar uma ligação tensionada do que uma ligação "relaxada".

Figura 2.32 | Sobreposição ineficaz dos orbitais do ciclopropano



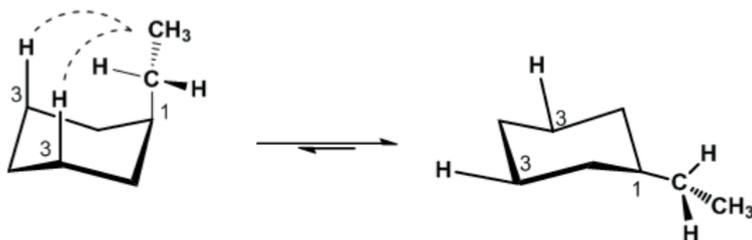
Fonte: elaborada pela autora.

Após esse teste, você terá resolvido o problema inicial e conseguido identificar cada amostra. O metil-propano é um gás que não reage à temperatura ambiente por conta da sua baixa reatividade, comum aos alcanos de cadeia aberta; o ciclopropano também é um gás e reage à temperatura ambiente, por ser mais reativo que os alcanos de cadeia aberta; o etil-cicloexano se apresenta como líquido. Nesse ponto, você identificou que a fração que apresentou a presença de duas moléculas é o etil-cicloexano. Para propor uma explicação sobre este fenômeno, você pontou alguns conhecimentos adquiridos sobre cicloexanos substituídos:

1. O cicloexano, à temperatura ambiente, sofre uma interconversão conformacional. Todos os grupos axiais se tornam equatoriais e todos os grupos equatoriais tornam-se axiais
2. Embora as duas formas de cadeira do cicloexano sejam completamente indistinguíveis, isso não acontece no caso de cicloexanos substituídos. Por exemplo, em 1-etil-cicloexano, um confômero de cadeira tem um grupo metila na axial e, no outro, o grupo metila está na equatorial (Figura 2.33).
3. À temperatura ambiente, as duas conformações estão em rápido equilíbrio uma com a outra. Existe uma barreira de ativação de cerca de 10 kcal/mol para essa interconversão, uma vez que um confômero de alta energia é intermediário nesse processo. Por isso, ao observar ambas as conformações do etil-cicloexano à temperatura ambiente, em um equipamento de RMN, temos como resultado a análise de "dois" compostos, que na verdade são dois confômeros de um composto.
4. Em temperaturas muito baixas, o equilíbrio entre as duas formas de cadeira para por que não há energia térmica suficiente disponível para subir a barreira de ativação de 10 kcal/mol. Nessa temperatura, ao analisar o espectro dos compostos, podemos observar as duas conformações separadamente. Dessa forma, você pode dar a recomendação ao técnico analítico que realizou a análise para repeti-la em temperaturas abaixo de zero.

A Figura 2.33 mostra dois dos confômeros de cadeira do etil-cicloexano, o equilíbrio dessa espécie deverá estar deslocado para o confômero com o grupo etila na posição axial.

Figura 2.33 | Confôrmeros de cadeira para o etil-cicloexano



Fonte: elaborada pela autora.

Assim, você conseguiu concluir seu trabalho de forma eficaz, identificou os compostos, explicou suas reatividades e resolveu o problema da análise de RMN que apresentava duas estruturas, o que, na verdade, era um composto com seus confôrmeros em equilíbrio.

Avançando na prática

Conformação de cicloexanos substituídos

Descrição da situação-problema

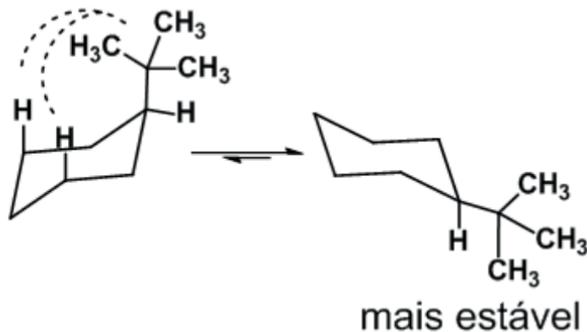
Uma parte dos medicamentos disponíveis no mercado tem origem sintética. Com a mesma velocidade em que as reações orgânicas são estudadas, a pesquisa em torno dos produtos naturais também avança. O Brasil, com sua diversidade na fauna e flora, representa um grande potencial nessa área. A pesquisa em produtos naturais extrai compostos produzidos pela natureza para seu posterior estudo medicinal. Vamos imaginar que você integre um dos maiores grupos de pesquisa e desenvolvimento de uma indústria agroquímica e ficou responsável pela caracterização dos compostos. Ao isolar algumas frações de uma alga marinha, você se deparou com alguns compostos que, após a devida caracterização, foram nomeados 1-terc-butil-cicloexano e 1-cloro-cicloexano. Eles apresentaram bons resultados contra ervas daninhas, por isso foram submetidos a outra análise, a fim de se entender como eles atuavam no momento de sua absorção pela planta. Antes da análise ser feita, o pesquisador pediu informações sobre os confôrmeros mais estáveis desses compostos, pois, como as oscilações das ligações

são livres, esses compostos podem estar em diversas conformações, e analisar uma conformação por vez levaria muito tempo. Como você poderia resolver essa questão de estabilidade conformacional desse composto?

Resolução da situação-problema

Ao analisar as duas estruturas, você deve se lembrar que os cicloexanos possuem dois grupos de substituintes, dependendo da região em que eles se encontram. As ligações em axiais estão paralelas umas às outras, já as ligações em axiais estão apontadas para o lado do ciclo. Para o primeiro composto, 1-*terc*-butil-cicloexano, a substituição é bem volumosa, e, como você já viu a respeito da interação 1,3 diaxial, isso desfavorece a estabilidade do sistema. Então, pode-se concluir que o confôrmero majoritário é com o substituinte em equatorial, pois, dessa forma, não há interações fortes com os hidrogênios vizinhos, como mostra a Figura 2.34:

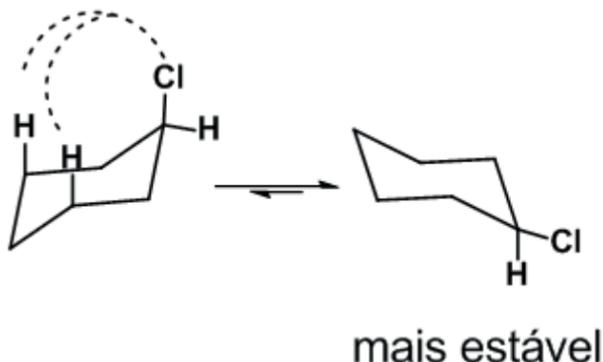
Figura 2.34 | Confôrmeros de cadeira para o 1-*terc*-butil-cicloexano



Fonte: elaborada pela autora.

O cloro cicloexano também possui esse tipo de interação, 1,3 diaxial, e o confôrmero mais estável possui o cloro em equatorial, o que evita as interações desestabilizantes, como mostra a Figura 2.35. Assim, você conseguiu resolver o problema e propor as estruturas que devem estar de forma majoritária no sistema das plantas, podendo ser elas as responsáveis diretas por seu mecanismo de ação.

Figura 2.35 | Confôrmeros de cadeira para o cloro-ciclohexano

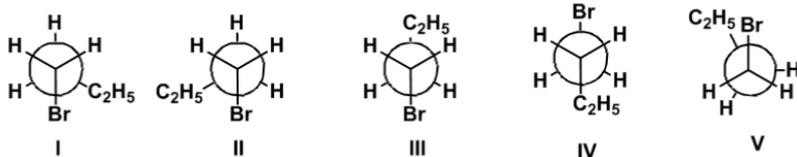


Fonte: elaborada pela autora.

Faça valer a pena

1. Os hidrocarbonetos bromados são muito úteis nas indústrias, uma vez que eles apresentam uma ótima reatividade frente aos reagentes das reações orgânicas. Isso se deve, em parte, ao grande tamanho de átomo e a sua capacidade de estabilizar a carga resultante. Na figura abaixo temos algumas projeções de Newman para o composto 1-bromo-butano:

Figura | Projeções de Newman para o composto 1-bromo-butano



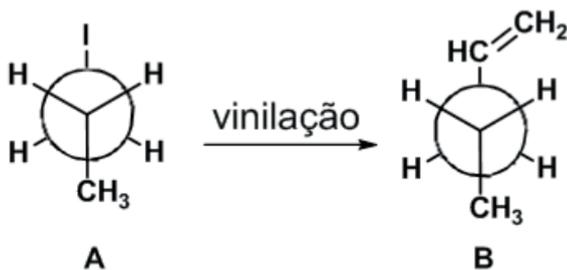
Fonte: elaborada pela autora.

Qual das conformações é considerada a menos estável?

- a) Apenas I.
- b) Apenas II.
- c) Apenas III.
- d) Apenas IV.
- e) Apenas V.

2. Em uma indústria de tinta, foi proposta a seguinte síntese de um composto vinílico, tendo como material de partida o correspondente composto iodado. Nessa reação, o iodo é substituído pelo grupo vinila, como pode-se observar no esquema representado na figura:

Figura | Vinilação de um composto iodado



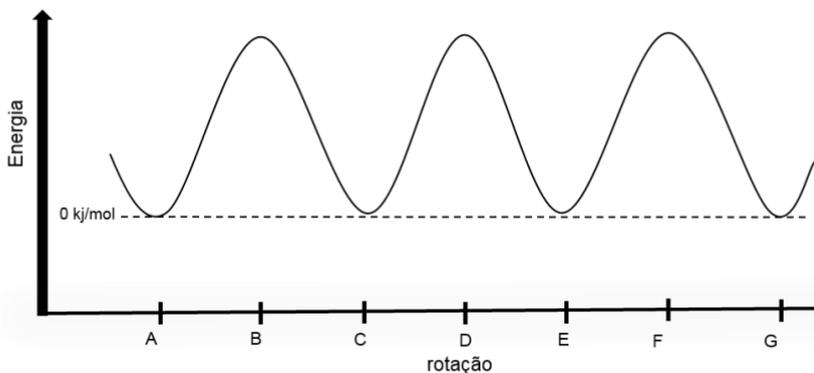
Fonte: elaborada pela autora.

Os nomes do material de partida A e do produto formado B, são, respectivamente:

- a) 1-iodo-propano e pent-1-eno.
- b) 3-iodo-propano e pent-1-eno.
- c) 1-iodo-propano e pent-5-eno.
- d) 1-iodo-butano e pent-1-eno.
- e) 3-iodo-butano e pent-5-eno.

3. A análise conformacional de um composto nos fornece informações sobre a estabilidade. Seu principal objetivo é investigar a variação de energia que uma determinada molécula sofre com os grupos girando sobre uma ligação simples. A figura mostra a análise conformacional de um determinado composto.

Figura | Análise conformacional de um determinado compostos



Fonte: elaborada pela autora.

De acordo com seus conhecimentos, assinale a alternativa que correlaciona o confôrmere da molécula analisada e sua energia:

- a) Análise conformacional corresponde à molécula do etano. O ponto A representa seu o confômero eclipsado.
- b) Análise conformacional corresponde à molécula do pentano. O ponto B representa seu o confômero eclipsado.
- c) Análise conformacional corresponde à molécula do pentano. O ponto B representa seu o confômero eclipsado.
- d) Análise conformacional corresponde à molécula do pentano. O ponto A representa seu o confômero eclipsado.
- e) Análise conformacional corresponde à molécula do etano. O ponto A representa seu o confômero alternado.

Seção 2.3

Reações de hidrocarbonetos

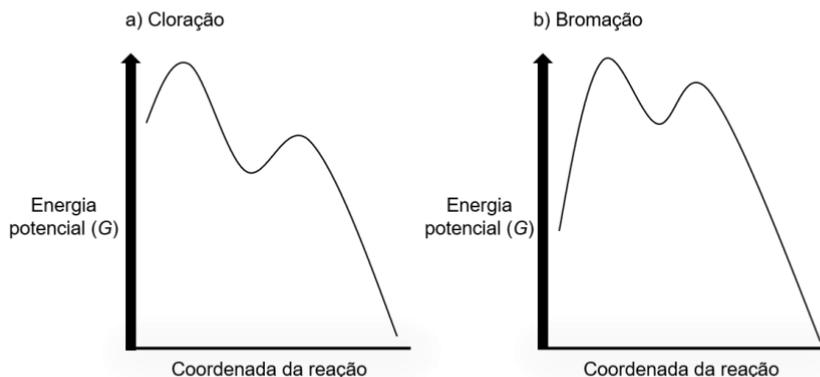
Diálogo aberto

Nosso corpo está em constante ataque do estresse oxidativo, que é causado pelos radicais livres. O gás oxigênio se torna um radical livre quando sua molécula se divide e forma átomos individuais com um elétron desemparelhado. Para que ocorra estabilidade de qualquer átomo, seus elétrons devem estar em pares, por isso, o radical, com um elétron desemparelhado é bastante reativo. Os radicais buscam outros elétrons para se estabilizarem, e, por isso, atacam células, proteínas e DNA, prejudicando nosso organismo. Isso acontece de forma natural, todos os dias, sendo os radicais um dos principais causadores do envelhecimento.

Contudo, a reação radicalar, causada por um radical, também possui inúmeras vantagens, entre elas, na indústria de polímeros, utilizada para produzir plásticos, na indústria farmacêutica para produzir alguns fármacos, e nas refinarias de petróleo, para formar compostos mais úteis.

Para te projetar em um ambiente profissional, suponhamos que você tenha sido contratado para atuar como responsável do laboratório de uma refinaria de petróleo. Sabe-se que no processo de destilação fracionada da gasolina são obtidos inúmeros compostos, entre eles, alguns que não têm tanto apelo comercial. Para reverter este cenário, algumas reações são feitas no laboratório a fim de produzir moléculas atrativas comercialmente. A indústria de polímeros necessita de compostos halogenados para formação de alguns materiais. Pensando nisso, seu supervisor solicitou uma rota sintética com os possíveis produtos obtidos em uma halogenação radicalar do composto 6-metildodecano. Em seu laboratório, você possui tanto o bromo molecular como o cloro molecular. Qual desses dois halogênios você escolheria para obter seletividade em uma reação? De acordo com o perfil energético da Figura 2.36, decida qual dos dois halogênios necessita de maior energia para iniciar a reação.

Figura 2.36 | Perfil energético de uma reação radicalar: a) de cloração; e b) de bromação



Fonte: elaborada pela autora.

Você é capaz de propor a reação radicalar de forma eficaz? Como é iniciada e finalizada uma reação radicalar? Como podemos saber quais produtos serão formados majoritariamente, de acordo com a estabilidade dos radicais formados?

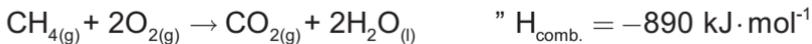
Nas próximas páginas você vai aprender sobre as reações que os hidrocarbonetos sofrem, entre elas a reação de combustão e a reação radicalar. Iremos nos aprofundar mais em reação de halogenação radicalar para entendermos sua reatividade, do ponto de vista energético e estrutural. Venha aprender!

Não pode faltar

Os alcanos são conhecidos por serem inertes a muitos reagentes químicos, não reagindo frente a nucleófilos ou eletrófilos. As ligações de carbono-hidrogênio são fortes e, por isso, demandam muita energia para serem quebradas. Essa baixa reatividade foi o motivo dos alcanos serem chamados de parafina (do latim *parum*, pouca, *affins*, afinidade). Apesar disso, uma das fontes de energia mais conhecidas e utilizadas em automóveis, cozimento de alimentos e indústria é a combustão de alcanos. A combustão libera a energia armazenada nas ligações químicas dos combustíveis, na forma de calor, chamas e gases.

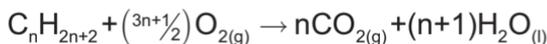
Os alcanos em aquecimento, na presença de gás oxigênio, são completamente oxidados a dióxido de carbono e água, liberando

uma grande quantidade de energia. As reações de combustão do metano e do butano, juntamente com a variação de energia (ΔH), são mostradas a seguir:

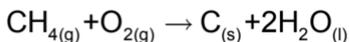


Os valores negativos de ΔH mostra que as reações são exotérmicas, ou seja, liberam energia, justificando seu uso como combustíveis.

A equação geral de combustão para qualquer alcano é:

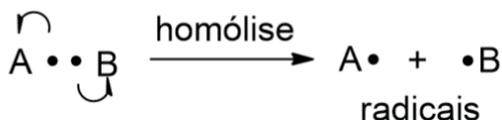


Você já percebeu que quando o gás do botijão está acabando ocorre a formação de fuligem na panela? Isso acontece por que o gás do botijão possui compostos leves, com poucos carbonos, que são majoritários na sua composição, e compostos mais pesados, com um número maior de carbono. Os mais pesados são os últimos a saírem do botijão, e, como possuem um número maior de carbono, a quantidade de gás oxigênio que necessitam é maior do que a existente, ou seja, insuficiente. Durante a combustão incompleta de alcanos com quantidade insuficiente de oxigênio, forma-se o "negro de fumo" ($\text{C}_{(s)}$), aquela fuligem vista na panela. Entretanto, na indústria esse composto não é descartado, sendo utilizado na fabricação de tinta, tinta de impressora, pigmentos pretos e filtros. Como exemplo, veja o caso do metano



Outra reação comum em alcanos e hidrocarbonetos é a reação radicalar. Antes de falar como essa reação ocorre, vamos entender primeiro o que é um radical. Radical é uma espécie gerada pela a quebra da ligação de maneira homolítica, cada átomo leva um elétron da ligação, que possui elétrons desemparelhados e a forma de representação dos radicais está exposta na Figura 2.37. Perceba que é usada a meia seta para demonstrar a transferência de um único elétron.

Figura 2.37 | Formação de radicais



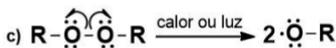
Fonte: elaborada pela autora.

Devido à sua alta reatividade, os radicais livres têm o potencial de serem ferramentas químicas extremamente poderosas e contaminantes extremamente prejudiciais. Grande parte do poder das espécies de radicais livres deriva da tendência natural dos processos radicais ocorrerem em reação em cadeia. As reações radicalares acontecem em cadeia radical e têm três fases distintas: iniciação, propagação e terminação

A fase de **iniciação** descreve o passo que inicialmente cria uma espécie radical. Na maioria dos casos, esse é um evento de clivagem homolítica e não ocorre facilmente devido às altas barreiras energéticas envolvidas. Muitas vezes, a influência do calor, da radiação UV ou de um catalisador contendo metal é necessária para superar a barreira energética. Compostos que contêm ligações relativamente fracas produzem radicais com maior facilidade. Entre os exemplos mais comuns, temos a quebra homolítica do cloro (Figura 2.38a) e bromo molecular (Figura 2.38b), peróxidos (Figura 2.38c) e a molécula de *N*-bromosuccinamida (Figura 2.38d).

Figura 2.38 | Quebras homolíticas levando a radicais: a) a partir de cloro molecular; b) a partir de bromo molecular; c) a partir de peróxidos; e d) a partir da *N*-bromosuccinamida

Reações de homólise

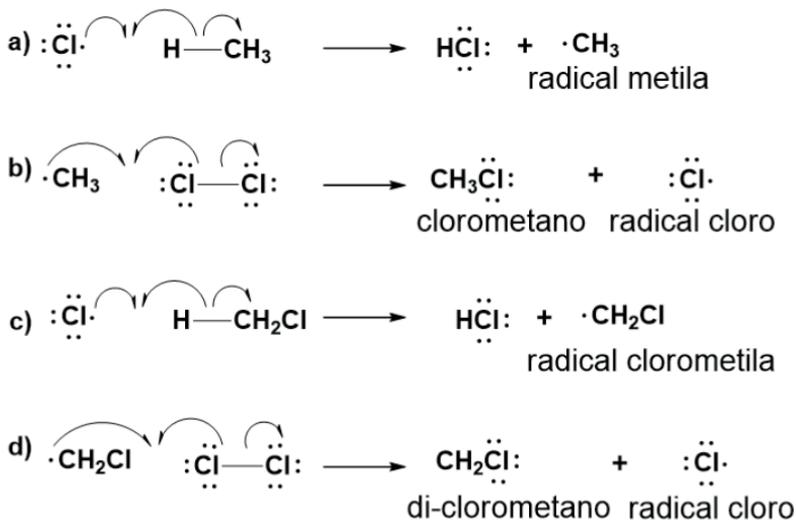


Fonte: elaborada pela autora.

A fase de **propagação** descreve a etapa em que os radicais reagem em cadeia com outras moléculas. Uma vez gerado um radical livre reativo, ele pode reagir com moléculas estáveis para formar novos

radicais livres. Esses novos radicais livres geram ainda mais radicais livres, e assim por diante. Os passos de propagação geralmente envolvem abstração de hidrogênio ou adição do radical a ligações duplas. Como exemplo, a Figura 2.39 mostra a propagação que o radical cloro permite ao reagir com metano. Na Figura 2.39a o radical cloro forma uma ligação com o hidrogênio, formando um novo radical metila, o qual reage rapidamente com a molécula de cloro, formando o composto cloro-metano e um novo radical de cloro (Figura 2.39b). Note que esse radical cloro recém-formado inicia novamente uma reação (nesse caso mostramos a reação com o clorometano, mas poderia ser com o metano) e produz um novo radical (Figura 2.39c) que, ao reagir novamente com o cloro, formará o di-clorometano (Figura 2.39d). O metano possui quatro hidrogênios, assim, no final da reação, os quatro hidrogênios serão substituídos por cloro. Se o seu objetivo é a formação apenas ou de forma majoritária do clorometano, você pode utilizar um excesso do metano, o que faz com que a presença desse composto seja maior do que o dicloro ou triclorometano, diminuindo, assim, a produção do metano altamente clorado.

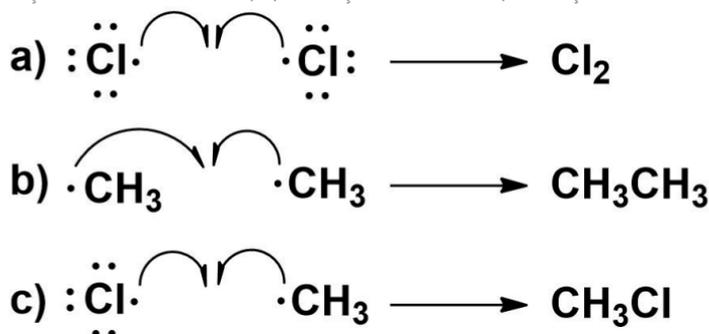
Figura 2.39 | Fase de propagação: a) formação do radical metila; b) formação do radical cloro e do clorometano; c) formação do radical clorometila e d) formação do di-clorometano e do radical cloro



Fonte: elaborada pela autora.

A **terminação** das reações em cadeia ocorre quando duas espécies de radicais livres reagem umas com as outras para formar um composto estável, não radicalar. Embora esse evento seja muito raro devido à baixa concentração de espécies radicais e à pequena probabilidade de dois radicais colidirem uns com os outros, isso acontece. No caso da reação radicalar do cloro com o metano, a terminação pode ocorrer com qualquer radical que se ligue a outro. Na Figura 2.40a, dois radicais cloros formam o cloro molecular e, na Figura 2.40b, dois radicais metila produzem o etano, e a junção do radical metila com o radical cloro forma o clorometano (Figura 2.40c). Para que a concentração dos radicais seja mantida constante no meio reacional, é necessário que a fonte produtora dos radicais (calor ou irradiação de energia) também seja constante.

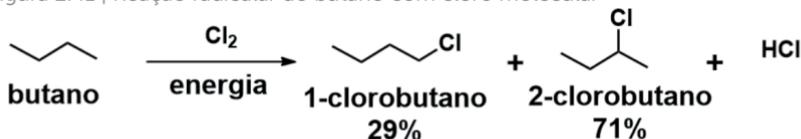
Figura 2.40 | Terminação da reação em cadeia radicalar entre cloro molecular e metano: a) formação do cloro molecular; b) formação do etano e c) formação do clorometano



Fonte: elaborada pela autora.

A halogenação de alcanos superiores, com maior número de carbono, também é possível, porém, existe uma mistura de produtos formados. Veja o exemplo da reação radicalar entre o cloro e o butano (Figura 2.41). As quantidades dos produtos formados não são iguais, os valores obtidos experimentalmente mostram que 2-clorobutano é formado em 71% e o 1-clorobutano com 29%.

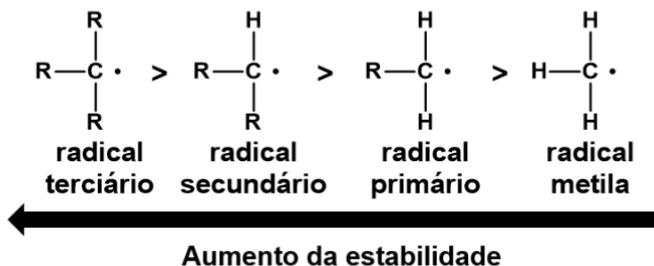
Figura 2.41 | Reação radicalar do butano com cloro molecular



Fonte: elaborada pela autora.

Você deve estar se perguntando o motivo da formação majoritária do 2-clorobutano. A princípio, poderíamos pensar que os hidrogênios do carbono primário seriam os mais reativos, por apresentarem menor impedimento estérico, sendo mais acessíveis. Porém, a etapa que determina a distribuição do produto é, realmente, a abstração do hidrogênio, mas o produto formado majoritariamente será o que possuir o intermediário radical mais estável. A ordem da estabilidade dos radicais está exposta na Figura 2.42.

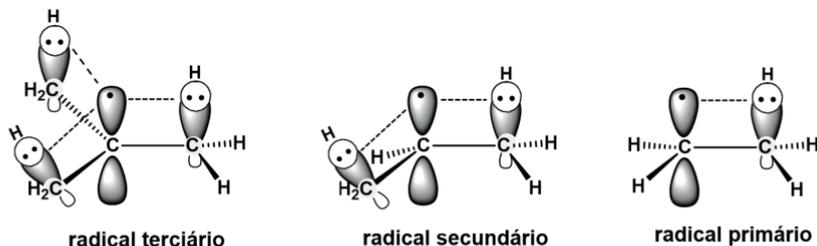
Figura 2.42 | Ordem de estabilidade de radicais alquilas



Fonte: elaborada pela autora.

A ordem da estabilidade é explicada pela hiperconjugação, nome dado ao efeito em que ocorre a sobreposição do orbital p puro do carbono radicalar com orbitais sp^3 de ligações sigma (σ) (Figura 2.43). O grupo alquila doa elétrons da ligação para estabilizar o radical formado, lembrando que um radical é uma espécie deficiente em elétrons. Quanto mais grupos alquilas estiverem ligados no carbono, que possui o radical, mais estável será esse radical. Por isso, o radical terciário, que possui mais carbonos ligados a ele, é o mais estável, enquanto o radical metila, que não possui carbonos ligados, é o menos estável.

Figura 2.43 | Hiperconjugação nos radicais primário, secundário e terciário



Fonte: elaborada pela autora.

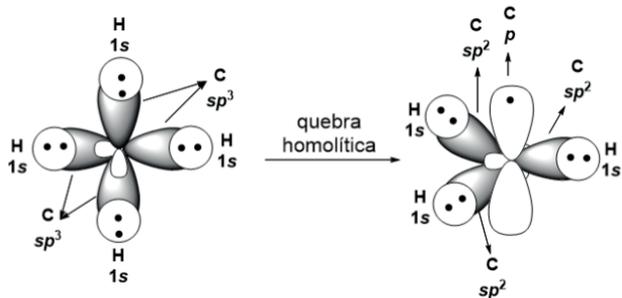
Por meio da hiperconjugação, podemos considerar que a velocidade relativa da formação de radicais alquila será maior para o terciário, o que corrobora os dados experimentais. A reação do radical cloro com alcanos que formam um radical terciário ocorre 5 vezes mais rápido que uma reação que forma um radical primário, enquanto a velocidade de uma reação de formação de radical secundário é 3,8 vezes mais rápida que a formação do radical primário.



Assimile

A hibridização do carbono com quatro ligações simples é sp^3 . A quebra homolítica da ligação covalente faz com que o orbital sp^3 quebrado volte a ser um orbital p puro, com apenas um elétron e outros três orbitais com hibridização sp^2 . A Figura 2.44 mostra essa mudança:

Figura 2.44 | Orbitais híbridos do carbono antes e depois da quebra homolítica



Fonte: elaborada pela autora.

Para cálculo da quantidade de produto que será formado, leva-se em consideração a quantidade de carbonos primários, secundários e terciários presentes na estrutura molecular, uma vez que eles levarão à formação dos respectivos radicais de forma mais rápida ou mais lenta, de acordo com sua estabilidade. Como exemplo, vamos utilizar a reação radicalar apresentada anteriormente de cloro com butano (Figura 2.41). O butano possui dois carbonos primários, com seis hidrogênios, e como a velocidade para abstração de um hidrogênio primário é de 1,0, multiplica-se: $6 \times 1 = 6$; além disso o butano possui dois carbonos secundários, com quatro hidrogênios, e, com velocidade de abstração do hidrogênio secundário de 3,8, multiplica-se $4 \times 3,8 = 15,2$. O somatório das velocidades relativas, de acordo com a quantidade de hidrogênio,

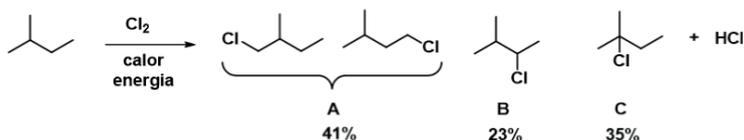
é $6 + 15,2 = 21,2$. Para finalizar, você pode fazer uma regra de três e considerar 21,2 como 100% das velocidades relativas, logo, 15,2 corresponde a aproximadamente 72% de formação do radical secundário (2-clorobutano) e 6,0 corresponde a aproximadamente 28% de formação do radical primário (1-clorobutano). Esses dados confirmam os valores obtidos anteriormente.



Exemplificando

A reação radicalar entre o cloro molecular e o 2-metil-butano forma uma mistura de compostos clorados. A Figura 2.45 mostra os produtos desta reação e suas quantidades relativas.

Figura 2.45 | Reação radicalar para formação de produtos clorados



Fonte: elaborada pela autora.

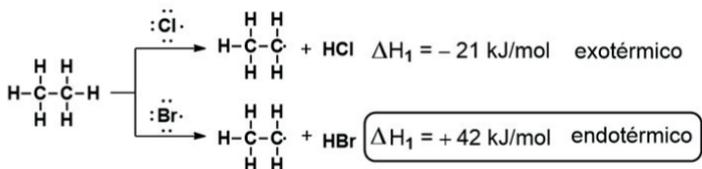
Para calcular a quantidade de cada produto e/ou grupo de produtos, temos que a molécula possui nove hidrogênios primários, como a energia para cada um é de 1,0, temos $9 \times 1 = 9$. Possui dois hidrogênio secundários, assim, temos $2 \times 3,8 = 7,6$, e um hidrogênio terciário, que possui a velocidade relativa de 5,0. O somatório de todas as velocidades é igual 21,6. Dessa forma, podemos concluir que, para as moléculas do grupo A, seu rendimento é de 41%, para molécula B é 35% e para C é de 23%.

A reatividade de uma reação radicalar usando o Cl_2 é diferente da reatividade utilizando Br_2 , sendo a reação de bromação mais seletiva. Isso faz com que essa reação seja mais útil sinteticamente. Como exemplo, temos a bromação e a cloração radicalar do etano. A etapa 1 nas duas reações consiste em formar um radical alquílico e HX, em que X é o halogênio, a partir dos reagentes, que é a etapa de propagação (Figura 2.46a). Perceba que a formação de HCl é exotérmica e necessita de uma baixa energia de ativação (em destaque Figura 2.47a), enquanto a formação de HBr é endotérmica e precisa de uma alta energia de ativação (Figura 2.47b). Isso faz com que a reação de bromação seja mais lenta do que a reação de cloração.

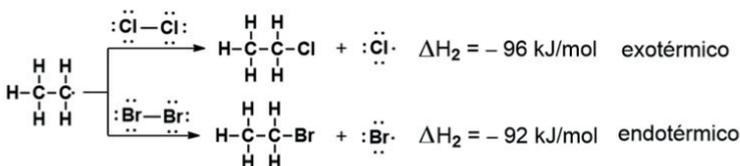
Na etapa 2 da propagação (Figura 2.46b), ocorre a abstração do halogênio, e, para ambas reações, esta etapa é exotérmica. Embora a etapa 1 da bromação seja endotérmica, nas duas reações as variações de energia líquida são exotérmicas (Figura 2.46c), favorecendo a formação dos produtos em detrimento aos reagentes.

Figura 2.46 | Etapas de propagação na halogenação do etano: a) Etapa 1; b) Etapa 2 e c) Etapa 3

Etapa 1 da propagação: abstração do hidrogênio



Etapa 2 da propagação: abstração do halogênio



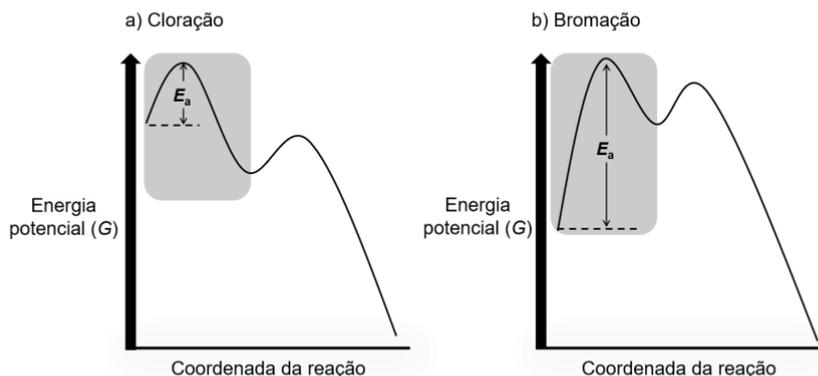
Energia líquida para etapa 1 e 2

Reação com cloro $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -117 \text{ kJ/mol}$ exotérmico

Reação com bromo $\Delta H_1 + \Delta H_2 = -50 \text{ kJ/mol}$ exotérmico

Fonte: elaborada pela autora.

Figura 2.47 | Diagrama de energia para reação radicalar: a) cloração e b) bromação



Fonte: elaborada pela autora.

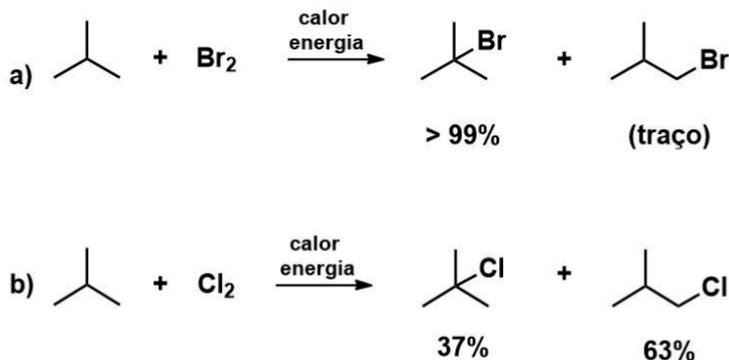


A discussão sobre a energia potencial das reações radiculares, tanto para bromação como para cloração, é estendida para comparar as diferenças entre os estados de transição que levam à formação de radicais primários, secundários e terciários. Para compreender um pouco mais sobre esse tema consulte o livro abaixo, disponível na biblioteca virtual:

KLEIN, D. **Química Orgânica**. V.1, 2. ed. p.512-515.

As velocidades relativas da formação dos radicais de alquila com radical bromo são de: carbono terciário 1600; carbono secundário 82 e primário 1. Para exemplificar, veja o caso da bromação (Figura 2.48a) e da cloração (Figura 2.48b) do 2-metil propano. A formação do 2-bromo-2-metil-propano acontece de forma exclusiva, já o correspondente clorado, é formado em 37% de rendimento. Perceba que, em todos os casos, a velocidade do carbono primário é igual a 1, isso porque é por meio do carbono primário que as outras velocidades são medidas, por isso o nome de velocidade relativa.

Figura 2.48 | Reações radiculares do 2-metil-propano frente ao: a) bromo e b) cloro



Fonte: elaborada pela autora.

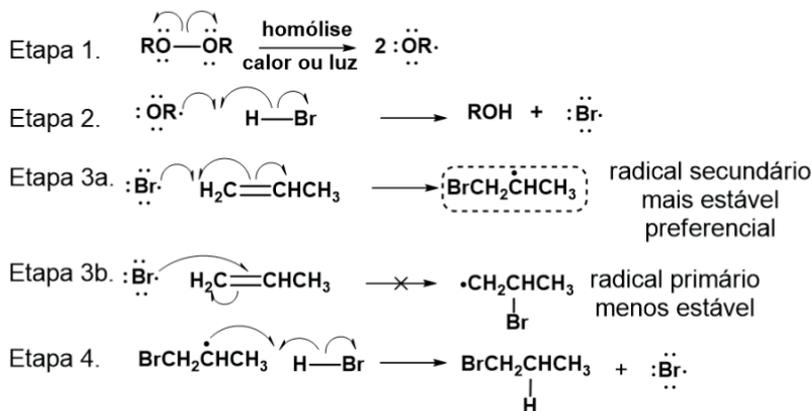
Apesar da sua baixa seletividade, o cloro, juntamente com o bromo, são os halogênios mais utilizados para fazer halogenação de alcanos. O flúor é altamente reativo, considerado o menos seletivo do grupo, e o iodo é pouco reativo, a ponto de não levar à formação do produto de interesse.



Os alcanos superiores, com mais de quatro carbonos e com ramificações, ao reagirem com halogênios de forma radicalar produzem uma mistura de produtos halogenados. O composto C_5H_{12} , ao reagir com cloro, só forma um produto de monocloração. Você consegue propor a fórmula estrutural desse composto e explicar por que isso ocorre?

Os alcenos também sofrem reações radicalares. Os produtos formados variam de acordo com os reagentes utilizados. A adição de cloreto de hidrogênio (HBr) na dupla ligação, em presença de peróxido, leva à formação do produto com o bromo no carbono menos substituído. Para entender o motivo do bromo ser adicionado na porção menos substituída, é necessário analisar o mecanismo da reação e, para isso, temos o exemplo da reação de adição de HBr no propeno na presença de peróxido de hidrogênio, levando à formação de 1-bromo-propano (Figura 2.49).

Figura 2.49 | Mecanismo da reação radicalar entre HBr e o propeno na presença de peróxido



Fonte: elaborada pela autora.

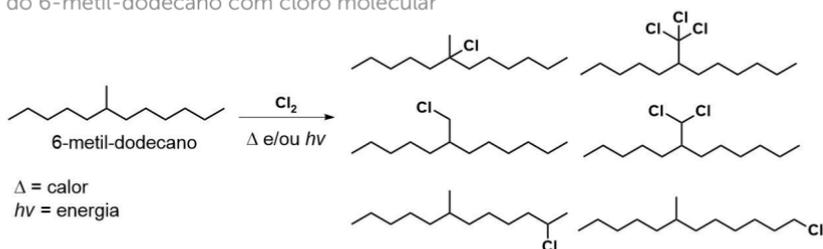
Na primeira etapa da reação, ocorre a quebra homolítica do peróxido, formando radicais, os quais reagem com HBr, na segunda etapa, produzindo o radical do bromo. A etapa 3 pode seguir dois caminhos, em 3a ocorre a quebra homolítica da dupla ligação,

o bromo é adicionado no carbono primário e o radical fica no carbono secundário, muito mais estável do que a adição em 3b, em que o bromo entra no carbono secundário e o radical fica no carbono primário. Para finalizar, o radical formado em 3b reage com a molécula de HBr para formar o 1-bromo-propano, produto majoritário na reação.

Sem medo de errar

Lembre-se de que você foi contratado por uma refinaria e ficou encarregado de propor uma rota sintética para halogenação radicalar do composto 6-metildodecano. Sabendo que, em seu laboratório, você possui tanto o bromo molecular como o cloro molecular, você precisa decidir qual deles é a melhor escolha. Você já viu que, entre esses dois átomos, o bromo é muito mais seletivo do que o cloro. Para justificar sua escolha, você pode demonstrar os inúmeros compostos que serão formados pela reação com o cloro (Figura 2.50).

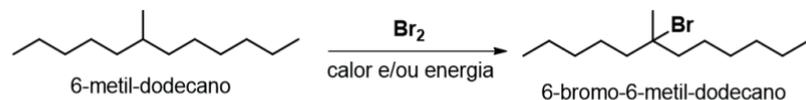
Figura 2.50 | Alguns dos inúmeros produtos que serão formados da reação radicalar do 6-metil-dodecano com cloro molecular



Fonte: elaborada pela autora.

Já a reação radicalar do 6-metil dodecano com o bromo molecular formará, preferencialmente, um produto bromado, com o bromo no carbono mais substituído (Figura 2.51).

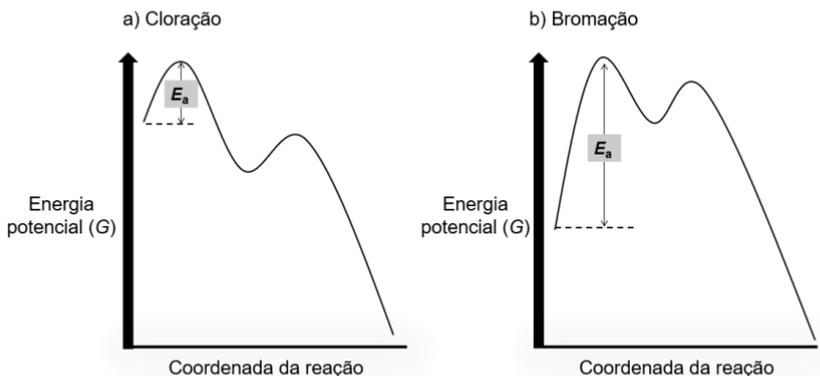
Figura 2.51 | Reação radicalar de bromação do 6-metil dodecano



Fonte: elaborada pela autora.

Analisando o perfil energético de cada uma das reações, você pode inferir que a energia de ativação de uma reação com o bromo (Figura 2.52b) é muito maior do que a energia de ativação do cloro (Figura 2.52a), e, por isso, conclui-se que é necessária uma energia muito maior para realizar essa reação com bromo, ou seja, ele é muito menos reativo. Por conta da sua baixa reatividade, o bromo é mais seletivo, formando preferencialmente o produto mais estável.

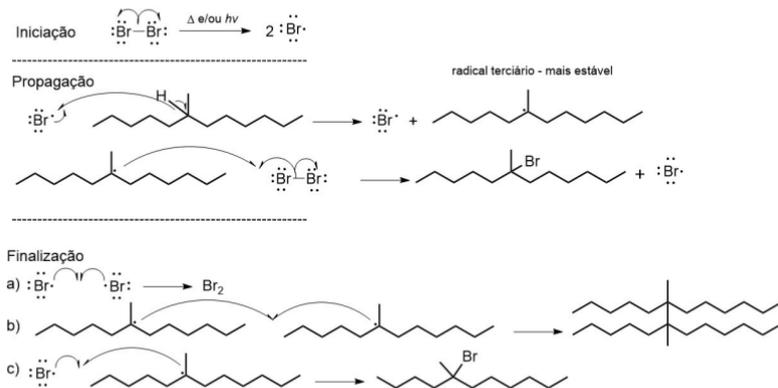
Figura 2.52 | Perfil energético e energias de ativação: a) reação radicalar de bromação e b) reação radicalar de cloração



Fonte: elaborada pela autora.

A formação do produto majoritário ocorre por que o radical intermediário formado é o mais estável, que é o radical terciário. A Figura 2.53 mostra todas as etapas da reação radicalar e o seu intermediário radicalar mais estável.

Figura 2.53 | Todas as etapas para reação radical entre bromo molecular e 6-metil-dodecano



Fonte: elaborada pela autora.

A rota sintética proposta para produção do composto bromado foi feita com um ótimo embasamento teórico, reforçando a estabilidade dos radicais intermediários, seu perfil energético e com a escolha correta do reagente utilizado.

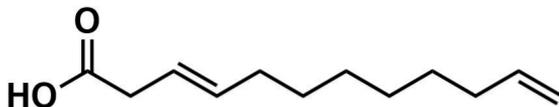
Avançando na prática

Adição de HBr em alcenos

Descrição da situação-problema

As gorduras insaturadas são conhecidas por serem as “gorduras boas”. Elas são opções saudáveis para a saúde cardíaca. Podem ser divididas em monoinsaturadas, que possuem uma única insaturação, e poliinsaturadas, que possuem mais de uma insaturação. Elas são encontradas em peixes, óleos vegetais, sementes e nozes. Possuem a função de diminuir os níveis de colesterol e o risco de doenças cardiovasculares. O melhor tipo de gordura é o que possui um maior número de insaturações. Uma das formas para determinar o grau de insaturação em uma gordura insaturada é o índice de iodo. A ideia da determinação é medir a quantidade de iodo que foi consumida pela reação com a dupla ligação e relacioná-la à quantidade de ligações duplas presente na estrutura. Suponhamos que você foi contratado por uma empresa de óleos vegetais e ficou encarregado pelo setor de qualidade, para determinar o índice de insaturação dos óleos. Mas, antes de iniciar a determinação, percebeu que o reagente de iodo tinha acabado. Seu supervisor pediu para você propor um novo método para determinação do grau de insaturação das seguintes moléculas, de modo a não atrasar a emissão dos resultados. Você consegue propor um novo reagente para essa determinação? Quais produtos serão formados nas moléculas a seguir (Figura 2.54)?

Figura 2.54 | Óleo insaturado



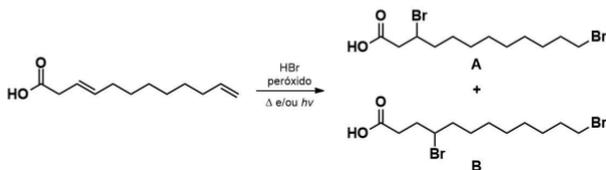
Fonte: elaborada pela autora.

Resolução da situação-problema

Você pode propor a reação de alcenos com HBr na presença de peróxido para formar compostos bromados via reação radicalar. A

ideia da determinação seria a mesma: adiciona-se uma quantidade conhecida de HBr, deixa-se a reação acontecer e, por fim, mede-se a quantidade de HBr que sobrou no meio reacional. Em relação aos produtos, poderão ser formados os seguintes compostos A e B, que se diferem na posição do bromo. Essa mistura ocorre por que os produtos formados são iguais em estabilidade de radicais. Perceba que na dupla terminal, o bromo é mantido no último carbono, pois o radical formado ficará em um carbono secundário, sendo mais estável (Figura 2.55).

Figura 2.55 | Produtos formados em o óleo insaturado e o HBr de forma radicalar

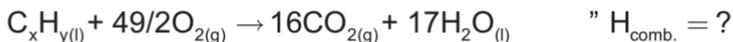


Fonte: elaborada pela autora.

Para uma explicação mais detalhada, mostre todas as etapas da reação radical, juntamente com os seus intermediários.

Faça valer a pena

1. No ano de 2018, vivenciamos uma paralisação feita pelos caminhoneiros, em que um dos principais motivos era o alto valor do litro de óleo diesel cobrado. O óleo diesel é uma mistura de hidrocarbonetos derivado do petróleo e é muito utilizado como combustível, não só nos caminhões, mas também em embarcações e indústria. Para que esse combustível forneça energia suficiente para movimentar os motores, ele deve sofrer uma reação de combustão, como mostra a reação a seguir:



De acordo com a equação, assinale a alternativa que contenha a fórmula molecular do hidrocarboneto que está sofrendo combustão e a variação de entalpia ($" H_{\text{comb.}}$) desse sistema.

- a) $C_{16}H_{17}$, $" H_{\text{comb.}} = \text{exotérmica}$
- b) $C_{16}H_{34}$, $" H_{\text{comb.}} = \text{exotérmica}$
- c) $C_{16}H_{34}$, $" H_{\text{comb.}} = \text{endotérmica}$

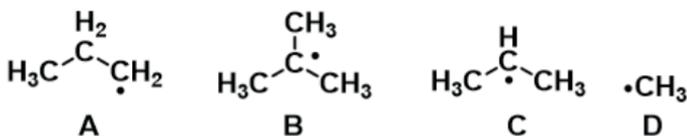
d) $C_{16}H_{17}$, " $H_{comb.}$ = endotérmica

e) $C_{16}H_{30}$, " $H_{comb.}$ = exotérmica

2. Uma reação química se inicia com a quebra de ligações, o que necessita de muita energia para ocorrer, e, então os átomos se reorganizam para formar novas ligações. Entre o início e o fim de uma reação química, existem as espécies intermediárias, as quais definem quais produtos serão formados de forma majoritária. Os produtos formados majoritariamente derivam de espécies intermediárias mais estáveis. Os radicais diferem uns dos outros pela acomodação do elétron em carbono primário, secundário ou terciário.

Algumas possibilidades para formação de radicais estão descritas na figura abaixo.

Figura | Tipos de radicais carbonílicos



Fonte: elaborada pela autora.

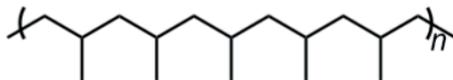
Analisando essas estruturas, assinale a alternativa que mostra os radicais em ordem decrescente de estabilidade.

- a) $A > B > D > C$.
- b) $A > D > C > B$.
- c) $B > A > C > D$.
- d) $B > C > A > D$.
- e) $B > C > D > A$.

3. A indústria de polímeros trabalha sempre com a inovação de seus métodos. O polipropileno, também chamado de PP, com fórmula estrutural representada na figura, é um dos polímeros mais utilizados no mundo, originário totalmente do petróleo. Uma das formas de sua preparação é por meio de uma reação radicalar. Um polímero é formado pela ligação de várias partes menores, chamadas de monômero. Para iniciar a reação, um peróxido é usado para formar a primeira espécie radicalar, após essa etapa, o radical formado ataca uma molécula orgânica, monômero, formando um radical alquílico secundário, o qual,

em uma reação de cadeia, reagirá com outro monômero. A junção de todos esses monômeros formará o polipropileno.

Figura | Polipropileno



Fonte: elaborada pela autora.

Analise a figura e indique a alternativa que possui o monômero correspondente e o radical alquílico formado na reação, que são responsáveis pela formação do polímero.

- a) 1-eteno; radical primário.
- b) 1-eteno; radical secundário.
- c) 1-propeno; radical primário.
- d) 1-buteno; radical primário.
- e) 1-propeno; radical secundário.

Referências

BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. V. 1. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 704 p.

CAREY, F. **Química Orgânica**. V. 1. 7. ed., São Paulo: McGraw Hill, 2011. 764p.

CHANG, R. **Química Geral** 4. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2007. 778 p.

KLEIN, D. **Química Orgânica**. V. 1. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC; 2016. 700 p.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química Orgânica**. V. 1. 10. Ed. Rio de Janeiro: LTC; 2013. 624 p.

Funções orgânicas

Convite ao estudo

Em sua vida, você já deve ter observado que sistemas de classificação tornam as tarefas mais eficientes. É possível citar uma infinidade de exemplos, mas fiquemos com o mais comum: se você vive com outra pessoa, é bem provável que suas roupas estejam guardadas em locais específicos, em vez de estarem todas agrupadas sob uma mesma gaveta, por exemplo. Na maioria dos casos, nós realizamos esse procedimento de forma inconsciente, pois nossa intuição é que essa separação agilizará o processo de escolha das roupas em nosso cotidiano, isto é, tornará o processo mais eficiente. E é por este mesmo motivo que as substâncias, com características físico-químicas semelhantes são agrupadas dentro de funções orgânicas, ou seja, para tornar eficiente a aplicação de moléculas contendo heteroátomos em diferentes situações. Por este motivo, é imperativo o conhecimento do processo de nomenclatura sistemática dos compostos orgânicos contendo heteroátomos, que serão os objetos de estudo desta unidade.

Uma forma muito conveniente de facilitar o processo de aprendizagem destes conceitos é vê-lo em prática em uma possível situação da realidade profissional. Vamos utilizar como exemplo a seguinte ação inibindo o tráfico de drogas. A palavra tráfico está fortemente relacionada ao comércio de drogas ilícitas, como a maconha e a cocaína. Contudo, há um outro tipo de tráfico que não ocupa lugar de destaque na grande mídia: o de medicamentos controlados. Nesta prática, em geral, procuram-se medicamentos com ação psicotrópica. Dentre eles, os que apresentam ação relaxante e ansiolítica (combate da ansiedade) vem ganhando destaque.

Como, no Brasil, a maioria destas moléculas vem do exterior, é extremamente importante que a polícia conte com kits rápidos e colorimétricos que possibilitem a detecção destas moléculas com uma reação que produza cor. Assim, esses kits permitirão uma fiscalização eficaz em regiões fronteiriças, portos e aeroportos. Com o intuito de preencher este nicho de mercado, você foi contratado por uma empresa de corantes com o desafio de construir os tais kits. O objetivo é que cada kit detecte as seguintes moléculas: (i) o princípio ativo da maconha (o tetra-hidrocanabinol - THC); (ii) o princípio ativo da folha de coca (cocaína) e (iii) o princípio ativo do Rohypnol® (Flunitrazepam). Diante desse cenário, reflita: como o conhecimento da nomenclatura de compostos orgânicos pode ajudá-lo na compreensão da reatividade de uma determinada substância? Que características (físicas ou químicas) serão determinantes para a resolução destes problemas? Ao longo da unidade, você encontrará as respostas a essas perguntas. Vamos em frente! Boa leitura.

Seção 3.1

Funções orgânicas oxigenadas

Diálogo aberto

Não faz muito tempo, dizia-se que uma opção de abastecimento dos carros era o álcool. Recentemente, essa designação caiu em desuso, abrindo espaço para o etanol. Será que álcool e etanol são substâncias diferentes? Será que o álcool empregado no combustível é o mesmo que está presente nas bebidas alcóolicas? E, finalmente, por que o álcool não é o solvente mais adequado para se retirar o esmalte da unha, por exemplo? Você encontrará essas respostas nesta seção, em que será abordada a nomenclatura sistemática dos compostos orgânicos oxigenados e a correlação com suas propriedades físico-químicas. Assim, com o intuito de exercitar o conhecimento adquirido, vamos supor que você esteja trabalhando em uma indústria de corantes que vislumbrou uma ótima oportunidade de fabricar kits colorimétricos, isto é, reagentes que formarão, junto com as moléculas ilícitas, uma substância colorida, possibilitando sua identificação. Um exemplo representativo de corante presente nesta indústria são os sais de arenodiazônio (Figura 3.1). Essa substância notabiliza-se pelo seu caráter eletrofílico, isto é, sofre uma reação de adição com um nucleófilo. Em geral, quando esse nucleófilo apresenta grupos fenólicos, há a formação de um produto colorido, conforme esquematizado na Figura 3.1.

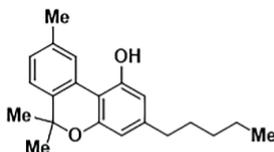
Figura 3.1 | Representação esquemática da adição do nucleófilo ao eletrófilo



Fonte: elaborada pelo autor.

A fim de aproveitar a matéria-prima presente na indústria, o gestor da área solicitou que você fundamentasse, a partir de uma proposta mecanística, a viabilidade de empregar esse reagente para a detecção do princípio ativo da maconha (o tetra-hidrocanabinol – THC), cuja estrutura molecular encontra-se representada na Figura 3.2.

Figura 3.2 | Representação da molécula do THC



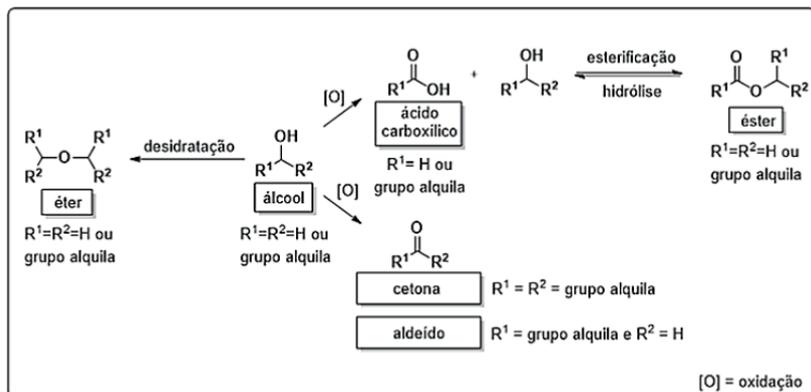
Fonte: elaborada pelo autor.

Como fora dito anteriormente, a resolução desta questão passa pelo conhecimento da nomenclatura (afinal, o que é um fenol?) e a relação com suas características físico-químicas, objetos de estudo desta seção. Bons estudos!

Não pode faltar

Pode-se dizer que, partindo da função álcool, outras funções oxigenadas podem ser obtidas. Por oxidação, é possível obter as funções aldeído, cetonas e o ácido carboxílico. Este último, ao reagir com um álcool, gera a função éster. Finalmente, a função éter pode ser obtida a partir da desidratação do álcool (Figura 3.3).

Figura 3.3 | Representação esquemática da relação entre as diferentes funções oxigenadas

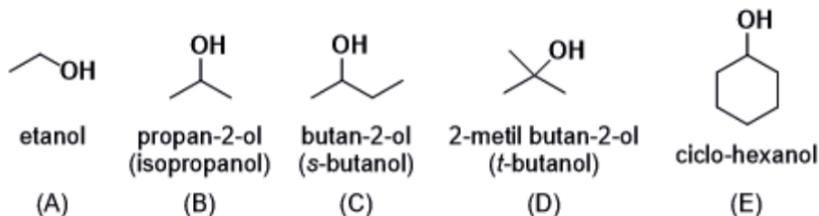


Fonte: elaborada pelo autor.

Por razões históricas, a grande maioria das moléculas simples apresenta um nome comum que é largamente empregado no cotidiano dos profissionais da área. Por esse motivo, sempre que for oportuno, o nome comum estará entre parênteses, após o nome escrito segundo a regra sistemática da International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC.

A função álcool é caracterizada pela presença do grupo hidróxi (OH) ligado a uma cadeia carbônica. De acordo com a regra de nomenclatura, a identificação das substâncias pertencentes à função álcool recebem o sufixo -ol. Assim, o etanol é a substância cuja molécula é formada por dois carbonos (prefixo et) e sem insaturação (infixo an). Quando houver a possibilidade de isomeria, o álcool pode ser classificado de acordo com o tipo de carbono ao qual o grupo OH encontra-se ligado. O etanol, por exemplo, é classificado como um álcool primário, pois o grupo OH encontra-se ligado ao carbono primário. O propan-2-ol (ou isopropanol) e o butan-2-ol (s-butanol), por sua vez, são classificados como álcoois secundários, enquanto o 2-metil propan-2-ol (t-butanol), um álcool terciário. Outros exemplos podem ser vistos na Figura 3.4.

Figura 3.4 | Exemplos da aplicação sistemática da nomenclatura de álcoois

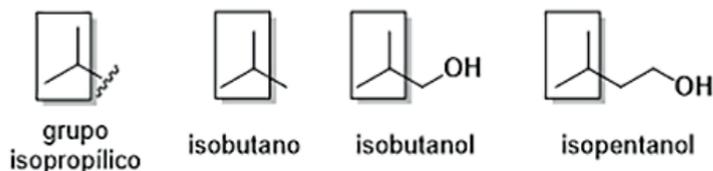


Fonte: elaborada pelo autor.



O prefixo iso é empregado para indicar a presença do fragmento isopropílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) na molécula, conforme exemplificado na Figura 3.5.

Figura 3.5 | Nome comum de moléculas com grupamento isopropílico

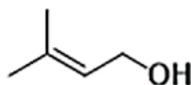


Fonte: elaborada pelo autor.

O prefixo *sec* (abreviado como *s*) e *terc* (abreviado como *t*), indicam que a função orgânica está sob um carbono secundário e terciário, respectivamente.

Dentre os álcoois alifáticos, não podemos nos esquecer dos alicíclicos (*ali* de alifáticos e *cíclico* de cadeia fechada). A nomenclatura sistemática destes compostos acompanhará a regra vista da IUPAC, em que o prefixo é antecedido pela palavra *ciclo*. Como exemplo, tem-se o ciclo-hexanol (Figura 3.4, molécula E), que recebe esse nome por ser um composto alicíclico (*ciclo*) contendo seis carbonos (*hex*) e por pertencer à família dos álcoois (*ol*). Outra observação muito importante é em relação à prioridade entre as funções orgânicas. Para ilustrar esta situação, veja o caso da molécula representada na Figura 3.6. Considerando a regra de nomenclatura dos hidrocarbonetos, você ficará com a seguinte dúvida: devo iniciar a contagem pela função alceno ou pelo álcool? A regra, neste caso, é atribuir a prioridade, na atribuição da numeração da cadeia carbônica, ao carbono mais oxidado, isto é, aquele que possui mais oxigênio.

Figura 3.6 | Aplicação da nomenclatura sistemática em moléculas com mais de uma função orgânica



3-metilbut-2-en-1-ol

Fonte: elaborada pelo autor.



Na verdade, o procedimento sugerido para atribuir o grau de oxidação do carbono é puramente empírico. Para uma abordagem mais quantitativa, consulte o livro **Química Geral e Reações Químicas V.1**, KOTZ et al, Rio de Janeiro: LTC 2002 (p. 140).

Por este motivo, a numeração inicia-se a partir do álcool, com o alceno e o grupo substituinte recebendo os maiores números. Assim, o nome desta molécula é 3-metilbut-2-en-1-ol.

As principais características físico-químicas dos álcoois podem ser racionalizadas à luz do grupo OH, que confere aos álcoois: (i) certa solubilidade em meio aquoso; (ii) elevada temperatura de fusão e ebulição; (iii) comportamento anfotérico e (iv) caráter nucleofílico. A seguir, vamos analisar como um grupo tão simples é capaz de conferir aos álcoois tamanha versatilidade.

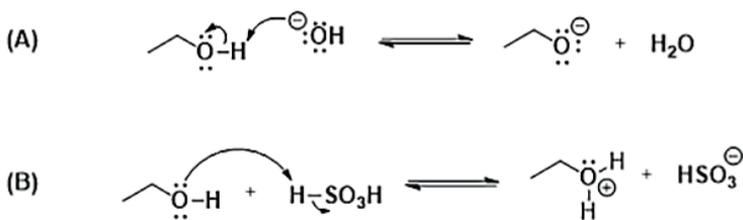
Como você deve saber, a maior eletronegatividade do O é responsável pela criação de um polo entre as ligações C-O e O-H no álcool. Em contrapartida, as ligações C-C e C-H são consideradas apolares. Assim, dependendo da relação entre o tamanho da cadeia alquílica e a quantidade de grupos OH na molécula, uma substância poderá ser polar ou apolar. Esta última característica, por sua vez, permitirá prever a solubilidade do álcool em um determinado solvente. Por exemplo, em uma série homóloga, a solubilidade do álcool em água diminui à medida em que a cadeia hidrocarbônica aumenta. Esse comportamento é em consequência do aumento da apolaridade no álcool, resultado do aumento da relação alquílica em comparação com a parte polar (OH) na molécula.

A presença do grupo OH também confere aos álcoois a possibilidade de realizar interação intermolecular do tipo ligação de hidrogênio. Como essas interações são fortes, a energia necessária para separar as moléculas refletirá em uma maior temperatura de ebulição e fusão dos álcoois, quando comparados com outros isômeros de peso molecular semelhante.

A presença de elétrons não ligantes sob o oxigênio, associada à ligação com o hidrogênio, confere aos álcoois um comportamento anfotérico, isto é, eles são capazes de reagir como um ácido ou

base de Brønsted-Lowry. Além disso, do ponto de vista mecanístico, estes pares de elétrons também serão responsáveis tanto pelo comportamento nucleofílico quanto básico dos álcoois (Figura 3.7)

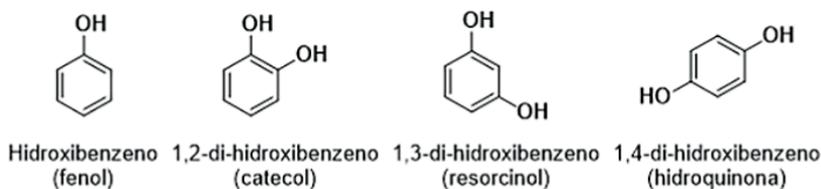
Figura 3.7 | Comportamento anfotérico dos álcoois. Em (A), o álcool doa o próton, reagindo como um ácido de Brønsted-Lowry. Em (B), o álcool recebe um próton, reagindo como uma base de Brønsted-Lowry ou um nucleófilo, segundo a teoria ácido base de Lewis



Fonte: elaborada pelo autor.

Um segundo tipo de álcool compreende os (benzo)aromáticos. A nomenclatura sistemática desses compostos compreende o emprego do nome do grupo substituinte do anel, seguido de *benzeno*. Como exemplo, temos o hidroxibenzeno (fenol), representando na Figura 3.8.

Figura 3.8 | Exemplos de álcoois aromáticos



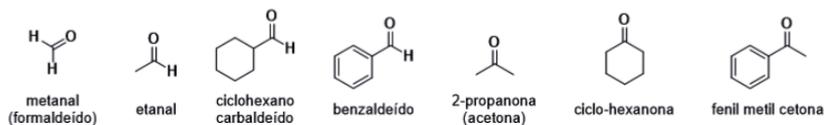
Fonte: elaborada pelo autor.

A presença do anel aromático torna os álcoois aromáticos quimicamente diferentes dos álcoois alifáticos. Por exemplo, o fenol ($pK_a = 10$) é 10^6 mais ácido que o ciclohexanol ($pK_a \sim 16$). Essa enorme diferença de acidez decorre da capacidade do anel benzênico de dispersar a carga negativa da base conjugada

do fenol, estabilizando-a melhor, se comparado com a base conjugada do ciclohexanol.

O sistema de nomenclatura dos aldeídos e cetonas de cadeia aberta, segue uma lógica muito semelhante àquela apresentada para os álcoois. Assim, os aldeídos recebem o sufixo *-al* e as cetonas receberão o sufixo *-ona*. Já para derivados alicíclicos, os aldeídos receberão o sufixo *carbaldeído* que estará relacionado ao grupo $-CHO$ exocíclico (ligado à cadeia cíclica). Neste caso, nome da substância seguirá o seguinte padrão (*ciclo + prefixo + infixo + carbaldeído*). As cetonas, por sua vez, manterão a lógica da nomenclatura vista para os álcoois (*ciclo + prefixo + infixo + sufixo + ona*). Finalmente, no caso dos compostos (benzo)aromáticos, os aldeídos serão nomeados empregando o prefixo *benz* seguido do sufixo *aldeído*. Já as cetonas, podem ser nomeadas segundo a ordem alfabética dos grupos substituintes adjacentes ao grupo carbonílico. Na Figura 3.9, encontram-se representadas algumas moléculas que ilustram a aplicação da nomenclatura nestas funções.

Figura 3.9 | Exemplos de aldeídos e cetonas alifáticas e aromáticas



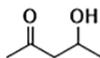
Fonte: elaborada pelo autor.



Exemplificando

A função orgânica de maior prioridade da molécula representada na Figura 3.10 é o grupo $C=O$ (há duas ligações do oxigênio com o carbono). Por este motivo, a numeração é feita da esquerda para a direita e a cadeia principal receberá o nome correspondente à função cetona. Assim, o nome desta substância será: 4-hidróxi pentan-2-ona.

Figura 3.10 | Exemplo de molécula bifuncional



Fonte: elaborada pelo autor.

As características físico-químicas dos aldeídos e cetonas também são muito semelhantes entre si, pois elas são provenientes da ligação C=O. Devido à pronunciada diferença de eletronegatividade entre o "C" e o "O", o grupo C=O (genericamente denominado carbonila) torna a molécula polarizada. Assim, aldeídos e cetonas com uma cadeia hidrocarbônica pequena (até 4 carbonos) exibem miscibilidade em água, por exemplo.

A polarização do grupo carbonila permite que estes compostos realizem uma interação intermolecular do tipo dipolo-dipolo. Apesar de forte, estas interações são mais fracas que as ligações de hidrogênio. Em consequência, estas classes apresentam temperaturas de fusão e ebulição menores que os álcoois, porém maiores que os éteres e hidrocarbonetos com massa molecular semelhante.



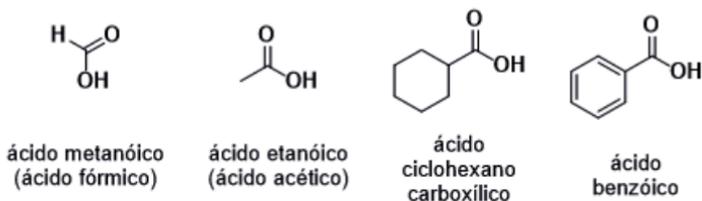
Refleta

Você saberia dizer qual a relação entre a massa de uma substância e sua temperatura de ebulição?

A ligação dupla entre o oxigênio e o carbono é responsável pela característica eletrofílica deste último. Contudo, ela é acentuada no caso dos aldeídos, uma vez que ele só conta com um grupo alquílico para assistência eletrônica. Finalmente, devido aos pares de elétrons não ligantes do oxigênio, estas funções comportam-se, preferencialmente, como uma base de Brønsted-Lowry.

Os ácidos carboxílicos constituem uma função orgânica caracterizada pela presença do grupo carboxila (C(=O)OH). O sufixo que caracteriza esta função é o *óico*. Contudo, o prefixo que denota a quantidade de carbono é antecedido pela palavra ácido. Assim, o padrão da nomenclatura destes compostos é *ácido*+prefixo+infixo+sufixo+*óico*. Por exemplo: um ácido contendo um único carbono (*met*) saturado (*an*) é denominado ácido metanóico (ácido fórmico). Já a regra de nomenclatura dos ácidos carboxílicos alicíclicos, consiste no emprego do sufixo *carboxílico*. Com isso, tem-se o seguinte padrão: ácido+ciclo+prefixo+infixo+carboxílico. No caso dos derivados (benzo)aromáticos, a regra da nomenclatura consiste no emprego do prefixo ácido seguido do sufixo *benzóico*. Na Figura 3.11 há outros exemplos de ácidos carboxílicos.

Figura 3.11 | Exemplos de ácidos carboxílicos alifáticos e aromáticos

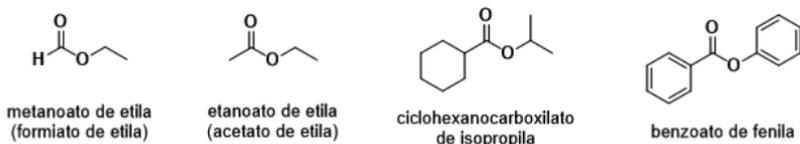


Fonte: elaborada pelo autor.

O grupo carboxila apresenta dois átomos de oxigênio ligados ao mesmo carbono, acentuando as características eletrofílicas deste centro. Em consequência, a ligação OH torna-se mais polarizada, fortalecendo as interações intermoleculares via ligação de hidrogênio. Por este motivo, também é esperado que ácidos pequenos (até 4 carbonos) sejam miscíveis em água e que apresentem as maiores temperaturas de fusão e de ebulição dos compostos oxigenados com peso molecular semelhantes. Outra característica de destaque desta função orgânica é seu comportamento ácido. A polarização da carboxila enfraquece a ligação O-H. Esta característica, associada à estabilidade da base conjugada, torna esta função a mais ácida de todas as funções orgânicas.

Os ésteres são funções orgânicas obtidas por reações de esterificação. Esta reação pode ocorrer, por exemplo, a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool sob catálise ácida. Devido a este aumento da cadeia carbônica, os ésteres exibirão pouca solubilidade em solventes polares, como a água, por exemplo. A nomenclatura sistemática desta classe de compostos assemelha-se à dos sais inorgânicos. O fragmento proveniente do ácido carboxílico recebe o sufixo *ato*; e aquele proveniente do álcool, *ila*. Por exemplo, a reação entre o ácido **etanóico** e o **metanol** é responsável pela formação do **etanoato** de **metila** (acetato de metila). Outros exemplos podem ser vistos na Figura 3.12.

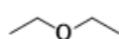
Figura 3.12 | Exemplos de ésteres alifáticos e aromáticos



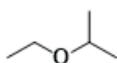
Fonte: elaborada pelo autor.

Por último, veremos a função éter. A nomenclatura sistemática desta classe de compostos consiste, inicialmente, em nomear a menor cadeia contendo o oxigênio com o sufixo indicador do número de carbonos da cadeia (met, et, prop...) seguido do prefixo oxi. A maior cadeia, por sua vez, será nomeada de forma semelhante àquela empregada nos alcanos. Com exemplo, você pode verificar o 2-étoxipropano na Figura 3.13. Nos casos dos éteres cíclicos, a molécula é caracterizada pela “troca” de um CH_2 por um O. Por este motivo, a nomenclatura é semelhante ao do cicloalcano corresponde, acrescido do prefixo oxa. Por exemplo, um éter cíclico de 6 membros receberá o nome de oxaciclohexano (tetrahidropirano).

Figura 3.13 | Exemplos de éteres alifáticos e aromáticos



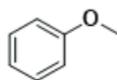
etoxietano
(éter etílico)



2-etoxipropano



oxiclopentano
(tetrahidrofurano)



metoxibenzeno

Fonte: elaborada pelo autor.

As interações intermoleculares dos éteres são do tipo dipolo-dipolo. Diferente dos aldeídos e cetonas, entretanto, uma única ligação C-O torna a molécula pouco polarizada. Por este motivo, as temperaturas de ebulição e fusão desta classe de compostos são baixas, comparáveis aos alcanos com peso molecular semelhante. Além disso, devido à baixa polaridade, não exibem miscibilidade em solventes muito polares, como a água, por exemplo. Finalmente, do ponto de vista químico, são relativamente inertes, sendo comum o emprego como um solvente nas reações químicas. A única reatividade esperada é atuar como uma base de Brønsted-Lowry, devido à presença dos pares de elétrons não ligantes do oxigênio.

Sem medo de errar

Será que depois dessa aula, você foi capaz de encontrar a solução para o problema da fábrica de corantes? Antes de prosseguirmos, vamos lembrá-lo: você trabalha em uma indústria de corantes que gostaria de diversificar sua área de atuação empregando, se possível, as

mesmas matérias-primas já utilizadas na fabricação dos corantes. Uma ideia muito promissora constitui a elaboração de kits colorimétricos que possibilitem a detecção de moléculas ilícitas. Para tanto, um corante que pode ser empregado como reagente deste kit constitui os sais de arenodiazônio (Figura 3.1). Esta substância apresenta, como principal característica, a eletrofilicidade, ou seja, sua capacidade de reagir frente a um nucleófilo. Este, por sua vez, quando estiver na forma de um grupo fenólico, será responsável pela formação de um produto colorido. Em consequência, será possível a identificação do respectivo composto, conforme esquematizado na Figura 3.1.

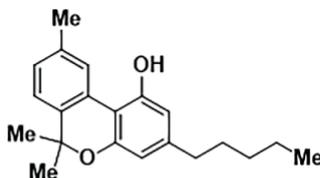
Figura 3.1 | Representação esquemática da adição do nucleófilo ao eletrófilo



Fonte: elaborada pelo autor.

Com o intuito de aproveitar este corante, o gestor da área solicitou que você fundamentasse, a partir de uma proposta mecanística, a viabilidade de empregá-lo na detecção do princípio ativo da maconha (o tetra-hidrocanabinol – THC), cuja estrutura molecular encontra-se representada na Figura 3.2. O primeiro passo para solucionar este problema é identificar na estrutura molecular o grupo fenólico. Apesar do nome fornecido não seguir a regra da nomenclatura sistemática, ele é aceito pela IUPAC por razões históricas. Contudo, o sufixo ol sugere que esse grupo pertence à função álcool. De fato, o fenol, de acordo com a nomenclatura sistemática, é o hidroxibenzeno.

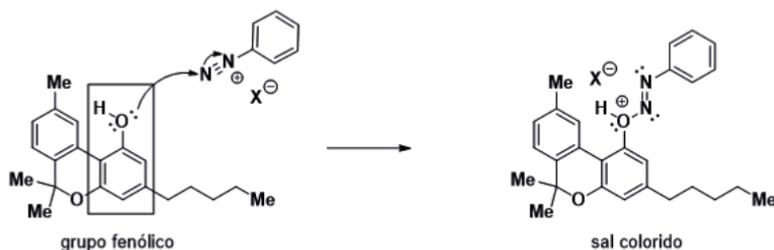
Figura 3.2 | Representação da molécula do THC



Fonte: elaborada pelo autor.

Assim, é possível assegurar que o reagente funcionará com o THC, uma vez que ele contém um grupo fenólico, conforme representado na Figura 3.14. Por ser um álcool, esta função orgânica é caracterizada pela presença de um grupo OH. Este, por sua vez, pode atuar como um nucleófilo, devido à presença de pares de elétrons não ligantes sob o oxigênio. Assim, segundo o que foi esquematizado na Figura 3.1, uma proposta mecanística poderia ser formulada como demonstrado na Figura 3.14.

Figura 3.14 | Proposta mecanística resumida para a reação entre o THC e o sal de arenodiazônio



Fonte: elaborada pelo autor.

Assim, o seu relatório deverá constar que o THC apresenta o grupo fenólico, cuja estrutura corresponde ao hidroxibenzeno, em se tratando da nomenclatura sistemática. Por este motivo, de acordo com as informações fornecidas, ele será capaz de reagir com o sal de arenodiazônio. A reação será possível, pois o hidroxibenzeno pertence à função álcool, caracterizada pela presença do grupo OH. O oxigênio deste grupo apresenta pares de elétrons não ligantes, possibilitando que a função orgânica atue como um nucleófilo frente ao eletrófilo. Finalmente, forneça uma proposição mecanística resumida, conforme aquela da Figura 3.14.

Avançando na prática

Resolvendo problemas: análise rápida de funções químicas.

Descrição da situação-problema

Você trabalha em uma empresa de polímeros que emprega, como solventes, o ácido propanóico, o propanol e o metoxipropano.

Por este motivo, a empresa conta com um grande depósito, onde cada solvente está armazenado em tambores devidamente etiquetados. Entretanto, um temporal inundou o depósito em que estes solventes estavam armazenados, de tal forma que os rótulos ficaram ilegíveis. Para minimizar o prejuízo da recompra destes solventes e gastos provenientes do passivo ambiental, o gestor da área solicitou que você propusesse um teste rápido e seguro que possibilitasse a identificação destes solventes a partir de suas características físico-químicas.

Resolução da situação-problema

O primeiro passo para abordar este problema consiste em identificar as funções orgânicas das respectivas substâncias. Esta informação, por sua vez, pode ser obtida a partir dos respectivos nomes. O prefixo *ácido* e os sufixos *óico* (do ácido propanico) e *ol* (do propanol), são empregados na nomenclatura dos ácidos carboxílicos e dos álcoois, respectivamente. Já o sufixo *oxi* (do metoxipropano) é característico da função éter. De posse das respectivas funções orgânicas, você poderá traçar um plano para identificá-las a partir de suas características físico-químicas. No caso do ácido carboxílico, sua natureza ácida permitirá sua identificação a partir de uma reação de neutralização. Apesar de se poder empregar qualquer base, uma solução aquosa de bicarbonato de sódio será muito conveniente, pois ele borbulhará em contato com o solvente ácido. O álcool, por sua vez, apresenta um grupo OH que lhe confere características polar. Por ser relativamente pequeno – o prefixo *prop* é referente à cadeia contendo 3 carbonos – ele será miscível em um solvente polar, formando uma mistura homogênea. Além disso, este tipo de álcool é muito pouco ácido, sendo necessárias bases muito fortes para promover sua ionização. Por estas características, é possível empregar a mesma solução de bicarbonato neste caso, cujo resultado esperado é a verificação da formação de uma mistura homogênea com ausência de borbulhamento. Finalmente, a identificação do éter pode ser feita a partir de sua imiscibilidade em solventes polares. Assim, o acréscimo da solução de bicarbonato de sódio, em uma amostra contendo o éter, será responsável pela formação de uma mistura heterogênea.

Faça valer a pena

1. Os ésteres são funções orgânicas que podem ser sintetizadas a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool sob catálise ácida. Esta reação recebe o nome de esterificação. Apesar de apresentar ligações polarizadas, ésteres relativamente pequenos, como o acetato de etila, são pouco solúveis em água.

A reação entre o t-butanol e o ácido acético gerou como produto um éster, cujo nome correto encontra-se na alternativa:

- a) butanoato de acetila.
- b) acetato de butila.
- c) etanoato de terc-butila.
- d) terc-butanoato de acetila.
- e) éster acético.

2. A sistematização da nomenclatura é um procedimento que procura auxiliar a identificação da função orgânica dos compostos a partir da padronização dos termos. Assim, nomes que terminam com ol, ona, al são referentes às funções orgânicas álcool, cetona e aldeído, respectivamente.

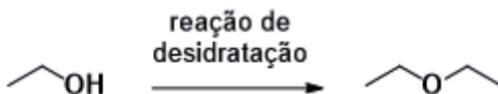
Assinale a alternativa que apresenta, respectivamente, a função orgânica dos compostos ciclopentanol e hidroxibenzeno.

- a) Álcool e aromático.
- b) Álcool e álcool.
- c) Álcool e éter.
- d) Álcool e éster.
- e) Álcool e ácido carboxílico.

3. Os éteres são funções orgânicas que podem ser obtidas a partir da desidratação de um álcool. Neste caso, a nomenclatura do éter é facilitada pois, pelo fato de ser simétrico, o prefixo empregado para descrever a quantidade de carbonos da cadeia carbônica será idêntico.

Observe a reação a seguir:

Figura 3.15 | Reação de oxidação do álcool



Fonte: elaborada pelo autor.

Com isso, a alternativa que contém o nome do produto proveniente da desidratação do propan-2-ol é:

- a) 2-etoxipropano.
- b) éter etílico.
- c) éter isopropílico.
- d) tetrahidrofurano.
- e) éter butílico.

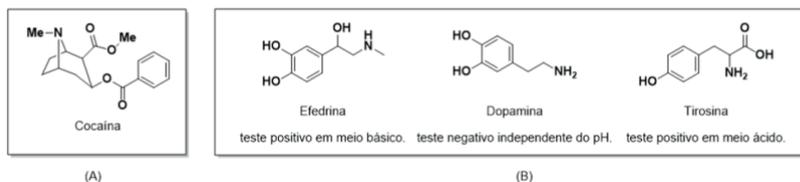
Seção 3.2

Funções orgânicas nitrogenadas

Diálogo aberto

Se você já preparou peixes ou afins, deve ter reparado o quão difícil é retirar aquele odor característico de suas mãos e utensílios. Entretanto, você sabia que a solução mais eficiente para este problema é o emprego de limão ou vinagre? Nesse caso, aqueles que têm um olhar mais atento já devem ter reparado que o preparo do peixe, seja com limão ou vinagre, é responsável pela formação de um líquido esbranquiçado. Esses fenômenos apresentam, em comum, o fato de apresentarem substâncias contendo funções orgânicas nitrogenadas, cujas características físico-químicas, assim como a nomenclatura sistemática, serão abordadas nesta seção. Esse conteúdo auxiliará na resolução do segundo desafio da indústria em que você trabalha. Vamos lembrá-lo? Você está trabalhando em uma indústria de corantes que vislumbrou uma ótima oportunidade de fabricar kits colorimétricos para a detecção de moléculas ilícitas. Um kit viável seria aproveitar o íon cobre (II) – empregado na fabricação de tintas - para a detecção colorimétrica da cocaína (Figura 3.16(a)).

Figura 3.16 | Em (A), representação estrutural da cocaína. Em (B), resumo dos resultados obtidos com o kit colorimétrico

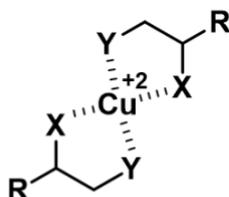


Fonte: elaborada pelo autor.

Basicamente, o teste consiste na formação de um composto colorido, resultado da complexação do íon cobre (II) com grupos contendo pares de elétrons livres na molécula, encerrando na formação de uma estrutura cíclica de 5 membros, como representado na Figura 3.17. O gestor da área, então, decidiu realizar testes preliminares com moléculas de fácil acesso comercial. A Figura 3.16(b) resume os

resultados obtidos. A partir destes resultados, seu gestor solicitou que você elaborasse um relatório racionalizando a dependência do teste com o pH e a possibilidade do protocolo ser aplicado à cocaína; com uma possível alternativa de adaptação, caso seja necessário.

Figura 3.17 | Esquema de complexação



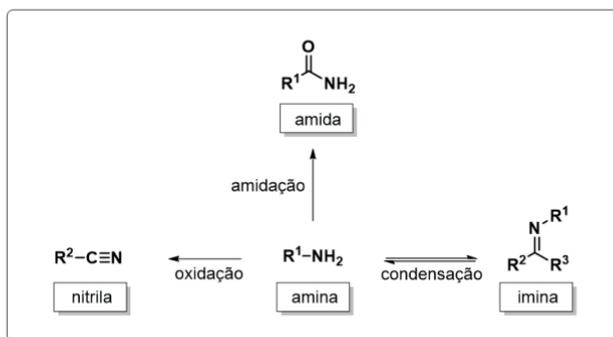
Fonte: elaborada pelo autor.

Então, caro aluno, siga e veja que pistas serão fornecidas com o estudo da nomenclatura e as características das funções orgânicas nitrogenadas para a resolução deste problema. Boa leitura!

Não pode faltar

Como os álcoois, as aminas também podem ser vistas como a peça chave para as demais funções orgânicas nitrogenadas, como pode ser observado na Figura 3.18. Assim, uma imina pode ser obtida a partir da reação de condensação entre uma amina, um aldeído ou cetona. A amida, por sua vez, é gerada a partir da reação entre uma amina e um ácido carboxílico. Finalmente, as nitrilas podem ser obtidas a partir da oxidação da amina correspondente.

Figura 3.18 | Resumo das inter-relações das funções orgânicas nitrogenadas



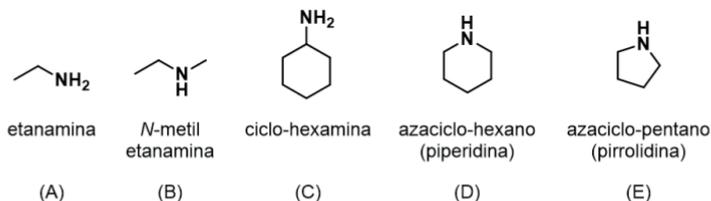
Fonte: elaborada pelo autor.

A função amina é caracterizada pela presença do grupo NH_2 (amino) ligado a uma cadeia carbônica. Uma das regras de nomenclatura, aceita pela IUPAC, emprega o sufixo -amina para designar as substâncias desta função orgânica. Assim, a etanamina (Figura 3.19(a)) é a substância cuja molécula é formada por dois carbonos (prefixo et) e sem insaturação (infixo an).

As aminas também podem ser classificadas como primárias, secundárias e terciárias. Porém, diferente dos álcoois, esta classificação está relacionada com a substituição do hidrogênio do grupo amino por um grupo alquílico. Uma amina primária é aquela que contém o grupo amino (NH_2), isto é, sem substituição. As aminas secundárias e terciárias, por sua vez, serão aquelas em que há a substituição de um (R_2NH) e dois hidrogênios (R_3N), respectivamente.

Na nomenclatura de aminas secundárias e terciárias, a substituição deve ser indicada por um N (em itálico) seguido do nome do grupo substituinte. Por exemplo, se um hidrogênio do grupo amino da etanamina for substituído por um metil (CH_3), a nova substância receberá o nome de N-metil etanamina. Por sua vez, se os dois hidrogênios do grupo amino da etanamina forem, respectivamente, substituídos por um metil, a nova substância receberá o nome de N, N-dimetil etanamina. Outros exemplos encontram-se representados na Figura 3.19.

Figura 3.19 | Exemplos da aplicação sistemática da nomenclatura das aminas



Fonte: elaborada pelo autor.



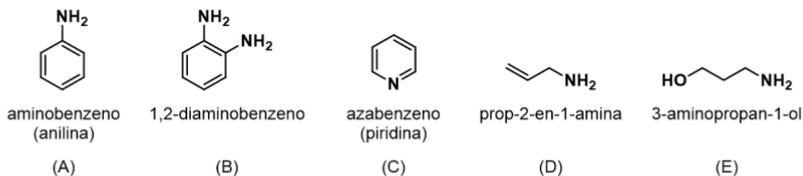
Refleta

Empregando a mesma lógica que você acabou de ver, se um hidrogênio do grupo amino da etanamina for substituído por um propil (C_4H_9), o nome do novo composto não será N-propil etanamina, mas sim, N-etil propilamina. Você saberia dizer o porquê?

Com relação às aminas alicíclicas, elas podem ser homocíclicas ou heterocíclicas. No caso das aminas homocíclicas, a nomenclatura seguirá regra semelhante aos dos álcoois alicíclicos: emprega-se o prefixo *ciclo* e o sufixo *amina*. Como exemplo, temos as ciclo-hexamina (Figura 3.19(c)) que recebe esse nome por ser um composto alicíclico (*ciclo*), contendo seis carbonos (*hex*) e pertencente à família das aminas (*amina*). Por outro lado, as aminas heterocíclicas receberão o prefixo *aza* acompanhado pelo nome do hidrocarboneto alicíclico correspondente. Por exemplo: uma amina heterocíclica (*aza*) de 6 membros (*ciclo-hexano*) será denominada azaciclo-hexano (piperidina) (Figura 3.19(d)).

As aminas aromáticas também guardam relação com as aminas alicíclicas, em se tratando da possibilidade de existência das aminas homoaromáticas e as heteroaromáticas. As aminas homoaromáticas serão nomeadas à semelhança dos álcoois aromáticos: com o nome do grupo substituinte (*amino*) seguido do termo *benzeno*. Como exemplo, temos o aminobenzeno (Figura 3.20(a)). Já as aminas heteroaromáticas, serão nomeadas à semelhança das aminas heterocíclicas: com o termo *aza* precedendo o termo *benzeno*. Como exemplo, temos o azabenzeno (piridina), representado na Figura 3.20(c).

Figura 3.20 | Exemplos da aplicação sistemática da nomenclatura das aminas



Fonte: elaborada pelo autor.

No caso de substâncias multifuncionais, vale a mesma regra vista no caso dos álcoois: a função orgânica prioritária será aquela cujo carbono for o mais oxidado. Como exemplo, nós temos a prop-2-en-1-amina, representada na Figura 3.20(d). Mas, e se uma substância apresentar o grupo amino e hidróxi, como a representada na Figura 3.20(e)? Se você for calcular o grau de oxidação do carbono, constatará que não será possível obter o grupo prioritário. Em casos de empate como este, o heteroátomo que apresentar a maior eletronegatividade será o grupo prioritário.

Por esse motivo, o nome desta substância será 3-aminopropan-1-ol, representado na Figura 3.20(e).

Diferente das aminas descritas anteriormente, há as aminas quaternárias. Pode-se dizer até que caracterizam uma outra função orgânica: os sais de amônio. Este sal é formado quando o nitrogênio realiza quatro ligações covalentes, adquirindo carga positiva. Por ser um sal, sua nomenclatura segue a mesma lógica dos sais inorgânicos, em que o nome do ânion é precedido pelo nome do cátion. Este, por sua vez, é tratado como um derivado do íon amônio (NH_4^+), em que a substituição dos hidrogênios por um grupo alquil seguirá a mesma regra dos hidrocarbonetos, seguido do sufixo *amônio*. Por exemplo: a metilação do grupo amino da etanamina pelo cloreto de metila é responsável pela formação do cloreto de etilmetilamônio. Nos casos em que o composto correspondente não emprega o sufixo *amina*, como é o caso das aminas heterocíclicas, por exemplo, a recomendação é acrescentar o sufixo *ínio* ao nome comum. Por exemplo: a protonação da piperidina pelo ácido carbônico é responsável pela formação do carbonato de piperidínio. Outros exemplos encontram-se representados na Figura 3.21.

Figura 3.21 | Exemplos da aplicação sistemática da nomenclatura dos sais de amônio



Fonte: elaborado pelo autor.

As principais características físico-químicas das aminas serão moduladas pela quantidade de ligações de hidrogênio que a substância realizará, isto é, serão dependentes do grau de substituição do grupo amino.

Com relação à solubilidade em água, as aminas primárias exibirão um comportamento muito semelhante ao dos álcoois de cadeia carbônica similar, ou seja, com o aumento da cadeia carbônica, há a diminuição da solubilidade em água. Em comparação com as aminas primárias, a solubilidade em água diminuirá para as aminas secundárias e terciárias devido à perda

progressiva, tanto da polaridade, quanto da capacidade de realizar ligações de hidrogênio com a água.

A racionalização da temperatura de ebulição e fusão das aminas também seguirá a tendência relatada anteriormente. Por este motivo, as aminas primárias apresentarão uma temperatura de ebulição e fusão maior que aminas secundárias e terciária, consecutivamente.

A presença de um par de elétrons sob o nitrogênio é responsável pela nucleofilicidade e basicidade das aminas. No caso das aminas alifáticas, a força básica dependerá da estabilidade relativa do ácido conjugado. Assim, em fase gás, a basicidade aumenta com o aumento da substituição, isto é, aminas terciárias são mais básicas que secundárias e primárias, consecutivamente. Neste caso, a maior quantidade de grupos alquílicos promove uma maior estabilização eletrônica do nitrogênio eletrofílico.

Em fase condensada, entretanto, a força básica dependerá, além de fatores eletrônicos, de fatores termodinâmicos da solvatação, isto é, do quão a água é capaz de interagir com o ácido conjugado. Por este motivo, a ordenação da força básica não é tão linear, em comparação com a fase gás, compreendendo a amina secundária, como a mais básica, seguida da amina primária e terciária, consecutivamente.



Pesquise mais

Para uma discussão mais detalhada a respeito da influência termodinâmica da solvatação, consulte o artigo *Sobre a força de ácidos e bases: algumas considerações*, de Chagas e Vichi

(VICHÍ, Eduardo J.S.; CHAGAS, Aécio Pereira; **Sobre a força de ácidos e bases: algumas considerações**. Revista Química Nova, São Paulo, Vol. 31, n 6, p.1591-1594, 2008).

Em comparação com as aminas alifáticas, as aminas aromáticas serão menos básicas devido à menor disponibilidade do par de elétrons não ligante do nitrogênio em atuar como aceptor de H^+ . Assim, no caso das aminas homoaromáticas, essa menor disponibilidade é uma consequência da conjugação

do par de elétrons do nitrogênio com o sistema π aromático. Já no caso das aminas heteroaromáticas, os elétrons não ligantes do nitrogênio encontram-se no orbital híbrido sp^2 , cujo maior caráter "s" é responsável pela maior atração deste par de elétrons. Consequentemente, estas aminas apresentarão basicidade menor que as aminas alifáticas, cujo nitrogênio apresenta orbitais híbridos do tipo " sp^3 ", com menor caráter "s".

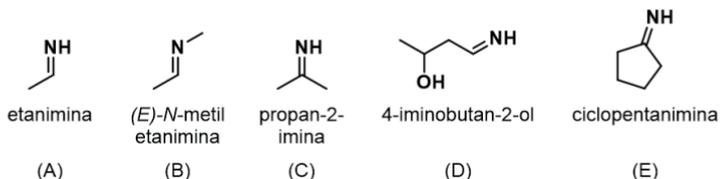


Assimile

Os orbitais atômicos "s" e "p" diferem entre si quanto à proximidade do núcleo atômico. Assim, um elétron posicionado no orbital "s" encontra-se mais próximo no núcleo, enquanto um elétron posicionado no orbital "p", mais afastado. As diferentes composições destes orbitais na formação do orbital híbrido serão responsáveis pela característica predominante deste último. Assim, um orbital híbrido sp^3 terá 25% de caráter "s" ($[1 \text{ orbital "s" / total de orbitais (1s + 3p = 4)}] \times 100$). No outro extremo, o orbital sp apresentará 50% de caráter "s". Em consequência, os elétrons no orbital híbrido sp encontram-se mais estabilizados (menor energia) comparado aos elétrons posicionados no orbital híbrido sp^3 (mais afastado do núcleo, maior energia).

Uma função orgânica cuja nomenclatura é muito semelhante à das aminas são as iminas, caracterizadas pelo grupo imino (=NH). O sistema de nomenclatura das iminas consiste em substituir o sufixo *amina* pelo *imina*. Assim, uma imina com dois carbonos (*et*) saturada (*an*) será denominada etanimina. A substituição do hidrogênio do grupo imino será indicada por um *N* (em itálico) seguido do nome do grupo substituinte. Como exemplo, temos o (*E*)-*N*-metil etanimina (Figura 3.22(b)). Estes tipos de compostos, em que o houve a substituição do hidrogênio por um grupo alquílico são denominados, genericamente, por bases de Schiff. Iminas alicíclicas são nomeadas segundo o hidrocarboneto correspondente. Assim, um composto cíclico (*ciclo*) de 5 membros (*pent*), saturado (*an*), contendo o grupo imino (=NH) será nomeado como ciclopentanimina (Figura 3.22 (e)).

Figura 3.22 | Exemplos da aplicação sistemática da nomenclatura das iminas



Fonte: elaborada pelo autor.

Atenção

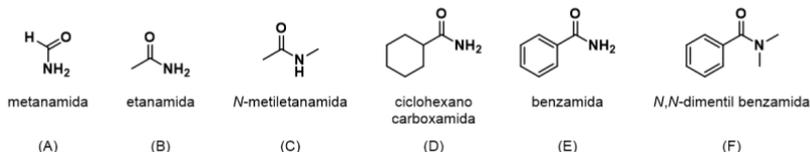
Na Figura 3.22(b), você deve ter notado um “E” na frente do nome da (*E*)-*N*-metil etanimina. Este é um descritor estereoquímico muito comum no caso de compostos insaturados. Ele indica que o grupo metil (do N) está em posição oposta ao grupo metil do C_{sp^2} . Mais detalhes será visto quando falarmos de estereoquímica.

As iminas são formadas a partir da reação entre uma amina primária e um aldeído ou cetona. Essa reação é facilmente reversível, o que dificulta seu isolamento e, conseqüentemente, a aquisição de suas propriedades físicas. Paradoxalmente, este motivo é o que torna as iminas um importante intermediário em reações químicas. Por exemplo, em química sintética, a transformação de uma carbonila em uma imina pode ser empregada para proteger uma carbonila sensível à condição reacional. Com isso, ao final da reação química, você pode regenerar a função carbonila, devido à fácil reversibilidade da reação. Em processos biológicos, esta reversibilidade é a etapa chave de uma reação enzimática, pois permite que a enzima seja reaproveitada em várias reações. Do ponto de vista energético, esta estratégia evita que o organismo gaste energia produzindo uma nova enzima para cada reação. Inclusive, este é o mecanismo de ação de alguns venenos que realizam uma ligação irreversível com uma enzima-chave, inviabilizando um processo biológico, pois o organismo não é capaz de produzir uma nova enzima em tempo hábil.

As amidas, por sua vez, são caracterizadas pelo grupo carbamóila ($C(=O)NH_2$). A nomenclatura desta classe de substâncias tem relação com o ácido carboxílico correspondente, suprimindo a palavra

ácido e trocando sufixo *óico* ou *ílico* por *amida*. Por exemplo, a amida do ácido metanóico é a metanamida (Figura 3.23(a)); do ácido ciclohexanocarboxílico é a ciclohexanocarboxamida (Figura 3.23(d)) e do ácido benzóico é a benzamida (Figura 3.23(e)). As amidas também podem ser classificadas como primárias, secundárias e terciárias. À semelhança das aminas, as substituições devem ser indicadas pelo prefixo 'N'.

Figura 3.23 | Exemplos de amidas alifáticas e aromáticas



Fonte: elaborada pelo autor.

A solubilidade em água das amidas também obedecerá a mesma tendência já discutida para as aminas, isto é, será dependente do tamanho da cadeia hidrocarbônica e do número de ligações de hidrogênio capaz de realizar com as moléculas de água.

À semelhança dos ácidos carboxílicos, a presença de dois heteroátomos ligados ao carbono aminocarbonílico (ou carbamoílico) é responsável por uma ligação N-H mais polarizada. Em consequência, as interações intermoleculares da amida são mais efetivas, refletindo nas maiores temperaturas de ebulição e fusão dentre os compostos nitrogenados com pesos moleculares próximos. Cabe ressaltar, entretanto, que as temperaturas de ebulição e fusão diminuem gradativamente com a N-substituição. De uma forma geral, as amidas são substâncias neutras. Isso decorre da menor disponibilidade do par de elétrons não ligante do nitrogênio, que está deslocalizado com o sistema π adjacente.

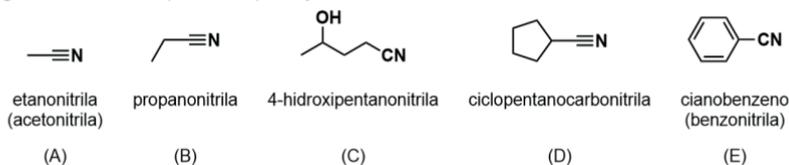
A última função nitrogenada desta seção é a nitrila. Esta função orgânica é representada pelo grupo ciano ($\text{C}\equiv\text{N}$). A nomenclatura desta função química segue a regra dos hidrocarbonetos, adicionando o sufixo nitrila. Assim, um composto com dois carbonos (et) de uma cadeia saturada (an) de um hidrocarboneto (o) se chamará etanonitrila (acetônitrila), representado na Figura 3.24(a). Cabe salientar que esta última é a menor nitrila possível.



O HCN é o ácido cianídrico, um composto inorgânico. A base conjugada do HCN é o íon cianeto, um meio empregado para preparar as nitrilas. Tanto o íon cianeto quanto o HCN são extremamente tóxicos. Este último, devido à baixa temperatura de ebulição, é muito volátil, cujo odor se assemelha ao de amêndoas amargas.

No caso de substâncias alicíclicas, a nomenclatura segue a regra do hidrocarboneto correspondente com acréscimo do sufixo *carbonitrila*. Já as nitrilas aromáticas serão nomeadas considerando o grupo ciano como um substituinte, seguido do sufixo *benzeno*. Como exemplo, temos o cianobenzeno (benzonitrila) (Figura 3.24(e)). Outros exemplos podem ser visualizados na Figura 3.24.

Figura 3.24 | Exemplos da aplicação sistemática da nomenclatura das nitrilas

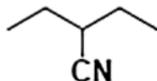


Fonte: elaborada pelo autor.



De acordo com a regra de nomenclatura da função nitrila, forneça o nome do composto da Figura 3.25.

Figura 3.25 | Representação estrutural da nitrila



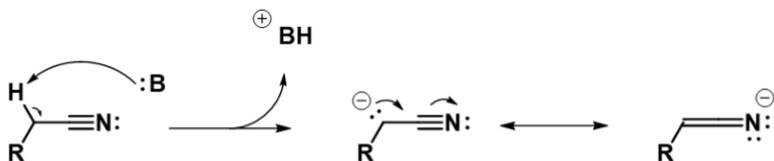
Fonte: elaborada pelo autor.

O nome desta nitrila será 2-etil butanonitrila. É necessário muito cuidado neste tipo de questão, pois é muito fácil definir (erroneamente) a cadeia hidrocarbônica como a principal, nomeando a substância como algo do tipo "pentano-3-nitrila".

As interações intermoleculares que ocorrem entre nitrilas são do tipo dipolo-dipolo. Em geral, essas interações são mais fracas que as ligações de hidrogênio. Contudo, as nitrilas apresentam uma temperatura de ebulição e fusão comparável a dos álcoois. Essa forte interação dipolar decorre da grande polaridade do grupo ciano. Esta observação não pode ser racionalizada, somente, pela diferença de eletronegatividade existente entre o carbono e o nitrogênio. Outro fator importante é a hibridização 'sp' do grupo ciano. Nesta hibridização, os elétrons estão mais próximos ao núcleo, devido ao maior caráter 's'. Isso potencializa o efeito retirador de elétrons do grupo ciano, criando um significativo polo na molécula e refletindo em uma temperatura de ebulição comparável aos álcoois.

Outra consequência importante do efeito retirador de elétrons do grupo ciano é a diminuição da disponibilidade do par de elétrons não ligante do nitrogênio. Em consequência, as nitrilas não apresentam um comportamento básico pronunciado. Por outro lado, este mesmo efeito é capaz de tornar a ligação C-H adjacente ao grupo ciano fraca. Este efeito torna este hidrogênio cerca de 10^{25} vezes mais ácido do que a ligação C-H de um hidrocarboneto ordinário. Essa maior acidez também está relacionada com a capacidade do grupo ciano de estabilizar o carbânio formado por deslocalização da carga negativa, conforme representado na Figura 3.26.

Figura 3.26 | Representação esquemática do comportamento ácido das nitrilas



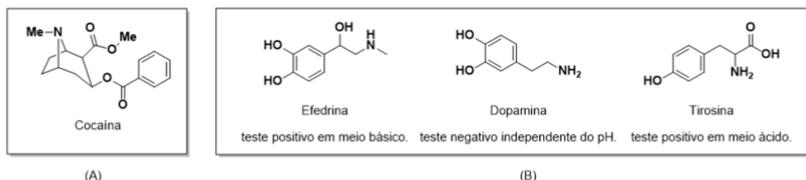
Fonte: elaborada pelo autor.

Sem medo de errar

Agora chegou a hora de aplicar seu conhecimento para elaborar aquele relatório que seu gestor solicitou. Você está trabalhando em uma indústria de corantes que vislumbrou uma ótima oportunidade de fabricar kits colorimétricos para a detecção de moléculas ilícitas. Um kit viável seria aproveitar o íon cobre (II) para a detecção

colorimétrica da cocaína, representada na Figura 3.16(a). Os testes preliminares do kit encontram-se resumidos na Figura 3.16(b)

Figura 3.16 | Em (A), representação estrutural da cocaína. Em (B), resumo dos resultados obtidos com o kit colorimétrico

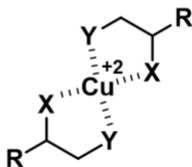


Fonte: elaborada pelo autor.

Basicamente, o teste consiste na formação de um composto colorido, resultado da complexação do íon cobre (II) com grupos funcionais contendo pares de elétrons livres na molécula, encerrando na formação de uma estrutura cíclica de 5 membros, como representado na Figura 3.17. A partir destes resultados, seu gestor solicitou que você elaborasse um relatório racionalizando a dependência do teste com o pH e a possibilidade do protocolo ser aplicado à cocaína.

A partir das informações disponíveis, o teste só será sensível para moléculas que apresentem grupos funcionais posicionados de forma adjacente, contendo pares de elétrons não ligantes. Esta é a condição mínima e necessária para a formação da estrutura cíclica de 5 membros esquematizada na Figura 3.17.

Figura 3.17 | Esquema de complexação



Fonte: elaborada pelo autor.

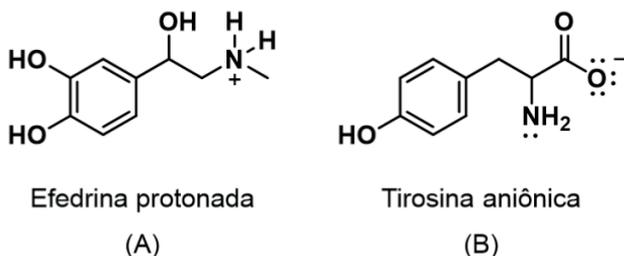
A análise inicial da estrutura das três moléculas-teste indica que todas apresentam, pelo menos, um grupo funcional contendo pares de elétrons não ligantes, seja ele representando pelo grupo hidróxi, carbóxi ou amino. Entretanto, os resultados são bastante particulares. Veja o caso da dopamina. Apesar da possibilidade de formação da estrutura cíclica de 5 membros a partir dos grupos

hidróxi do anel aromático, esta característica não foi capaz de gerar um complexo colorido, de acordo com a informação fornecida. Com este resultado, é possível concluir que não basta, somente, a formação de uma estrutura cíclica de 5 membros; é necessário que seja formada por diferentes grupos funcionais para que o complexo resultante tenha cor.

No caso da efedrina, é possível observar que dois critérios do teste estão presentes na estrutura: a presença de grupos funcionais adjacentes e diferentes (grupos amino e hidróxi). Contudo, o teste não funciona em pH ácido. A dependência do pH, neste caso, pode ser atribuída à protonação do grupo amino, que é mais básico que o grupo hidróxi, conforme representado na Figura 3.27(a). Esta seletividade ocorre em virtude da menor eletronegatividade do átomo de nitrogênio (do grupo amino) em relação ao átomo de oxigênio do grupo hidróxi.

Já no caso da tirosina, sua detecção indica que, além do par hidróxi/amino o teste também é sensível para o par carbóxi/amino. Contudo, semelhante à efedrina, o teste também exibe dependência com o pH do meio. Como o teste não funciona em meio neutro, isso indica que os pares de elétrons não ligantes dos oxigênios do grupo carbóxi não foram capazes de formar o complexo com o metal. Entretanto, com a alcalinização do meio, o grupo carbóxi torna-se ionizado, adquirindo carga negativa decorrente de sua reação como ácido, conforme representado na Figura 3.27(b). Como o grupo amino não tem características ácidas pronunciadas, é possível concluir que, em pH básico, o grupo amino e o íon carboxilato são capazes de formar um complexo colorido.

Figura 3.27 | Em (A), a forma protonada da efedrina. Em (B), a forma ionizada da tirosina



Fonte: elaborada pelo autor.

Com estes resultados, vamos analisar a estrutura da cocaína. É possível verificar que ela só apresenta dois grupos funcionais diferentes: o amino e o éster. Assim, a única possibilidade de detecção ocorrerá com a formação do complexo entre o grupo amino e o éster metílico, uma vez que o éster benzóico está espacialmente distante. Entretanto, somente com os resultados preliminares, não é possível afirmar que o par amino/éster seja capaz de formar um complexo colorido com o íon do metal. É muito provável que não o faça, visto que a complexação também não ocorreu com o grupo carbóxi, estruturalmente semelhante. Uma alternativa seria criar uma condição em que este grupo éster revertesse ao ácido carboxílico correspondente que, sob as mesmas condições de detecção da tirosina, seria detectada pelo kit.

Assim, para confeccionar seu relatório, você deverá informar que o sucesso do teste depende da presença de grupos funcionais adjacentes e diferentes. Além disso, o teste é capaz de detectar moléculas que apresentam os pares amino/hidróxi e amino/carboxilato. Com isso, a análise estrutural da cocaína indica que o teste será inadequado, necessitando de um protocolo próprio para induzir esta detecção.

Avançando na prática

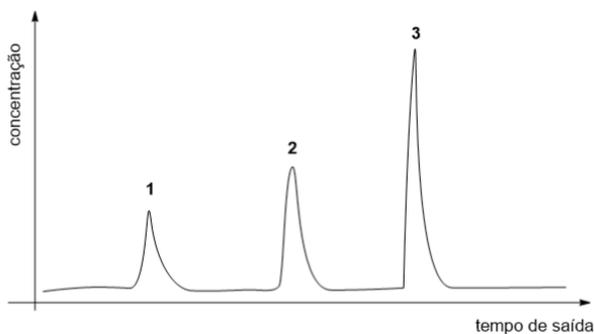
Identificação da substância majoritária de uma mistura reacional

Descrição da situação-problema

O letrozol é um medicamento empregado no tratamento do câncer de mama. A indústria em que você trabalha obteve indícios de que o princípio ativo deste medicamento, que contém o grupo nitrila, seria produzido no país. Por este motivo, o gestor da área iniciou um processo de obtenção de nitrilas. Em sua primeira reação, empregando a hexanamina como material de partida, obteve uma mistura formada pela hexamina (que não reagiu), além da hexanonitrila e a hexanamida. Para analisar o resultado, ele empregou uma técnica que separa os compostos baseada nas diferenças entre as temperaturas de ebulição, cuja ordem de saída é

idêntica à de uma destilação, isto é, as mais voláteis são as primeiras a serem recolhidas. O resultado obtido encontra-se na Figura 3.28.

Figura 3.28 | Representação esquemática do processo de separação



Fonte: elaborada pelo autor.

Ao final da reação, seu gestor solicitou que você identificasse qual substância está presente em maior quantidade, considerando que a altura do sinal é proporcional à quantidade da substância.

Resolução da situação-problema

A partir das regras de nomenclatura sistemática, é possível afirmar que todos os compostos orgânicos contêm uma cadeia aberta, normal e saturada, composta por 6 átomos de carbono. Por isso há o emprego do prefixo hexan ou hexano. Já os sufixos amina, nitrila e amida correspondem, respectivamente, às funções orgânicas amina, nitrila e amida. Dentre estes compostos nitrogenados, a amida é aquela que apresenta a maior temperatura de ebulição, pois a presença de dois heteroátomos em seu grupo funcional torna as ligações de hidrogênio entre as moléculas mais efetivas. As aminas, apesar de serem capazes de realizar ligação de hidrogênio intermolecular, são as que apresentam o menor ponto de ebulição desta série. A pequena diferença de eletronegatividade entre o N e o H torna suas interações intermoleculares menos efetivas até em comparação com as nitrilas, que não as realizam. Estas últimas apresentam o grupo ciano que, devido à hibridização sp dos seus elementos, torna a molécula mais polar que as aminas, resultando em uma maior temperatura de ebulição. Com isso, é possível verificar que os picos 1, 2 e 3 do diagrama da Figura 3.28 correspondem, respectivamente,

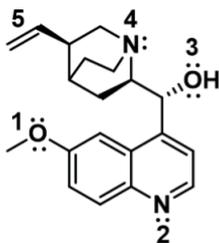
às substâncias hexanamida, hexanonitrila e hexanamina, sendo esta última a que está presente em maior quantidade.

Faça valer a pena

1. Uma base de Brønsted-Lowry é caracterizada por um centro com par de elétrons capaz de receber um próton. Entretanto, a força de uma base de Brønsted-Lowry é dependente da disponibilidade do par de elétrons. Esta disponibilidade, por sua vez, depende de diversos fatores.

A quinina (Figura 3.29) foi a primeira molécula eficaz para o tratamento da malária. Para aumentar sua estabilidade, ela é comercializada na forma de um sal. A opção que apresenta o número correspondente ao sítio em que há a protonação nesta molécula é:

Figura 3.29 | Representação estrutural da quinina



Fonte: elaborada pela autora.

- a) 1.
- b) 2.
- c) 3.
- d) 4.
- e) 5.

2. A função amida pode ser formada a partir da reação entre um ácido carboxílico e uma amina. Na biologia, essa reação é extremamente importante, pois é a reação que os aminoácidos realizam entre si para a formação de todas as proteínas e enzimas de um ser vivo.

A opção que apresenta a estrutura condensada da amida formada pela reação entre a isopropanamina com o ácido butanóico é:

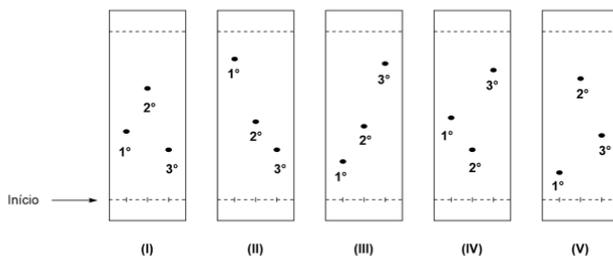
- a) $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$.

- b) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CONHCH}_3$.
 c) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CONHCH}_3$.
 d) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$.
 e) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCONH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$.

3. A cromatografia em camada delgada (CCD) é uma técnica experimental empregada para separar os componentes de uma mistura. Esta técnica consiste em aplicar a amostra na base de uma placa de sílica, que é marcada como o início do teste. Em seguida, essa placa é imersa perpendicularmente em um solvente, de tal forma que ele percorra toda a placa por capilaridade até seu ápice, marcando o fim do teste. O princípio de separação desta técnica consiste em separar as substâncias de uma mistura a partir das diferenças entre suas polaridades. Assim, substâncias mais polares apresentam uma migração menor (ficando mais próximas do início da "corrida") em comparação com substâncias menos polares.

Na Figura 3.30, encontram-se diferentes resultados de uma análise por CCD.

Figura 3.30 | Diferentes perfis cromatográficos de três substâncias diferentes



Fonte: elaborada pela autora.

Considerando que cada mancha é referente a um tipo de substância, a opção que corresponde ao perfil cromatográfico esperado de uma mistura contendo uma amina primária (1°), secundária (2°) e terciária (3°) é:

- a) I.
 b) II.
 c) III.
 d) IV.
 e) V.

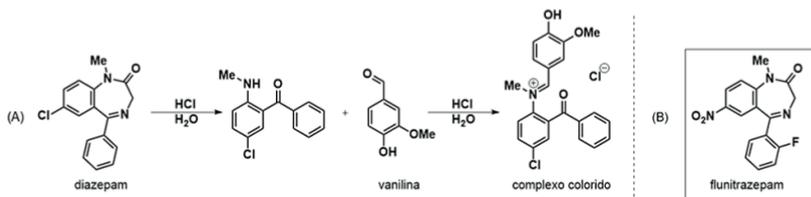
Seção 3.3

Outras funções orgânicas importantes

Diálogo aberto

Alguns gases refrigerantes, que eram comumente utilizados em geladeiras, são os mesmos que contribuem para destruição da camada de ozônio. O TNT é um explosivo largamente empregado na construção civil. Os detergentes, por sua vez, constituíram uma solução engenhosa para o problema de insolubilidade do sabão em regiões onde a água apresenta uma alta concentração de íons cálcio e magnésio. Os gases refrigerantes constituem os haletos orgânicos, o TNT representa a classe dos nitrocompostos orgânicos e, finalmente, um tipo de função orgânica empregada como detergente são os sais derivados dos sulfatos orgânicos. Todas essas substâncias apresentam funções orgânicas que serão o objeto de estudo desta seção. Além disso, estamos a um passo de concluir o último problema da empresa em que você trabalha. Vamos lembrá-lo? Você está trabalhando em uma indústria de corantes que, empregando matérias-primas próprias, vislumbrou uma ótima oportunidade de fabricar kits colorimétricos para a detecção de moléculas empregadas de forma ilícita. Dentre elas, destacam-se o flunitrazepam (Figura 3.31(b)), responsável pelo efeito “boa noite cinderela”. Com o intuito de aumentar as defesas de potenciais vítimas deste golpe, a empresa idealizou um kit para evidenciar estas moléculas na bebida. Um protocolo experimental foi desenvolvido e deu resultado positivo ao empregar o diazepam como molécula protótipo. Resumidamente, o princípio do teste consiste na formação de um grupo amino, cujo par de elétrons é responsável pela reação com a vanilina, resultando na formação do complexo colorido, conforme esquema da Figura 3.31(a):

Figura 3.31 | (A) Representação esquemática da formação do complexo colorido; (B) Estrutura do flunitrazepam



Fonte: elaborada pelo autor.

Contudo, quando o protocolo foi empregado para o flunitrazepam, não foi observada nenhuma coloração. Por que isso ocorreu? Comparando as estruturas, seu gestor pontuou que a única modificação significativa residia no grupo ligado ao anel benzênico: enquanto o diazepam consistia em um haleto, o flunitrazepam apresentava um grupo nitro. Intrigado com os resultados experimentais, ele solicitou que você elaborasse um relatório contendo uma possível racionalização para o insucesso com o flunitrazepam. A resolução deste problema envolve tanto o entendimento da nomenclatura sistemática das funções orgânicas quanto a influência que certos grupos exercem nas características físico-químicas de uma determinada substância, como é o caso do nitro. Pronto para mais conhecimento? Vamos em frente e boa leitura!

Não pode faltar

Uma das primeiras funções que iremos estudar são os haletos orgânicos. Eles constituem uma denominação genérica dos elementos que pertencem à família dos halogênios (família 7A ou 17). Um haleto orgânico, por conseguinte, compreende um composto orgânico, cuja ligação C-H foi substituída por uma ligação C-X; sendo "X", um halogênio qualquer (F - flúor, Cl - cloro, Br - bromo ou I - iodo). Uma forma aceita para nomear os haletos orgânicos, segundo a IUPAC, é seguir a regra de nomenclatura sistemática dos substituintes, a exemplo do que você viu no caso de uma cadeia ramificada. A conveniência desta regra é que a estrutura do nome será mantida tanto para compostos alifáticos quanto para os aromáticos.

À semelhança com os álcoois, os haletos orgânicos também podem ser classificados como primários, secundários ou terciários. Assim, o 1-bromobutano é um haleto de alquila primário; enquanto o 2-bromopropano, secundário. Já o 2-bromo 2-metil propano ($\text{CH}_3\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$) é um exemplo de um haleto de alquila terciário. Como exemplo de moléculas alicíclicas, temos o clorociclo-hexano ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$), resultado da substituição de um H por um Cl na estrutura do ciclo-hexano. Para substâncias insaturadas, cito o flúor eteno (CHFCH_2) e o cloro etino (CICCH). O mesmo é válido para moléculas aromáticas. Como exemplo, temos o 1-flúor 2-iodo benzeno ($\text{C}_6\text{H}_4\text{FI}$).

As características físico-químicas dos haletos orgânicos tem relação com as propriedades periódicas dos elementos da família 7A (ou 17). O flúor, por exemplo, é o elemento mais eletronegativo da tabela periódica. Em princípio, seria correto supor que a ligação C-F é mais polarizada que a ligação C-I. Consequentemente, substâncias fluoradas deveriam apresentar uma interação intermolecular mais intensa que substâncias iodadas. Entretanto, em condições normais de temperatura e pressão, o CH_3F é um gás enquanto o CH_3I é um líquido, ou seja, as interações intermoleculares no CH_3F são muito menores comparadas com o CH_3I . A explicação para esse aparente antagonismo reside em outra propriedade periódica: o raio atômico.

Dentre os halogênios, o flúor é o elemento que apresenta o menor raio atômico. Como ele e o carbono estão no mesmo período, seus orbitais atômicos possuem tamanhos muito parecidos. Estes fatores favorecem a grande proximidade do par de elétrons da ligação covalente aos respectivos núcleos, tornando uma ligação que deveria ser aparentemente fraca (devido à diferença de eletronegatividade) em uma das ligações simples mais fortes entre o carbono e outro elemento, mais forte, inclusive, que a ligação C-H.

A análise da ligação C-I segue um raciocínio em oposição à ligação C-F. O Iodo é um elemento pouco eletronegativo (menos eletronegativo até em comparação ao carbono). Assim, seria esperado que a ligação C-I fosse forte e pouco polarizada. Contudo, devido à quantidade de camadas eletrônicas, o raio atômico do iodo será bem maior do que o do flúor. Por este motivo, a interação eletrônica da ligação C-I será fraca. Em decorrência destas características, a nuvem eletrônica do CH_3F é menos maleável

(polarizável) em comparação com o composto CH_3I , refletindo na maior interação intermolecular deste em comparação com aquele.

Esta natureza antagônica da ligação C-X também exerce uma forte influência nas características físico-química dos derivados benzênicos. Como os halogênios apresentam pares de elétrons livres, há a possibilidade de sua conjugação com os elétrons π da ligação C=C dos derivados benzênicos. Assim, a esperada polarização da ligação C-F é equilibrada pela conjugação dos pares de elétrons do flúor. A efetividade desta conjugação eletrônica é consequência da similaridade dos raios atômicos do C e F. O efeito líquido na molécula pode ser observado na proximidade das temperaturas de ebulição do benzeno e do flúor benzeno (80°C e 84°C, respectivamente).

Com relação à solubilidade em água, a presença do grupo alquila, associada a estas características da ligação C-X, torna os haletos orgânicos pouco polar. Em consequência, sua solubilidade em água é muito baixa, formando misturas heterogêneas.

Do ponto de vista da acidez e basicidade, os haletos orgânicos apresentam um comportamento neutro. Você deve estar se perguntado o porquê, visto que, a presença de pares de elétrons não ligantes habilitaria que eles se comportassem como uma base de Brønsted e Lowry. Para racionalizar esse fato, é necessário que você lembre que os halogênios apresentam alta afinidade eletrônica e baixo potencial de ionização. Essas duas características dificultam que o halogênio, uma vez ligado, realize outra ligação química via os pares de elétrons não ligantes. É devido à esta relativa inércia química que os haletos orgânicos são, comumente, empregados como solvente reacional.



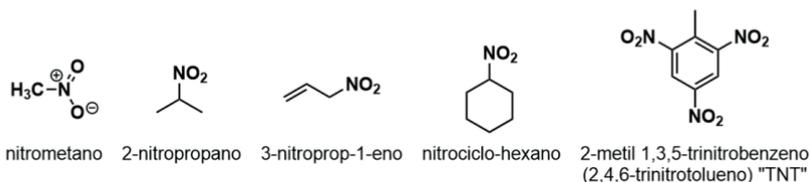
Assimile

Afinidade eletrônica (AE) e potencial de ionização (PI) são propriedades periódicas dos elementos. Enquanto o primeiro diz respeito à facilidade de ganhar elétrons, o segundo corresponde à facilidade de perder elétrons. No caso em questão, os halogênios apresentam alta AE e baixo PI.

Outra função orgânica de destaque é a função nitro, representada pelo grupo nitro (NO_2). A nomenclatura sistemática dos nitrocompostos segue a regra de nomenclatura dos substituintes, isto é, emprega-se

o prefixo nitro seguido do nome do hidrocarboneto correspondente. Eles, também, podem ser classificados em função de sua posição na cadeia carbônica. Com isso, temos os nitrocompostos primários, secundários e terciários. Como fora dito anteriormente, no caso de substâncias multifuncionais, o grupo nitro é aquele que apresenta a menor prioridade dentre os compostos trabalhados nesta disciplina. Na figura 3.32, encontram-se representados alguns exemplos da aplicação da nomenclatura sistemática desta função orgânica.

Figura 3.32 | Exemplos de nitrocompostos orgânicos



Fonte: elaborada pelo autor.

Para que você seja capaz de entender as características físico-químicas dos nitrocompostos, é necessário analisar a estrutura de Lewis do grupo nitro. Como você pode observar na figura 3.32, o grupo nitro é um composto dipolar, isto é, coexistem uma carga positiva sob o nitrogênio e uma carga negativa deslocalizada entre os oxigênios.

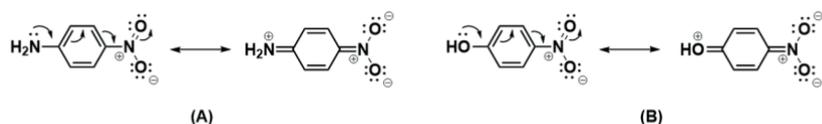
Essas características contribuem para aumentar as polaridades dessas substâncias. Em consequência, suas interações intermoleculares são intensas, caracterizando as altas temperaturas de ebulição e fusão desses compostos.

Diferente de outras funções orgânicas, a solubilidade dos nitrocompostos não exhibe uma tendência lógica. Apesar de sua polaridade, eles não são tão miscíveis em solventes com características polares, como a água. Em parte, esse comportamento é uma consequência da incapacidade de o grupo nitro interagir com a água, via ligação de hidrogênio. Por outro lado, eles são miscíveis em solventes apolares. O nitrometano, por exemplo, é miscível no tetracloreto de carbono (CCl_4), um solvente apolar.

A característica dipolar do grupo nitro exercerá influência marcante nos compostos correspondentes. Em nitrocompostos primários e secundários, por exemplo, o forte efeito indutivo exercido pelo grupo é capaz de aumentar a acidez da ligação C-H adjacente em

até 10^{37} vezes, quando comparado com o alcano correspondente. Já em derivados benzênicos, o efeito retirador de elétrons do grupo nitro é potencializado, pois, além do efeito indutivo, os elétrons π do anel benzênico encontram-se deslocalizados sobre o grupo nitro, como pode ser observado na Figura 3.33.

Figura 3.33 | Influência eletrônica do grupo nitro em um sistema benzênico



Fonte: elaborada pelo autor.

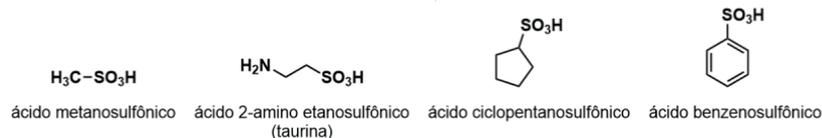


Refleta

Baseado na Figura 3.33, você saberia informar qual o efeito promovido pelo grupo nitro sob a basicidade da anilina e acidez do fenol?

A última função orgânica desta seção é a sulfônica, representada pelo grupo sulfo (SO_3H). O esquema de nomenclatura desta função é muito semelhante à função ácido carboxílico, com a seguinte construção é *ácido*+*prefixo*+*infixo*+*sufixo*+*sulfônico*. Por exemplo: um ácido contendo um único carbono (*met*) saturado (*an*) é denominado ácido metanosulfônico. Compostos alicíclicos e aromáticos seguirão a mesma construção. Como exemplo, temos o ácido ciclopentanosulfônico e o ácido benzenosulfônico, representados na figura 3.34.

Figura 3.34 | Exemplos de ácidos sulfônicos



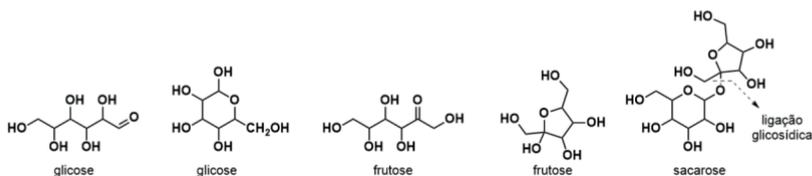
Fonte: elaborada pelo autor.

Com relação à prioridade, o grupo sulfo apresenta uma das maiores dentre as funções orgânicas abordadas neste material, só perdendo para os ácidos carboxílicos e os sais de amônio. Como

A função sulfônica também é extremamente ácida, sendo até 10^7 vezes maior que o ácido carboxílico. Essa característica decorre da maior capacidade da base conjugada em estabilizar a carga negativa.

Uma importante aplicação das funções orgânicas diz respeito ao estudo das biomacromoléculas, isto é, macromoléculas orgânicas que compõem um ser vivo. Apesar da infinidade de moléculas que um ser vivo contém, foi possível agrupá-las em quatro grandes grupos: os carboidratos, as proteínas, as gorduras e os ácidos nucleicos. Em comum, cada uma dessas classes apresenta seu respectivo "bloco de construção", denominado monômeros. O monômero formador dos carboidratos é conhecido, genericamente, como açúcar (ou monossacarídeo). Na Figura 3.37 temos os exemplos glicose e frutose, em suas formas abertas e cíclicas, que se interligam via uma ligação covalente denominada ligação glicosídica, representado na Figura 3.37 para a sacarose.

Figura 3.37 | Representação de alguns açúcares. Dentre eles, destaca-se a sacarose, popularmente conhecido como "açúcar"



Fonte: elaborada pelo autor.



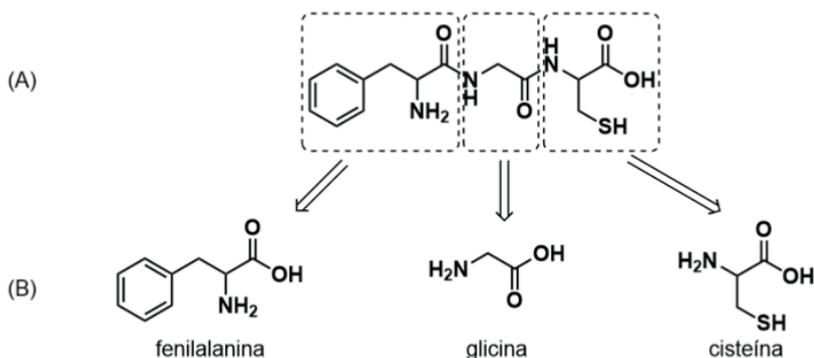
Pesquise mais

Quando em solução aquosa, os açúcares sofrem ciclização em uma reação entre o grupo hidróxi e a carbonila. Nesse caso, há a formação de uma nova função orgânica, denominada hemiacetal (se a ciclização ocorrer com um aldeído) ou hemiacetal (se a ciclização ocorrer com uma cetona). Saiba mais em <<https://bit.ly/2nEa4kp>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

Os aminoácidos, como o próprio nome sugere, são moléculas que apresentam o grupo carbóxi e amino. Eles constituem os monômeros responsáveis pela formação das proteínas. A polimerização ocorre sempre entre os grupos amino e carbóxi

adjacentes dos respectivos aminoácidos. Essa união é marcada pela formação da função amida e, biologicamente, a formação da ligação N-C da amida é denominada ligação peptídica. A junção de aminoácidos leva a formação de moléculas denominadas peptídeos (Figura 3.38), e as proteínas são formadas por peptídeos com elevados números de aminoácidos, tendo peso molecular elevado.

Figura 3.38 | Representação de : (A) um peptídeo; e (B) dos diferentes aminoácidos que o formam a partir de ligações peptídicas



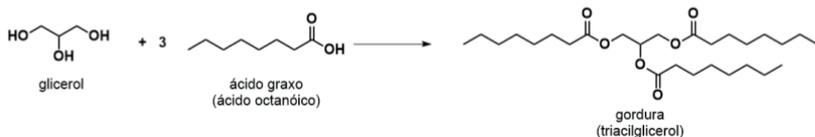
Fonte: elaborada pelo autor.



Existem 20 aminoácidos essenciais para o funcionamento do nosso corpo, e eles podem ser agrupados de acordo com sua cadeia lateral. Você poderá verificar suas estruturas e classificações acessando o link <https://cm-kls-content.s3.amazonaws.com/ebook/embed/qr-code/2018-2/fundamentos-de-quimica-organica/u3/s3/aminoacidos.pdf> ou do QR Code.

Lípídeos é uma designação genérica para as biomacromoléculas que exibem pouca solubilidade em meio aquoso. Dentre eles, destacam-se as gorduras, que, por sua vez, são formadas pela reação entre um álcool (glicerol) e um ácido carboxílico de cadeia longa, em torno de 18 carbonos. Esses ácidos carboxílicos também são conhecidos como ácidos graxos. Assim, você deve ter percebido que as gorduras são, na verdade, um éster, formado por uma reação de esterificação, como o representado na Figura 3.39.

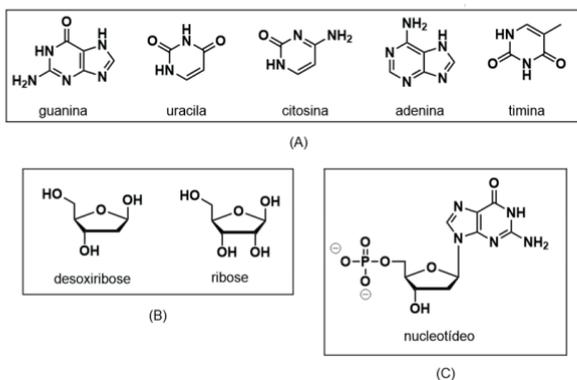
Figura 3.39 | Representação esquemática de um triacilglicerol (gordura) genérico



Fonte: elaborada pelo autor.

Finalmente, os nucleotídeos constituem as unidades monoméricas dos ácidos nucleicos. Estes últimos, por sua vez, são subdivididos em dois tipos: o ácido ribonucleico (ARN) e o ácido desoxirribonucleico (ADN). A estrutura geral de um nucleotídeo envolve um grupo fosfato, um açúcar de 5 carbonos _ em sua forma cíclica e uma base nitrogenada. Com relação ao açúcar, os nucleotídeos apresentam dois tipos: a desoxirribose, empregada na formação do ADN, e a ribose, empregada na formação do ARN. Associados a um desses açúcares, há cinco tipos diferentes de bases nitrogenadas: adenina, guanina, citosina, timina e uracila, representadas na Figura 3.40. Assim, enquanto o ADN é formado pelas quatro primeiras, o ARN emprega as três primeiras e a uracila.

Figura 3.40 | Representações esquemáticas de: (A) bases nitrogenadas; (B) açúcares e (C) um nucleotídeo fosfatado



Fonte: elaborada pelo autor.

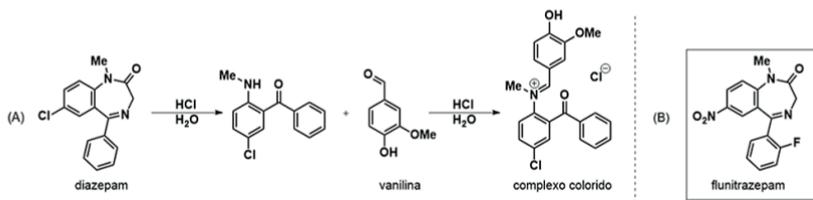


O ADN é uma estrutura complexa formada por nucleotídeos, sendo que as ligações de hidrogênio entre as bases nitrogenadas formam uma dupla hélice. Você poderá verificar a estrutura do ADN, em diferentes representações, e também as ligações entre as bases nitrogenadas acessando o link <https://cm-kls-content.s3.amazonaws.com/ebook/embed/qr-code/2018-2/fundamentos-de-quimica-organica/u3/s3/ADN.PDF> ou do QR Code.

Sem medo de errar

Chegamos ao final de mais uma seção. Você conseguiu absorver o conteúdo necessário para a resolução deste último problema? Vamos lembrá-lo: você está trabalhando em uma indústria de corantes que, empregando matérias-primas próprias, vislumbrou uma ótima oportunidade de fabricar kits colorimétricos para a detecção de moléculas empregadas de forma ilícita. Dentre elas, destacam-se o flunitrazepam (Figura 3.31(b)), responsável pelo “boa noite cinderela”. A empresa idealizou um kit, cujo protocolo experimental funcionou ao empregar o diazepam como molécula protótipo. Resumidamente, o princípio do teste consiste na formação de um grupo amino, cujo par de elétrons é responsável pela reação com a vanilina, resultando na formação do complexo colorido, conforme esquema da Figura 3.31(a):

Figura 3.31 | (A) Representação esquemática da formação complexo colorido; (B) Estrutura do flunitrazepam



Fonte: elaborada pelo autor.

Contudo, quando o protocolo foi empregado para o flunitrazepam, não foi observada nenhuma coloração. Devido às semelhanças entre as moléculas, o resultado intrigou o gestor. Por este motivo, ele solicitou que você elaborasse um relatório que explicasse essa situação.

O primeiro conceito indispensável para a resolução deste problema é a constatação de que uma reação química é mediada, preferencialmente, por pares de elétrons não ligantes. Assim, quanto mais disponível for esse par de elétron, mais reativa será a função orgânica.

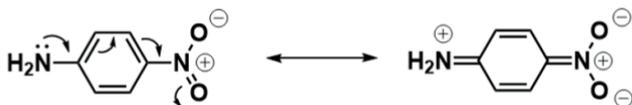
Analisando as funções orgânicas presentes no diazepam, três apresentam pares de elétrons não ligantes: a função clorada, a amida

e a amina terciária heterocíclica. Entretanto, a Figura 3.31 mostra que nenhum foi capaz de formar o complexo colorido diretamente.

No caso da função clorada, a alta afinidade eletrônica e a eletronegatividade do cloro inibem a atuação reativa dos seus pares de elétrons não ligantes. Já no caso da amida, esta característica decorre da conjugação do par de elétron, do nitrogênio, com o sistema π da carbonila adjacente. Finalmente, o maior caráter "s" da amina heterocíclica – hibridizada como sp^2 – pode contabilizar pela sua menor reatividade. Por este motivo, o protocolo induziu a transformação do substrato inicial em um outro produto. Em linhas gerais, há a transformação da amida em uma amina secundária. Esta, por sua vez, é capaz de reagir com a vanilina, gerando o complexo colorido. Entretanto, o protocolo experimental, ao ser aplicado no flunitrazepam, não foi bem-sucedido. Assim, para tentar racionalizar esta segunda parte do experimento, você deve partir da informação fornecida pelo gestor.

Comparando as estruturas, seu gestor pontuou que a única modificação significativa residia no grupo ligado ao anel benzênico: em vez do haleto do diazepam, o flunitrazepam apresentava um grupo nitro. Você viu, nesta seção, que uma das principais características desses grupos é a capacidade de atrair elétrons por efeito indutivo. Entretanto, no caso de um derivado benzênico, o grupo nitro também será capaz de retirar elétrons por deslocalização eletrônica, conforme esquematizado na Figura 3.41.

Figura 3.41 | Efeito retirador de elétrons, por deslocalização eletrônica, do grupo nitro, em um derivado benzênico contendo um grupo amino em posição para



Fonte: elaborada pelo autor.

Em consequência, toda a reatividade química, seja da amida ou da amina correspondente, será menor. Assim, o protocolo pode estar sendo inviabilizado na primeira etapa que compreende a transformação da amida na amina correspondente ou na segunda etapa, que corresponde à reação da amina com a vanilina. Por este motivo, em seu relatório, você deverá explicitar que a formação

do complexo colorido é dependente da transformação da função amida em uma amina, ou seja, que o material de partida não é capaz de formar o complexo colorido diretamente, mas sim, a espécie química intermediária. Com a troca de um haleto por um grupo nitro, é observada a diminuição da reatividade de todo o sistema. Isso ocorre em virtude da capacidade de o grupo nitro atuar diminuindo a disponibilidade do par de elétrons do nitrogênio via deslocalização eletrônica junto ao anel benzênico. Conseqüentemente, haverá a diminuição da reatividade de todas as reações químicas, tanto da amida em amina quanto da amina com a vanilina para gerar o complexo colorido.

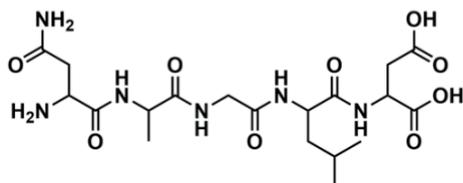
Avançando na prática

Investigando os aminoácidos responsáveis pela formação de uma proteína

Descrição da situação-problema

Você ingressou em uma indústria de biotecnologia, cuja área de atuação é criar organismos geneticamente modificados. Em seu primeiro projeto, a equipe está trabalhando em modificar geneticamente a alfaca. O objetivo é criar folhas que tenham uma vida útil maior após a colheita. Estudos realizados previamente indicaram que o peptídeo responsável pelo processo de "envelhecimento" da folha encontra-se representada na Figura 3.42.

Figura 3.42 | Peptídeo responsável pelo envelhecimento da folha.



Fonte: elaborada pelo autor.

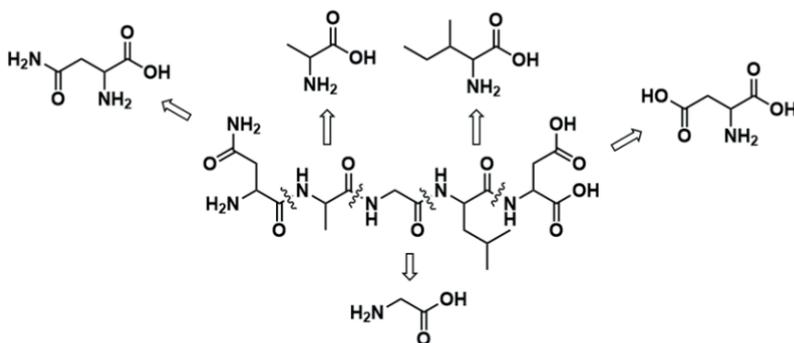
A equipe, contudo, objetiva sintetizar esse peptídeo em laboratório. Para tanto, eles precisam saber quais os aminoácidos são responsáveis pela formação desta proteína. Com este intuito,

eles levaram este caso ao seu conhecimento, solicitando um relatório em que conste quais são os aminoácidos responsáveis pela formação deste peptídeo.

Resolução da situação-problema

Você viu, nesta seção, que um aminoácido, como o próprio nome sugere, é uma molécula que apresenta o grupo amina e o carboxílico. Uma reação química muito usual que essas funções orgânicas exercem é a formação da função amida. Na área bioquímica, a ligação entre o nitrogênio do grupo amina com o carbono carboxílico é denominada ligação peptídica. Assim, uma maneira de identificar os aminoácidos formadores do peptídeo, representado na Figura 3.42, é localizando as ligações peptídicas (ou as funções amidas), conforme representado na Figura 3.43.

Figura 3.43 | Desconexão das ligações C-N, fornecendo os respectivos aminoácidos



Fonte: elaborada pelo autor.

Assim, em seu relatório deverá constar que as proteínas são formadas por aminoácidos ligados por ligações peptídicas e que, por esse motivo, a desconexão entre as ligações C-N fornece as respectivas estruturas dos aminoácidos, representados na Figura 3.43.

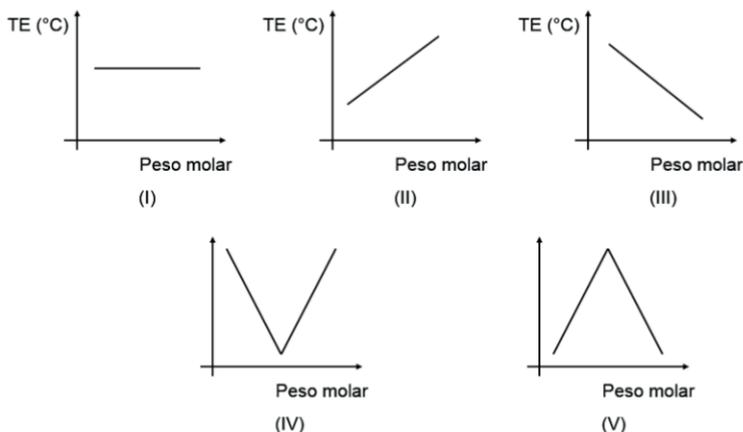
Faça valer a pena

1. Um haleto orgânico é caracterizado por um composto em que há a substituição de uma ligação C-H, por uma ligação C-X, sendo "X" um elemento pertencente da família dos halogêneos. Por esse motivo, as

propriedades físico-químicas dessa classe de substâncias dependerão do tipo de halogênio que realiza a ligação com o carbono.

Os gráficos I, II, III, IV e V da Figura 3.44 correlacionam a temperatura de ebulição (TE) com uma série de mono-haletos orgânicos do tipo R-X, em que o grupo alquila (R) é mantido fixo trocando-se, somente, o átomo do halogênio (X = F, Cl, Br e I).

Figura 3.44 | Correlação entre a temperatura de ebulição (TE) e série de mono-haletos orgânicos



Fonte: elaborada pelo autor.

A alternativa que contempla o perfil gráfico correto é:

- a) I.
- b) II.
- c) III.
- d) IV.
- e) V.

2. O fenol (hidroxibenzeno) é um álcool benzênico. Por esse motivo, apresenta características físico-químicas que o diferem dos álcoois alifáticos. Por exemplo: o ciclo-hexanol é 10^6 menos ácido que o fenol. A razão da acentuada acidez do fenol decorre da capacidade do sistema benzênico em proporcionar uma estabilidade maior à sua respectiva base conjugada.

Com relação à influência do grupo nitro, podemos dizer que:

I. A presença do grupo nitro em relação para ao grupo hidróxi no p-nitro fenol é responsável pelo aumento da acidez da molécula

PORQUE

II. o grupo nitro atua sob o anel benzênico, aumentando sua densidade eletrônica por deslocalização dos elétrons π e por efeito indutivo.

a) A asserção I é uma proposição verdadeira, e a II é uma proposição falsa.

b) As asserções I e II são proposições verdadeiras, mas a II não é uma justificativa da I.

c) As asserções I e II são proposições falsas.

d) As asserções I e II são proposições verdadeiras, e a II é uma justificativa da I.

e) A asserção I é uma proposição falsa, e a II é uma proposição verdadeira.

3. O organismo vivo é formado, basicamente, por quatro biomacromoléculas: ácidos nucleicos, proteínas, carboidratos e lipídeos. Os ácidos nucleicos constituem as moléculas responsáveis pela hereditariedade. As proteínas, por sua vez, apresentam função estrutural e funcional. Já os carboidratos e lipídeos podem atuar como fontes energéticas.

Com relação aos ácidos nucleicos, proteínas, carboidratos e lipídeos, fazem-se as seguintes afirmações:

I. A unidade monomérica das proteínas é constituída por um ácido graxo.

II. Dentre as funções orgânicas presentes nos ácidos nucleicos, podemos citar a presença da função álcool.

III. Os monossacarídeos são solúveis em solventes polares, como a água, pois apresentam grupos hidróxi.

IV. A função éster presente nos lipídeos é a principal responsável pela sua insolubilidade na água.

A opção que contempla somente as assertivas corretas é:

a) I e II.

b) I e III.

c) II e III.

d) II e IV.

e) III e IV.

Referências

Klein, D. **Química Orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. V.1. p. 700.

Klein, D. **Química Orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. V. 2. p. 680.

KOTZ, John; TREICHEL, Paul; TOWNSEND, JOHN; TREICHEL, David. **Química Geral e Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC,2002. V.1. p. 538.

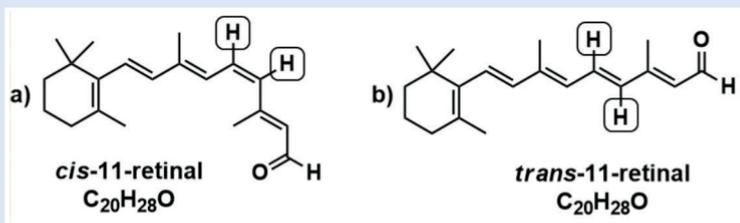
McMURRAY, J. **Química Orgânica**. Combo 7. ed. São Paulo: Cengage, 2012. p. 1280

Estereoquímica

Convite ao estudo

A química orgânica e o estudo de suas moléculas nos fazem enxergar o mundo de outra forma, e, por falar em enxergar, você sabia que a sua visão está relacionada à presença de um composto orgânico existente em seus olhos? Pois é, esse composto é um tipo da vitamina A, localizado na retina e seu nome é *cis*-11-retinal (Figura 4.1a). A fórmula estrutural apresenta uma dupla ligação que, ao ser transformada no composto *trans*-11-retinal (Figura 4.1b), por uma proteína, emite um sinal elétrico ao cérebro transformado em imagem. Aquela velha receita que a ingestão de alimentos com vitamina A, como cenoura, mamão, abóbora entre outros, auxilia na deficiência da visão fez mais sentido agora, certo?

Figura 4.1 | Compostos responsáveis pela capacidade de visão.



Fonte: elaborada pela autora.

Perceba que ambos compostos possuem mesma fórmula molecular e a única diferença entre eles são as disposições dos hidrogênios no espaço. Você imaginaria que uma “pequena” mudança como essa fosse tão importante para nossa visão? Essa diferença na disposição dos átomos, engloba um dos tipos de isomerias que serão expostos nesta unidade.

Os estudos voltados para essa área da química se tornaram mais intensos, exigindo mais compreensão sobre o assunto. De forma a te projetar para um ambiente profissional, suponhamos que você seja contratado para integrar uma farmacêutica multinacional e suas responsabilidades serão: zelar para que os processos de síntese e caracterização dos fármacos sejam efetuados de forma eficaz e propor soluções para os problemas encontrados. O impacto das suas decisões afetará a eficácia do medicamento, desse modo, é muito importante que você atue de forma correta com bom embasamento teórico, que é, justamente, o nosso objetivo ao final dessa unidade.

Inicialmente, serão estudados os termos técnicos e específicos sobre a isomeria, estereoquímica, determinação de moléculas quirais, suas configurações, métodos de determinação e como esses compostos agem em nosso organismo. Os conceitos iniciais requerem de você muita atenção para sua total compreensão, uma vez que eles serão ampliados ao longo da unidade. Ao final desta unidade você estará apto para responder: quais tipos de compostos podem sofrer isomeria? Quantos tipos de isomerias existem? Quais são os que características essenciais para um composto ser classificado como quiral? Como a presença de um isômero pode influenciar nosso sistema biológico? São vários assuntos fascinantes que fará com que você alcance um bom embasamento teórico para solucionar todos os problemas encontrados na sua vida profissional. Vamos começar!

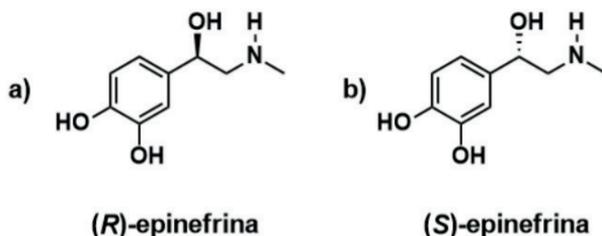
Seção 4.1

Isomeria óptica: tipos e conceitos

Diálogo aberto

Existe um crescente interesse por substâncias puras, veja o caso do fármaco (*R*)-epinefrina (Figura 4.2a), que é um hormônio conhecido como adrenalina, utilizado principalmente em situações de parada cardiorrespiratória e reações alérgicas agudas, é vendido na sua forma pura. Já seu enantiômero (*S*)-epinefrina (Figura 4.2b) não produz o efeito desejado.

Figura 4.2 | Enantiômeros da epinefrina: a) (*R*)-epinefrina e b) (*S*)-epinefrina

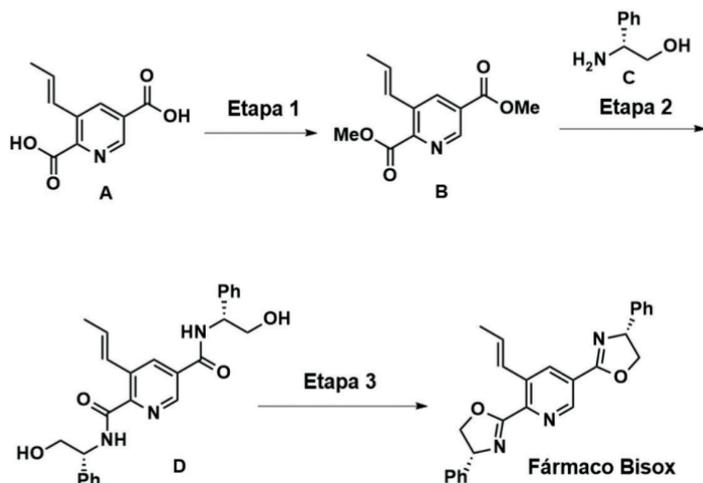


Fonte: elaborada pela autora.

É muito importante que ambos os compostos sejam testados na sua forma pura, para que a interação de cada composto com o sistema biológico seja bem evidenciada. Imagine a utilização de um medicamento que contenha uma substância altamente tóxica, seria uma verdadeira tragédia! Dessa forma, identificar a ocorrência de isomeria, assim como classificá-la é imprescindível para o desenvolvimento de um bom trabalho.

Assim, uma empresa farmacêutica objetiva a síntese de apenas um enantiômero em detrimento a outro. A pesquisa nessa área tem crescido exponencialmente por conta da demanda na produção rentável de fármacos enantiomericamente puros. Atendendo a esta demanda, ao finalizar seu curso, você foi contratado por uma multinacional farmacêutica para trabalhar na área de síntese orgânica, um dos fármacos que está sendo estudado por essa empresa é o Bisox e sua rota sintética está exposta na Figura 4.3.

Figura 4.3 | Rota sintética do fármaco Bisox



Fonte: elaborada pela autora.

Um dos lotes-teste desse fármaco apresentou uma perda significativa na sua atividade biológica, o que pode estar ocorrendo em alguma etapa da rota sintética, por isso é importante averiguar quais compostos devem ser analisados. Como encarregado pelo processo, você ficou responsável pelo laudo desse problema. Antes de iniciar uma averiguação no setor de processos químicos industriais, você consegue fornecer informações sobre a quiralidade dos compostos utilizados na rota sintética para a produção do Bisox? Quais compostos de cada etapa possui isômeros, em caso positivo, propor a estrutura dos isômeros, quais deles possuem centro de quiralidade? Por fim, quais são os centros de quiralidade e como proceder para localizar a etapa em que se deve encontrar o problema? Como analisar a estrutura molecular para esclarecer esses pontos?

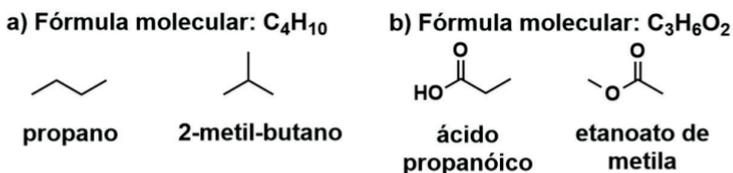
Para elucidar todas essas questões, nesta seção, você vai aprender o conceito de isomeria, como identificar e classificar compostos que possuem isômeros constitucionais e estereoisômeros. Dentro do conceito de estereoisomeria, você será apresentado ao conceito de quiralidade e, para finalizar, é necessário que você compreenda o fenômeno da atividade óptica em composto quirais. Com todos esses conhecimentos você poderá iniciar seu trabalho na multinacional farmacêutica. Vamos começar agora?

Não pode faltar

Isômeros são compostos de mesma fórmula molecular que apresentam algumas propriedades físicas distintas, portanto são compostos diferentes. Eles são divididos em isômeros constitucionais e estereoisômeros.

Nos **isômeros constitucionais**, os átomos possuem diferentes conectividades. Por exemplo, na Figura 4.4 temos dois compostos diferentes que possuem a fórmula molecular C_4H_{10} (Figura 4.4a) e outras duas substâncias diferentes com mesma fórmula molecular $C_3H_6O_2$, porém funções químicas diferentes (Figura 4.4b).

Figura 4.4 | Exemplos de isômeros constitucionais: a) com fórmula C_4H_{10} ; e b) com fórmula $C_3H_6O_2$



Fonte: elaborada pela autora.

Já nos **estereoisômeros**, os átomos apresentam a mesma conectividade, porém se diferem no arranjo espacial, por isso esse tipo de isomeria é conhecido como isomeria espacial. São subdivididos em duas categorias gerais: **diastereoisômeros** e **enantiômeros**. A consideração de tais aspectos espaciais da estrutura molecular é chamada de **estereoquímica**.

Diastereoisômeros são estereoisômeros cujas moléculas não são imagens especulares umas das outras, que embora apresentem a mesma conectividade, não apresentam o mesmo comportamento físico-químico. Imagem especular se refere ao reflexo do próprio objeto, neste caso, uma molécula no espelho. Veja na Figura 4.5a que os compostos *cis*-1,2-dibromoetano e *trans*-1,2-dibromoetano apresentam a mesma conectividade entre os átomos. Em ambos casos, temos dois carbonos sp^2 conectados e cada um deles ligados a um hidrogênio e um bromo, entretanto, na forma *cis*, os hidrogênios estão apontados para o mesmo lado, já na forma *trans*, eles estão em lados opostos (Figura 4.5a). Dessa forma, os

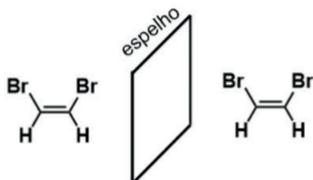
prefixos em seus nomes fazem referência as posições espaciais dos hidrogênios. A imagem especular do composto *cis* não é o *trans* como é mostrado na Figura 4.5b, por isso, eles são considerados diastereoisômeros. A figura 4.5c mostra que moléculas cíclicas também podem se apresentar como diastereoisômeros. De forma análoga aos alcenos, temos o *cis* e o *trans* dibromociclobutano.

Figura 4.5 | Diastereoisômeros: a) *cis* e *trans* dibromoetano; b) imagem especular da molécula *cis*-1,2-dibromoetano; c) *cis* e *trans* dibromociclobutano

a) Diastereoisômeros: alcenos com fórmula molecular: $C_2H_2Br_2$



b) Imagem especular do *cis*-1,2-dibromoetano



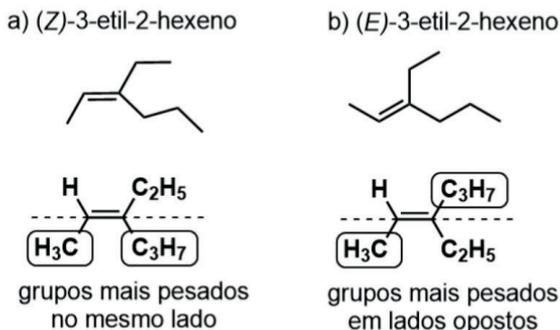
c) Diastereoisômeros: cíclicos com fórmula molecular: $C_4H_6Br_2$



Fonte: elaborada pela autora.

A nomenclatura *cis* e *trans* é aplicada em alcenos com apenas 1 substituinte em cada carbono da dupla ligação. Temos outra nomenclatura alternativa, que trata os alcenos como *EZ* e é aplicada para alcenos tri ou tetra-substituídos. Assim como o *cis* e *trans* são determinados pelo lado para o qual que os hidrogênios estão apontados, o isômero *E* corresponde ao alceno cujos substituintes de maior peso estão em lados opostos e o isômero *Z*, quando estão para o mesmo lado. Como exemplo, analise a Figura 4.6.

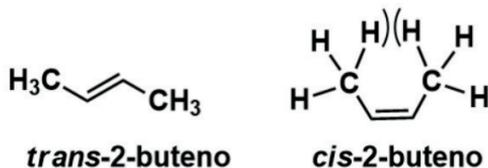
Figura 4.6 | Diastereoisômeros a) (Z)-3-etil-2-hexeno e b) (Z)-3-etil-2-hexeno



Fonte: elaborada pela autora.

A estabilidade dos isômeros *cis* e *trans* de um determinado composto é diferente. No isômero *cis*, temos os dois hidrogênios, cada um ligado a um carbono sp^2 , apontado para o mesmo lado espacial, logo, os maiores grupos também estão do mesmo lado, o que faz com que haja um impedimento estéreo, desestabilizando esse isômero. Ao comparar com o isômero *trans*, esse impedimento não ocorre, uma vez que os grupos estão em lados opostos. Assim, os isômeros *trans* são mais estáveis que o *cis*. Veja o exemplo do *cis* e *trans* 2-buteno, na Figura 4.7, em evidência o impedimento estéreo causado pelos grupos metilas. A estabilidade relativa dos isômeros *cis* e *trans* 2-buteno pode ser quantificada através de seus calores de combustão, enquanto o *cis* libera um calor de **2686 kJ/mol**, o isômero *trans* libera **2682 kJ/mol**, ou seja, o *trans* é **4 kJ/mol** mais estável

Figura 4.7 | Fórmula estrutural dos isômeros *cis* e *trans* 2-buteno



Fonte: elaborada pela autora.

A transformação do isômero *cis* em *trans* é conhecida como **isomerização** ocorre em meios reacionais bem específicos. Você se lembra do caso do composto retinal, apresentado no início da

sessão? Então, essa transformação possui uma barreira energética relativamente alta, pois, uma vez que não existe uma livre rotação ao redor da ligação dupla, é necessário fornecer energia suficiente para a quebra da ligação π . Por exemplo, no caso do 2-buteno, a energia necessária para quebrar a ligação π , é de **293 kJ/mol**, ou seja, essa é a energia necessária para o composto *cis*-2-buteno isomerizar e se transformar no *trans*-2-buteno. Com esta barreira energética, é possível utilizar os processos de separação como destilação fracionada para purificação de muitos alcenos.



Assimile

Para alcenos com apenas 1 substituinte em cada carbono da dupla ligação, a nomenclatura usual é *cis/trans*. Já para alcenos tri- e tetrasubstituído, a nomenclatura utilizada é E/Z.

Vale mencionar que todos os **isômeros constitucionais e diastereoisômeros** possuem **propriedades físicas diferentes**, tais como ponto de ebulição, de fusão e densidade.

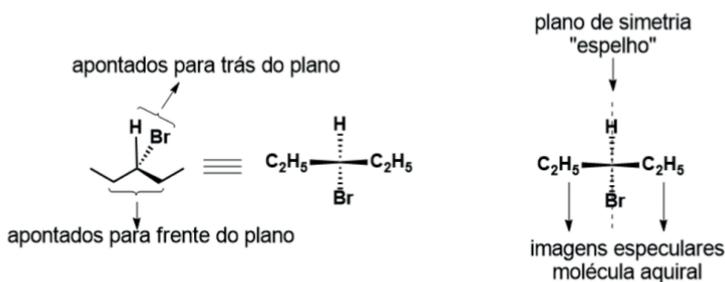
Até agora vimos estereoisomeria em compostos contendo duplas ligações e cíclicos, mas compostos acíclicos contendo carbono sp^3 também podem apresentar isômeros espaciais: os **enantiômeros**. Para serem classificados como tal, os compostos devem possuir carbono tetraédrico, com quatro substituintes diferentes, serem imagens especulares um do outro, mas não serem sobreponíveis e não possuir um plano de simetria na molécula. No caso do carbono tetraédrico, se todos os quatros substituintes forem diferentes, ele é designado como **centro de quiralidade**, conforme as especificações da IUPAC em 1996, por convenção, este carbono é representado com um asterisco (*). A molécula que possui um centro de quiralidade é chamada de **quiral**. Entretanto, a presença de dois ou mais centros de quiralidade em uma molécula não, necessariamente, a classifica como quiral, isso será discutido mais adiante.

Como mencionado, um dos requisitos para termos uma molécula quiral é a ausência de um plano de simetria. Também chamado de plano especular, que é imaginário e divide a molécula em duas partes, sendo que, uma delas é o reflexo da outra. Todas

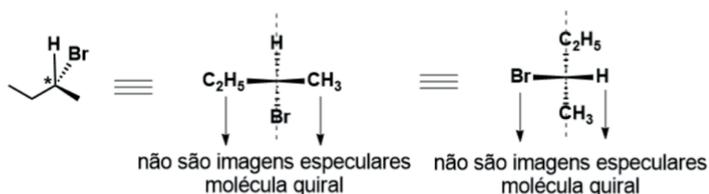
as moléculas que possuem um plano de simetria são ditas **aquirais**. Na Figura 4.8, observe como desenhar uma estrutura molecular do 3-bromobutano para facilitar a visualização da presença do plano de simetria. A Figura 4.8b demonstra que a molécula 2-bromobutano não possui plano de simetria.

Figura 4.8 | Comparação de moléculas com e sem plano de simetria: a) 3-bromopentano e b) 2-bromopentano

a) Plano de simetria na molécula 3-bromopentano



b) Molécula sem plano de simetria: 2-bromobutano

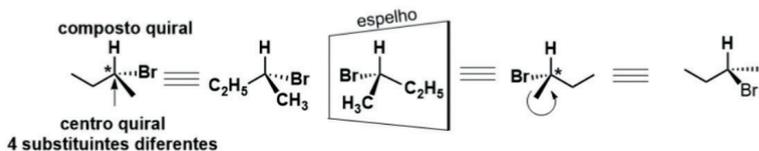


Fonte: elaborada pela autora.

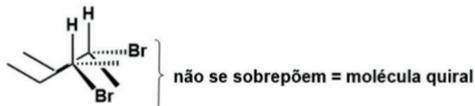
Além disso, para o reconhecimento dos enantiômeros, podemos verificar se ocorre sobreposição entre o composto e sua imagem especular. A Figura 4.9a mostra o exemplo do composto quiral, o 2-bromopentano. Observe a presença do centro de quiralidade no enantiômero I e sua imagem especular, enantiômero II, tente colocar todos os substituintes de maneira a se sobreporem, para isso, apenas gire a molécula para coloca-los todos na mesma posição espacial. Veja na figura 4.9b que isso não é possível! Portanto, essas duas moléculas apresentam relação enantiomérica entre elas.

Figura 4.9 | Composto quiral: a) enantiômeros do 2-bromobutano e b) tentativa de sobreposição dos enantiômeros

a) Composto quiral: enantiômeros do 2-bromobutano



b) Tentativa de sobreposição

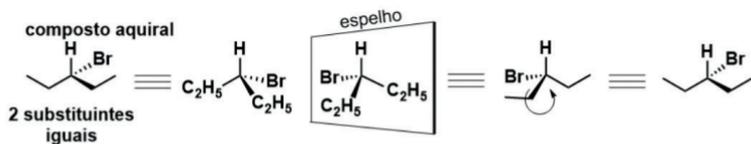


Fonte: elaborada pela autora.

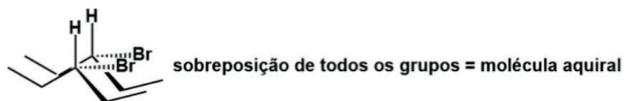
A Figura 4.10a mostra o composto 3-bromopentano e sua imagem especular, repare, de forma criteriosa, que a presença de dois grupos iguais, faz como que sua imagem especular seja idêntica à molécula que está sendo refletida, e, por isso, ocorre sua sobreposição (Figura 4.10b), concluindo que essa molécula é **aqiral**, ou seja, não possui centro de quiralidade.

Figura 4.10 | Compostos aquirais: a) composto aquiral: 3-bromopentano e b) sobreposição das imagens especulares do 3-bromopentano

a) Composto aquiral: 2-bromopentano



b) Sobreposição do 2-bromopentano



Fonte: elaborada pela autora.

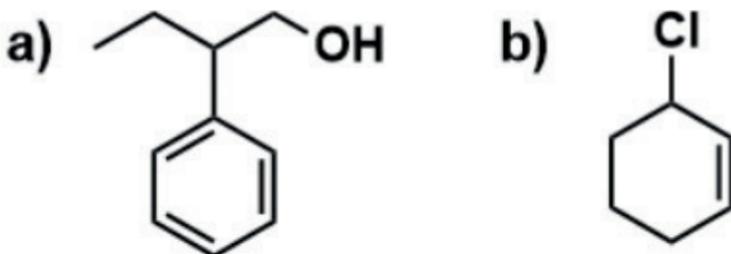


A palavra quiral não é aplicada apenas para moléculas, em seu dia a dia você se depara com vários objetos quirais. Lembre-se de que para tal conceito ser aplicado, o objeto não pode ser sobreponível à sua imagem especular. Por exemplo, a imagem especular da sua mão direita é sua mão esquerda, mas você não consegue sobrepor uma à outra, o sapato que calçar seu pé esquerdo é imagem especular do sapato para o pé direito e, também, não são sobreponíveis, ou seja, são quirais. Você consegue identificar outros objetos quirais à sua volta?



Como exemplo do que vimos até agora, vamos identificar o centro de quiralidade para as moléculas descritas na Figura 4.11.

Figura 4.11 | Moléculas para determinação do seu centro de quiralidade



Fonte: elaborada pela autora.

Os passos para realizar esta identificação são:

1º passo: encontrar carbono tetraédrico, ou seja, que faz 4 ligações simples;

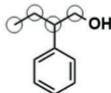
2º passo: olhar para os grupos ligados a esse carbono e identificar quais possuem grupos iguais;

3º passo: identificar o carbono que possui 4 grupos diferentes ligados a ele, centro de quiralidade.

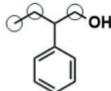
Vamos executar estas etapas conforme a Figura 4.12.

Figura 4.12 | Atribuição dos centros de quiralidade nas moléculas selecionadas

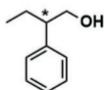
a) 1º: carbonos tetraédricos



2º: Carbonos possuem 2 hidrogênios



3º: único com 4 substituintes diferentes
centro quiral



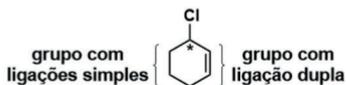
b) 1º: carbonos tetraédricos



2º: Carbonos possuem 2 hidrogênios



3º: único com 4 substituintes diferentes
centro quiral

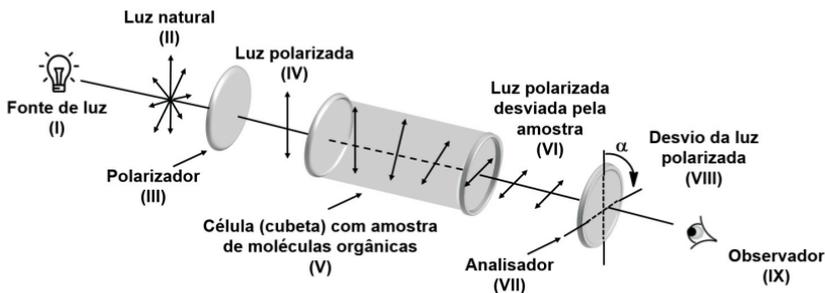


Fonte: elaborada pela autora.

Agora que você já sabe diferenciar um composto quiral de um aquiral, vamos aprender sobre a única propriedade física que diferencia um enantiômeros de outro, sua atividade óptica, que é analisada em equipamento chamado polarímetro (Figura 4.13). É importante destacar que a história da estereoquímica se iniciou com experimentos realizados em 1815, por Jean Baptiste Biot, o qual observou que alguns açúcares desviavam a luz plano polarizada quando em solução, e, então, foram chamadas de moléculas opticamente ativas.

Você já pensou sobre o alinhamento de ondas eletromagnéticas da luz natural? Os comprimentos de onda estão em todas as direções. No polarímetro (Figura 4.13), a luz natural (II) passa por um polarizador (III), levando a luz plano polarizada (IV), ou seja, as ondas eletromagnéticas se propagam em apenas uma direção. Nessa análise, as moléculas quirais são colocadas em solução dentro de uma célula (V), quando possuem um dos enantiômeros em excesso, a luz plano polarizada sofre um desvio (VI), que será medido por um segundo filtro polarizado, chamado de analisador (VII). Com isso, teremos a direção (sendo representado + ou -) e a magnitude da luz polarizada em valores numéricos, chamado de α .

Figura 4.13 | Funcionamento de um polarímetro



Fonte: elaborada pela autora.



Pesquise mais

A explicação teórica sobre a origem da atividade ótica trata sobre a luz circularmente polarizada e sua interação com as moléculas que possuem centros de quiralidade. Para saber mais consulte as páginas 208 e 209 do livro **Química Orgânica**.

Referência: SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G **Química Orgânica**. 10 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. V. 1.

A rotação do plano da luz para o sentido horário é considerada positiva (+), a substância é chamada de **dextrógira** (ou dextrorrotatória), ou simplesmente *d*. A rotação para o sentido anti-horário é considerada negativa (-), a substância é chamada de **levogira** (levorrotatória), ou simplesmente *ℓ*. Atenção a duas coisas: estes sinais devem ser incluídos nos valores encontrados e só conseguimos dizer se uma molécula é + (*d*) ou - (*ℓ*) realizando a medida experimental, não havendo uma regra que relacione estrutura com o sinal da análise.

Você deve ficar atento que o valor de α varia de acordo com as condições de análise: concentração; temperatura, tamanho da tubo e lâmpada utilizada. A **rotação específica**, $[\alpha]$, representada entre colchetes, é a rotação calculada de acordo com a rotação observada, relacionando com sua concentração e tamanho de célula, dessa forma, variando qualquer condição de análise, é produzida uma nova rotação específica. Seu cálculo é realizado pela fórmula $[\alpha] = \frac{\alpha}{c \times \ell}$, onde α é a rotação observada, **c** é concentração em

g/mL e ℓ é tamanho da célula, em dm. Por exemplo, a rotação observada de um dos enantiômeros do 2-butanol é $\alpha = -13,5^\circ$, sabendo que a concentração utilizada foi **1 g/mL** em um tubo de

tamanho 1 dm, o valor de $[\alpha] = \frac{-13,5^\circ}{1,0 \text{ g/mL} \times 1,0 \text{ dm}} = -13,5$. A

análise foi realizada a 25 °C utilizando lâmpada de sódio, também conhecida como linha D, dessa forma a correta representação da rotação específica é $[\alpha]_{25}^D = -13,5$. Como o valor da rotação específica para este enantiômero é negativo, ele é o levogiro, e o sinal acompanha o nome como forma de diferenciá-lo do outro enantiômero. Assim, ele será nomeado como (-)-2-butanol, e o outro enantiômero deverá desviar a luz plano polarizada com a mesma intensidade, desde que nas mesmas condições, porém para o lado oposto, e se chamará (+)-2-butanol, considerado dextrogiro com rotação específica de $[\alpha]_{25}^D = +13,5$. Uma solução que contém apenas um dos enantiômeros é chamada de **opticamente pura** ou enantiomericamente pura.



Exemplificando

A análise de 250 gramas de um composto quiral dissolvidos em 200 ml de água e colocado em uma célula de 10 cm de comprimento forneceu um rotação de $-2,89^\circ$, utilizando a lâmpada de sódio como fonte de luz, à temperatura de 20 °C. Calcule a rotação específica desse composto, atribua se o composto é levogiro ou dextrogiro.

Como a rotação ótica é negativa, você pode concluir que se trata de um composto levogiro.

Para calcular a rotação específica utilizaremos a expressão: $[\alpha] = \frac{\alpha}{c \times \ell}$

O problema nos informou todos os dados necessários, mas você precisa se certificar que as unidades inseridas estão corretas. A concentração,

c , é dada em gramas por mililitro, então: $c = \frac{250 \text{ g}}{200 \text{ mL}} = 1,25 \text{ g/mL}$, a

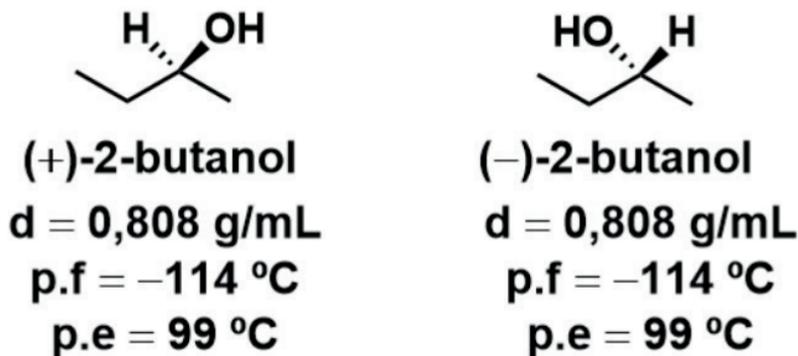
célula, ℓ , deve estar em decímetros (dm), temos que **1 dm = 10 cm**

, logo $\ell = 1 \text{ dm}$. Agora substituindo os valores na expressão:

$$[\alpha] = \frac{-2,89^\circ}{1,25 \text{ g/mL} \times 1 \text{ dm}} = -2,31. \text{ dessa forma a rotação específica é representada como: } [\alpha]_{20}^D = -2,31.$$

Vamos analisar os dois enantiômeros do 2-butanol (Figura 4.14). Eles apresentam mesma densidade, ponto de fusão (p.f) e ponto de ebulição (p.e). Quando puros, eles apresentam valores numéricos iguais para o desvio óptico ($[\alpha]_{25}^D$), porém com sinais opostos.

Figura 4.14 | Características físicas dos enantiômeros do 2-butanol



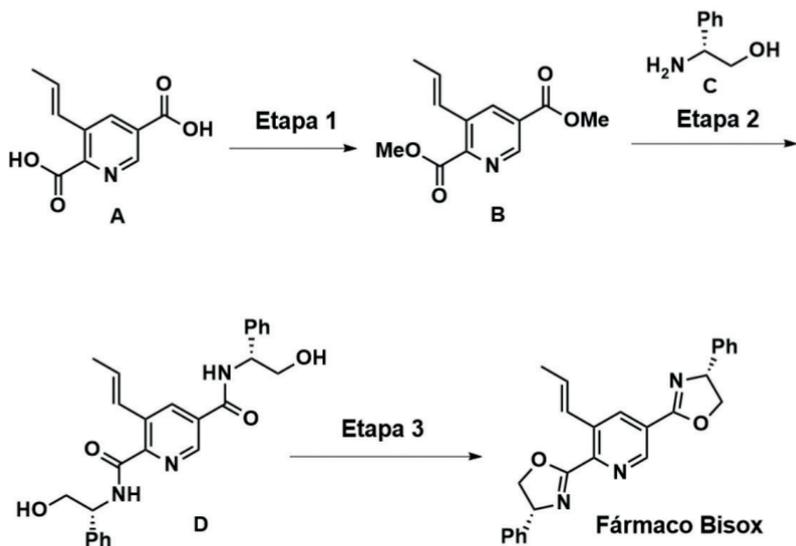
Fonte: elaborada pela autora.

A transformação de um enantiômero em outro só é possível se quebrar uma ligação e então formá-la novamente, isso pode acontecer através de reações químicas específicas.

Sem medo de errar

Lembre-se de que você foi contratado para trabalhar em uma multinacional farmacêutica e um dos lotes do fármaco Bisox apresentou uma perda significativa na sua atividade biológica. O que te leva a acreditar que isso se deve presença de isômeros indesejáveis. Analisando a rota sintética da Figura 4.3, você pode propor quais compostos apresentam isômeros.

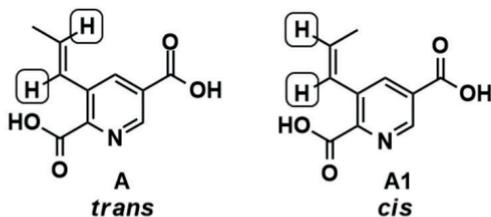
Figura 4.3 | Rota sintética do fármaco Bisox



Fonte: elaborada pela autora.

Iniciando pelo composto **A**, a presença da dupla ligação entre carbonos permite que haja a presença de dois diastereoisômeros: *cis* e *trans*, como mostra a Figura 4.15. Como os hidrogênios estão em lados opostos no composto **A**, ele é classificado como *trans*, um possível composto presente é seu diastereoisômero **A1**. Diastereoisômeros possuem propriedades físicas diferentes por isso, uma forma de saber se o composto **A** está puro é medir seu ponto de fusão ou ebulição, que deve estar disponibilizado na literatura ou no fabricante do composto **A**. Outra técnica mais precisa para analisar a pureza de um composto é por RMN (Ressonância Magnética Nuclear).

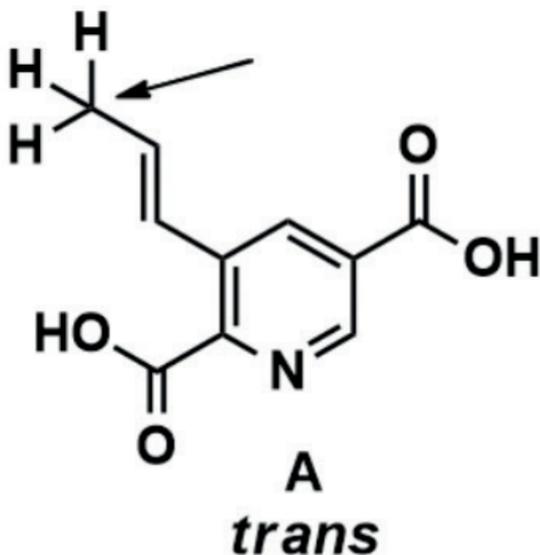
Figura 4.15 | Diastereoisômeros do composto A



Fonte: elaborada pela autora.

Observe que o composto **A** não possui centros de quiralidade, pois o único carbono tetraédrico (sp^3) presente em sua estrutura têm 3 ligantes iguais, como assinalado na Figura 4.16.

Figura 4.16 | Identificação do carbono tetraédrico do composto A

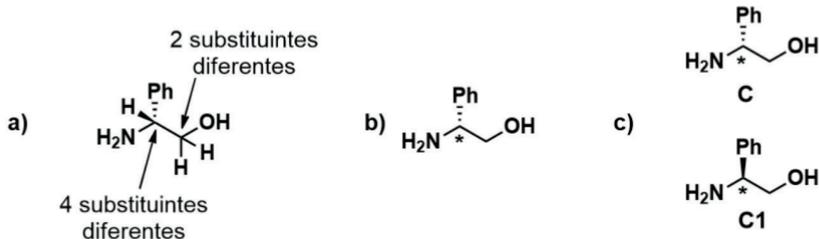


Fonte: elaborada pela autora.

Vamos analisar a próxima etapa. Seguindo a rota sintética após a Etapa 1, houve a formação do composto **B**, com modificação na função orgânica de ácido carboxílico para éster, sem alteração estrutural relevante para diminuição do poder biológico do Bisox. Ressalte que em todas as etapas é importante solicitar a análise das propriedades físico-químicas de todos os compostos, inclusive do fármaco, uma vez que a ligação dupla pode sofrer isomerização, formando um novo composto.

O composto **B** é submetido à reação para inserção do aminoácido quiral **C** e, então, formar o composto **D** (Etapa 2). A quiralidade do composto advém da presença de um carbono tetraédrico, no aminoácido **C**, substituído por 4 substituintes diferentes, como mostra a Figura 4.17a e b, note que o outro carbono tetraédrico possui somente 2 substituintes diferentes. Seu enantiômero está representado como **C1** (Figura 4.17c), confirmando que esta molécula é quiral.

Figura 4.17 | Determinação de quiralidade do aminoácido C: a) carbonos tetraédricos; b) centro de quiralidade; c) enantiômeros do aminoácido



Fonte: elaborada pela autora.

Sabendo que se trata de um composto quiral, para verificar a pureza do aminoácido **C**, deve-se analisar sua atividade óptica, comparando-a com a literatura.

Após essa etapa, o composto **D** formado possui 2 centros de quiralidade. Mesmo que o aminoácido **C** esteja na sua forma enantiomericamente pura, é ideal que seja analisada a atividade óptica do composto **D** e comparada com os valores encontrados em lotes, onde o fármaco em questão se apresentava ativo, para garantir que não houve perda da enantiosseletividade nesta etapa da reação. Além disso, suas propriedades físico-químicas, como ponto de fusão e ebulição, devem ser comparadas com a literatura.

Para finalizar, analise a Etapa 3, onde ocorre a ciclização formando o Bisox, apesar de não haver a criação de outro centro de quiralidade, deve-se verificar, tanto sua atividade óptica quanto suas propriedades físico-químicas, e comparar com os valores encontrados quando o fármaco estava ativo. Se houver qualquer diferença dos valores medidos com os padrões, deve-se reavaliar o procedimento.

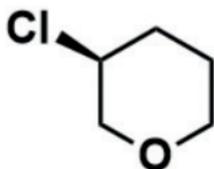
Todas essas informações devem estar elencadas no relatório que será entregue ao seu supervisor. Assim, a comparação de cada composto sintetizado com os dados da literatura levará a solução do problema, pois você conseguirá encontrar em qual etapa ele está.

Compostos quirais nos agrotóxicos.

Descrição da situação-problema

As indústrias de agrotóxicos vêm se firmando como uma das mais rentáveis e em constante crescimento. A demanda por alimentos é crescente e produzi-los de forma eficaz, segundo os grandes produtores, necessita de pesticidas, herbicidas entre outros. Há quem seja contra e há quem defenda seu uso. A alimentação é um tema de saúde pública, todos os dias os meios de comunicação noticiam a importância de uma alimentação saudável. Em contrapartida, o mercado de agrotóxico sugere que a demanda por alimentos baratos é crescente e, para que isso ocorra, o produtor deve produzir em maior escala, porém, para que a produção gere bons resultados, é necessário fazer uso desses produtos. Suponhamos que você foi contratado por uma grande empresa da área de agroquímica para produzir o Fungicida A (Figura 4.18) em sua forma enantiomericamente pura.

Figura 4.18 | Fórmula estrutural do fungicida A



Fungicida A

Fonte: elaborada pela autora.

Após a produção, você procedeu uma análise no polarímetro utilizando 2,00 gramas de um composto quiral dissolvidos em 500 ml de água e colocado em uma célula de 20 cm de comprimento, o que forneceu um rotação de $+10,5^\circ$, utilizando a lâmpada de sódio como fonte de luz, à temperatura de 25°C . Na literatura, consta que a rotação específica para este enantiômero é $[\alpha]_{25}^D = -3,9$. Você deverá apurar se o composto sintetizado está enantiomericamente puro.

Resolução da situação-problema

Para saber se o composto está enantiomericamente puro, você deve obter a sua rotação específica e comparar com o valor da literatura. Para calcular a rotação específica utilizaremos a expressão:

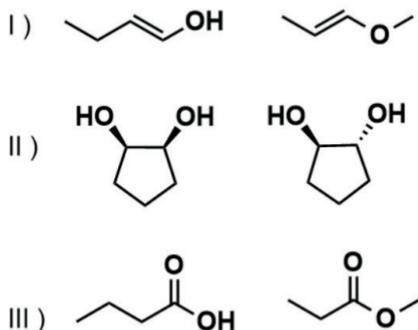
$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \times \ell}$$

O cálculo da concentração é dado por $c = \frac{2 \text{ g}}{15 \text{ mL}} = 1,35 \text{ g/mL}$, já a célula é de 20 cm, como $1 \text{ dm} = 10 \text{ cm}$, teremos $\ell = 2 \text{ dm}$. Agora substituindo os valores na expressão de cálculo de rotação específica temos: $[\alpha] = \frac{+10,5^\circ}{1,35 \text{ g/mL} \times 2 \text{ dm}} = +3,9$. Comparando com os dados da literatura, pode-se concluir que o enantiômero sintetizado está enantiomericamente puro, pois sua rotação específica da literatura é $[\alpha]_{25}^D = -3,9$. Porém, como o sentido é oposto, o enantiômero sintetizado foi contrário à literatura. Procure qual o centro do composto descrito na literatura e então você saberá qual o isômero que você analisou.

Faça valer a pena

1. A isomeria é um fenômeno que atinge várias moléculas que possuem a mesma fórmula molecular, mas se diferem em outros aspectos. Ela é dividida entre isômeros constitucionais e estereoisômeros, este último ainda pode ser subdividido em diastereoisômeros e enantiômeros. A Figura 4.19 demonstra alguns compostos orgânicos que apresentam isomeria entre si.

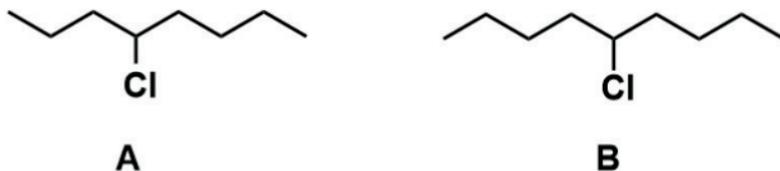
Figura 4.19 | Compostos orgânico oxigenados



Fonte: elaborada pela autora.

Um analista químico possuía duas amostras que estavam rotuladas como A e B e apresentavam as seguintes estruturas moleculares (Figura 4.21).

Figura 4.21 | Estrutura dos compostos A e B



Fonte: elaborada pela autora.

Porém, por um descuido, seus rótulos foram retirados e, como forma de identificá-los, ele decidiu proceder a medição de sua atividade óptica através de um polarímetro. A análise de ambas amostras foi realizada de acordo com o seguinte procedimento: dissolveram-se 10 gramas da amostra em 50 ml, foi utilizada uma cubeta de 20 cm, à temperatura de 25 °C. Os valores de rotação óptica encontrados foram: para 1ª análise = zero e para 2ª análise = $-22,8^\circ$

De acordo com os dados fornecidos, assinale a alternativa que contém a relação de cada análise com a amostra correspondente, assim como o valor de rotação específica calculada.

- a) 1ª análise: composto A; 2ª análise: composto B, com $[\alpha]_{25}^D = -65,5$.
- b) 1ª análise: composto B; 2ª análise: composto A, com $[\alpha]_{25}^D = -105,5$.
- c) 1ª análise: composto A; 2ª análise: composto B, com $[\alpha]_{25}^D = -57$.
- d) 1ª análise: composto B; 2ª análise: composto A, com $[\alpha]_{25}^D = -58,5$.
- e) 1ª análise: composto B; 2ª análise: composto A com $[\alpha]_{25}^D = -57$.

Seção 4.2

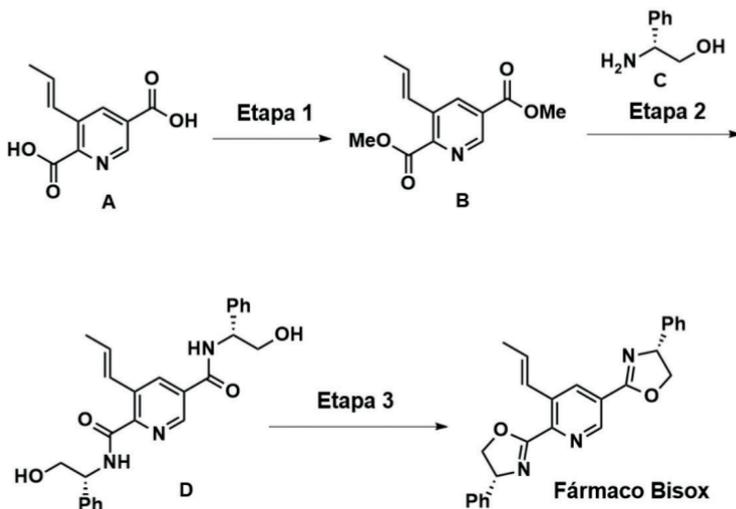
Enantiômeros e diastereoisômeros I

Diálogo aberto

A propriedade da quiralidade está presente na maioria das moléculas biológicas. Surpreendentemente, todos os organismos vivos são compostos, em grande parte, por aminoácidos e açúcares quirais, o que gera uma consequência muito importante, pois proteínas e DNA são quirais e, frequentemente, a atividade biológica e farmacêutica de muitas moléculas são diretamente relacionadas a sua quiralidade. Um exemplo muito comum de uma molécula quiral é o açúcar (glicose) que ingerimos diariamente como fonte de energia. Se ingerirmos seu enantiômero, certamente, morreríamos de desnutrição, pois, nosso organismo não é capaz de metabolizá-lo. Isso é o que ocorre com alguns adoçantes artificiais, que são a imagem especular do açúcar produzido no leite e têm um gosto doce, porém não é metabolizado pelo nosso organismo, logo, possui zero calorias. Dessa forma, a nomenclatura correta dos enantiômeros é de extrema importância, pois através dela conseguimos diferenciá-los. Os açúcares são exemplos de moléculas que apresentam mais de um centro de quiralidade e isso faz com que esses compostos apresentem não só enantiômeros, como também diastereoisômeros e uma forma muito usual de representá-los é por projeção de Fischer. Da mesma forma, isso se processa com fármacos, pois a presença de dois enantiômeros na sua formulação ora pode causar um grave efeito colateral, ora pode passar sem ser metabolizado pelo nosso organismo.

Por conta disso, a indústria farmacêutica, assim como as pesquisas acadêmicas, produz, anualmente, milhares de artigos científicos de síntese orgânica que visam a obtenção de um único enantiômero. Neste crescente, você finalizou seu curso e foi contratado por uma farmacêutica multinacional para atuar na área de síntese orgânica. O desafio inicial foi reconhecer os possíveis isômeros em cada etapa da rota sintética, apresentada na Figura 4.3.

Figura 4.3 | Rota sintética do fármaco Bisox



Fonte: elaborada pela autora.

Agora, seu supervisor pediu um novo relatório com todas as informações dos centros de quiralidade dos compostos. Como é possível fazer a determinação da configuração desses centros? É possível fazer a projeção de Fischer para esses compostos? Quais moléculas possuem mais de um centro de quiralidade e o que isso acarretaria na formação dos produtos?

Para elaborar um relatório com todas essas informações, nesta seção você vai aprender as regras de prioridade para atribuição da configuração dos centros quirais, além disso, vai conseguir representar esses centros pela projeção de Fischer. Inicie a leitura agora para compreender todos esses conceitos.

Não pode faltar

Compostos quirais possuem ao menos um centro de quiralidade, quando sua imagem especular não é sobreponível com a molécula, temos um par de enantiômeros. A existência de mais de um centro de quiralidade faz com que o composto contenha 2^n estereoisômeros, sendo que existem pares de enantiômeros e também diastereoisômeros, que são isômeros ópticos que não apresentam a relação de imagem especular entre si e tão pouco são sobreponíveis.

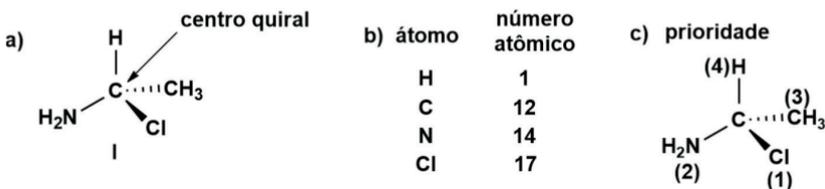


Você poderá verificar um exemplo de compostos quirais e a relação entre seus estereoisômeros acessando o link <https://cm-cls-content.s3.amazonaws.com/ebook/embed/qr-code/2018-2/fundamentos-de-quimica-organica/u4/s2/relacao-espacial.pdf> ou o QR Code.

Você já sabe que cada composto possui seu determinado nome de acordo com a quantidade de carbonos, tipos de ligação e substituintes, dessa forma, podemos diferenciá-los. Isso não é diferente para os estereoisômeros, a nomenclatura de enantiômeros e diastereoisômeros segue um sistema desenvolvido por R. S. Cahn, Sir Christopher Ingold e Vladimir Prelog para especificar a configuração no centro de quiralidade e adicioná-lo ao seu nome, conhecida como regra de Cahn-Ingold-Prelog. O sistema segue os seguintes passos: encontrar o centro de quiralidade, colocar prioridade nos átomos com base no seu número atômico e, através da sua ordem, estabelecer a configuração *R* ou *S*. Para isso, veja as etapas detalhadas a seguir:

- 1) Encontre o centro de quiralidade e priorize os quatro átomos, ou grupo de átomos, ligados nele com base no número atômico do átomo que está diretamente ligado ao centro de quiralidade. Quanto maior o número atômico, maior a prioridade.

Figura 4.22 | Atribuindo prioridade aos grupos da molécula I: a) demonstração do centro de quiralidade; b) átomos com seus respectivos números atômicos e c) prioridade de cada grupo

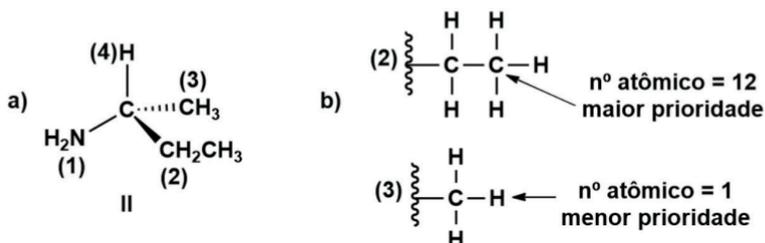


Fonte: elaborada pela autora.

- 2) Se dois ou mais dos átomos que estão ligados diretamente ao centro de quiralidade são os mesmos, então priorize esses grupos com base no próximo conjunto de átomos (ou seja, átomos adjacentes aos átomos diretamente ligados). Continue

até que as prioridades possam ser atribuídas. A prioridade é atribuída no primeiro ponto de diferença. A Figura 4.23a mostra a prioridade dos grupos ligados ao carbono quiral, a prioridade do grupo 2 se justifica pelo fato de o carbono estar ligado a outro que possui número atômico maior que o hidrogênio (Figura 4.23b).

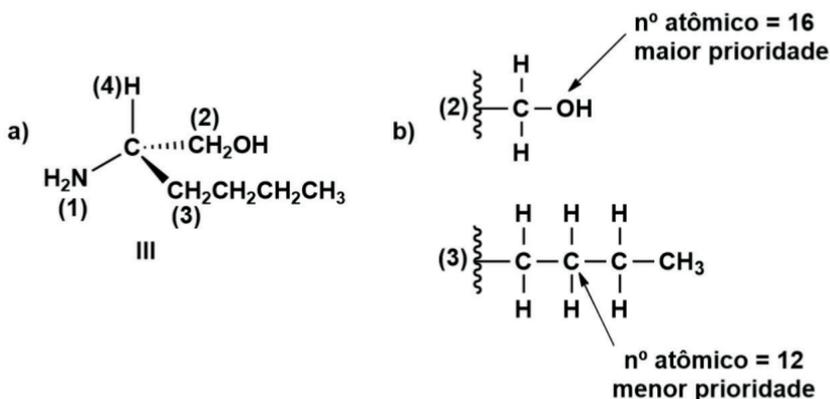
Figura 4.23 | Atribuição de prioridade na molécula II: a) prioridade dos átomos ligados ao centro de quiralidade da molécula II e b) motivo da prioridade do grupo 2 em relação ao grupo 3



Fonte: elaborada pela autora.

- a. Um grupo maior (isto é, mais átomos), como o grupo 3 na Figura 4.24b, pode não ter necessariamente prioridade perante outro grupo menor (isto é, menos átomos), como o grupo 2 na Figura 4.24b, isso porque o átomo adjacente ao carbono quiral possui maior número atômico no grupo 3 do que no grupo 2. Assim, a prioridade dos grupos está exposta na Figura 4.24a.

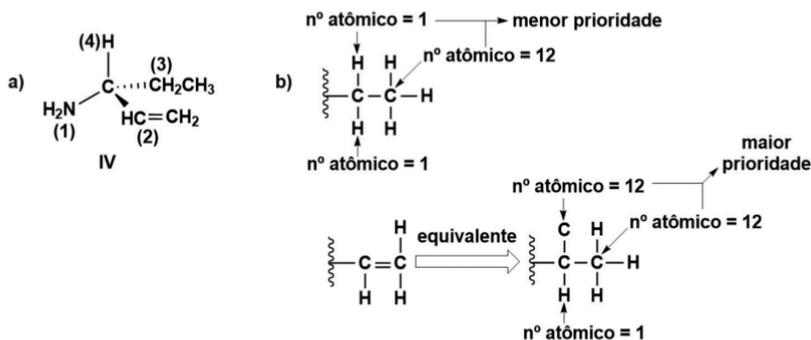
Figura 4.24 | Prioridade na molécula III. a) prioridades dos grupos ligados ao centro de quiralidade e b) motivo da prioridade apresentada



Fonte: elaborada pela autora.

Os átomos que participam de ligações duplas/triplas são ligados a um número equivalente de átomos por ligações simples. O composto IV (Figura 4.25a) possui dois grupos com dois carbonos, sendo que o grupo 2, com a ligação dupla, possui prioridade (Figura 4.25b), pois é como se o carbono da dupla ligação estivesse ligado a outros dois.

Figura 4.25 | Atribuição da prioridade na molécula IV: a) Estrutura e prioridades e b) explicação da escolha na prioridade.



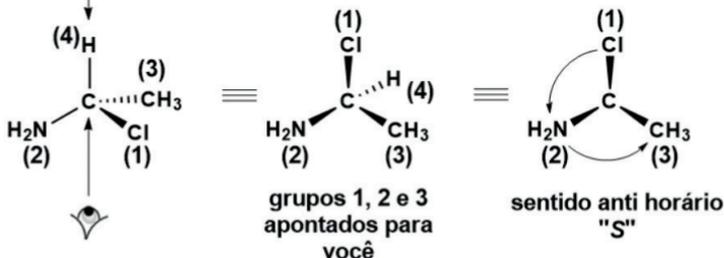
Fonte: elaborada pela autora

- 3) Depois de determinada a prioridade, oriente a molécula no espaço para que o grupo de menor prioridade (n° 4) seja direcionado para longe de você, observe a Figura 4.26. Os três grupos restantes se projetam para você. Se os três grupos que se projetarem em sua direção forem ordenados da prioridade mais alta (1) para a prioridade mais baixa (3) no sentido horário, a configuração será "R" (Figura 4.26b). Se os três grupos que se projetarem em sua direção forem ordenados da prioridade mais alta (1) para a prioridade mais baixa (3) no sentido anti-horário, a configuração será "S" (Figura 4.26a).

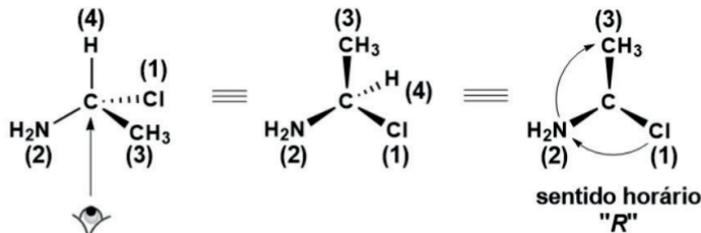
Figura 4.26 | Atribuição da configuração absoluta: a) (S)-1-amino-1-cloro-etano e b) (R)-1-amino-1-cloro-etano

a) molécula I: (S)-1-amino-1-cloro-etano

menor prioridade
apontar para trás



b) enantiômero da molécula I: (R)-1-amino-1-cloro-etano



Fonte: Elaborada pela autora.



Exemplificando

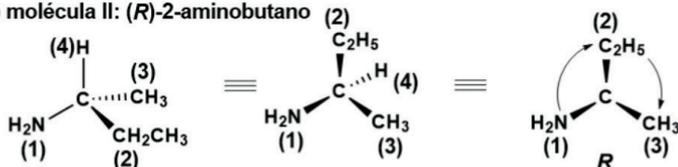
Para exercitar, você pode atribuir a configuração do centro de quiralidade das moléculas II, III e IV, apresentadas anteriormente nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25. Veja na Figura 4.27 como colocamos a menor prioridade para trás e atribuímos a configuração.



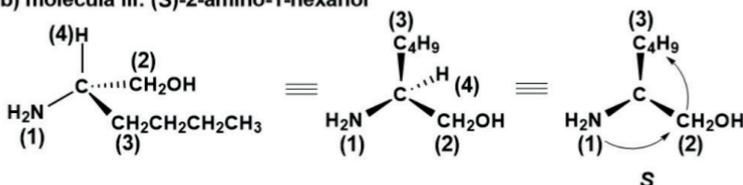
Exemplificando

Figura 4.27 | Atribuição da configuração e da nomenclatura de algumas moléculas: a) (*R*)-2-aminobutano; b) (*S*)-2-amino-1-hexanol e c) (*R*)-3-1-penteno

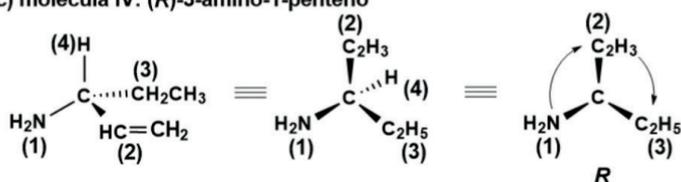
a) molécula II: (*R*)-2-aminobutano



b) molécula III: (*S*)-2-amino-1-hexanol



c) molécula IV: (*R*)-3-amino-1-penteno



Fonte: elaborada pela autora.



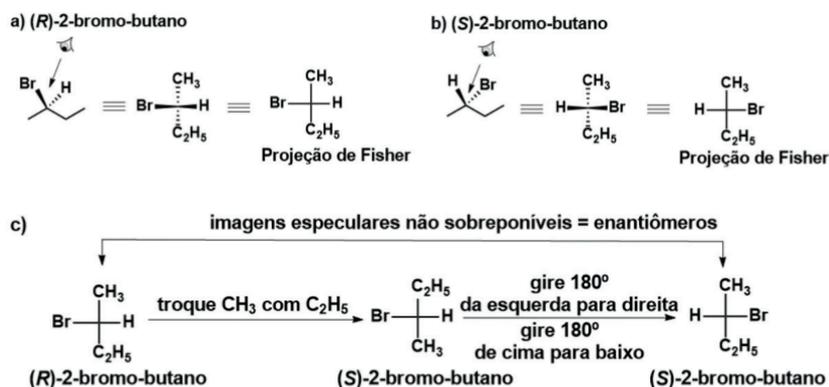
Atenção

A atribuição da configuração de um centro de quiralidade deve ser feita para todos os centros existentes nas moléculas

A **projeção de Fischer** é uma forma de representar moléculas que permite transmitir informações estereoquímicas sem precisar desenhar uma representação estrutural 3D mais detalhada da molécula. É importante ressaltar que ela foi desenvolvida para representar açúcares na sua forma aberta, em que a cadeia mais longa é representada verticalmente com o carbono mais oxidado

no topo, entretanto, este tipo de representação pode ser utilizado para outros tipos de compostos, desde que sejam respeitados seus critérios. Como exemplo, veja as representações do (*R*)-2-bromo-butano (Figura 4.28a) e (*S*)-2-bromo-butano (Figura 4.28b). Na projeção de Fischer, o centro de quiralidade é representado como um cruzamento simples, em que as linhas horizontais representam ligações saindo do plano do papel e as linhas verticais são as ligações para trás do papel. Observe que, nas representações dos enantiômeros, os átomos bromo e hidrogênio estão em posições diferentes no espaço, tanto na representação de cunhas como na Projeção de Fischer. É importante que você consiga compreender que a troca de posições de dois átomos só é possível quebrando essas ligações e, por isso, são considerados compostos diferentes, mais especificamente, estereoisômeros. Assim, como o giro no plano de uma molécula não produz outro composto, é apenas uma nova forma dos mesmos átomos se organizarem no espaço. Assim, veja na Figura 4.28c, em que a troca do grupo CH_3 com C_2H_5 , leva a formação do enantiômero *S*, que, à primeira vista, não parece ser a imagem especular do composto *R*. Porém, o giro de 180° na molécula, fornece um novo arranjo para os átomos, tornando-o imagem especular e não sobreponível.

Figura 4.28 | Fórmulas estruturais do composto 2-bromo-butano: a) Projeção de Fischer e de cunhas para (*R*)-2-bromo-butano; b) Projeção de Fischer e de cunhas para (*S*)-2-bromo-butano e c) diferença entre rotacionar e trocar grupos

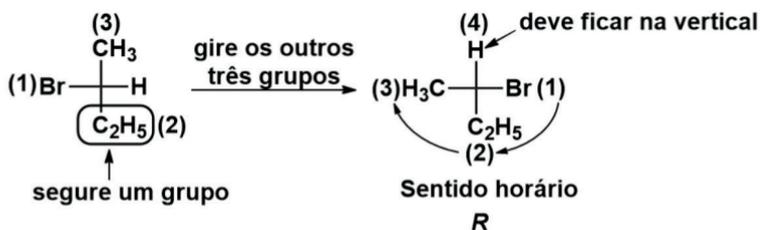


Fonte: elaborada pela autora



A Figura 4.20 é um exemplo de atribuição da configuração para o composto (*R*)-2-bromo-butano utilizando a projeção de Fischer.

Figura 4.29 | Atribuição da configuração utilizando a projeção de Fischer

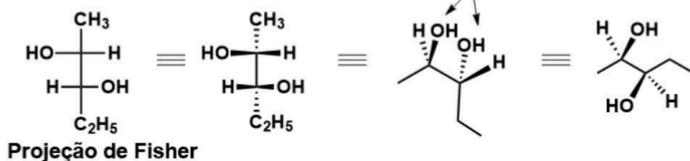


Fonte: elaborada pela autora.

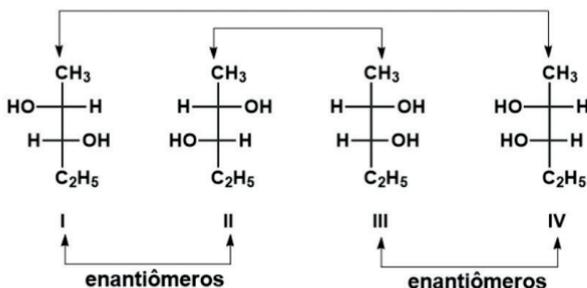
A Projeção de Fischer também é muito útil para reconhecer enantiômeros e diastereoisômeros de moléculas que possuem dois ou mais centros quirais. Por exemplo, no composto (*2R*)-(*3R*)-2,3-pentanodiol com 2 centros ($n = 2$) é possível a existência de 4 ($2^2 = 4$) estereoisômeros. A relação estereoisomérica entre eles pode ser facilmente determinada pela Projeção de Fischer. A Figura 4.30 mostra esses 4 estereoisômeros, note que I e II são enantiômeros, pois são imagens especulares não sobreponíveis, assim como III e IV. Já a relação de I com IV ou com III é diastereoisomérica, uma vez que não são imagens especulares da mesma maneira que II com III ou IV.

Figura 4.30 | Estereoisômeros 2,3-pentanodiol

a) (2*R*)-(3*R*)-2,3-pentanodiol (I)



b) diastereoisômeros



Fonte: elaborada pela autora.



Pesquise mais

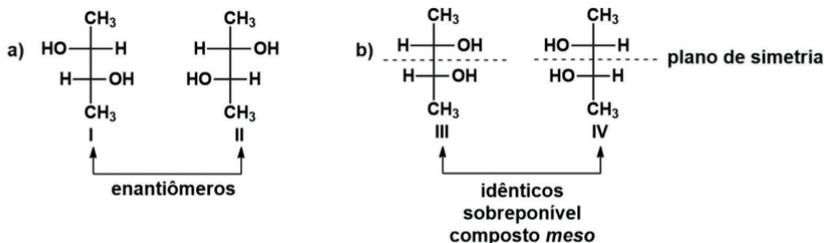
A projeção de Fischer é muito empregada para representação de açúcares e leva a uma nomenclatura específica: a notação D/L ao invés de R/S. Essa nomenclatura é baseada na posição da hidroxila mais afastada da carbonila. Se ela estiver ao lado direito, será D; ao lado esquerdo, L. Para saber mais a respeito, consulte as páginas 449 e 450 do livro **Química Orgânica**, disponível na biblioteca virtual. Note que, apesar de ser representado com as mesmas letras, d/l, em minúsculo, é uma medida experimental feita pelo polarímetro.

Referência: SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química Orgânica**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. V. 1.

Você consegue imaginar uma molécula que possui centros de quiralidade e é aquiral? Se a resposta for não, vamos te mostrar que pode sim. Lembre-se de que para uma molécula ser considerada quiral ela não pode possuir nenhum plano de simetria. Veja o exemplo do 2,3-butanodiol na Figura 4.31, ele apresenta 2 centros quirais, portanto espera-se 4 estereoisômeros. Porém, na Figura

4.27b, você pode notar que o estereoisômero III tem um plano de simetria e a sua imagem especular (composto IV) é sobreponível (sendo os dois a mesma molécula). Dessa forma, esse composto é considerado aquiral, mesmo possuindo centros quirais.

Figura 4.31 | Estereoisômeros do composto 2,3-butanodiol: a) par de enantiômeros e b) composto meso e seu plano de simetria

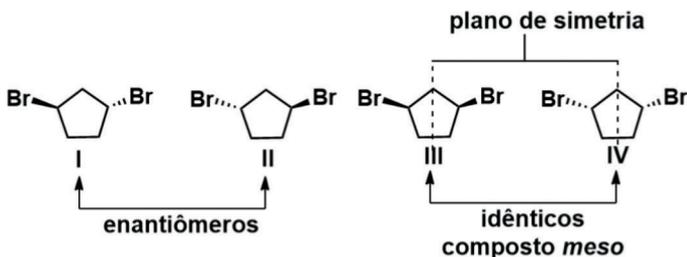


Fonte: elaborada pela autora.

Este tipo de molécula é conhecido de **composto meso**. Vale mencionar que apenas compostos quirais desviam a luz plano polarizada, por isso, um composto *meso* terá atividade óptica igual a zero. Já os compostos I e II são enantiômeros entre si (Figura 4.31a).

Compostos cíclicos com mais de um centro de quiralidade também podem possuir um estereoisômero como composto *meso*, desde que tenha um plano de simetria. A Figura 4.32 expõe os 3 estereoisômeros do composto 1,3-dibromo-ciclopentano, onde I e II são imagens especulares e não sobreponíveis, ou seja, enantiômeros, já o III possui um plano de simetria, sendo considerado composto *meso* e sua imagem especular é sobreponível, por isso é um composto aquiral.

Figura 4.32 | Estereoisômeros do composto 1,3-dibromopentano



Fonte: elaborada pela autora



Assimile

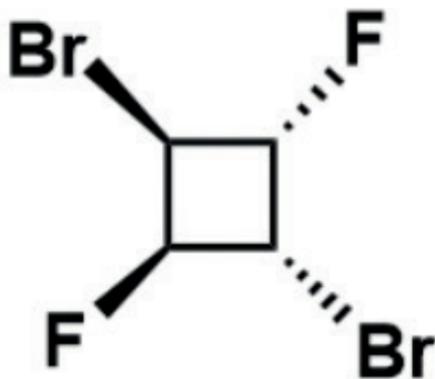
Compostos cíclicos que apresentam dois ou mais centros de quiralidade são considerados aquirais quando possuem um plano de simetria. Para que isso aconteça, seus substituintes devem estar sempre para o mesmo lado, ou seja, devem estar com relação *cis* entre eles.



Reflita

Vimos que um composto cíclico que possui um plano de simetria é considerado *meso*, observe o composto *meso* na Figura 4.33, ele não possui plano de simetria e é considerado *meso*. pois apresenta um centro de inversão, ou seja, se invertermos tudo no centro da molécula teremos a mesma coisa.

Figura 4.33 | Composto com centro de inversão



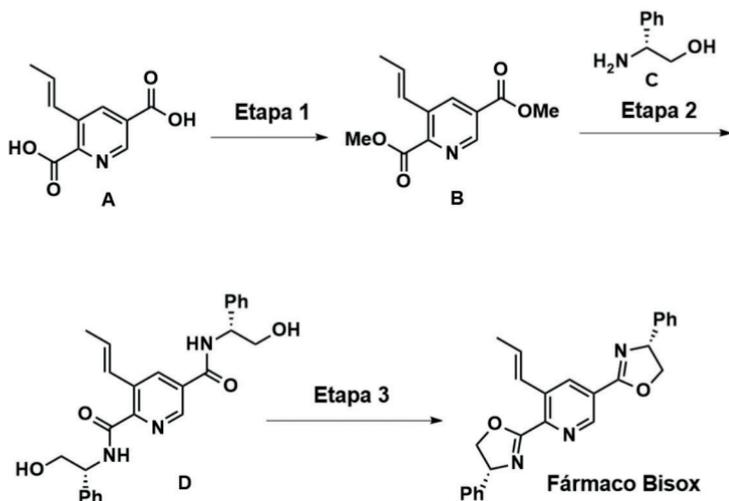
Fonte: elaborada pela autora.

Você é capaz de inverter os grupos e demonstrar que são o mesmo composto?

Sem medo de errar

Lembre-se de que, após ter sido contratado por uma empresa, você ficou encarregado de montar um relatório que contém todas as informações sobre os centros de quiralidade na rota do fármaco Bisox.

Figura 4.3 | Rota sintética do fármaco Bisox

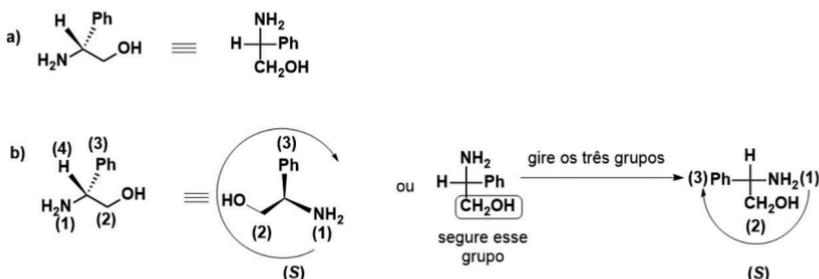


Fonte: elaborada pela autora.

Os resultados obtidos anteriormente mostram que na Etapa 1 não há formação ou adição de um centro de quiralidade. Já na Etapa 2, o composto B reage com uma molécula quiral C, formando o composto D com dois centros quirais.

A projeção de Fischer para esse enantiômero está representada na Figura 4.34a, sua configuração pode ser determinada de duas maneiras (Figura 4.34b), na primeira, temos que representar os grupos sendo apontados para fora, para isso se imagine olhando a molécula por trás do plano da folha de modo que o hidrogênio fique o mais longe possível de você e que os outros grupos fiquem apontados em sua direção. Atribua a prioridade nos grupos ligados ao carbono quiral: nitrogênio tem a maior (1), pois apresenta o maior número atômico, depois o carbono ligado ao oxigênio (2) tem prioridade ao carbono ligado a outro carbono, no caso o fenil (3), mesmo que seja uma dupla, pois o oxigênio possui número atômico maior que o carbono, por fim o hidrogênio tem a menor prioridade por conta do seu menor número atômico. Atribuída a prioridade, o sentido do maior para o menor é anti-horário, ou seja, S. Assim o composto C possui configuração absoluta S.

Figura 4.34 | Molécula C com centro de quiralidade: a) Projeção de Fischer e b) Atribuição da configuração do centro de quiralidade



Fonte: elaborada pela autora.

Considerando que na rota sintética foi utilizada apenas um dos enantiômeros, temos que a configuração do centro de quiralidade se mantém em todas as etapas, uma vez que não ocorre reação no centro.

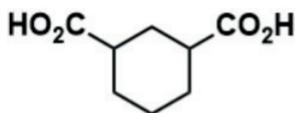
Avançando na prática

Identificando compostos quirais.

Descrição da situação-problema

A química de produtos naturais se baseia na extração de compostos de interesse de fontes naturais, como plantas terrestres, marinhas entre outras. Suponhamos que você esteja participando de um grupo de pesquisa em produtos naturais, que isolou a substância representada na Figura 4.35, a qual se mostrou ativa contra algumas células cancerígenas. Porém, a quantidade obtida é muito pequena, sendo necessário realizar sua síntese em laboratório.

Figura 4.35 | Fórmula estrutural do composto isolado de uma planta marinha.



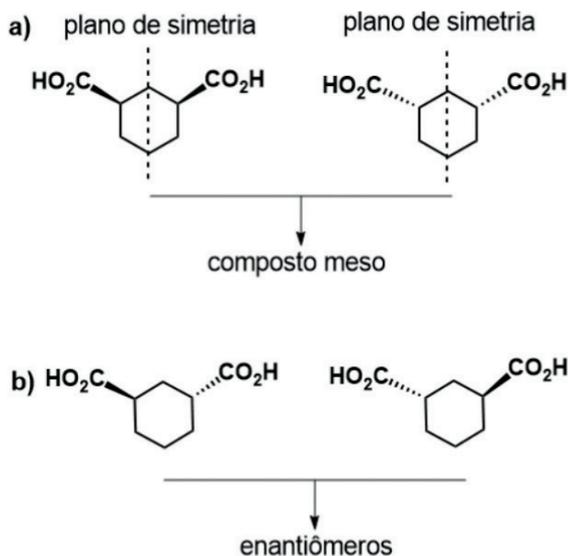
Fonte: elaborada pela autora.

Ao analisar rapidamente, imaginou-se tratar de uma substância aquiral, pois ela possui um plano de simetria. Entretanto, ao realizar algumas análises para confirmar sua fórmula estrutural, notou-se que este composto apresenta atividade óptica. Você conseguiria propor o motivo desse composto ser quiral e representar de forma correta seus centros de quiralidade, a fim de propor sua fórmula estrutural espacial? Com esta informação, você pode começar a pensar na rota de síntese desta molécula.

Resolução da situação-problema

Sem desenhar os centros quirais em forma de 3D, pode-se chegar à conclusão errônea de que se trata de uma molécula aquiral. Para resolver esse problema, veja suas fórmulas estruturais representadas na Figura 4.36. Se os dois substituintes do cicloexano estiverem para o mesmo lado, existe um plano de simetria e esse composto é classificado como *meso* (Figura 4.36a). Porém, quando os dois grupos estão para lados opostos (Figura 4.36b), não existe plano de simetria, assim, esse composto é considerado quiral, desviando a luz plano polarizado.

Figura 4.36 | Representação estrutural para o diácido: a) composto *meso* e b) enantiômeros.



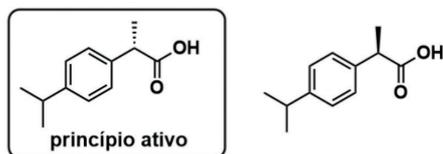
Fonte: elaborada pela autora.

Dessa forma, você pode apresentar de forma correta dos centros de quiralidade, dando continuidade no projeto e iniciando o planejamento de sua síntese.

Faça valer a pena

1. O ibuprofeno é um composto que possui um centro de quiralidade, sendo que um dos estereoisômeros é o princípio ativo utilizado em remédios indicados para aliviar febre e dores de cabeça, muscular, dentes entre outros. A Figura 4.37 mostra os dois estereoisômeros do ibuprofeno, o composto que está em destaque dentro do box é o princípio ativo.

Figura 4.37 | Estereoisômeros do ibuprofeno



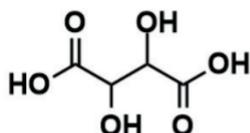
Fonte: elaborada pela autora.

Indique a alternativa que contenha a relação estereoisomérica entre os compostos e a configuração absoluta do centro de quiralidade no princípio ativo.

- a) relação diastereoisomérica, configuração *R*.
- b) relação diastereoisomérica, configuração *S*.
- c) relação de isomeria constitucional, configuração *S*.
- d) relação enantiomérica, configuração *S*.
- e) relação enantiomérica, configuração *R*.

2. O ácido tartárico é classificado como diácido orgânico e teve um papel muito importante na descoberta do fenômeno da quiralidade, uma vez que, ele foi um dos primeiros compostos que apresentou atividade óptica. Sua fórmula estrutural está representada na Figura 4.38.

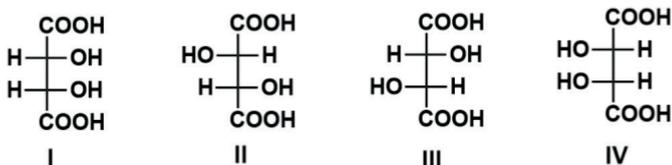
Figura 4.38 | Ácido tartárico



Fonte: elaborada pela autora.

Este ácido pode ser representado de várias formas utilizando a Projeção de Fischer, como mostra a Figura 4.39.

Figura 4.39 | Projeções de Fischer do ácido tartárico



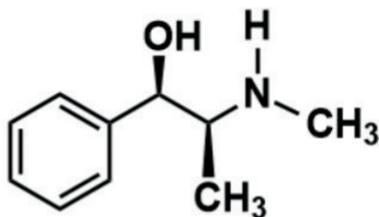
Fonte: elaborada pela autora.

De acordo com a Figura 4.39, assinale a alternativa que contém o(s) composto(s) que não apresenta(m) rotação óptica e sua respectiva configuração absoluta.

- a) II, *S* e *S*.
- b) III, *R* e *R*.
- c) I e II, *R* e *R*.
- d) II, *R* e *S*.
- e) I e IV, *R* e *S*.

3. A efedrina (Figura 4.40) é um composto extraído da planta chinesa *Ephedra sinica* e possui um potente efeito sobre a hipotensão e o broncoespasmo. Apesar de ter sido proibida sua comercialização o Brasil, ela é muito comercializada no mercado ilegal, sendo utilizada para acelerar metabolismo, e, dessa forma, auxiliar no emagrecimento das pessoas. É importante ressaltar que se trata de um composto com vários efeitos colaterais graves como o desenvolvimento da insônia, ansiedade, alucinações chegando a levar a óbito por conta do desenvolvimento de doenças cardiovasculares.

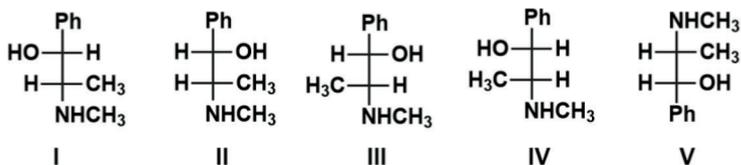
Figura 4.40 | Estrutura molecular da efedrina



Fonte: elaborada pela autora

As estruturas na Figura 4.41 representam possíveis projeções de Fischer da Efedrina:

Figura 4.41 | Possíveis projeções de Fischer para Efedrina



Fonte: elaborada pela autora.

De acordo com as Figuras 4.40 e 4.41, assinale a alternativa que contenha a quantidade de estereoisômeros possíveis para a estrutura da efedrina e sua projeção de Fischer.

- a) A efedrina possui 4 estereoisômeros, sendo que a Projeção de Fischer I representa a estrutura apresentada.
- b) A efedrina possui 2 estereoisômeros, sendo que a Projeção de Fischer II representa a estrutura apresentada.
- c) A efedrina possui 4 estereoisômeros, sendo que a Projeção de Fischer III representa a estrutura apresentada.
- d) A efedrina possui 2 estereoisômeros, sendo que a Projeção de Fischer IV representa a estrutura apresentada.
- e) A efedrina possui 4 estereoisômeros, sendo que a Projeção de Fischer V representa a estrutura apresentada.

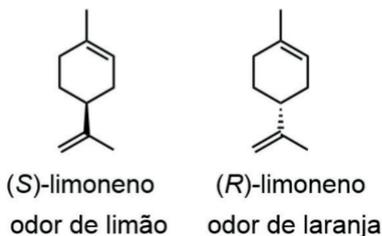
Seção 4.3

Enantiômeros e diastereoisômeros II

Diálogo aberto

Cada pessoa tem seu perfume ou fragrância favorita. De acordo com a Associação Brasileira de Higiene Pessoal, perfumaria e cosméticos (Abihpec), em 2017, o Brasil foi o quarto maior mercado consumidor desses produtos (Abihpec, 2017). Não há dúvidas de que a indústria de fragrâncias é altamente lucrativa. Basta olhar a sua volta e notar a quantidade de produtos cheirosos que você tem, seja em um desinfetante ou em um sabonete, todos eles são compostos por moléculas que possuem cheiros característicos. Hoje, a maioria das fragrâncias não vem do jardim, mas sim de um laboratório, elas são criadas por moléculas sintéticas e não de flores. O uso de aromas sintéticos revolucionou o mundo da perfumaria, sua produção em escala industrial nos forneceu uma nova infinidade de fragrâncias. Como o nosso organismo apresenta em sua composição inúmeros compostos quirais, existe uma percepção seletiva de um determinado enantiômero. Por exemplo, os isômeros do limoneno (Figura 4.42), enquanto o (*R*)-limoneno possui odor de laranja o (*S*)-limoneno tem odor de limão.

Figura 4.42 | Enantiômeros do limoneno



Fonte: elaborada pela autora.

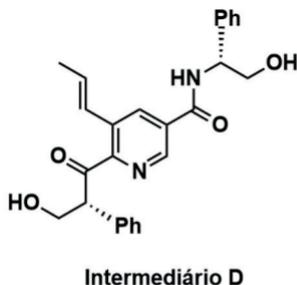
Isso demonstra que moléculas interagem com sistemas biológicos de maneira diferente. Em consequência disso, a produção de moléculas quirais que irão interagir com sistemas biológicos, seja uma fragrância, um medicamento ou até mesmo um defensivo

agrícola, entre outros, deve ser seletiva para que, ao menos, os compostos sejam testados de maneira separada.

Essa é uma preocupação que abrange diversas indústrias que trabalham com síntese de compostos orgânicos, a produção deve ser seletiva a um único composto.

Agora vamos te projetar novamente ao ambiente profissional, para o qual você foi contratado. Inicialmente, você foi capaz de distinguir quais tipos de isomeria os compostos, em cada etapa da rota sintética, possuem, assim como designar a configuração absoluta dos centros. O próximo problema a ser resolvido é a análise de um dos lotes do fármaco que não evidenciou sua pureza. A análise do intermediário D (Figura 4.43) no polarímetro apresentou rotação óptica de + 50°, enquanto sua forma pura possui $[\alpha]_{20}^D = +145$.

Figura 4.43 | Intermediário analisado



Fonte: elaborada pela autora.

A partir desse dado, é possível encontrar o excesso enantiomérico e a quantidade de cada enantiômero presente na amostra? Além disso, sabe-se que a presença do outro enantiômero do fármaco, em quantidades acima de 10%, é altamente tóxica para os seres humanos. Através dos valores de excesso enantiomérico encontrado, é aconselhável continuar a síntese para a produção do fármaco? Alguns métodos analíticos para separação dos compostos falharam, seria possível sugerir algumas ideias de como separar os enantiômeros em caso de mistura? Você deve elaborar para seu gestor uma proposta contendo as respostas para esses questionamentos.

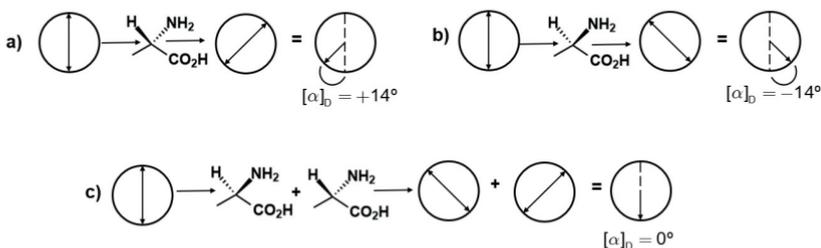
Para responder a essas perguntas, nas próximas páginas, você vai encontrar o conceito de uma mistura racêmica, aprender a calcular a quantidade do enantiômero majoritário através da sua rotação óptica quando comparada a sua rotação específica, além disso, vai

entender como o nosso corpo é seletivo para compostos quirais. Vamos começar?

Não pode faltar

Como já vimos, a atividade ótica é a propriedade que diferencia um enantiômero de outro. Por exemplo, na Figura 4.44^a, o enantiômero (*S*)-alanina faz com que a luz plano polarizada se desloque para o sentido horário, gerando uma rotação específica positiva. Enquanto o outro enantiômero, (*R*)-alanina (Figura 4.44^b), desloca para o sentido anti-horário, por isso dizemos que diferença entre um e o outro é o sentido da rotação (Figura 4.44^b). Entretanto, a presença dos dois enantiômeros em quantidades iguais, equimolares, desvia a luz plano polarizado com a mesma intensidade para ambos sentidos, sendo que sua rotação líquida é igual a zero. Esse tipo de mistura é chamada de **mistura racêmica** ou **racemato**. Para identificá-los, usamos o símbolo (\pm) a frente do nome; no exemplo da Figura 4.44^c temos (\pm)-alanina. Note que, como a rotação líquida é igual a zero, uma mistura racêmica é classificada como aquiral.

Figura 4.44 | Análise no polarímetro da alanina: a) enantiômero *S*; b) enantiômero *R* c) mistura racêmica

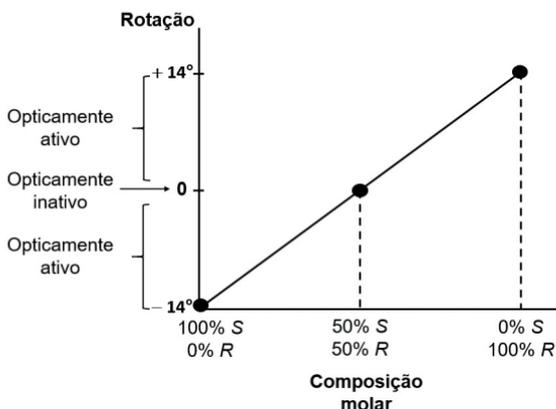


Fonte: elaborada pela autora.

A rotação observada é proporcional à quantidade de cada enantiômero presente na amostra. Observe o gráfico na Figura 4.45, nele uma solução opticamente pura da (*S*)-alanina, ou seja 100% deste isômero, possui rotação específica de $+14^\circ$, uma solução opticamente pura do (*R*)-alanina tem rotação específica de -14° e uma mistura racêmica apresenta rotação igual a 0° . Dessa forma, podemos fazer 3 pontos em uma reta, assim, você consegue inferir que a presença de quantidades inferiores de qualquer enantiômero

deve possuir valores entre -14° e $+14^\circ$. De forma prática, esse gráfico nem sempre é tão linear, porém serve para nossos propósitos.

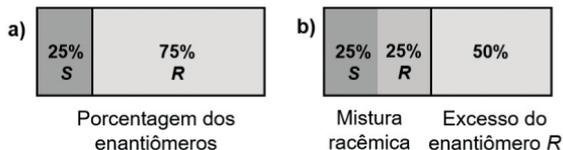
Figura 4.45 | Gráfico rotação óptica x concentração molar da alanina



Fonte: elaborada pela autora

Agora imagine uma outra situação, em que exista uma mistura de enantiômeros não racêmica, essa mistura pode se situar em qualquer ponto do gráfico, na Figura 4.45, tirando os 3 pontos em destaque. A partir dela, é calculado o **excesso enantiomérico** (*ee*), que é feito para definir a quantidade em excesso do enantiômero majoritário e nos diz quanto a mais deste enantiômero está presente na mistura. Esse cálculo é executado de forma simples, por exemplo, suponhamos que a mistura possui 75% do (S)-A e 25% do enantiômero (R)-B, temos que $ee = 75\% - 25\% = 50\%$, isso significa que o enantiômero (R)-B está com excesso de 50%. Você pode visualizar isso analisando os boxes na Figura 4.46. A porcentagem de cada enantiômero está representada na Figura 4.46a, entretanto, o excesso do enantiômero R não é de 75%, isso porque 25% da sua quantidade forma uma mistura racêmica com 25% do enantiômero S (Figura 4.46b), assim, de forma a corroborar com o cálculo feito anteriormente, essa mistura apresenta 50% de *ee* do enantiômero R.

Figura 4.46 | Representação em box do excesso enantiomérico: a) porcentagem; b) excesso enantiomérico



Fonte: elaborada pela autora

O excesso enantiomérico de uma mistura também pode ser calculado pela razão, em módulo, da rotação específica observada para mistura pela sua rotação específica, em módulo, na presença apenas do enantiômero puro, utilizando a seguinte fórmula:

$$ee = \frac{|\alpha_{\text{observado}}|}{|\alpha_{\text{enantiômero puro}}|} \times 100\%$$
. Ao analisar uma solução contendo uma mistura de (S)-alanina e (R)-alanina foi verificada uma rotação específica de $+10^\circ$, para calcular o ee dessa mistura, você deve observar primeiramente que, como o valor observado é positivo, certamente o enantiômero S está presente em maior quantidade.

Assim, utilizando os valores da análise, temos: $ee = \frac{10}{14} \times 100\% = 71,4\%$, ou seja, o composto (S)-alanina está com 71,4% em excesso e os outros 28,6% configuram uma mistura racêmica de ambos enantiômeros.



Exemplificando

Veja o exemplo a seguir para calcular o excesso enantiomérico. A rotação específica de um determinado açúcar é $+120$, uma solução contendo a mistura de seus enantiômeros mostrou uma rotação de -35 . Através desses valores podemos calcular o excesso enantiomérico

dessa mistura pela fórmula $ee = \frac{|\alpha_{\text{observado}}|}{|\alpha_{\text{enantiômero puro}}|} \times 100\%$, onde,

substituindo os valores, temos: $ee = \frac{35}{120} \times 100\% = 29,1\%$. Isso

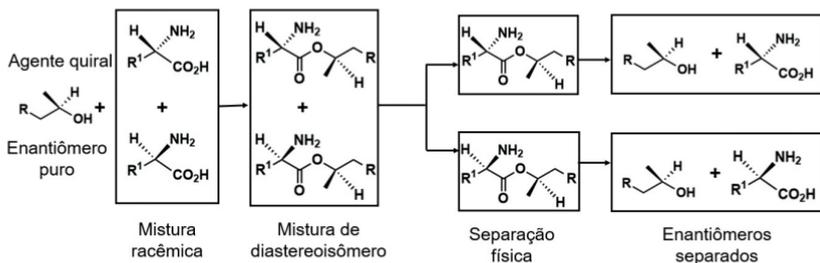
significa que temos um excesso de 29,1% de um enantiômero. Para estipular a quantidade de cada enantiômero, você pode fazer o seguinte raciocínio: 29,1% são somente um dos enantiômeros, os outros 70,9% correspondem à mistura racêmica entre os dois, assim, aproximadamente, 35,5% de um e 35,5% do outro, logo temos no total: 35,5% do enantiômero minoritário e 64,5% do majoritário.

Você percebeu que a quiralidade, não é, por si só, uma condição suficiente para atividade óptica, isso porque em uma mistura racêmica, embora existam compostos quirais, sua rotação líquida é nula. Assim, para que a atividade óptica seja evidente, deve haver um excesso de um enantiômero sobre o outro.

Dado que os enantiômeros têm propriedades físicas idênticas, como é possível sua separação quando os dois se encontram em uma mistura? A resposta é que podemos fazer de duas maneiras, a primeira consiste em transformá-los em diastereoisômeros através da reação com um agente quiral e, então, separá-los. Este procedimento é ideal, pois os diastereoisômeros não são quimicamente idênticos e, portanto, diferem nas propriedades físicas comuns. O processo de separação de uma mistura racêmica é conhecido como **resolução de enantiômeros**.

Para exemplificar, analise a Figura 4.47. A separação de uma mistura racêmica de um *R* e *S* aminoácido pode ser realizada da seguinte forma; primeiro é feita uma reação entre um agente quiral, ou seja, um composto quiral puro, com racemato, originando a mistura diastereoisomérica, agora com dois centros quirais, que são potencialmente separáveis por métodos físicos comuns, como solubilidade diferente em um determinado solvente, ou separação por cromatografia em coluna de sílica, o que permite a recuperação de um único diastereoisômero. Por solubilidade, um solvente ideal precipitaria completamente um diastereoisômero enquanto o outro permanecia na solução. O solvente adequado é encontrado por tentativa e erro. O diastereoisômero separado deve ser convertido, através de uma nova reação química, neste caso uma hidrólise, de volta ao composto original a partir do qual foi feito, agora como enantiômero único e recuperando o agente quiral. Sua atividade óptica pode ser medida para verificar se um enantiômero foi isolado em excesso sobre o outro.

Figura 4.47 | Resolução de enantiômeros



Fonte: elaborada pela autora.

Vale mencionar que a reação de formação de ésteres é apenas um exemplo. A separação de enantiômeros via reação para produção de diastereoisômeros é bastante utilizada fazendo uso de reagentes enantiomericamente puros, normalmente, provindos de produtos naturais.

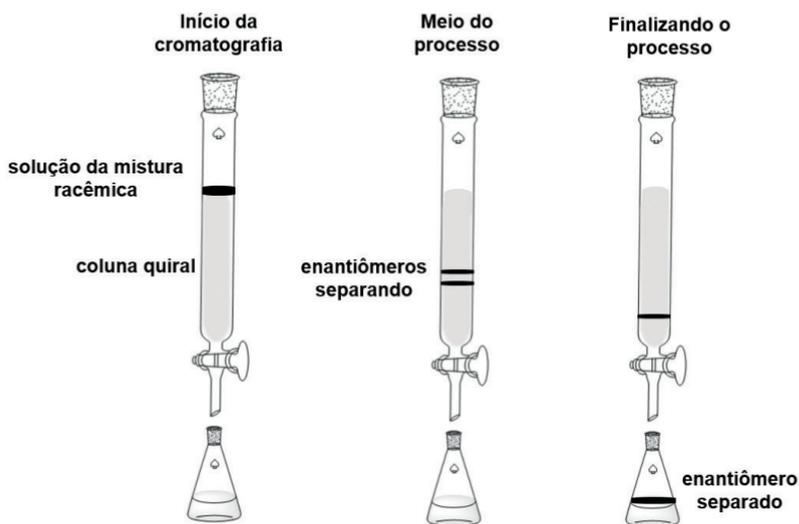


Refleta

Existe um outro tipo de resolução de enantiômeros, que é conhecida como resolução enzimática. Esse tipo de separação utiliza enzimas, entre as mais usadas estão a *lipase* e a *esterase*, que catalisam a hidrólise de ésteres levando à formação de álcoois enantiomericamente puros. Você consegue imaginar como as enzimas atuam para formar apenas um enantiômero?

Outra forma de resolução de enantiômeros é submetê-los a uma técnica de separação empregando coluna cromatográfica quiral, como mostra a Figura 4.47, a qual possui em sua fase estacionária um único enantiômero de um composto, como a proteína albumínica sérica bovina. Ao aplicar a mistura racêmica na coluna cromatográfica, os analitos se diferem pela afinidade com a fase estacionária e, por isso, saem da coluna em tempos diferentes, dessa forma ocorre a separação.

Figura 4.47 | Representação da técnica de cromatografia quiral



Fonte: elaborada pelo autor

Embora o processo esteja representado por cromatografia em coluna, esta técnica é mais utilizada por cromatografia líquida de alta eficiência, que se difere, por ser feita em equipamentos mais sofisticados, empregando colunas menores e mais compactadas, porém a ideia da separação por afinidade com a fase estacionária é a mesma.



Pesquise mais

As técnicas de cromatografia são usadas para separar compostos. Existem várias vertentes para essa técnica, que são baseadas nos tipos de fases estacionárias e nos seus eluentes. Para saber mais sobre elas, consulte o artigo *Cromatografia: um breve ensaio*, de Ana Luíza G. degani; Quezia B. Cass e Paulo C. Vieira.

Disponível em: <<https://bit.ly/2p3K2YD>>. Acesso em: 13 set. 2018

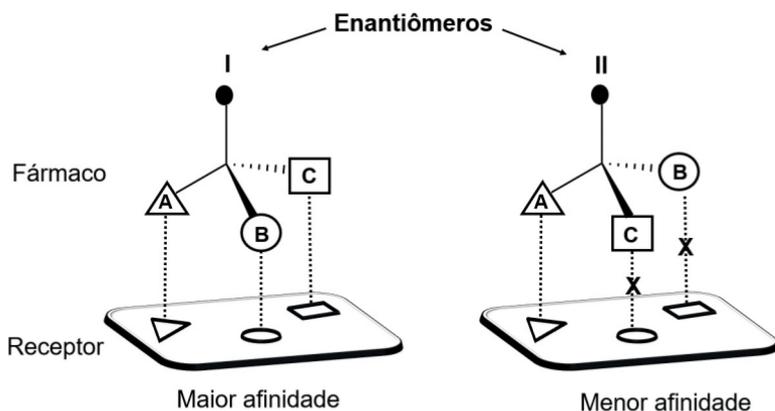
As diferenças entre os enantiômeros são, em circunstâncias normais, difíceis de serem detectadas. No entanto, quando colocados em um ambiente quiral, essas diferenças tornam-se muito mais marcantes. Os sistemas biológicos, ao nível molecular, são ambientes intensamente quirais sendo compostos, pelo menos

em mamíferos, de macromoléculas, como proteínas, glicolídeos e polinucleotídeos, com blocos de construção quirais de aminoácidos e carboidratos. Como muitos dos processos de ação e disposição de fármacos envolvem uma interação entre os enantiômeros de uma molécula e uma macromolécula biológica quiral, não é de surpreender que a estereosseletividade, ou especificidade, seja observada em sistemas biológicos.

A interação entre uma molécula de fármaco e uma superfície de receptor ou sítio ativo de uma determinada enzima está associada a interações de ligação entre as funcionalidades do fármaco e locais complementares na superfície do receptor. Tais interações podem ter consideráveis restrições estereais, por exemplo, em termos de distância interatômica e volume estereo, entre tais funcionalidades.

No caso dos estereoisômeros, o arranjo espacial tridimensional dos grupos é também de significância considerável. Esta situação é ilustrada em relação a um par de enantiômeros (Figura 4.48). No caso do enantiômero "ativo", ocorrem três interações simultâneas de ligação entre o fármaco e a superfície biológica, o receptor (estrutura I na Figura 4.48). O isômero "inativo", por sua vez, pode participar de uma ou duas dessas interações (estrutura II na Figura 4.42). Assim, o «encaixe» dos dois enantiômeros na superfície do receptor é diferente e as energias de ligação da interação também diferem.

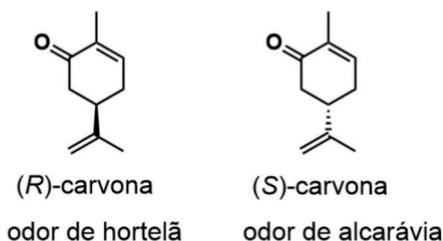
Figura 4.48 | Interação entre um par de enantiômeros e o receptor: a) composto ativo e b) composto inativo.



Fonte: elaborada pela autora.

Por conta de sua complexidade quiral, um par de enantiômero pode não estabelecer a mesma afinidade pelos receptores (isso ocorre quando a interação envolve o centro estereogênico). Em consonância com esse fenômeno, o reconhecimento do aroma e sabor pelo nosso organismo também distingue moléculas quirais, um exemplo clássico é a diferença entre (*R*)-carvona e (*S*)-carvona, enquanto a primeira tem odor de hortelã, a segunda tem cheiro de alcarávia, como mostra a Figura 4.49.

Figura 4.49. Enantiômeros da carvona



Fonte: elaborada pela autora.



Assimile

Até aqui, foi discutido a quiralidade em carbonos, porém outros átomos também podem se apresentar de forma quiral. Por exemplo, o átomo de silício, assim como o carbono, possui 4 substituintes e tem arranjo tetraédrico. Se todos eles forem diferentes, ele é quiral e se apresenta como dois enantiômeros. Da mesma forma, moléculas trigonais piramidais, que possuem 3 substituintes diferentes também são classificadas como quirais.

Sem medo de errar

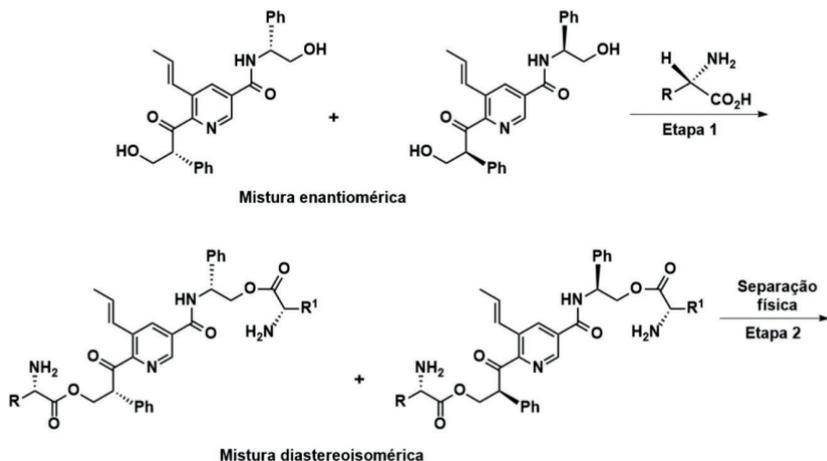
Lembre-se de que você foi contratado para atuar em uma empresa multinacional como responsável pelos processos químicos na área de síntese. Um dos problemas apresentados é que a análise do intermediário *D*, da síntese para produção do fármaco Bisox, apresentou um valor de rotação específica do composto de + 50°, enquanto sua forma pura do fármaco é

$[\alpha]_{20}^D = +145$. Para calcular seu excesso enantiomérico, podemos utilizar a fórmula $ee = \frac{|\alpha \text{ observado}|}{|\alpha \text{ enantiômero puro}|} \times 100\%$, substituindo,

temos: $ee = \frac{50}{145} \times 100\% = 35\%$. Como o valor do fármaco puro é positivo e o valor da rotação óptica observada também é, podemos dizer que o enantiômero do fármaco é o majoritário. Para calcular a porcentagem de cada enantiômero temos que 35% é do majoritário e os outros 65% correspondem a uma mistura racêmica, onde 32,5% é do minoritário e 32,5% do majoritário. Assim, temos que 67,5% é a quantidade do enantiômero correspondente ao fármaco, e 32,5% é a quantidade do outro enantiômero. Sendo assim, deve-se fazer uma resolução com essa mistura de enantiômeros para, então, dar sequência a essa rota sintética, já que o composto apresentou quantidade maior do que o permitido, que é de 10% do outro enantiômero, o que levaria a produção, também, do fármaco com pelo menos 35% de excesso enantiomérico.

Sabe-se que os enantiômeros possuem propriedades físicas e química iguais, só se diferem na sua capacidade em girar a luz plano polarizada. A resolução de enantiômeros dessa mistura pode ser realizada de duas formas: na primeira, essa mistura é submetida à reação com outro enantiômero puro, por exemplo, utilizando um aminoácido quiral, que levará a formação de dois diastereoisômeros e, então, ele poderá ser separado fisicamente, seja por precipitação em um determinado solvente, seja por separação por meio da cromatografia. Após a separação física dos diastereoisômeros, eles serão submetidos a reações químicas em que o aminoácido ligado inicialmente no composto será retirado para que se obtenha, assim, o intermediário *D* de forma pura (Figura 4.50).

Figura 4.50 | Derivatização da mistura enantiomérica utilizando um aminoácido quiral.



Fonte: elaborada pela autora.

Uma outra forma para separá-los é utilizar a técnica de cromatografia quiral, em que os enantiômeros, ao interagirem com a fase estacionária quiral, possuem afinidades distintas, logo, velocidades diferentes na coluna de separação.

Independente da técnica de escolha, você deve buscar na literatura dados que indiquem que sua proposição irá funcionar. Este dado irá enriquecer sua proposta!

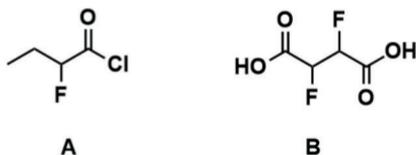
Avançando na prática

Identificando compostos quirais.

Descrição da situação-problema

Suponhamos que você foi contratado por uma empresa especialista em análise, separação e determinação estrutural de compostos quirais. Você tem em mãos duas amostras que deverá analisar e informar ao cliente se estão puras. Além disso, se houver misturas, deverá propor o que fazer para separar os compostos descritos na Figura 4.51. A amostra A apresenta rotação específica igual a -20° para o enantiômero *R*. Já o composto B deveria apresentar rotação específica igual a 0° . Na análise realizada, você observou que as amostras não possuem atividade óptica, ou seja, suas rotações específicas foram iguais a 0° .

Figura 4.52 | Substâncias em análise



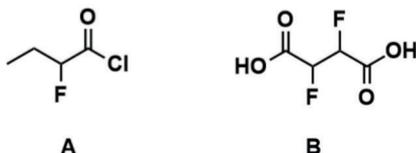
Fonte: elaborada pela autora.

É possível determinar a pureza e a fórmula estrutural dos compostos contidos nessas amostras, de acordo com os dados da análise. Quais informações você consegue colocar no relatório a ser entregue ao cliente que justifique sua conclusão?

Resolução da situação-problema

Inicialmente, vamos solucionar o problema da amostra A, que contém um centro de quiralidade. Como a análise da amostra não apresentou rotação óptica, que era esperada, temos, neste caso, uma mistura racêmica. A Figura 4.52 mostra os dois isômeros presentes na amostra.

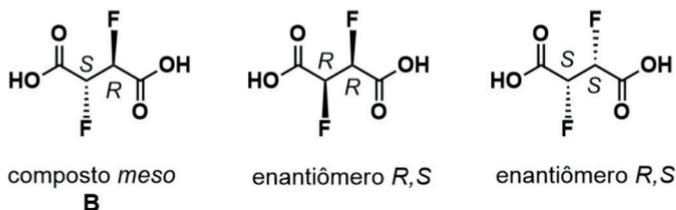
Figura 4.52 | Isômeros do composto A



Fonte: elaborada pela autora.

Após isso, deve ser analisado o composto B, que mesmo com 2 centros de quiralidade deveria apresentar uma rotação específica igual a zero. Você consegue imaginar que, então, se trata de um composto *meso*, ou seja, possui um plano de simetria. Como a análise não apresentou uma variação na rotação da luz no polarímetro, você pode concluir que ou temos uma mistura racêmica dos compostos, ou temos realmente o composto *meso*. Você deve, então, recorrer ao ponto de fusão do composto, que deve ser diferente entre os diastereoisômeros. A Figura 4.52 mostra a fórmula estrutural de todos os isômeros do composto B, sendo que dois deles são enantiômeros entre si e um é o composto *meso*, o que faz referência na análise. Certifique-se de que consegue visualizar um plano de simetria nessa molécula.

Figura 4.53 | Estrutura dos isômeros do composto B



Fonte: elaborada pela autora.

Após a análise dos pontos de fusão, você poderá afirmar com certeza se o composto é *meso*.

Todas estas informações de análise de A e B devem ser incluídas no relatório.

Faça valer a pena

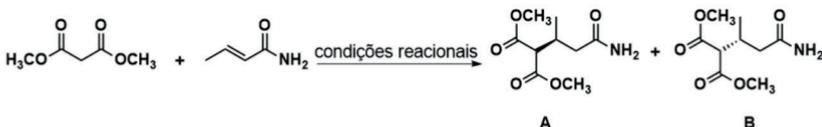
1. O polarímetro é um equipamento que mede a rotação óptica de compostos quirais. Através dessa análise, é possível distinguir se em uma amostra está presente um composto enantiomericamente puro ou não. A rotação óptica da (*S*)-leucina é de $+65^\circ$ em uma determinada amostra contendo este aminoácido que apresentou uma rotação de -35° .

De acordo com esses valores, assinale a alternativa que contenha o excesso enantiomérico e o enantiômero presente em maior quantidade nessa amostra.

- 54% de excesso enantiomérico e o enantiômero *R* está presente em maior quantidade.
- 30% de excesso enantiomérico e o enantiômero *R* está presente em maior quantidade.
- 30% de excesso enantiomérico e o enantiômero *S* está presente em maior quantidade.
- 54% de excesso enantiomérico e o enantiômero *S* está presente em maior quantidade.
- 18% de excesso enantiomérico e o enantiômero *R* está presente em maior quantidade.

2. A reação de adição conjugada de Michael é muito conhecida por formar ligação carbono-carbono, além disso, o uso de reagentes apropriados também permite a formação de centros quirais. Em um laboratório estava sendo realizada a otimização da reação da Figura 4.47.

Figura 4.47 | Reação de adição de Michael



Fonte: elaborada pela autora.

O Quadro 4.1 resume os resultados encontrados:

Quadro 4.1 | Resultados da otimização das condições reacionais

Condição	Composto A (%)	Composto B (%)
1	50	50
2	60	40
3	40	60
4	70	30

Fonte: elaborado pela autora.

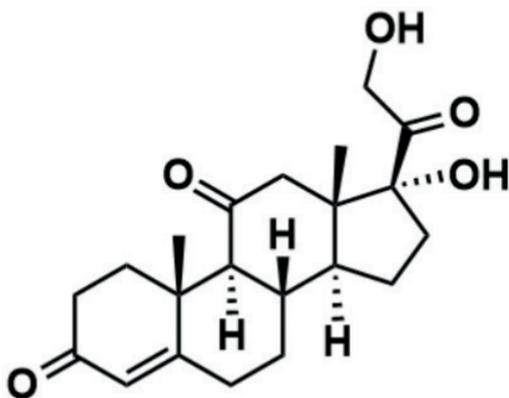
De acordo com os resultados tabelados, assinale a alternativa que indica qual a melhor condição experimental para se obter o enantiômero *R* e qual excesso enantiomérico obtido na condição indicada.

- Condição 1, excesso enantiomérico de 1%.
- Condição 2, excesso enantiomérico de 20%.
- Condição 3, excesso enantiomérico de 20%.
- Condição 4, excesso enantiomérico de 40%.
- Condição 4, excesso enantiomérico de 70%.

3. A cortisona é um composto muito utilizado como medicamento no tratamento de doenças alérgicas, sua estrutura está representada na Figura 4.48.

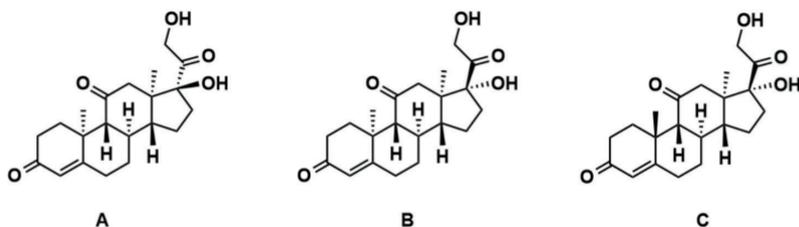
Temos algumas representações dos possíveis estereoisômeros da cortisona na Figura 4.49.

Figura 4.48 | Fórmula estrutural da cortisona.



Fonte: elaborada pela autora.

Figura 4.49 | Alguns estereoisômeros da cortisona



Fonte: elaborada pela autora.

Uma das análises feitas em um polarímetro para determinação da sua pureza óptica forneceu o valor de rotação específica igual a 0° . De acordo com essas informações, assinale a alternativa verdadeira.

- a) Esta amostra contém uma mistura com quantidade equimolares da cortisona e seu estereoisômero C.
- b) Esta amostra contém uma mistura com quantidade equimolares da cortisona e seu estereoisômero A.
- c) Esta amostra contém uma mistura com quantidade diferentes da cortisona e seu estereoisômero B.
- d) Esta amostra contém uma mistura com quantidade equimolares da cortisona e seu estereoisômero B.
- e) Esta amostra contém apenas a cortisona enantiomericamente pura.

Referências

BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v.1, p. 704

CAREY, F. **Química Orgânica**. 7. ed., São Paulo: McGraw Hill, 2011. v. 1, p. 764

KLEIN, D. **Química Orgânica**. 2. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2016. v. 1, p.700

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2013. v.1, p. 624

ISBN 978-85-522-1125-9



9 788552 211259 >