



TÉCNICO LISBOA

Instituto Superior Técnico
Departamento de Engenharia Química

QUÍMICA ORGÂNICA

<https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/disciplinas/QO33645111326/2017-2018/2-semester>

Texto de apoio às aulas teóricas

Parte I

Mestrado integrado em Engenharia Biomédica
Mestrado integrado em Engenharia do Ambiente
Mestrado integrado em Engenharia de Materiais

Docentes responsáveis: Dulce Elisabete Bornes Teixeira Pereira Simão
(dulcesimao@tecnico.ulisboa.pt)
João Paulo Cabral Telo
(jptelo@tecnico.ulisboa.pt)

2º Semestre 2017/2018

Índice

Parte I

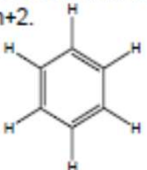
Nomenclatura e Grupos Funcionais	3
Estrutura Electrónica	17
Estrutura Molecular	22
Estrutura Molecular	34
Reacções Orgânicas	40
Reacções ácido-base	47
Estereoquímica	65
Halogenação de alcanos	94
Substituição nuclófila alifática	96
Eliminação	121

Nomenclatura e Grupos Funcionais

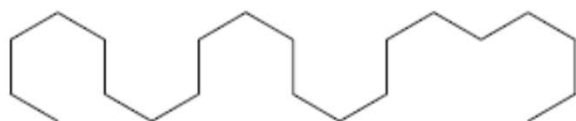
Grupos Funcionais

Átomos ou grupos de átomos que apresentam uma grande constância de propriedades em moléculas com estruturas diversas.

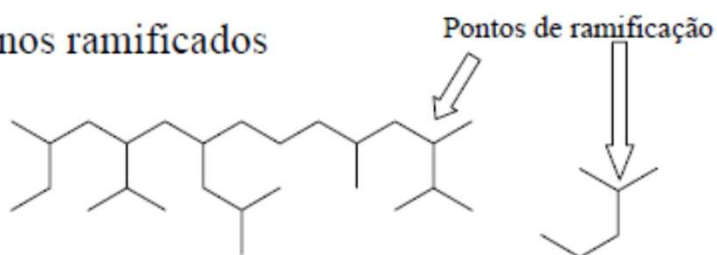
	<u>Fórmula</u>	<u>Nome</u>	<u>Terminação</u>		
Hidrocarbonetos	Alifáticos	C_nH_{2n+2}	Alcanos	ano	Compostos saturados
		C_nH_{2n}	Alcenos	eno	
		C_nH_{2n-2}	Alcinos	ino	
	Alicíclicos (ou Cíclicos)	C_nH_{2n}	Cicloalcanos		
	Aromáticos	Hidrocarbonetos cíclicos com um número de electrões π conjugados igual a $4n+2$. Exº: benzeno			



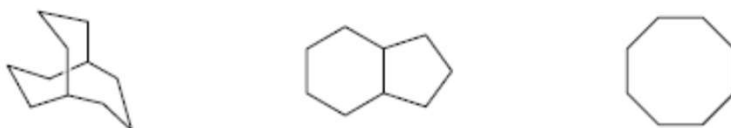
- Alcanos lineares



- Alcanos ramificados




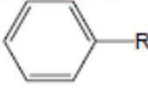
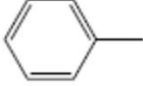
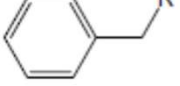
- Alcanos cíclicos



Nomes de cadeias carbonadas

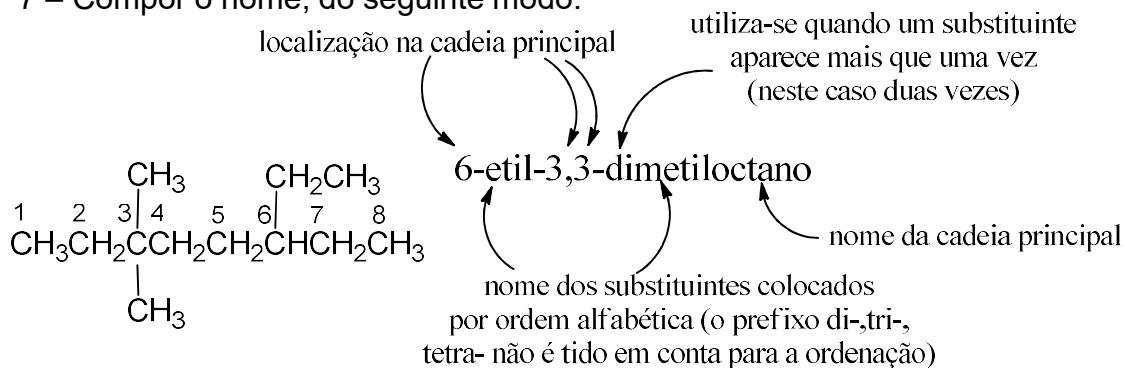
Nº de C	Nome	Fórmula
1	Metano	CH ₄
2	Etano	CH ₃ CH ₃
3	Propano	
4	Butano	
5	Pentano	
6	Hexano	
7	Heptano	
8	Octano	
9	Nonano	
10	Decano	

Nomes de alguns substituintes carbonados

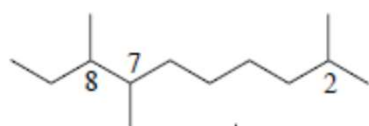
Molécula	Substituinte
Metano ; CH ₄	Metil(o)- ; CH ₃ —R
Etano ; CH ₃ CH ₃	Etil(o) ; CH ₃ CH ₂ —R
Propano ; CH ₃ CH ₂ CH ₃	Propil(o) ; CH ₃ CH ₂ CH ₂ —R
Butano ; CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	Butil(o) ; CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ —R
Benzeno ; C ₆ H ₆ 	Fenil(o) ; C ₆ H ₅ —R 
Tolueno ; C ₆ H ₅ CH ₃ 	Benzil(o) ; C ₆ H ₅ CH ₂ —R 

Nomenclatura de alcanos e halo-alcanos

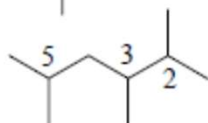
- 1 – Determinar a cadeia de carbonos mais comprida.
- 2 – Caso sejam possíveis várias cadeias com o número máximo de carbonos, definir a mais ramificada como principal.
- 3 – Dar nomes a cada ramificação.
- 4 – Ordenar as ramificações por ordem alfabética.
- 5 – Numerar a cadeia principal de modo que seja atribuída à 1^a ramificação o número mais baixo possível.
- 6 – Em caso de igualdade de distância das extremidades da primeira ramificação, usar a numeração que dá menor número ao substituinte que alfabeticamente terá prioridade
- 7 – Compôr o nome, do seguinte modo:



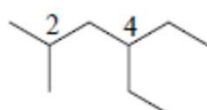
Nomenclatura de alcanos e halo-alcanos



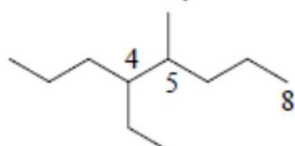
2,7,8-trimetildecano
(e não 3,4,9-trimetildecano)



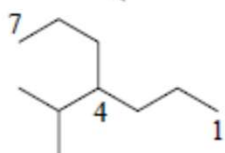
2,3,5-trimetil-hexano
(não 2,4,5-trimetil-hexano)



4-etil-2-metil-hexano
(não 2-metil-4-etil-hexano)

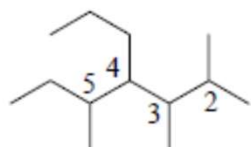


4-etil-5-metiloctano
(não 5-etil-4-metiloctano)

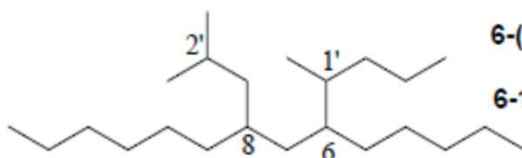


4-isopropil-heptano
ou 4-(metiletil)-heptano
(não 2-metil-3-propil-hexano)

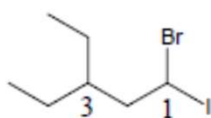
Nomenclatura de alcanos e halo-alcanos



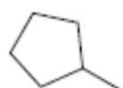
2,3,5-trimetil-4-propil-heptano
(e não 4-sec-butil-2,3-dimetil-heptano)



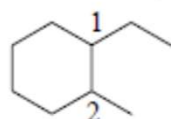
6-(1-metilbutil)-8-(2-metilpropil)-tetradecano
ou
6-1'-metilbutil-8-2'-metilpropiltetradecano



1-bromo-3-etil-1-iodo-pentano
(os halogénios são tratados do mesmo modo que grupos alquilo)



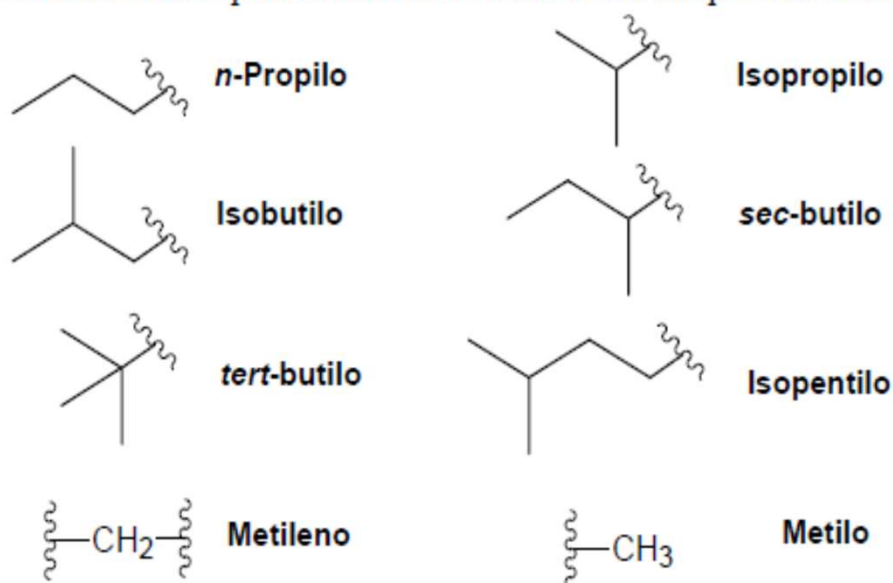
metil-ciclopentano



1-etil-2-metil-ciclo-hexano

Alguns substituintes alquílicos comuns

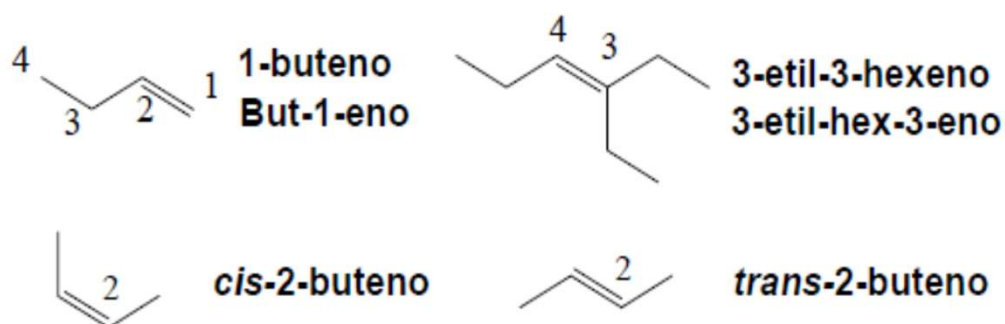
Também são por vezes apelidados de radicais. Atenção para não confundir com espécies contendo electrões desemparelhados!!!



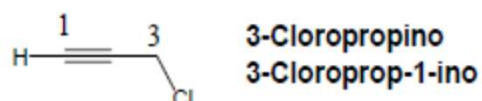
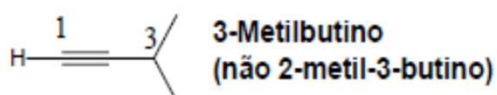
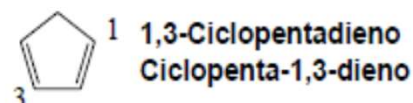
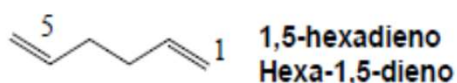
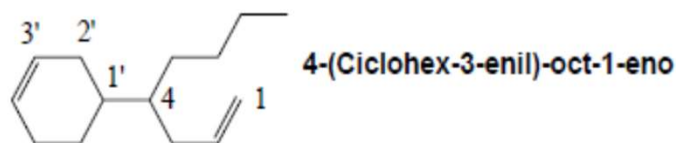
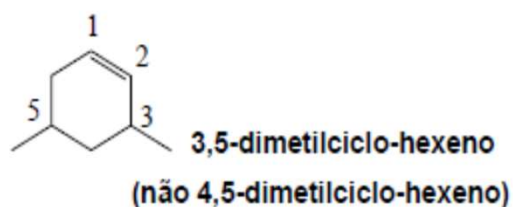
Nomenclatura de alcenos e alcinos

1 – A cadeia principal será a maior cadeia carbonada que contém pelo menos uma insaturação (e terá que incluir ambos os carbonos da insaturação). As regras de nomenclatura são semelhantes às dos alcanos. Muda-se a terminação do nome da cadeia principal de “ano” para “eno” (dupla) ou “ino” (tripla).

2 – Numera-se a cadeia principal de modo a dar o menor número possível à insaturação (i.e. começa-se a numerar a partir da extremidade mais perto da insaturação).



Nomenclatura de alcenos e alcinos

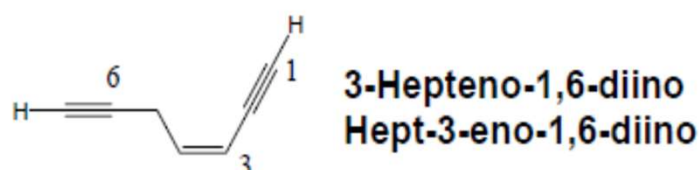
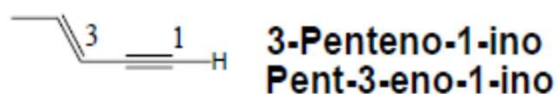
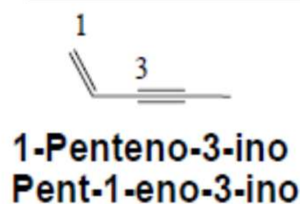


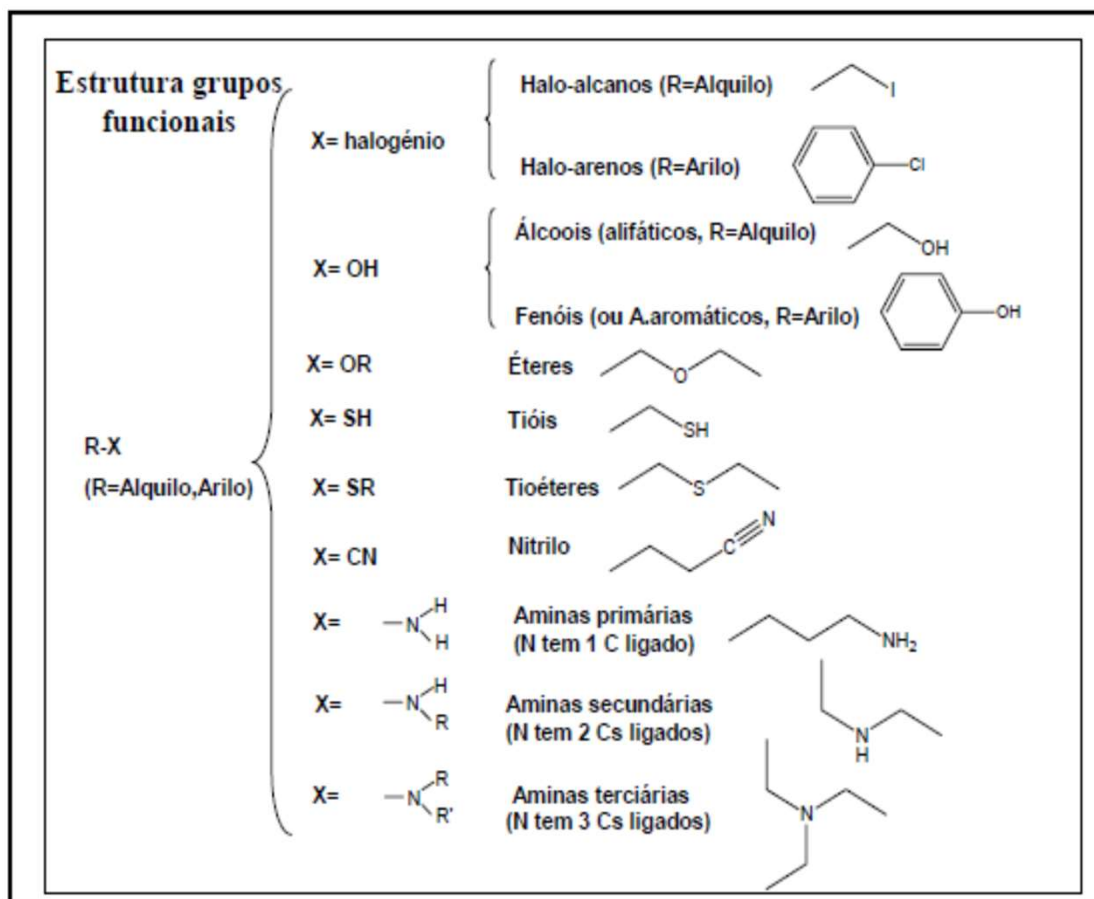
Nomenclatura de alcenos e alcinos

Compostos com ligações duplas e triplas são sempre alceninos (as ligações duplas são sempre referidas antes das triplas).

A numeração da cadeia começa-se do lado mais próximo da insaturação.

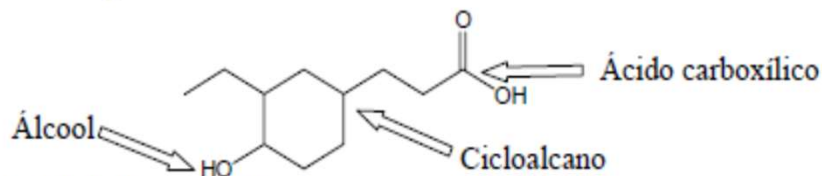
Em caso de igualdade numera-se de modo a dar o menor número à ligação dupla.





Prioridade de grupos funcionais

Tem como objectivo definir qual o grupo principal de uma molécula. Será o seguinte composto um ácido carboxílico um álcool ou um cicloalcano?



Ordem de prioridade de grupos funcionais

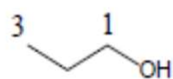
1° - ácidos carboxílicos	13° - tiocetonas
2° - análogos de enxofre dos ácidos	14° - álcoois
3° - anidridos	15° - fenóis
4° - ésteres	16° - tióis
5° - haletos de ácido	17° - aminas
6° - amidas	18° - iminas
7° - hidrazidas	19° - hidrazinas
8° - imidas	20° - éteres
9° - nitrilos	21° - sulfuretos
10° - aldeídos	22° - peróxidos
11° - tioaldeídos	23° - dissulfuretos
12° - cetonas	

Prioridade de grupos funcionais

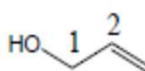
Grupo funcional	Sufixo (se for grupo principal)	Prefixo (se for grupo secundário)
$R-COOH$	ácido -óico ácido -carboxílico ¹	
$R-SO_3H$	ácido -sulfónico	sulfo-
$R-COOR'$	-oato de alquilo -carboxilato de alquilo ¹	alcóxicarbonil- ²
$R-COX$	haleto de -oilo haleto de -carbonilo ¹	halocarbonil- ¹
$R-CONH_2$	-amida -carboxamida ¹	carbamil- ¹ (<i>Rec. '93</i> : carbamoil-)
$R-CN$	-nitrilo -carbonitrilo ¹	ciano- ¹
$R-CHO$	-al -carboxaldeído	oxo- ¹ formil-
$R-CO-R'$	-ona alquilalquilcetona ²	oxo- ¹
$R-OH$	-ol alquilcarbinol ²	hidroxi-
$R-OH$ em sistema aromático	-ol	hidroxi-
$R-SH$	-tiol	mercapto- (<i>Rec. '93</i> : sulfanil-)
$R-NH_2$	-amina	amino-
$R-NH$	-imina	imino-
$R-O-$		alquilóxi- (excepto para metóxi, etóxi, propóxi, butóxi e fenóxi)

Nomenclatura de álcoois

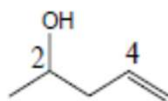
- 1 – A cadeia principal será a maior cadeia carbonada que contém o OH
As regras de nomenclatura são semelhantes às dos alcanos.
Muda-se a terminação do nome da cadeia principal de “ano” para “ol”.
- 2 – Numera-se a cadeia principal de modo a dar o menor número possível à função álcool (i.e. começa-se a numerar a partir da extremidade mais perto do OH).
- 3- No caso de existir mais de um grupo OH usa-se o prefixo di-,tri-,tetra antes do sufixo -ol.



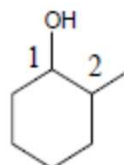
1-propanol
Propan-1-ol



2-Propeno-1-ol
Prop-2-en-1-ol
(Não 1-Propeno-2-ol)

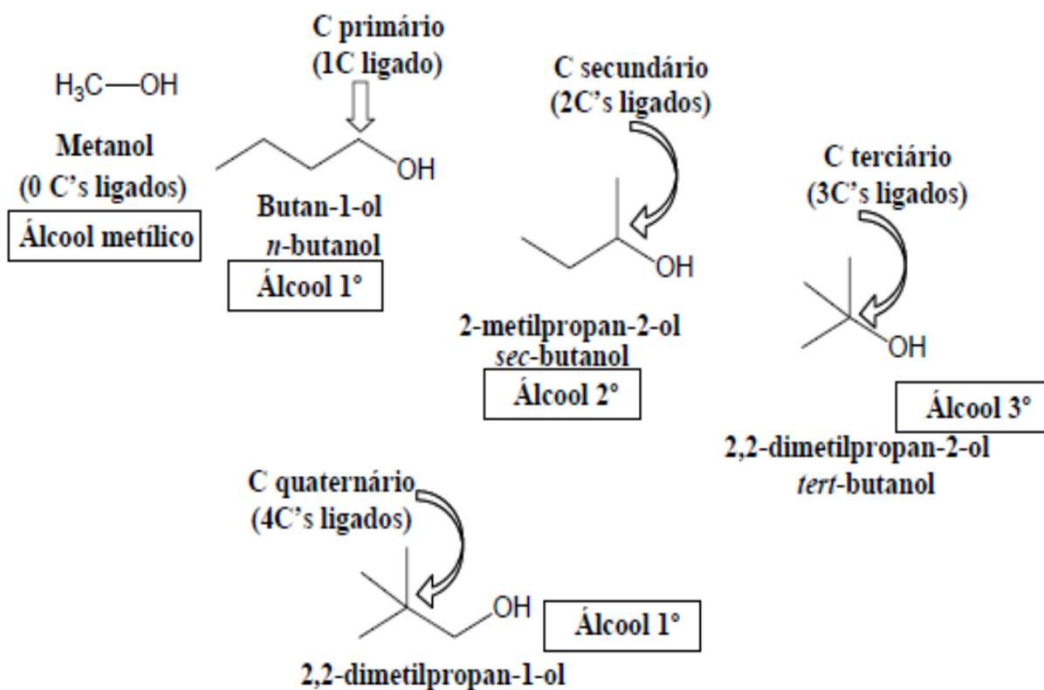


4-Penteno-2-ol
Pent-4-eno-2-ol
(Não 1-Propeno-4-ol)



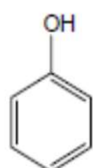
2-metilciclo-hexanol

Classificação de átomos de carbono (metílico, 1°, 2°, 3° e 4°)

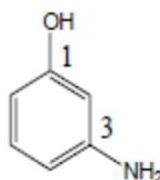


NOTA: classificação análoga à dos álcoois é utilizada para os haletos de alquila

Nomenclatura de álcoois aromáticos

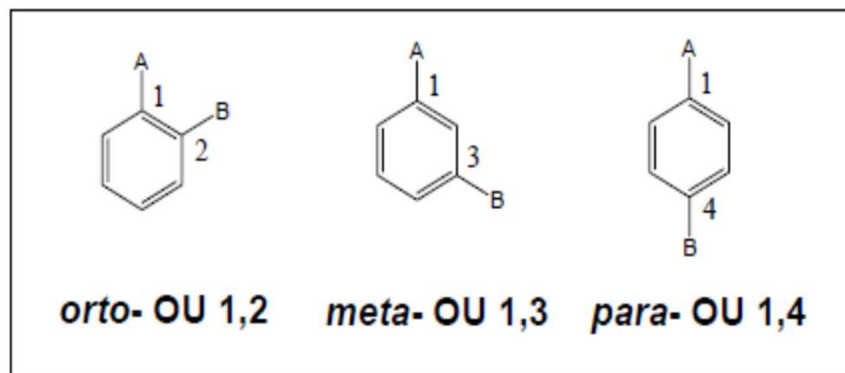


Fenol



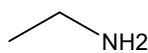
3-Aminofenol
meta-Aminofenol

Substituição em anéis aromáticos

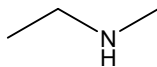


Nomenclatura de aminas

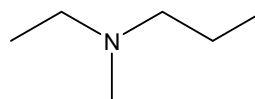
Terminação: -amina



etilamina



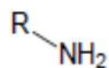
etilmetilamina



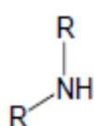
etilmetilpropilamina

- Quando -NH_2 não é o grupo principal é designado por amino-

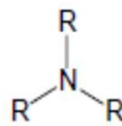
Classificação de aminas



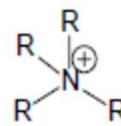
Amina 1ª
(1C ligado)



Amina 2ª
(2C's ligados)

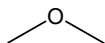


Amina 3ª
(3C's ligados)

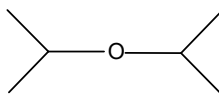


Amina 4ª (sal de amónio)
(4C's ligados)

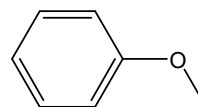
Nomenclatura de éteres



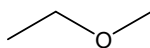
Éter dimetílico



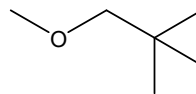
Éter di-isopropílico



Éter fenil metílico
Metoxibenzeno
Anisole



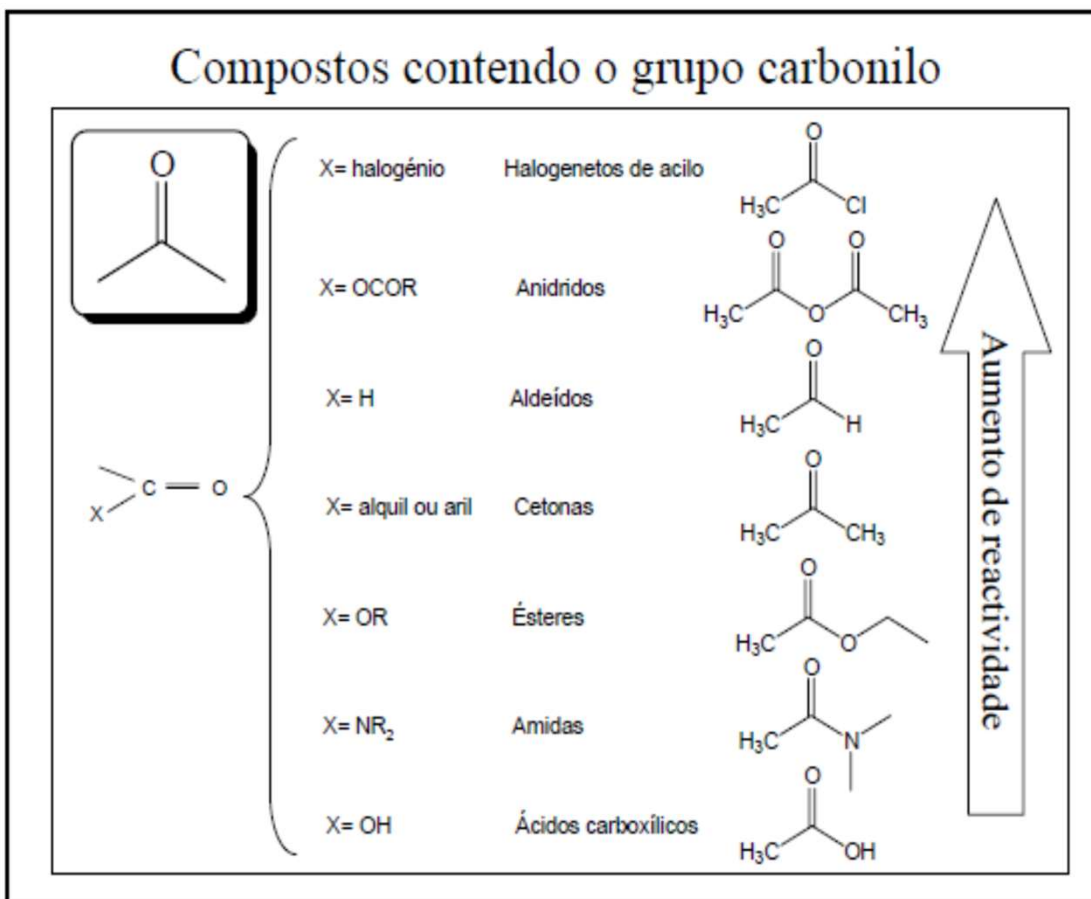
Éter metil etílico



Éter metil neopentílico
1-metoxi-2,2-dimetilpropano

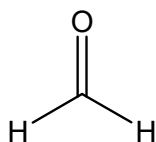
- Considerar a cadeia de carbono mais comprida
- Indicar a posição do substituinte -OR (alcoxi)

Compostos contendo o grupo carbonilo

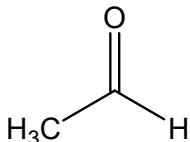


Nomenclatura de aldeídos e cetonas

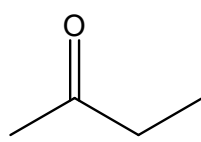
Terminação: **-al** (aldeídos) **-ona** (cetonas)



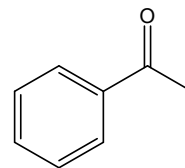
metanal



etanal



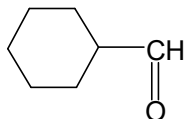
etilmetilcetona



acetofenona

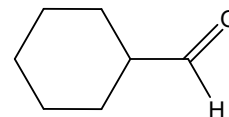
Nos aldeídos mais complicados pode dar-se o sufixo carbaldéido

- Quando há outra função prioritária o grupo aldeído aparece com o prefixo **-formil**



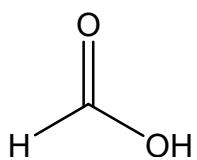
3-formil-ciclo-hexanona

- Quando há outra função prioritária o grupo aldeído aparece com o prefixo **-formil**

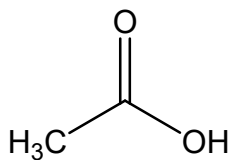


Nomenclatura de ácidos carboxílicos

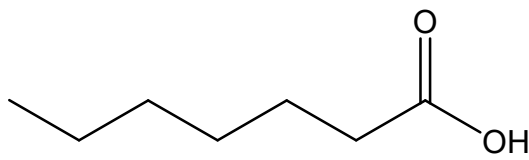
Terminação: ácido...-óico



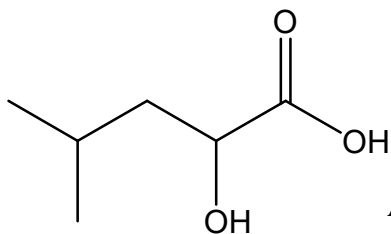
Ácido fórmico



Ácido acético



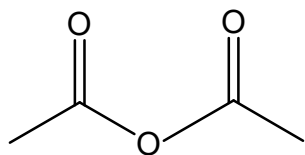
Ácido heptanóico



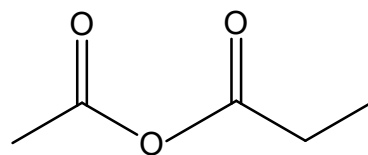
Ácido 2-hidroxi-4-metilpentanóico

Nomenclatura de anidridos

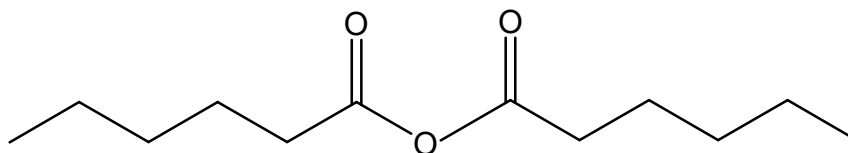
Terminação: anidrido...-óico



Anidrido acético



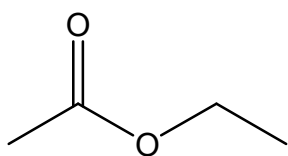
Anidrido acético e propiónico



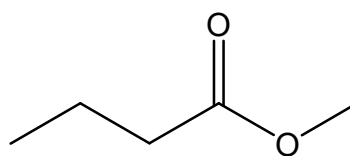
Anidrido hexanóico

Nomenclatura de ésteres

Terminação: ato...-ilo



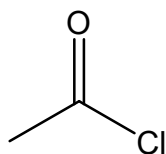
Acetato de etilo



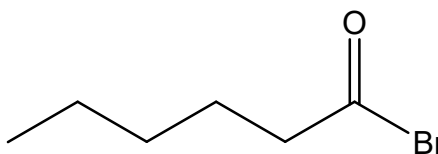
Butanoato de metilo

Nomenclatura de halogenetos de acilo

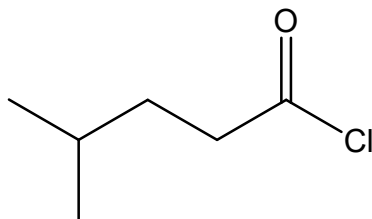
Terminação: ...eto...-ilo



Cloreto de acetilo



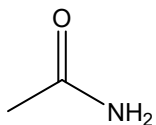
Brometo de hexanoílo



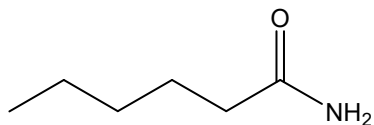
Cloreto de 4-metil pentanoílo

Nomenclatura de amidas

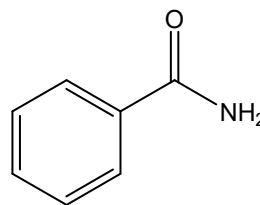
Terminação: ...-amida



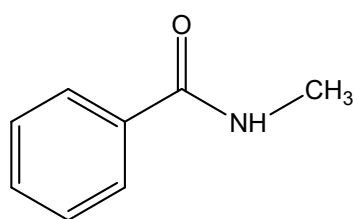
acetamida



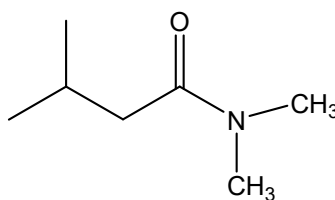
hexanamida



benzamida



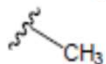
N-metilbenzamida



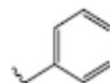
3-N,N-trimetilbutanamida

Fragmentos comuns

Me - metil



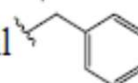
Ph - fenil



Et - etil



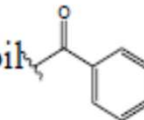
Bn - benzil



Pr (ou n-Pr) - propil



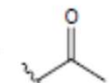
Bz - benzoiil



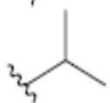
Bu (ou n-Bu)- butil



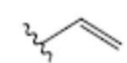
Ac - acetil



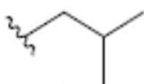
i-Pr - isopropil



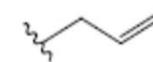
vinil



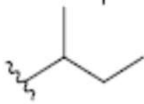
i-Bu - isobutil



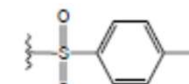
alil



s-Bu - sec-butil



Ts - tosil



X - halogeneto F, Cl, Br ou I

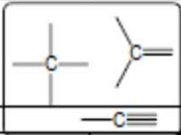
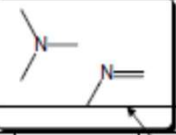
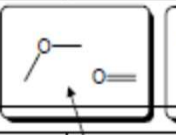
Ar - aril Qualquer anel aromático

Ms - mesil



Estrutura Electrónica

Valência- regra do octeto

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
	Tetravalente*		Trivalente*		Divalente*		Monovalente*
1 H 1s ¹							2 He 1s ²
3 Li 1s ² 2s ¹	4 Be 1s ² 2s ²	5 B 1s ² 2s ² 2p ¹	6 C 1s ² 2s ² 2p ²	7 N 1s ² 2s ² 2p ³	8 O 1s ² 2s ² 2p ⁴	9 F 1s ² 2s ² 2p ⁵	10 Ne 1s ² 2s ² 2p ⁶
11 Na [Ne] 3s ¹	12 Mg [Ne] 3s ²	13 Al [Ne] 3s ² 3p ¹	14 Si [Ne] 3s ² 3p ²	15 P [Ne] 3s ² 3p ³	16 S [Ne] 3s ² 3p ⁴	17 Cl [Ne] 3s ² 3p ⁵	18 Ar [Ne] 3s ² 3p ⁶

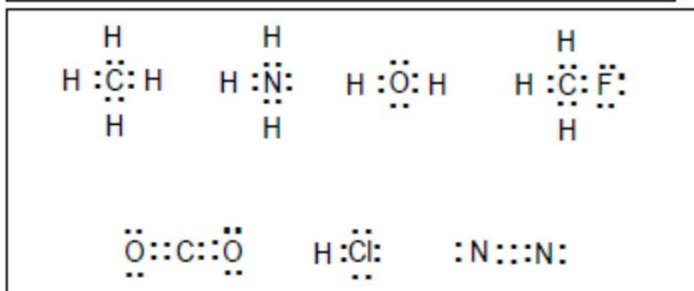
*-valência mais comum para espécies neutras com o octeto completo

Estruturas de Lewis

- Somar todos os electrões de valência dos átomos envolvidos
- Adicionar ou subtrair electrões para obter a carga da molécula (ex: para uma molécula com carga negativa (-1) adiciona-se 1 electrão)
- Estabelecer qual a conectividade entre os átomos (normalmente significa cadeia carbonada) mais provável (atenção pois várias combinações são por vezes possíveis)
- Dispor os restantes electrões de modo a tentar completar o octeto electrónico na camada de valência de todos os átomos. Átomos de excepção:
 - H 2e⁻ de valência
 - B 6e⁻ de valência
 - S,P podem exceder 8e⁻ de valência pois possuem orbitais *d*
- Verificar as cargas electrónicas dos diversos átomos. As cargas dos átomos obtêm-se por:

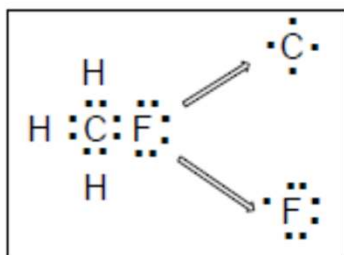
$$\text{carga electrónica de um átomo} = \text{n}^\circ \text{ de electrões de valência do elemento} - \text{n}^\circ \text{ de electrões não ligantes} - \frac{\text{n}^\circ \text{ de electrões lig. covalentes}}{2}$$

Exs:



J.Chem.Ed.
2000,77(3),329
1992, 69(10),791

Cargas formais atómicas em estruturas de Lewis

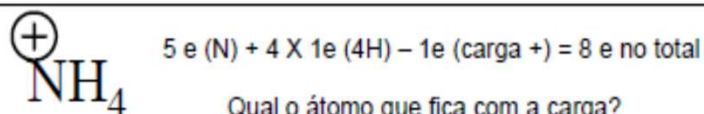


Carga do átomo de carbono:

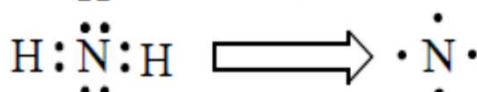
$$4 \text{ electrões valência (C)} - 8/2 \text{ electrões lig. coval.} = 0$$

Carga do átomo de flúor:

$$7 \text{ e. valência (F)} - 6 \text{ e. não partilhados} - 2/2 \text{ e. lig. cov.} = 0$$



Carga do átomo de azoto:



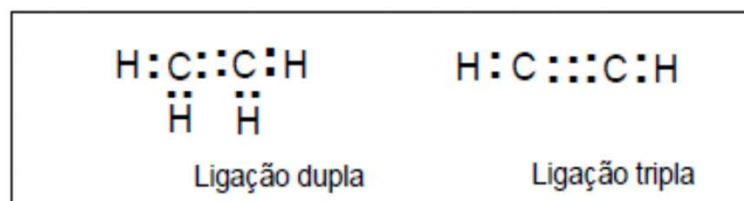
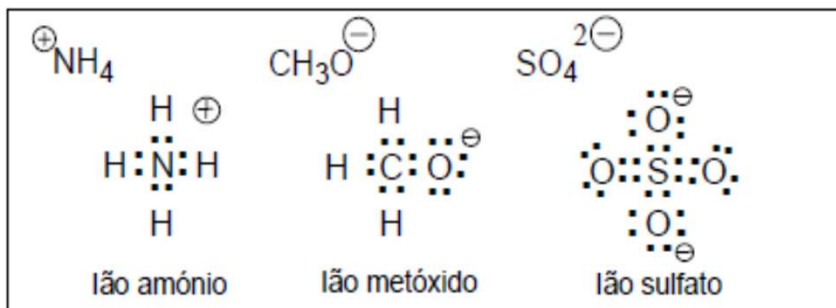
$$5 \text{ e. valência (N)} - 8/2 \text{ e. lig. cov.} = +1$$

Electrões não ligantes \rightarrow são atribuídos na totalidade ao átomo
Electrões ligantes \rightarrow apenas metade são atribuídos ao átomos

Carga molecular

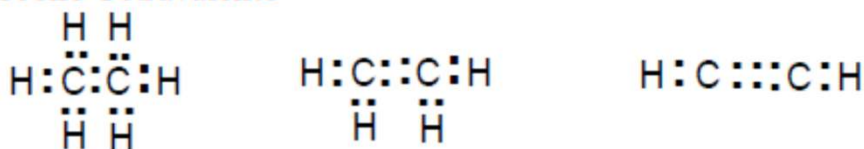
6- A carga total da molécula é a resultante da soma de cargas parciais dos diversos átomos

Outros exemplos:

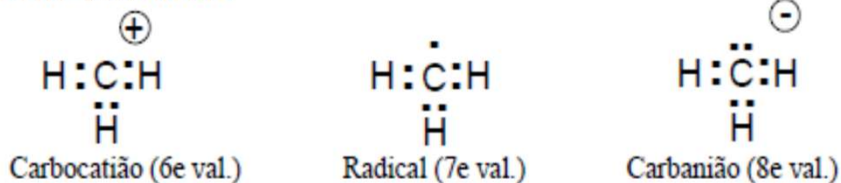


Versatilidade do átomo de C

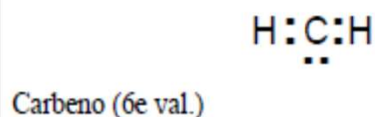
Carbono Tetravalente



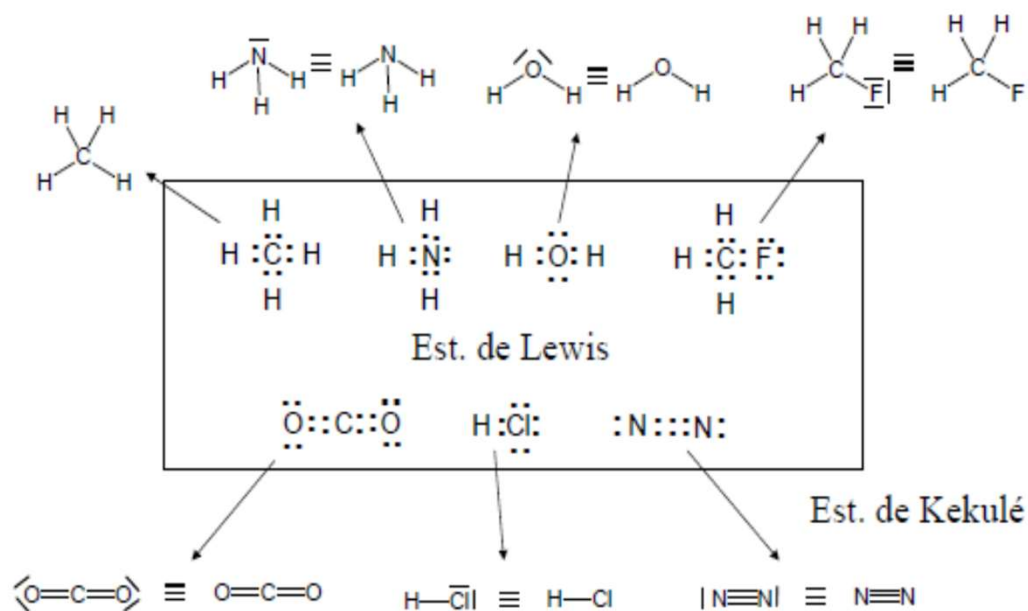
Carbono Trivalente



Carbono Bivalente

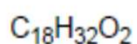


Estruturas de Lewis e de Kekulé

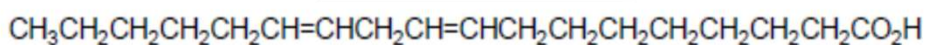


Cadeias carbonadas

Ácido linoleico

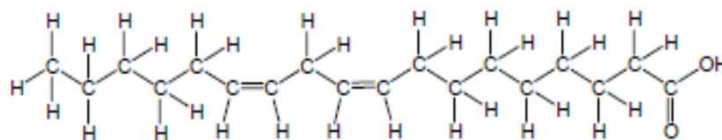
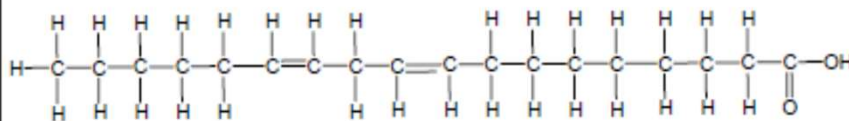


Formula molecular

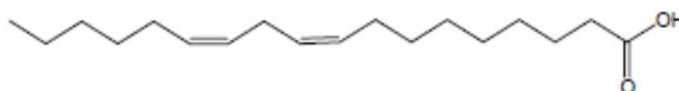


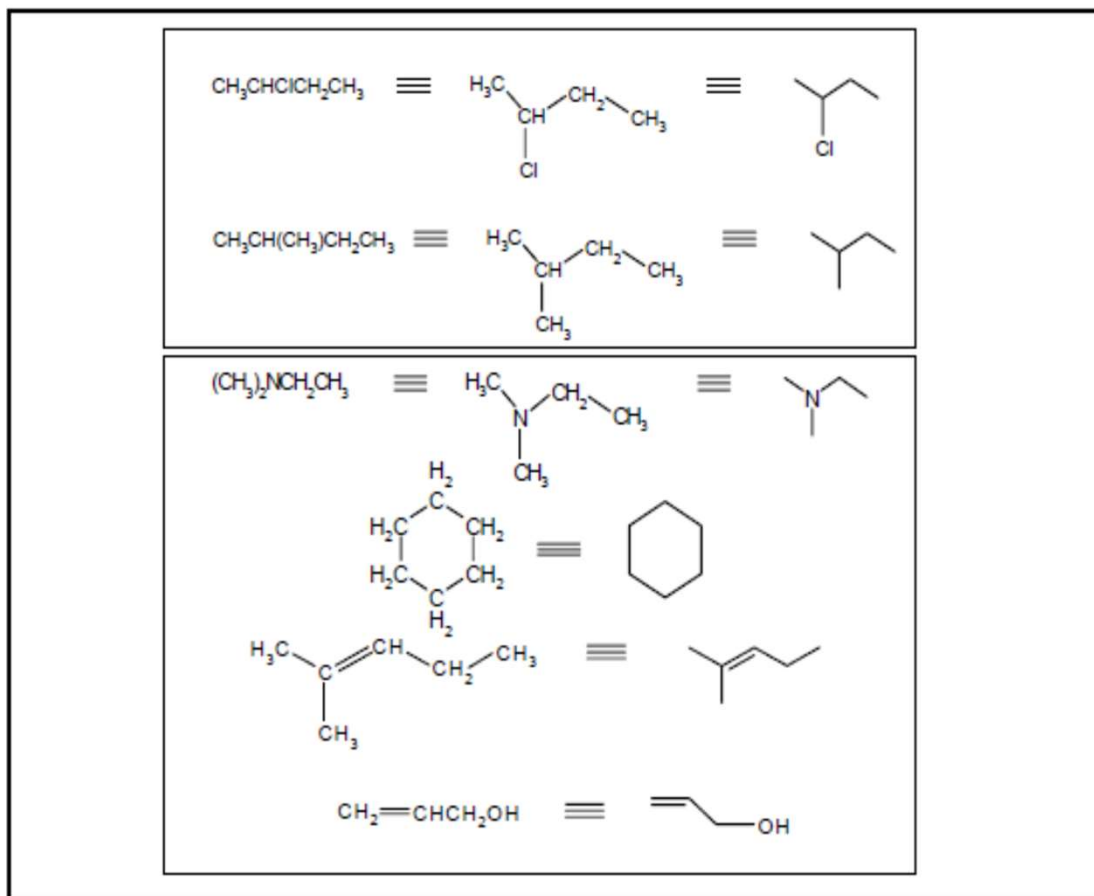
Formula condensada

Estruturas de Kekulé (Formulas de traços)



Estruturas de esqueleto





Os “problemas” das fórmulas de esqueleto

Para evitar erros ao escrever um mecanismo devem ser escritos os átomos de H perto dos centros reativos.

Por exemplo pode ser fácil confundir isobutano e o cátion t-butílico, conforme representadas abaixo



Mas tal confusão é completamente dissipada se os H's importantes forem incluídos



Formula molecular e índice de insaturação

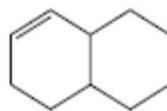
- Índice de insaturação (I.I.) - serve para rapidamente se determinar quantas “insaturações” existem numa molécula

$$\text{Índice de insaturação} = \#C - \frac{\#H}{2} - \frac{\#\text{Hal}}{2} + \frac{\#N}{2} + 1$$

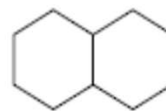
Para moléculas com C,H,N,O,S,Halogénios

- Um I.I.=2 significa que a molécula pode ter:

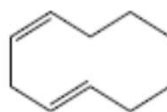
- 2 lig. duplas ou
- 1 lig. tripla ou
- 1 lig. dupla e 1 anel ou
- 2 anéis



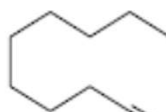
C₁₀H₁₈



C₁₀H₁₈



C₁₀H₁₈



C₁₀H₁₈

Software grátis para desenho molecular:
www.acdlabs.com

Estrutura Molecular

Electronegatividade e polarização de ligações químicas

- As ligações covalentes podem ser polarizadas, dependendo o grau de polarização *basicamente* da diferença de electronegatividade dos átomos envolvidos. Maior diferença conduz a maior polaridade da ligação.
- Em casos extremos, temos ligações iónicas (ex: NaCl)

Valores de electronegatividade (Pauling) para alguns elementos						
H 2.2						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.1
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.7	P 2.1	S 2.4	Cl 2.8
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.5	Br 2.7

+
↑
As setas indicam o sentido do aumento da electronegatividade
-

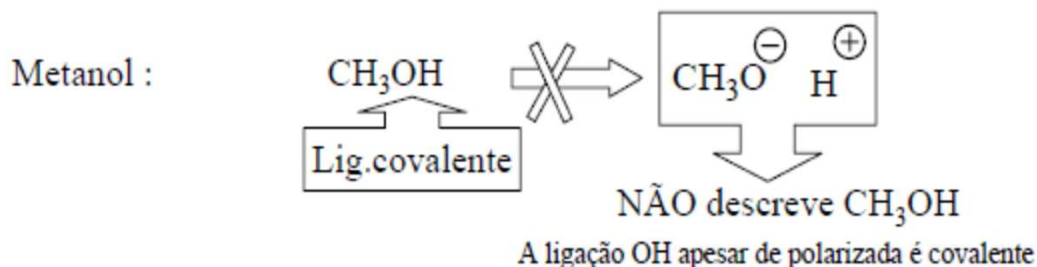
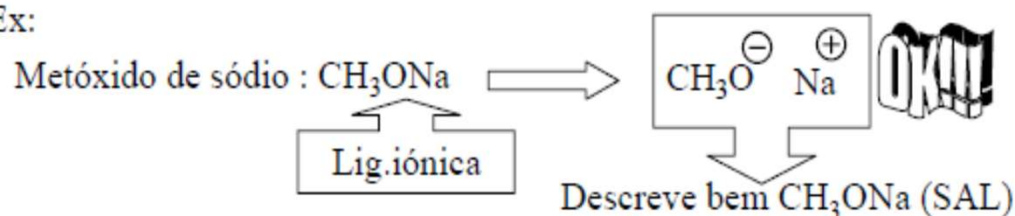
- ← → +

- A polarização das ligações conduz a dipolos dentro de uma molécula, com criação de centros ricos em electrões e centros deficitários electronicamente.

Electronegatividade e polarização de ligações químicas

- Erro comum:
 - Confundir ligações iónicas com ligações covalentes!!!

Ex:



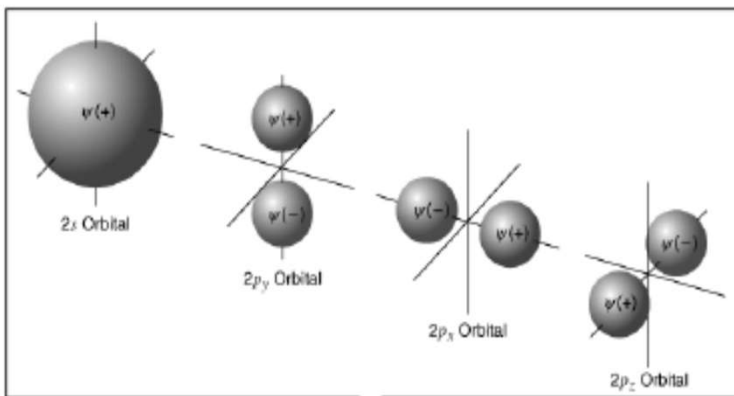
Consequência: a reactividade de metóxido de sódio e metanol é completamente diversa!

Hibridação sp^3

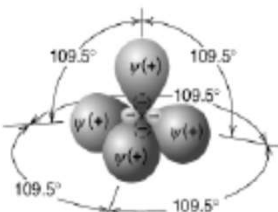
C \rightarrow N $^\circ$ Atômico 6
 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$

Após hidridação das orbitais

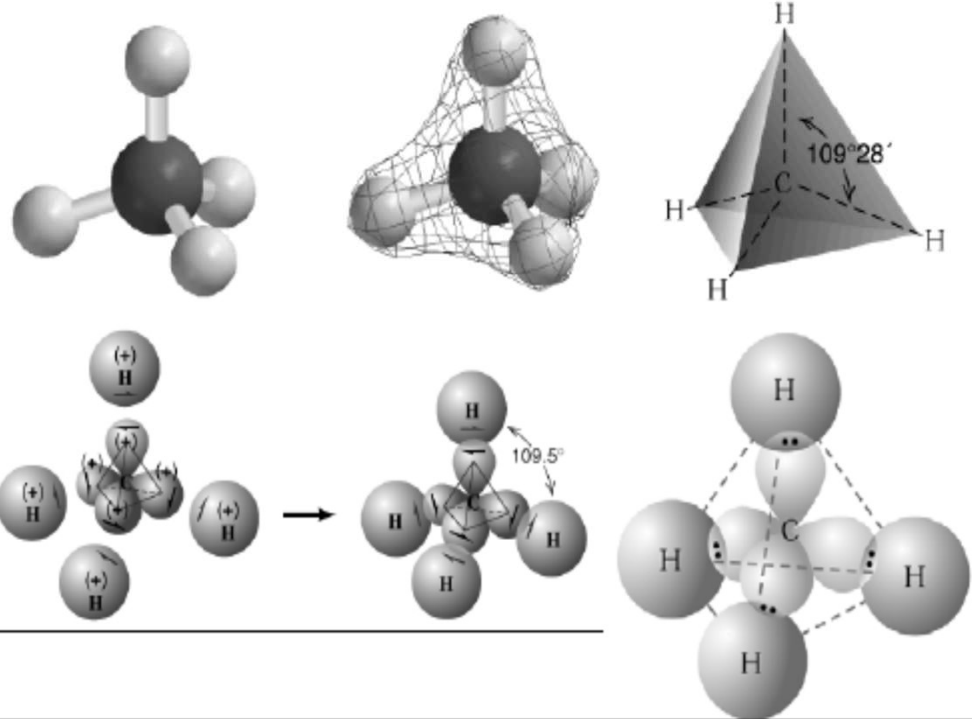
$1s^2$
 $2sp^3a^1 2sp^3b^1$
 $2sp^3c^1 2sp^3d^1$



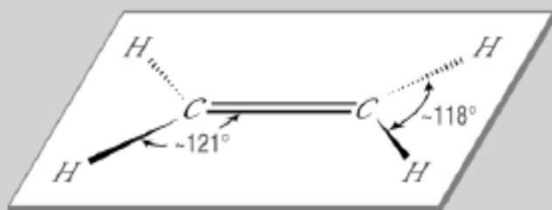
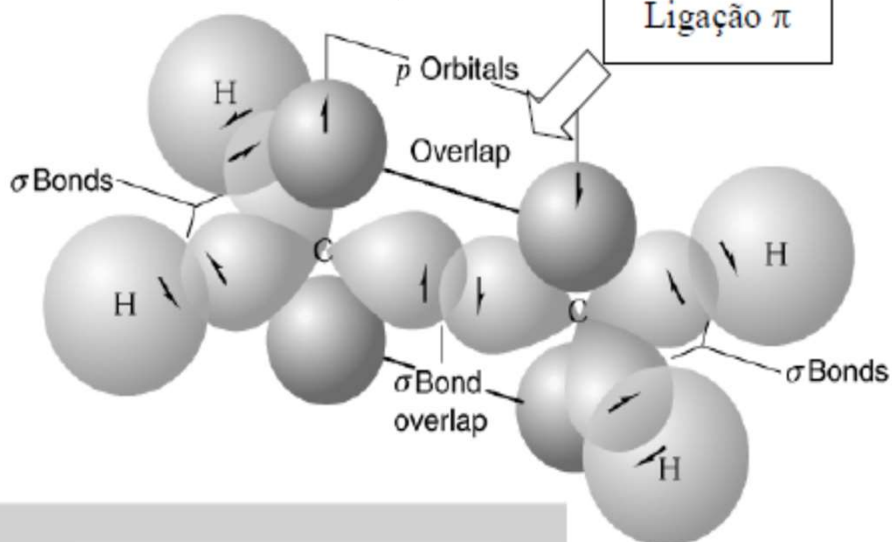
4 orbitais híbridas sp^3



Estrutura do metano (C sp^3)

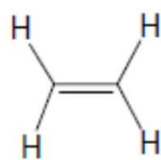


Hibridação sp^2

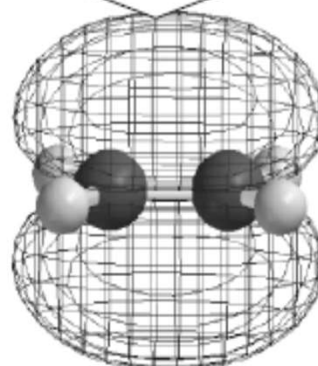
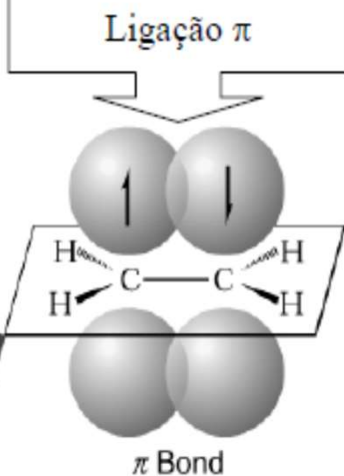


Os 6 átomos representados fazem parte de um plano

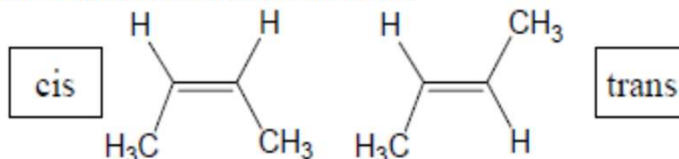
Estrutura do Eteno



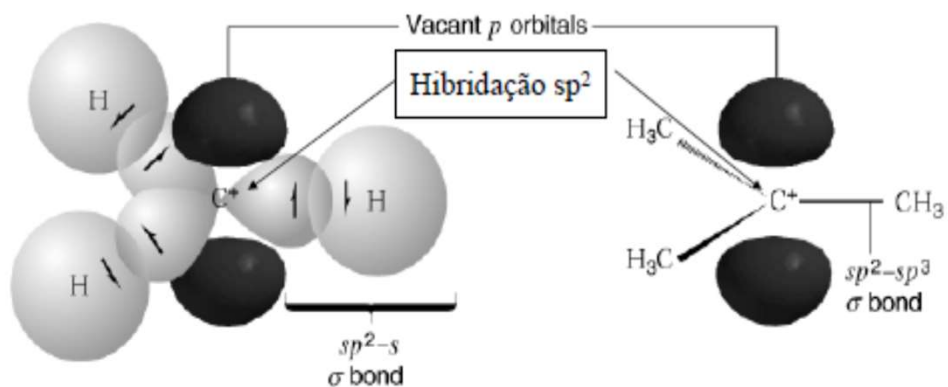
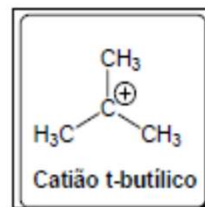
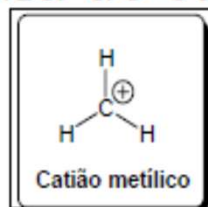
Nodal plane



A rotação em torno da ligação C—C encontra-se restringida dado que seria preciso quebrar a ligação π para efectuar a rotação. Se os substituintes dos 2 átomos de C forem diferentes observam-se isómeros cis e trans.

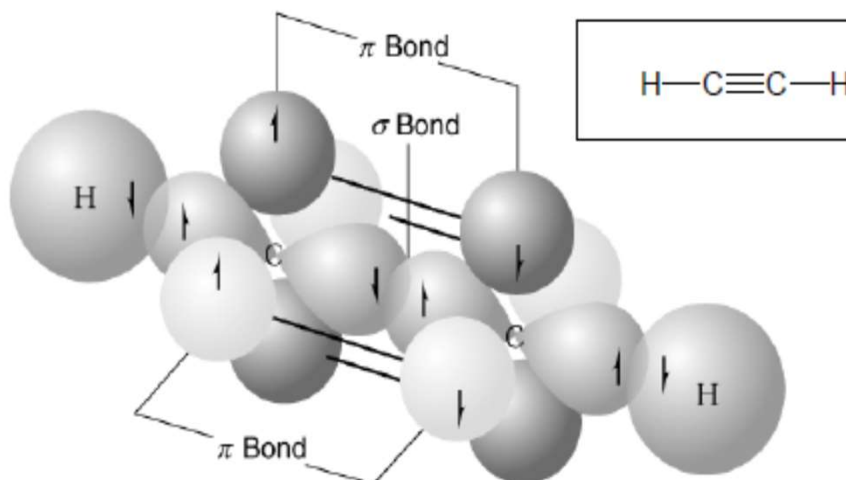


Estrutura de carbocatiões



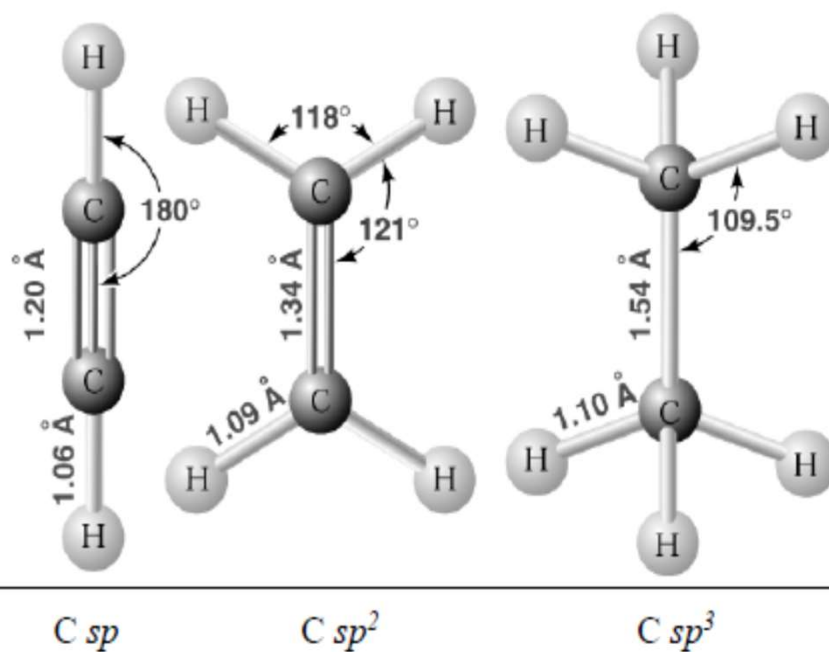
O catião é planar, encontrando-se o átomo de carbono ELECTRODEFICIENTE e os átomos a si ligados num só plano. A orbital *p* vazia prolonga-se para cima e para baixo do plano definido pelos 4 átomos.

Hibridação sp

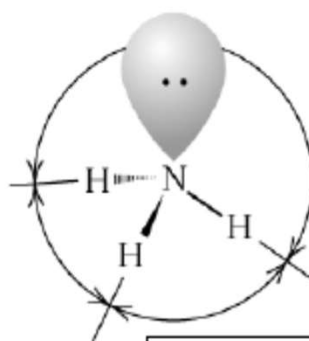
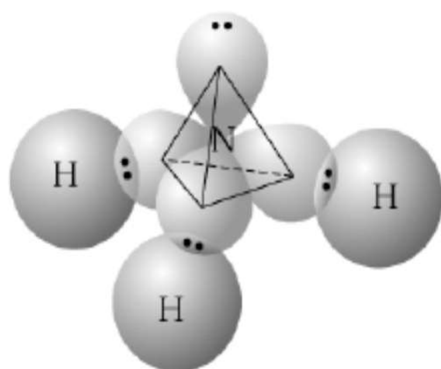


A molécula é linear

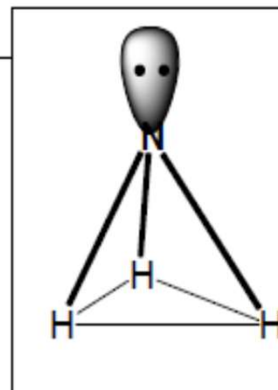
Estrutura Alcino/Alceno/Alcano



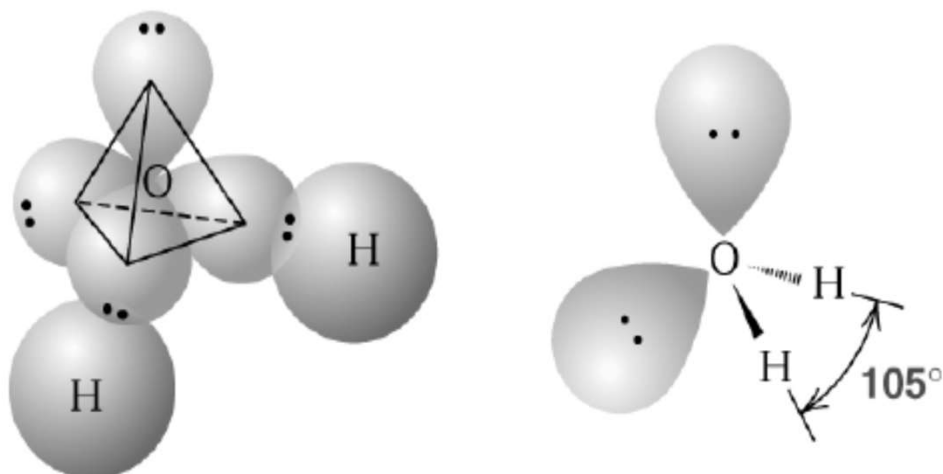
Azotos sp^3



O arranjo tetraédrico dos electrões da molécula de amónia coloca o par de electrões não ligante num dos cantos, o que faz com que a molécula adquira uma estrutura piramidal

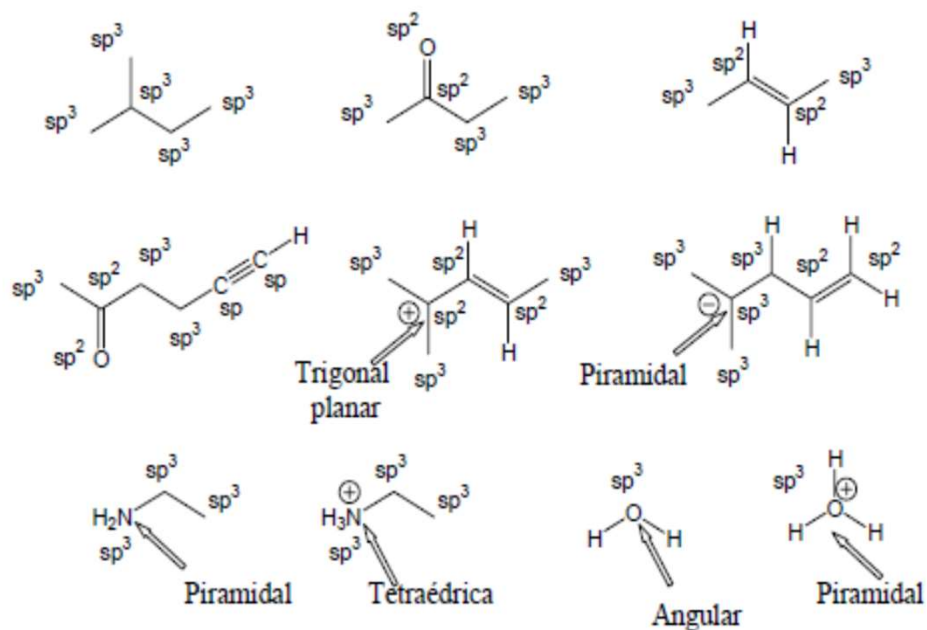


Oxigénios sp^3



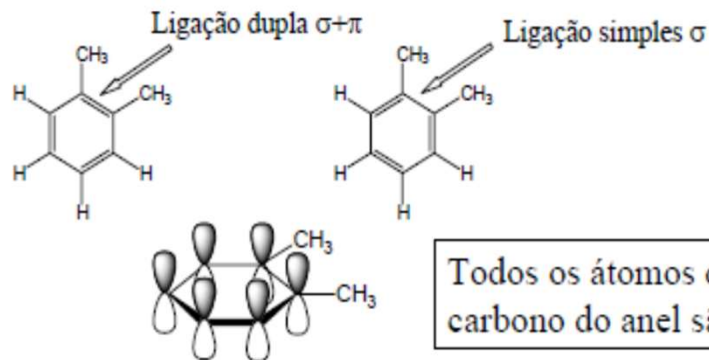
O arranjo tetraédrico dos electrões da molécula de água coloca os pares de electrões não ligantes em dois cantos, o que faz com que a molécula adquira uma estrutura angular

Exemplos de estruturas moleculares



Deslocalização electrónica

As duas estruturas abaixo representam o mesmo composto ou dois compostos diferentes?

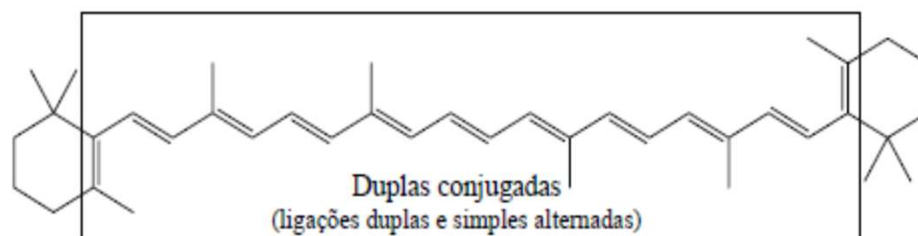


Todos os átomos de carbono do anel são sp^2

Há sobreposição das 6 orbitais p (todas paralelas) pelo que há hipótese para que quaisquer dois átomos de carbono sequenciais estabeleçam ligações duplas entre si (os electrões encontram-se deslocalizados por todo o sistema). Assim, as duas formas acima são dois modos diversos de representar o mesmo composto.

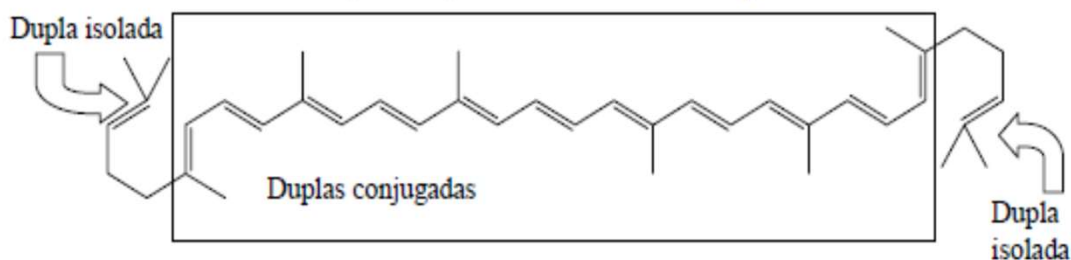
Diz-se que as ligações duplas são **CONJUGADAS** enquanto os electrões estão deslocalizados pelo sistema conjugado.

Conjugação e deslocalização



β -caroteno (pigmento laranja responsável pela cor das cenouras)

As 11 ligações duplas conjugadas fazem absorver bastante radiação azul (ca.450nm), reflectindo assim a cor laranja



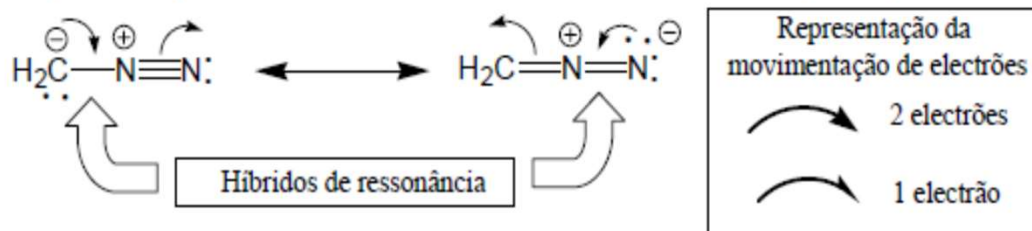
Licopeno (pigmento vermelho responsável pela cor dos tomates, pétalas de rosas, bagas vermelhas)

1kg de tomate fresco tem ca. 0,02g de licopeno

As 11 ligações duplas conjugadas fazem absorver bastante radiação azul/esverdeada (ca.490nm), reflectindo assim a cor vermelha.

Híbridos de ressonância

Para a mesma conectividade entre átomos (mesma estrutura de ligações σ) por vezes é possível dispor de modo diferente os electrões π e os electrões não ligantes, p.e.:

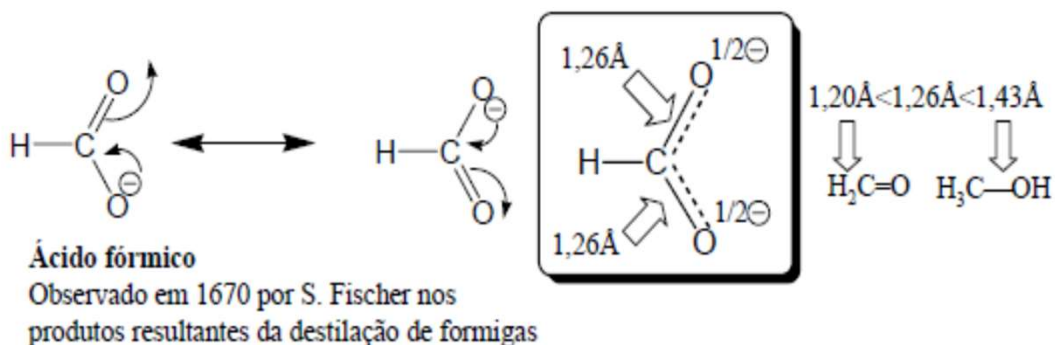
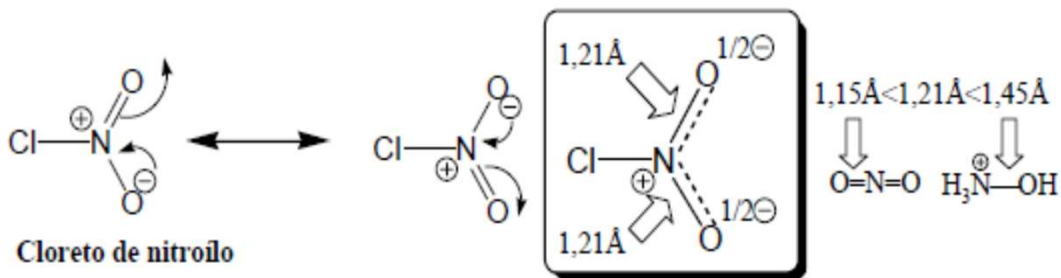


A verdadeira estrutura do diazometano não é nenhuma das estruturas anteriores mas sim uma média ponderada dos diversos híbridos de ressonância possíveis

O contributo (ou peso) de cada híbrido é determinado pela estabilidade destes. Quanto mais estável for, maior contribuição dará para a descrição da molécula real, sendo energia da molécula real mais baixa do que a energia de qualquer híbrido isolado.

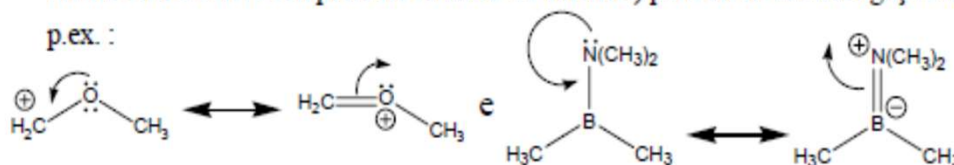
OS HÍBRIDOS DE RESSONÂNCIA SÃO EXTREMAMENTE IMPORTANTES POIS DÃO A INDICAÇÃO DE COMO CADA COMPOSTO QUÍMICO SE COMPORTA EM TERMOS DE REACTIVIDADE

Híbridos de ressonância

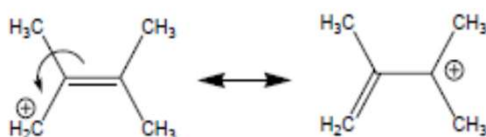


Como escrever híbridos de ressonância

- 1) Utilizar electrões não ligantes adjacentes a um átomo electrodeficiente (i.e. um átomo sem o octeto completo na camada de valência) para efectuar uma ligação π , p.ex. :



- 2) Utilizar electrões π adjacentes a um átomo electrodeficiente para efectuar uma nova ligação π :



- 3) Utilizar UM electrão de uma ligação π livre adjacente a um átomo electrodeficiente para efectuar uma nova ligação π , p.ex.



Como escrever híbridos de ressonância (cont.)

- 4) Utilizar electrões não ligantes adjacentes a uma ligação π :



- 5) Em compostos aromáticos, as ligações π podem ser movimentadas em círculo:



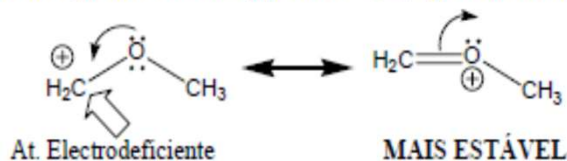
- 6) Os electrões de uma ligação π podem ser deslocados para um dos átomos que os partilham, p.ex.



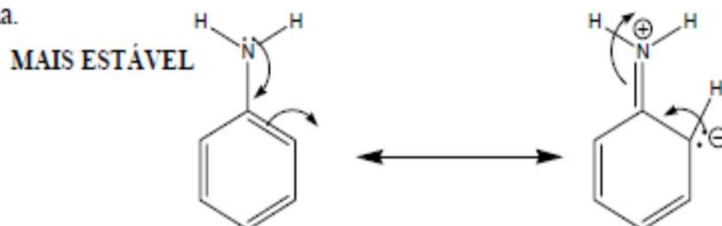
Estabilidade de híbridos de ressonância

Regras para avaliar a estabilidade de um híbrido de ressonância
(e também o seu peso do contributor para a descrição do composto químico)

- 1) **Regra do octeto**- híbridos em que todos os átomos têm oito electrões na camada de valência são *quase sempre* mais estáveis que híbridos em que um ou mais átomos são electrodeficientes (átomos de excepção: H 2e⁻, P, S podem ter mais de 8 e⁻)

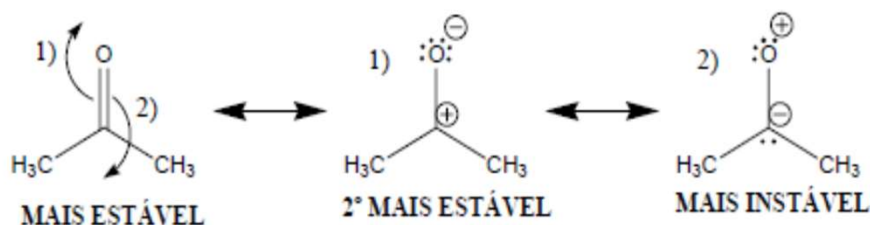


- 2) Estruturas com **separação de cargas** são normalmente mais instáveis do que híbridos em que as cargas sejam neutralizadas. Nas estruturas com cargas serão *normalmente* mais estáveis aquelas em que a distância entre as duas cargas seja mínima.



Estabilidade de híbridos de ressonância (cont.)

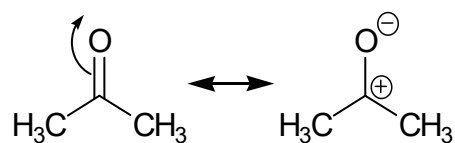
- 3) SE houver separação de cargas, o híbrido mais estável é aquele em que a **carga negativa é alojada no átomo mais electronegativo**.



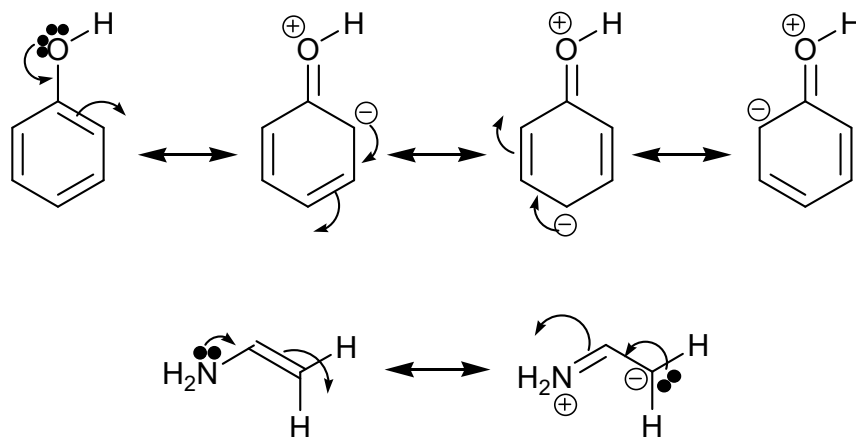
A APLICAÇÃO DAS REGRAS É SEQUENCIAL

Escrita de contributores em “moléculas neutras”

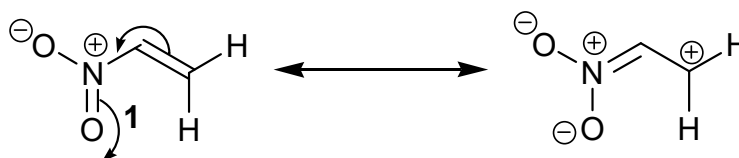
a) Contributores induzidos por polarização de ligações p



b) Contributores induzidos por grupos doadores



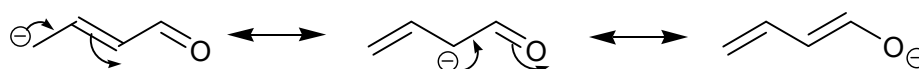
c) Contributores induzidos por grupos atratores



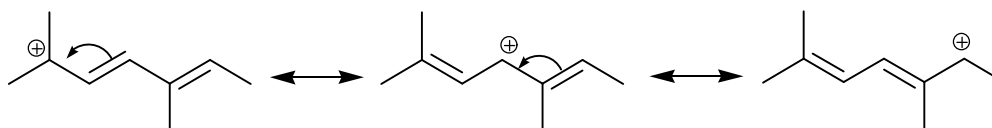
Escrita de contributores em iões ou radicais

“Deslocalizar” a carga ou o electrão por todo o sistema conjugado

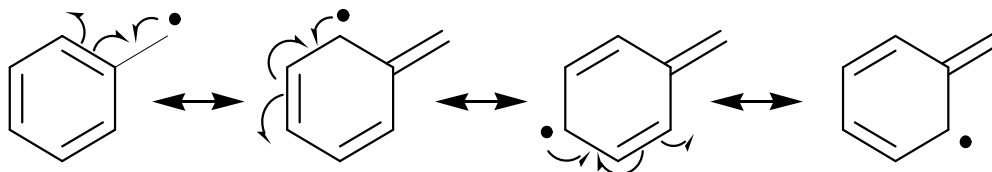
Anião



Catião



Radical



Quais híbridos de ressonância devem ser normalmente considerados?

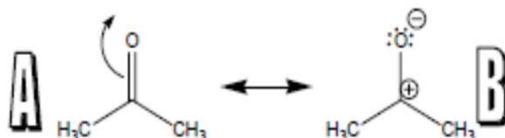
HÍBRIDO MAIS IMPORTANTE

- 1) Híbridos em que todos os átomos cumpram a **Regra do octeto**
(átomos de exceção: H 2e-, P, S podem ter mais de 8 e- de valência)

HÍBRIDOS RELEVANTES

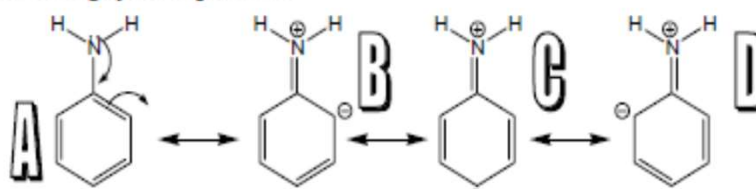
- 2) Híbridos em que há "criação" de cargas e em que as cargas fiquem alocadas em átomos vizinhos e em que a carga negativa resida num átomo electronegativo.

Ex:



B é um híbrido relevante de **A**

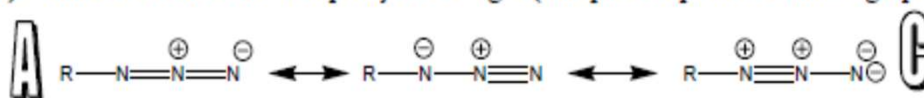
- 3) Estruturas em que átomos básicos cedam os seus electrões ao átomo adjacente, formando ligações duplas. Ex:



B, C e D são híbridos relevantes de **A**

Quais híbridos de ressonância **NÃO** devem ser normalmente considerados?

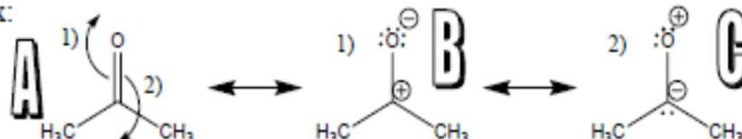
- 1) Híbridos com **DUPLA** separação de cargas (excepto compostos contendo grupo nitro)



C não é um híbrido relevante de **A**

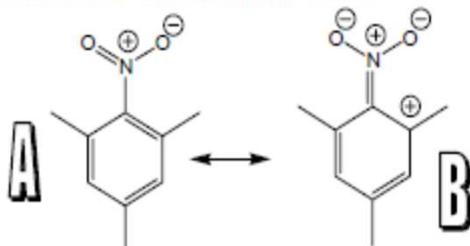
- 2) Híbridos em que há "criação" de cargas por clivagem de uma ligação dupla e em que carga negativa resida no átomo mais electropositivo.

Ex:



C não é um híbrido relevante de **A**

- 3) Estruturas "IMPOSSÍVEIS". Ex:




B não é uma estrutura possível porque há demasiado impedimento estereoquímico entre os oxigénios e os dois grupos metilo

Estrutura molecular & propriedades físicas

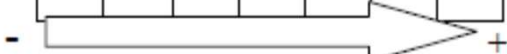
Dipolos – EFEITO INDUTIVO

- O **efeito indutivo** resulta da diferença de electronegatividade dos átomos que partilham os electrões e tem como consequência a criação de um dipolo.
- As ligações covalentes podem ser polarizadas, dependendo o grau de polarização *basicamente* da diferença de electronegatividade dos átomos envolvidos. Maior diferença conduz a maior polaridade da ligação.
- Em casos extremos, temos ligações iónicas (ex: NaCl)

Valores de electronegatividade (Pauling) para alguns elementos						
H 2.2						
Li 1.0	Be 1.5	B 2.0	C 2.5	N 3.1	O 3.5	F 4.1
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5	Si 1.7	P 2.1	S 2.4	Cl 2.8
K 0.8	Ca 1.0	Ga 1.8	Ge 2.0	As 2.2	Se 2.5	Br 2.7



 As setas indicam o sentido do aumento da electronegatividade

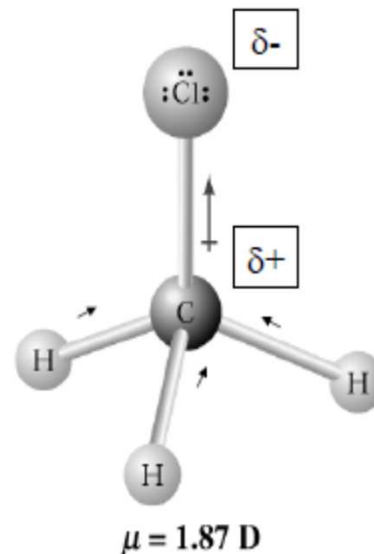


- A polarização das ligações conduz a dipolos dentro de uma molécula, com criação de centros ricos em electrões e centros deficitários electronicamente.

Momento Dipolar – Efeito indutivo

- O dipolo tem um carácter vectorial, representando-se como uma seta com início do lado do átomo “positivo” e terminando no lado do átomo “negativo”.
- A grandeza física que mede a polarização de uma molécula é o momento dipolar.
- O momento dipolar de uma molécula é resultante da soma dos dipolos de todas as ligações moleculares.

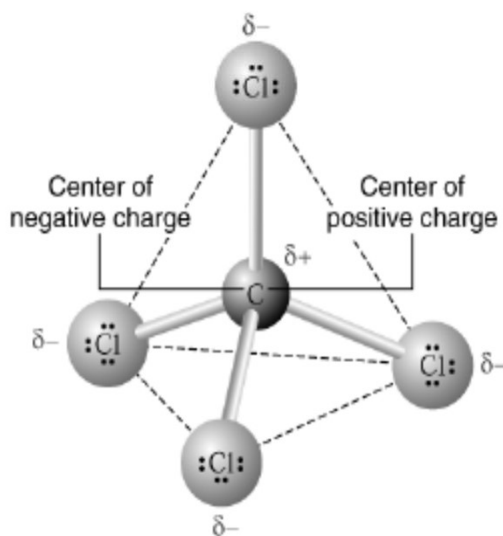
Os dipolos mostram em que direcção os electrões são mais atraídos, indicando claramente qual a zona da molécula rica em electrões (δ^-) e qual a zona deficitária electronicamente (δ^+)



Momento dipolar molecular – efeito indutivo

A existência de ligações polarizadas não faz com que a molécula tenha obrigatoriamente um momento dipolar diferente de zero.

Ex. CCl_4



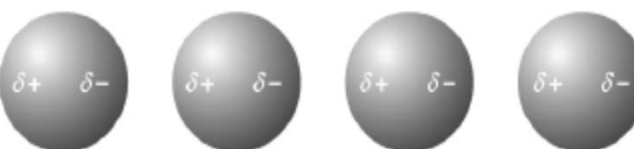
Momento dipolar molecular – Efeito indutivo

- O momento dipolar e a polarização da ligações reflectem-se nas propriedades dos compostos químicos
- Quanto maior a polarização, maiores serão as interacções entre as moléculas

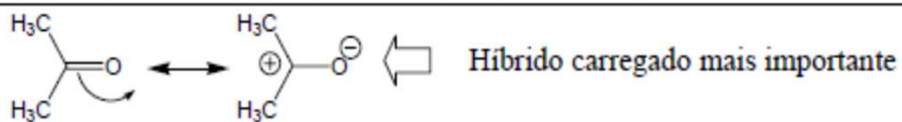
Composto	Moment o dipolar (D)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
CH ₄	0	-183	-161
CH ₃ Cl	1,02	-97	-24
CH ₂ Cl ₂	1,55	-95	40
CHCl ₃	1,87	-63	61
CCl ₄	0	-23	77
cis-1,2-dicloroeteno	1,90	-80	60
trans-1,2-dicloroeteno	0	-50	48
cis-1,2-dibromoeteno	1,35	-53	113
trans-1,2-dibromoeteno	0	-6	108

Polarização de acetona

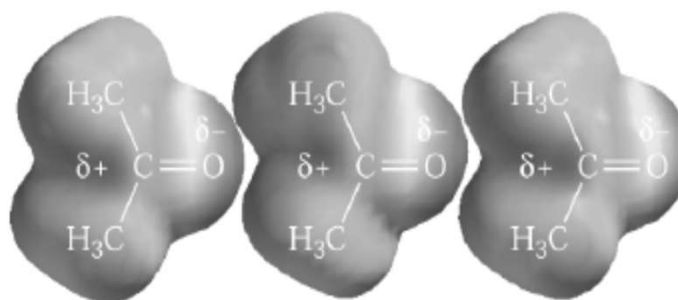
Devido à atracção electrostática os dipolos orientam-se de modo a aproximar as cargas de sinal contrário



Além da polarização de ligações σ pode haver polarização de uma ligação π traduzida pelos híbridos de ressonância mais relevantes. No caso da acetona abaixo temos:

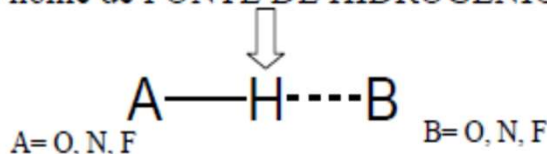


Observam-se interacções dipolo-dipolo aumentando a atracção electrostática entre as moléculas



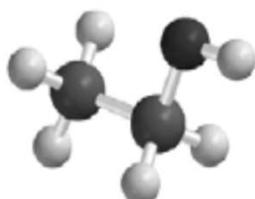
Pontes de hidrogénio

Quando existem átomos de hidrogénio directamente ligados a átomos muito electronegativos, a ligação σ é extremamente polarizada, existindo uma forte interacção dipolo-dipolo. A esta interacção dá-se o nome de PONTE DE HIDROGÉNIO.



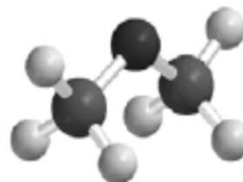
A ligação por pontes de H aumenta MUITO as interacções entre moléculas, tendo efeitos dramáticos nas suas propriedades. Ex: Etanol e éter dimetilico.

LÍQUIDO
à temp. ambiente



Ethyl alcohol

P.E. = 79°C



Dimethyl ether

P.E. = -25°C

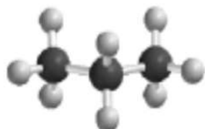
GÁS
à temp. ambiente

Forças de van der Waals

Em consequência da circulação electrónica podem ser criados dipólos **ténues e temporários** numa molécula como resultado de não uniformidade total na distribuição dos electrões. À interacção entre estes dipolos de duas moléculas dá-se o nome de FORÇAS DE VAN DER WAALS.

Os alcanos são compostos apolares onde as forças de VW assumem um papel importante. Quanto maior for um alcano linear, maior a superfície de contacto entre as moléculas e maiores serão as forças de interacção. Este efeito mostra-se claramente nos P.E. e P.F. de série homóloga de hidrocarbonetos.

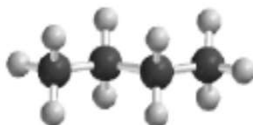
P.E. = -42°C



Propane
CH₃CH₂CH₃

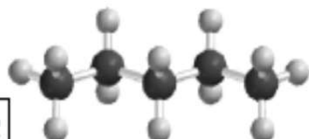
GÁS
à temp. ambiente

P.E. = 0°C



Butane
CH₃CH₂CH₂CH₃

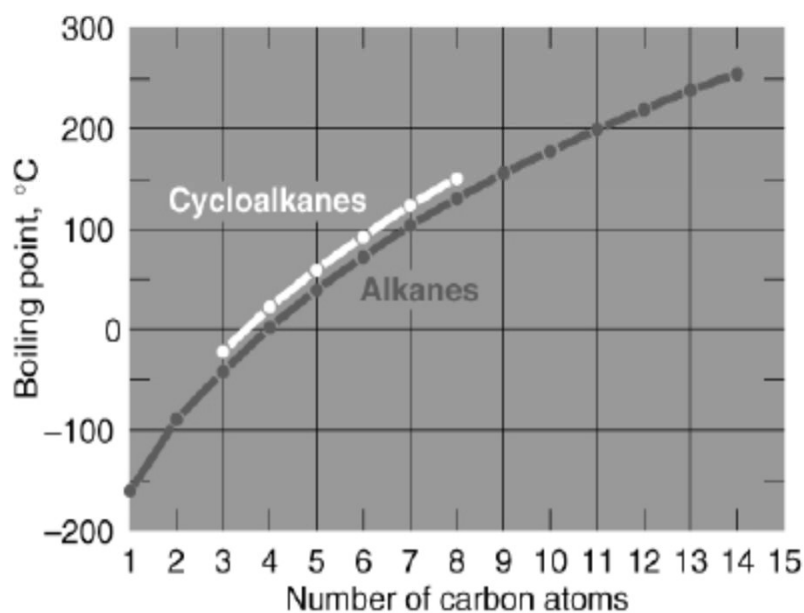
P.E. = +36°C



Pentane
CH₃CH₂CH₂CH₂CH₃

LÍQUIDO
à temp. ambiente

Evolução do ponto de ebulição para uma série homóloga de alcanos e cicloalcanos

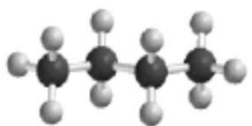


Efeito da ramificação no ponto de ebulição de alcanos

A ramificação de um composto faz com que a superfície de contacto entre as moléculas seja diminuída (a molécula aproxima-se da esfericidade).

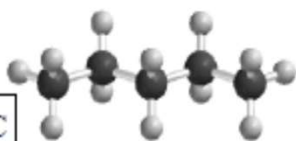
O aumento de ramificação faz reduzir o ponto de ebulição numa série isomérica de alcanos

P.E. = 0°C



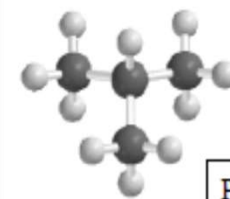
Butane
CH3CH2CH2CH3

P.E. = +36°C

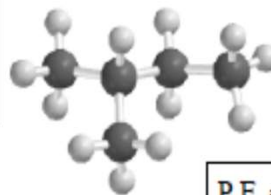


Pentane
CH3CH2CH2CH2CH3

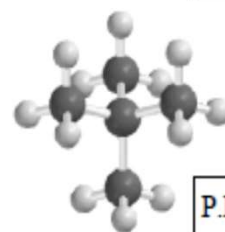
P.E. = -12°C



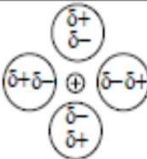
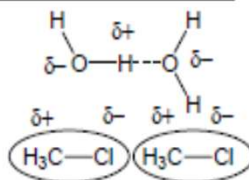
P.E. = +29°C



P.E. = +9,5°C

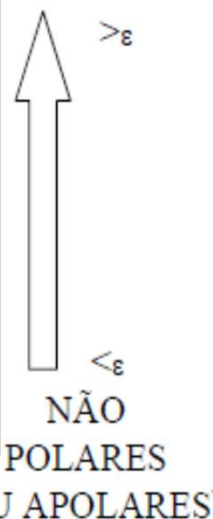


Forças de atracção electrostáticas (resumo)

Tipo	Força relativa	Tipo	Exemplo
Catião-anião (em cristal)	Muito forte	$\oplus \ominus$	LiF numa rede cristalina
Ligação covalente	Forte	Partilha de pares de electrões	H—H (435kJmol ⁻¹) H ₃ C—CH ₃ (370kJmol ⁻¹) I—I (150kJmol ⁻¹)
Ião-dipolo	Moderada		Ião sódio em água
Dipolo-dipolo (inc. lig. Por ponte de H)	Moderada a fraca (4-38kJmol ⁻¹)	A—H·····B	
van der Waals	Variável	Dipolo transiente	Interacções entre moléculas de metano

Solubilidade

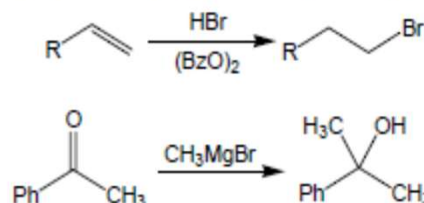
IGUAL DISSOLVE IGUAL, isto é
solventes polares dissolvem compostos polares
e solventes apolares dissolvem compostos apolares

Ex:	Próticos	ϵ	Apróticos	ϵ	POLARES
Solubiliza NaCl	H ₂ O	81			
Não Solubiliza Eicosano (C ₂₀ H ₄₂)	HCO ₂ H	59	(CH ₃) ₂ SO	45	
	CH ₃ OH	33	CH ₃ CN	38	
	CH ₃ CH ₂ OH	24	(CH ₃) ₂ NCOH	37	
	(CH ₃) ₃ COH	11			
	CH ₃ CO ₂ H	6			
Solubiliza Eicosano (C ₂₀ H ₄₂)			(CH ₃ CH ₂) ₂ O	4	
Não Solubiliza NaCl			C ₆ H ₁₂ ; C ₆ H ₆ ; CCl ₄	2	

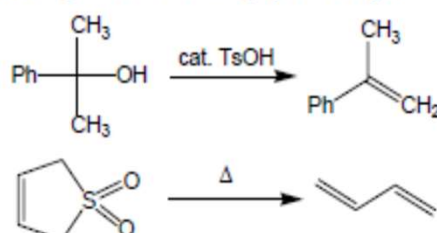
Reacções Orgânicas

Classes de transformações

- 1) **Reacções de Adição**- dois reagentes combinam-se para dar apenas um produto. Geralmente, uma ligação π no reagente é substituída por duas ligações σ no produto.

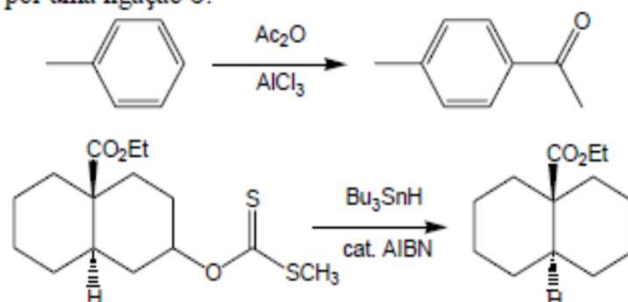


- 2) **Reacções de eliminação**- um reagente dá origem a dois produtos. Geralmente, duas ligações σ no reagente dão uma ligação π no produto.

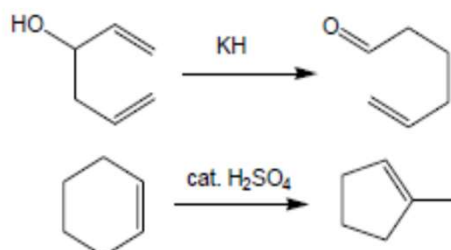


Classes de transformações (cont.)

- 3) **Reacções de substituição**- um átomo ou grupo que está ligado ao resto da molécula por uma ligação σ é substituído por outro átomo ou grupo igualmente ligado por uma ligação σ .



- 4) **Rearranjos**- o material de partida dá origem a um produto com uma estrutura carbonada diferente.

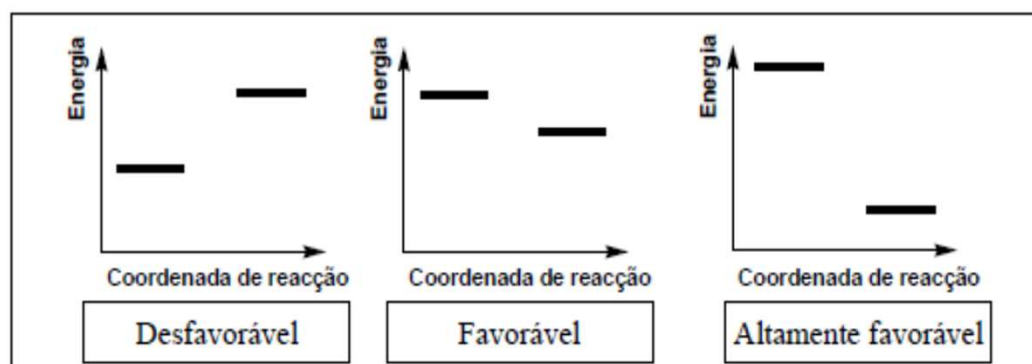


Classes de mecanismos

- 1) **Reacções iónicas ou polares** – ocorrem por movimentação de pares de electrões de área de alta densidade (nucleófilos) para áreas de baixa densidade electrónica (electrófilos).
- 2) **Reacções radicalares**- ocorrem por movimentação de electrões isolados. Normalmente seguem um tipo de reacção em cadeia.
- 3) **Reacções pericíclicas**- são caracterizadas por um movimento cíclico dos electrões
- 4) **Reacções catalizadas por metais** – são reacções que necessitam de um metal de transição para ocorrer (note-se por vezes que os complexos dos metais de transição servem apenas como ácidos de Lewis promovendo reacções iónicas).

Termodinâmica

Uma reacção pode ser favorável ou desfavorável \rightleftharpoons Termodinâmica



$$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S$$

Entalpia

Entropia

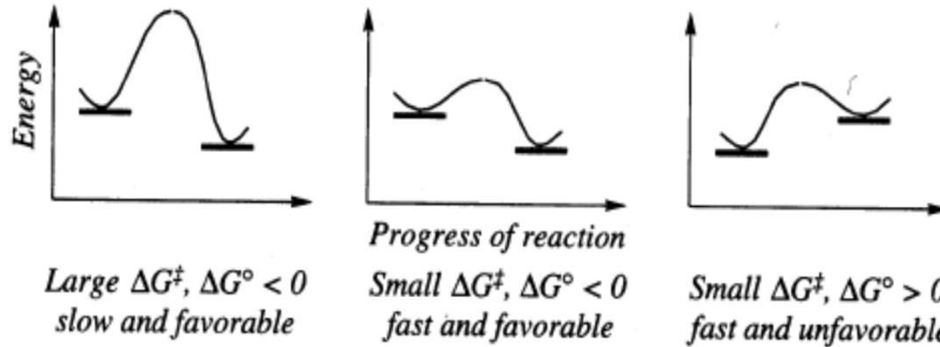
A $T < 100^\circ\text{C}$, $T \Delta S$ é negligenciável perante ΔH . Assim, na prática utiliza-se ΔH para ter uma estimativa de ΔG .

$\Delta H < 0$ processo exotérmico
 $\Delta H > 0$ processo endotérmico

Cinética

Uma reacção pode ser rápida ou lenta \Longrightarrow Cinética

Tem a haver com a barreira energética a vencer para gerar os produtos da reacção



ΔG^\ddagger é a energia de activação e é a barreira a vencer.
O topo da curva corresponde ao estado de transição.

Cinética e Termodinâmica

Uma reacção pode ser favorável ou desfavorável \Longrightarrow Termodinâmica (ΔG)

Uma reacção pode ser rápida ou lenta \Longrightarrow Cinética (ΔG^\ddagger)

A cinética de uma reacção é “praticamente”

independente

da termodinâmica de uma reacção

Podemos ter reacções altamente favoráveis e muito lentas

- Ex. combustão do papel de um jornal; posso ler calmamente um jornal sem que ele arda nas minhas mãos, embora a combustão seja um processo termodinamicamente muito favorável (favorável, lenta na ausência de chama)

Podemos ter reacções muito desfavoráveis e muito rápidas

- Ex. Adição de água a acetona

Controlo Cinético e Termodinâmico

Por vezes uma reacção química pode dar mais que um produto

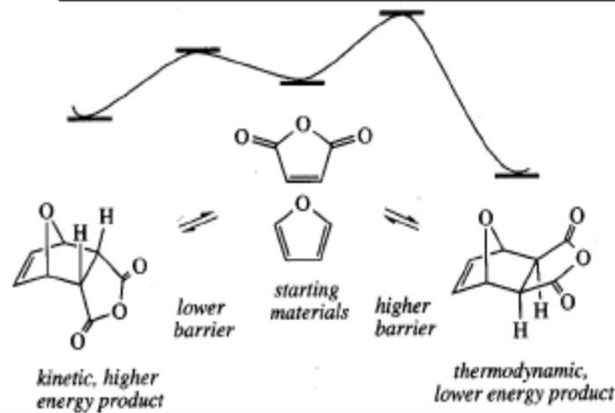
Muitas vezes o produto é aquele que se forma mais rapidamente (podendo ser o mais estável ou não). Neste caso diz-se que há um

CONTROLO CINÉTICO

Outras vezes o produto que se obtém não é aquele que se forma mais depressa mas o que se apresenta mais estável. Neste caso diz-se que há um

CONTROLO TERMODINÂMICO

Ex:

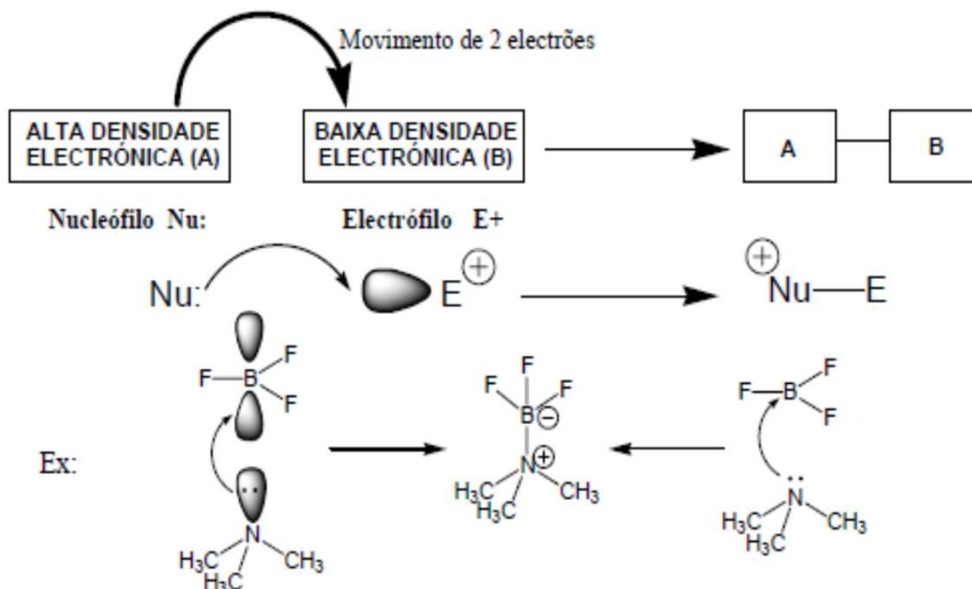


Reacções iónicas

Interacções moleculares E reacções químicas

Para ocorrer uma reacção química é necessária a interacção entre moléculas (ou entre grupos da mesma molécula no caso de reacções intra-moleculares)

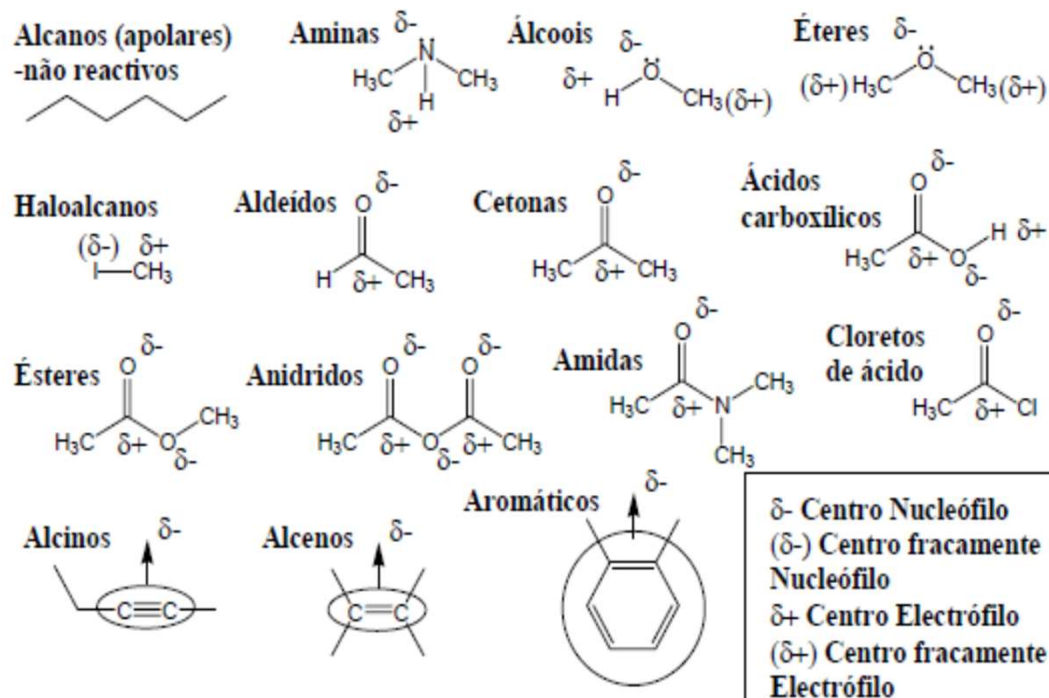
Uma grande maioria de reacções são de natureza polar, ocorrendo por processos ditos iónicos e envolvendo a movimentação de pares de electrões no seu decurso.



Uma reacção básica- definições básicas

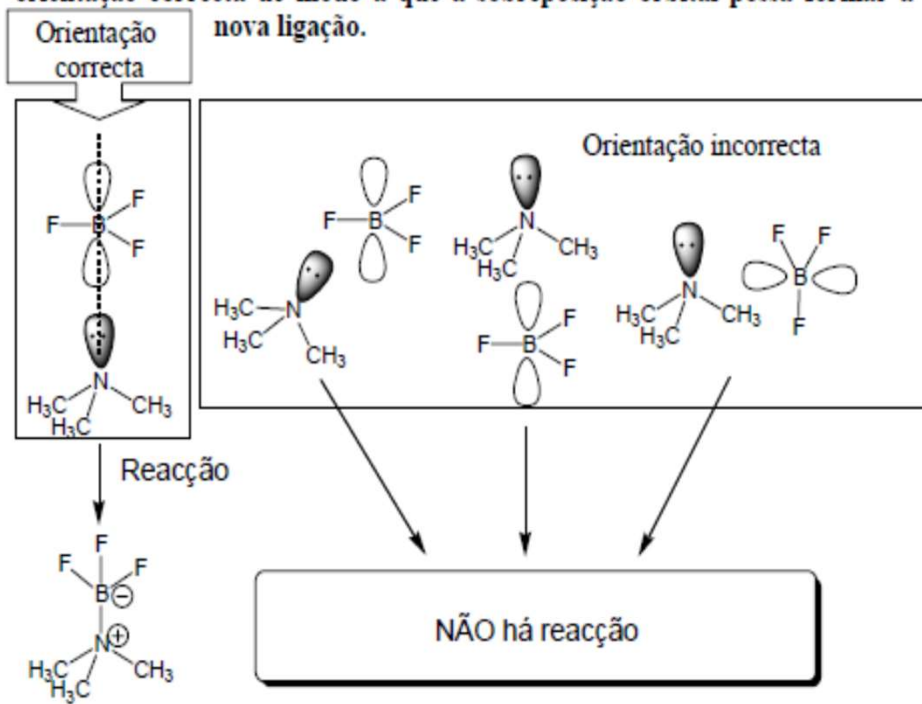
- **Mecanismo de uma reacção** – mostra a movimentação electrónica que ocorre durante a transformação dos materiais de partida em produtos, utilizando para o efeito formulas de estrutura e setas curvas para mostrar a movimentação de pares de electrões.
- **Nucleófilos (doadores de electrões)**- são espécies ricas em electrões e reagem com electrófilos. Têm “filia” por núcleos, isto é gostam de núcleos, centros deficitários electronicamente.
- **Electrófilos (aceitadores de electrões)**- são espécies com zonas com baixa densidade electrónica e podem reagir com nucleófilos. Têm “filia” por electrões, isto é gostam de centros com alta densidade electrónica.
- **Centro nucleófilo**- é o átomo ou a região de um nucleófilo com densidade electrónica elevada e que **doa electrões**. Em iões costuma ser o átomo carregado negativamente em espécies neutras é um átomo com um par de electrões livre (ex: O ou N) ou uma ligação múltipla (ex: alceno, alcino).
- **Centro electrófilo**- é o átomo ou a região de um electrófilo com a densidade electrónica baixa e que **aceita electrões**. Em iões positivos é o átomo carregado e em espécies neutras é um átomo com baixa densidade electrónica num grupo funcional (ex: C ou H ligado a átomos electronegativos como O ou N).

Centros nucleófilos e electrófilos em grupos funcionais comuns



Orientação correcta – sobreposição orbital

- Para que uma reacção seja efectiva as orbitais dos reagentes têm que ter a orientação correcta de modo a que a sobreposição orbital possa formar a nova ligação.



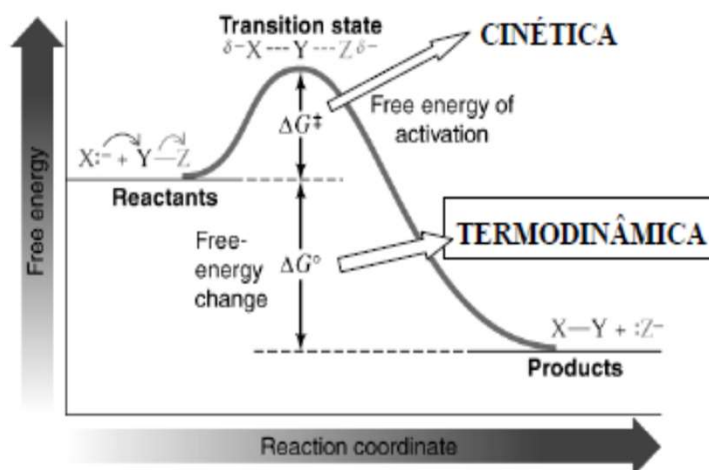
Energia e coordenadas de reacção

A colisão entre as duas moléculas tem de possuir energia suficiente para vencer a energia de activação de modo a que a reacção seja efectiva.

$$\Delta G^\ddagger$$

O valor de ΔG^\ddagger condiciona a velocidade da reacção (isto é, a

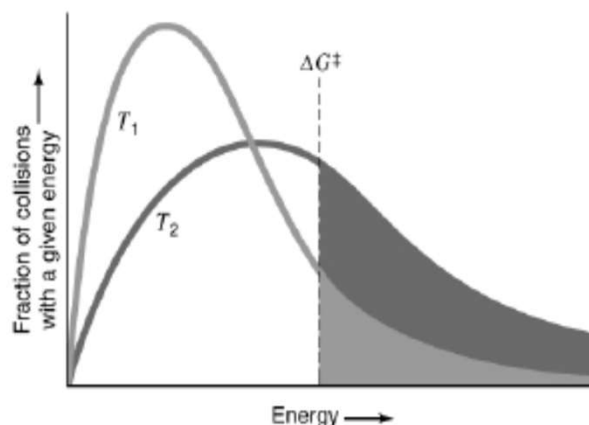
CINÉTICA DA REACÇÃO



Exemplo de um diagrama de energia livre para uma reacção do tipo S_N2 com $\Delta G < 0$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Energia de activação e temperatura do meio reaccional



Para que uma reacção tenha sucesso, a colisão entre duas moléculas tem de ter energia suficiente para vencer ΔG . Um aumento de temperatura do meio reaccional ($T_2 > T_1$) faz com que haja um maior número de colisões com energia suficiente aumentando a velocidade da reacção (área colorida).

Conclusões

- Numa reacção
 - Nucleófilos – doam electrões
 - Electrófilos – aceitam electrões
- As moléculas repelem-se devido à repulsão entre camadas electrónicas
- A atracção entre moléculas é devida a:
 - Atracção entre cargas opostas
 - Sobreposição entre orbitais do Nu e do E⁺.
- Para que uma reacção ocorra :
 - As moléculas têm que ter energia suficiente para vencer a repulsão electrostática
 - As moléculas têm que se aproximar na orientação correcta para que a nova ligação se possa formar.

Reacções Ácido-Base

Objectivos:

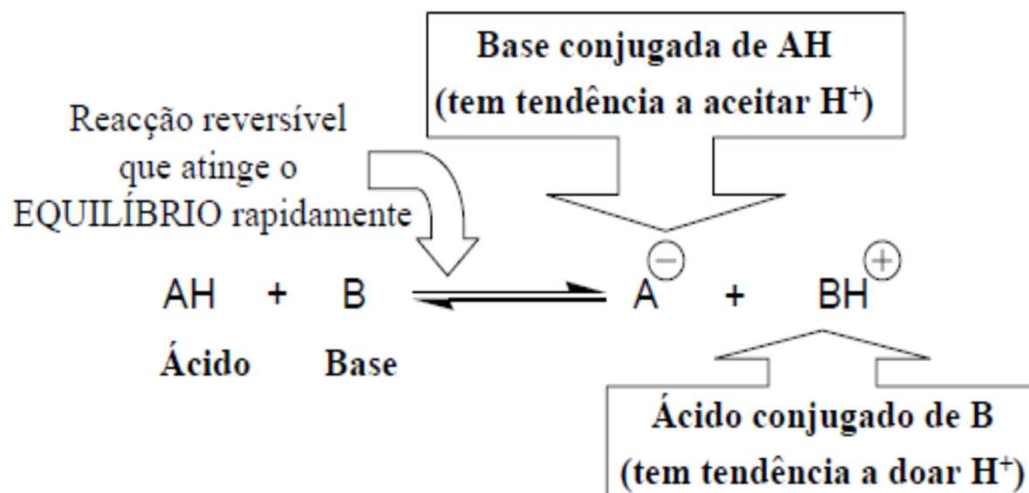
- Prever quais os protões ácidos numa molécula
- Prever o grau de acidez de um composto
- Comparar a acidez de dois compostos

Acidez, basicidade e pK_a

- Importância das reacções ácido-base:
 - Extremamente rápidas.
 - Reversíveis e termodinamicamente controladas.
 - Muitas vezes são o 1º passo de uma reacção orgânica.
 - Os ácidos e as bases servem muitas vezes de catalisadores em reacções químicas.
- O que é o pK_a ? Para que serve?
 - Indica-nos o grau de acidez de um composto
 - Por comparação de pK_a 's de diversos compostos consegue-se saber qual dos compostos ficará preferencialmente com o protão, o que pode ser determinante para o processo reactivo.

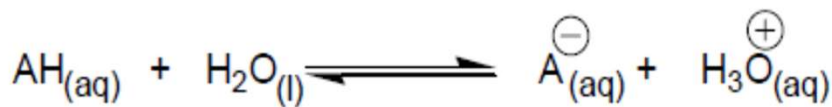
Ácidos e Bases de Brønsted-Lowry

- **Ácidos** - espécies com tendência a ceder prótons
- **Bases** - espécies com tendência a aceitar prótons



- Um ácido tem sempre uma base conjugada
- Qualquer base tem um ácido conjugado associado

pK_a-indica a posição do equilíbrio



Constante de equilíbrio

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

Como a concentração da água é constante define-se K_a como:

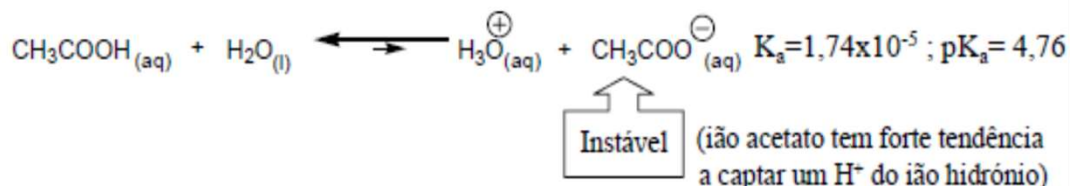
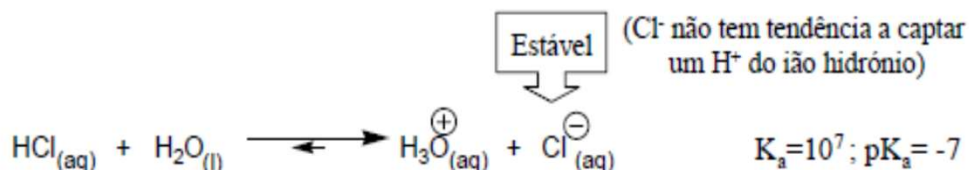
$$K_{\text{a}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Quanto MENOR o pK_a, mais FORTE é o ácido
 Quanto MAIOR o pK_a, mais FRACO é o ácido

$$\text{pK}_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}}$$

Acidez e estabilidade da base conjugada

Um composto é tanto mais ácido quanto
MAIS ESTÁVEL for a sua base conjugada



O ião acetato é uma base MAIS FORTE que o ião cloreto

Quanto MAIS ÁCIDO for um composto (MAIS FORTE), MAIS FRACA será a sua BASE conjugada

Quanto mais FORTE for uma BASE, MAIS FRACO será o seu ÁCIDO conjugado

Valores aproximados de pK_a de alguns ácidos

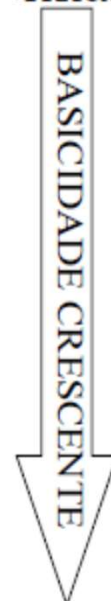
ÁCIDO
+FORTE



ÁCIDO
+FRACO

Ácido	pK _a	Base
HI	ca. -10	I ⁻
HCl	ca. -7	Cl ⁻
H ₂ SO ₄	ca. -3	HSO ₄ ⁻
HSO ₄ ⁻	2,0	SO ₄ ⁻²
CH ₃ COOH	4,8	CH ₃ COO ⁻
C ₆ H ₅ NH ₃	5,0	C ₆ H ₅ NH ₂
H ₂ S	7,0	HS ⁻
NH ₄ ⁺	9,2	NH ₃
C ₆ H ₅ OH	10,0	C ₆ H ₅ O ⁻
H ₂ O	15,74	OH ⁻
CH ₃ OH	15,5	CH ₃ O ⁻
CH ₃ COCH ₃	20,0	CH ₃ COCH ₂ ⁻
HC≡CH	25	HC≡C ⁻
NH ₃	33	NH ₂ ⁻
C ₆ H ₆	ca. 43	C ₆ H ₅ ⁻
CH ₄	ca. 48	CH ₃ ⁻

BASE
+FRACA



BASE
+FORTE

Valores aproximados de pK_a de alguns ácidos (cont.)

	Acid	Approximate pK _a	Conjugate Base	
Strongest Acid	HSbF ₆	< -12	SbF ₆ ⁻	Weakest Base
	HI	-10	I ⁻	
	H ₂ SO ₄	-9	HSO ₄ ⁻	
	HBr	-9	Br ⁻	
	HCl	-7	Cl ⁻	
	C ₆ H ₅ SO ₃ H	-6.5	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	
	(CH ₃) ₂ OH	-3.8	(CH ₃) ₂ O	
	(CH ₃) ₃ C=OH	-2.9	(CH ₃) ₃ C=O	
	CH ₃ OH ₂ ⁺	-2.5	CH ₃ OH	
	H ₃ O ⁺	-1.74	H ₂ O	
	HNO ₃	-1.4	NO ₃ ⁻	
	CF ₃ CO ₂ H	0.18	CF ₃ CO ₂ ⁻	
	HF	3.2	F ⁻	
	H ₂ CO ₃	3.7	HCO ₃ ⁻	
	CH ₃ CO ₂ H	4.75	CH ₃ CO ₂ ⁻	
	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	9.0	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ ⁻	
	NH ₄ ⁺	9.2	NH ₃	
	C ₆ H ₅ OH	9.9	C ₆ H ₅ O ⁻	
	HCO ₃ ⁻	10.2	CO ₃ ²⁻	
	CH ₃ NH ₃ ⁺	10.6	CH ₃ NH ₂	
	H ₂ O	15.7	OH ⁻	
	CH ₃ CH ₂ OH	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻	
	(CH ₃) ₂ COH	18	(CH ₃) ₂ CO ⁻	
	CH ₃ COCH ₃	19.2	-CH ₃ COCH ₃ ⁻	
	HC≡CH	25	HC≡C ⁻	
	H ₂	35	H ⁻	
	NH ₃	38	NH ₂ ⁻	
	CH ₂ =CH ₂	44	CH ₂ =CH ⁻	
Weakest Acid	CH ₃ CH ₃	50	CH ₃ CH ₂ ⁻	Strongest Base

↑
Increasing acid strength

↓
Decreasing base strength

Acid-Base

"superacids" HSbF₆

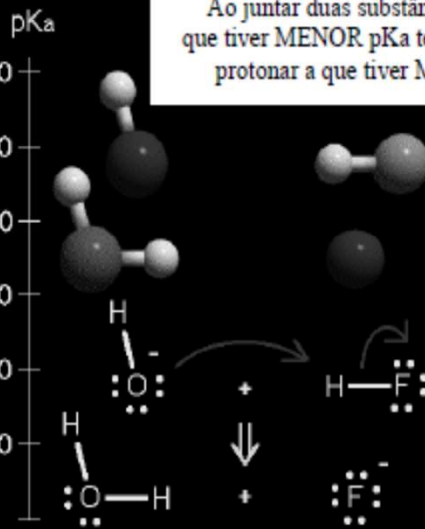
"mineral acids" HCl

(-1.74) H₃O⁺

(3.2) HF

(15.74) H₂O

(~50) CH₃CH₃

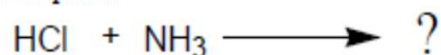


Ao juntar duas substâncias, aquela que tiver MENOR pK_a tem tendência a protonar a que tiver MAIOR pK_a

Como saber se há reacção? (2)

As reacções ácido-base favorecem a formação da base mais fraca e do ácido mais fraco

Igualmente de um modo simplista:



1) Escrever a reacção completa



2) Identificar as bases e ácidos e comparar os pKa's



Factores mais importantes que afectam a acidez de um composto AH:

- Estabilidade intrínseca da base conjugada (base + estável \rightarrow ácido + forte).
 - Carga negativa num átomo electronegativo
 - Dispersão de carga por diversos átomos
- Força da ligação A—H (ligação + forte \rightarrow ácido + fraco)
- Solvente (quanto melhor um solvente estabilizar A^- , mais forte será o ácido AH.)

Variação num período e num grupo

A carga negativa num elemento electronegativo estabiliza a base conjugada

> Menor Electronegatividade → > Maior Electronegatividade
 > Menor acidez → > Maior acidez

	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
pK _a	48	33	16	3
	> Ligação A-H mais FORTE > Menor acidez			HCl -7
				HBr -9
				HI -10

NOTA: ordenação válida para compostos com a mesma carga

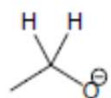
> Ligação A-H mais fraca
 (devido à menor sobreposição entre a orbital s do H e às orbitais crescentes do outro átomo)
 > Maior acidez

Estabilização de A⁻ por ressonância

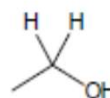
Maior for a deslocalização da carga negativa em A⁻

Base mais ESTÁVEL

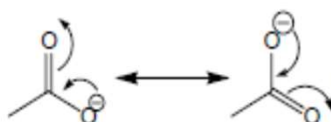
Ácido conjugado Mais FORTE



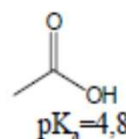
Carga localizada em **1** oxigénio



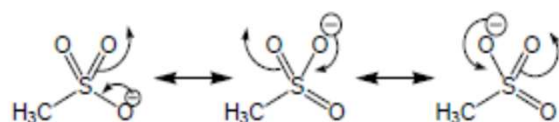
pK_a=15,9



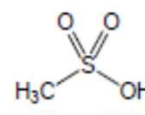
Carga deslocalizada por **2** oxigénios



pK_a=4,8



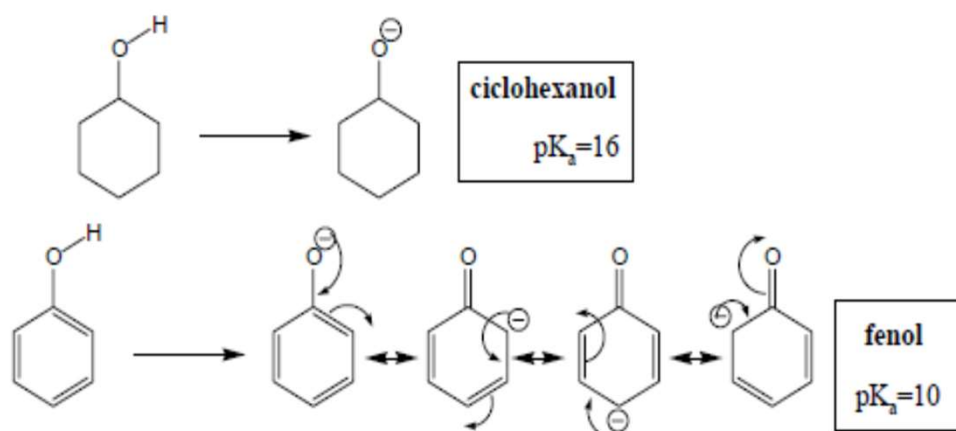
Carga deslocalizada por **3** oxigénios



pK_a= - 1,9

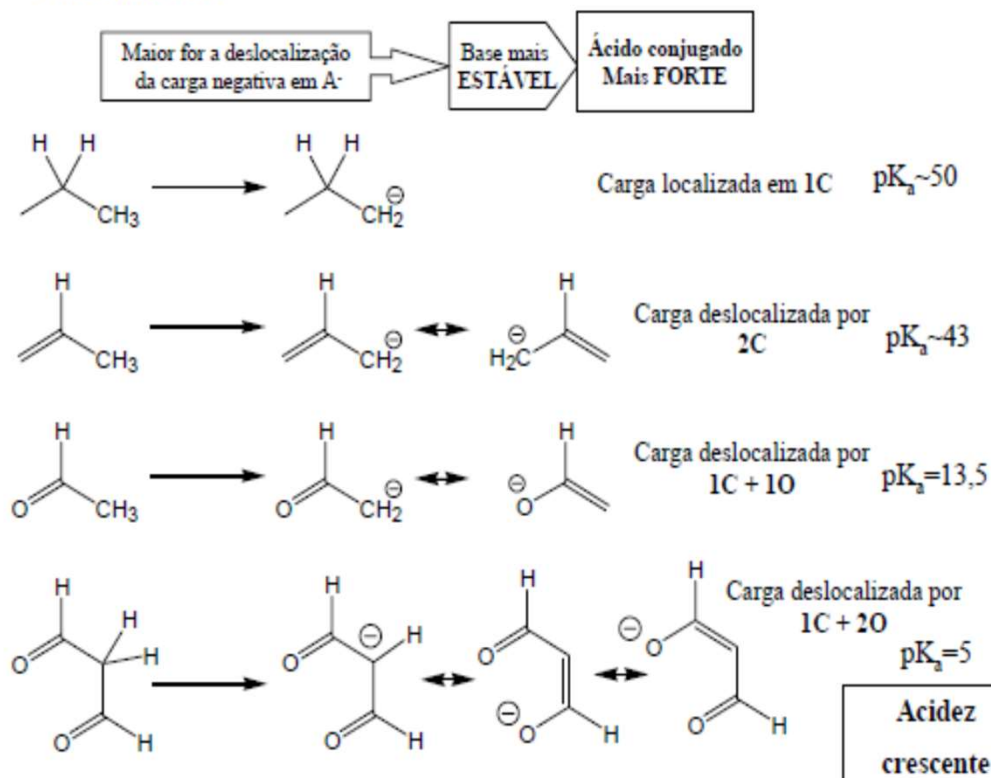
Acidez crescente

Estabilização de A⁻ por ressonância



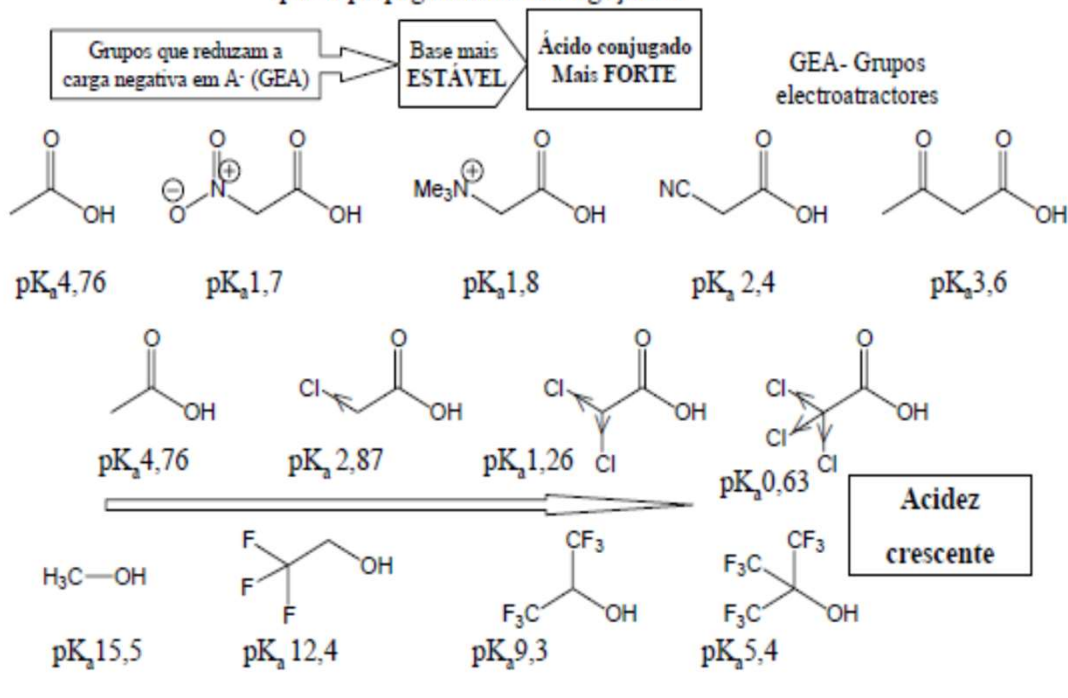
Ácido	RSO ₂ OH	RCOOH	ArOH	ROH
pK _a aproximado	0	5	10	15

Carbaniões



Efeito Indutivo (Grupos electroatractores / electrodoadores)

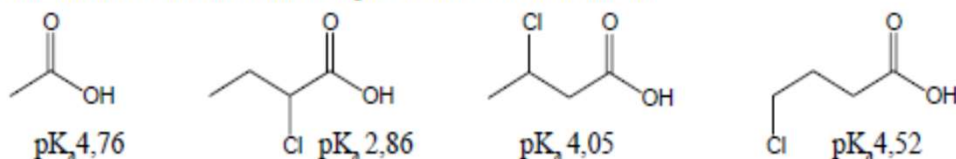
Efeito indutivo- efeito electrostático (dador ou atractor de electrões)
que se propaga através das ligações σ



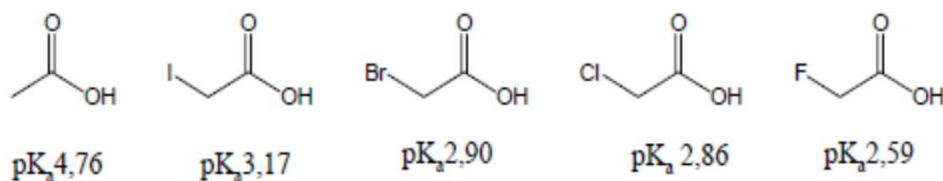
Efeito Indutivo-grupos electroatractores

Grupos que reduzam a carga negativa em A^- (GEA) \rightarrow Base mais ESTÁVEL \rightarrow Ácido conjugado Mais FORTE

O efeito indutivo diminuiu muito rapidamente com a distância



O efeito indutivo depende da electronegatividade dos elementos em causa



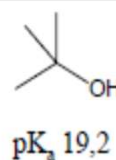
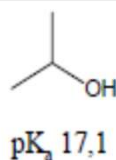
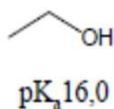
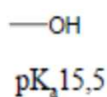
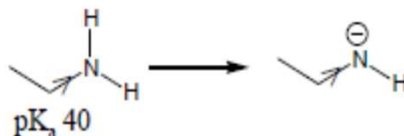
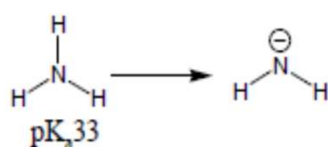
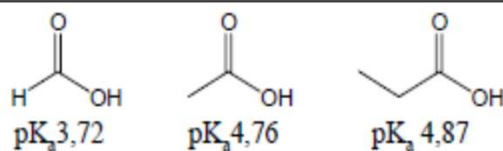
MAIOR electronegatividade \rightarrow base conjugada mais estável \rightarrow ácido MAIS forte

Efeito Indutivo-grupos electrodoadores

Grupos que **AUMENTEM**
a carga negativa em A^-

Base **MENOS**
ESTÁVEL

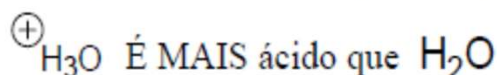
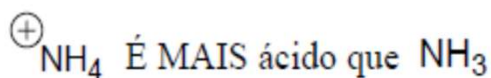
Ácido conjugado
Mais FRACO



Carga do átomo que liberta o protão

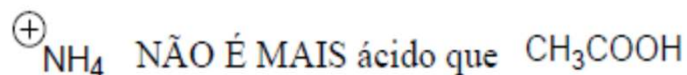
Um dado átomo contendo o octeto electrónico completo e carga positiva torna os átomos de H mais ácidos comparativamente à espécie neutra.

Ex:



Isto não quer dizer que todas as espécies carregadas sejam mais ácidas que outras espécies neutras.

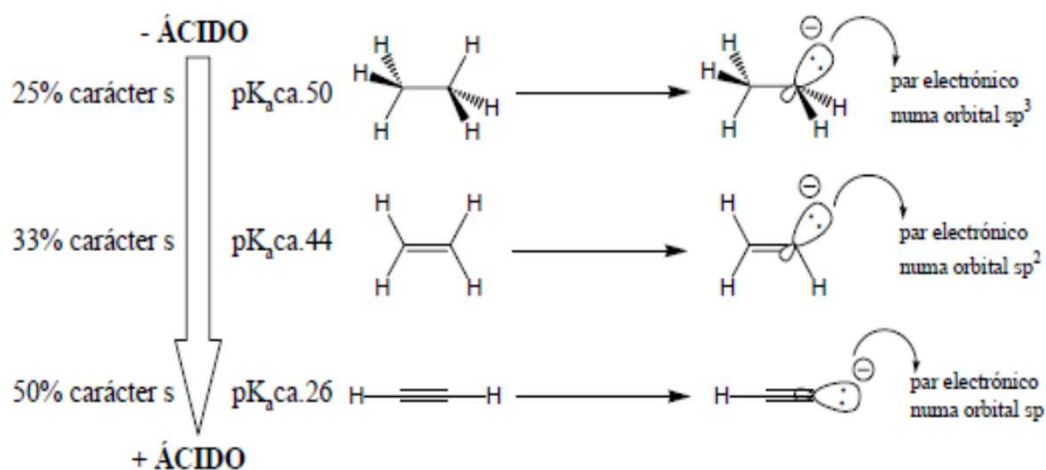
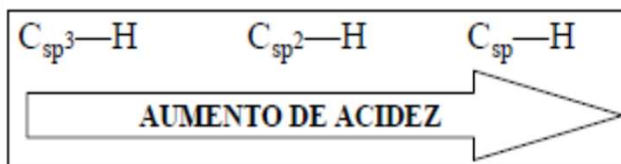
Ex:



Hibridação do átomo de Carbono

As orbitais *s* mantêm os electrões mais perto do núcleo, comparativamente a orbitais *p*. Quanto maior carácter *s* uma orbital híbrida tiver, maior deverá ser a acidez dos prótons a ela ligados.

Assim,



Acidez- PONTOS CHAVE

- Quanto mais estável for a base conjugada, mais forte será o ácido. A estabilização da base pode ser efectuada por:
 - Carga negativa num elemento electronegativo
 - Deslocalizando a carga por outros átomos de carbono ou ainda melhor por átomos electronegativos
 - Diminuindo a carga efectiva pelo efeito de grupos electroatractores por polarização de ligações σ (efeito indutivo)
 - Carga negativa colocada numa orbital com muito carácter *s*
 - Anião formado é aromático

BASICIDADE

- Bases - espécies com tendência a aceitar prótons OU doar electrões

Como medir a força de uma BASE? Qual é o poder de atracção da BASE por um próton?

Estas questões podem ser reformuladas como:

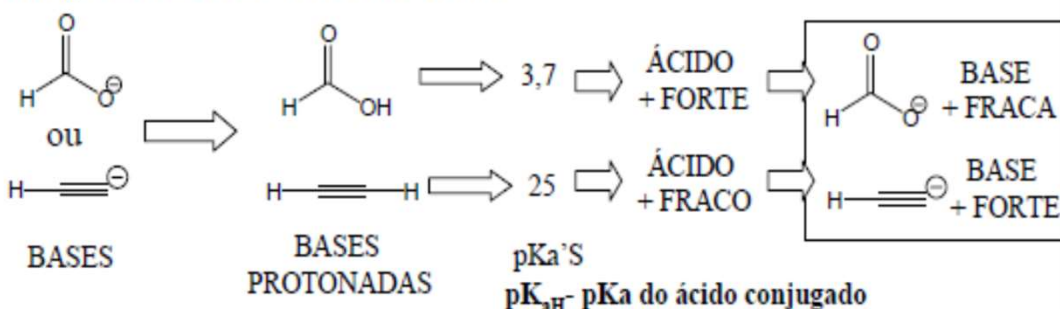
Qual a "vontade" que a base protonada tem para manter o seu próton extra?

OU

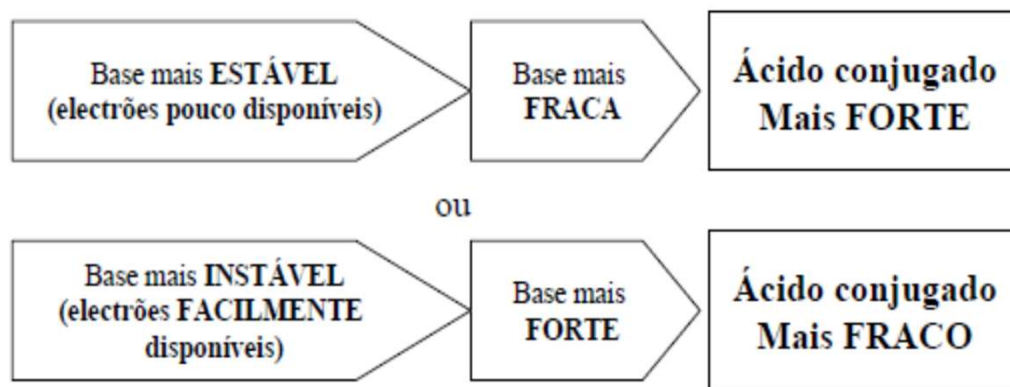
Qual a acidez da base protonada?

Interessa-nos assim comparar a acidez da base protonada

Ex, qual das DUAS bases é a mais forte?

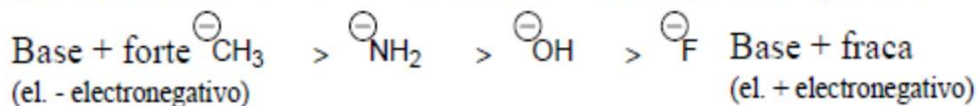


Quais os factores que afectam a basicidade de um composto?



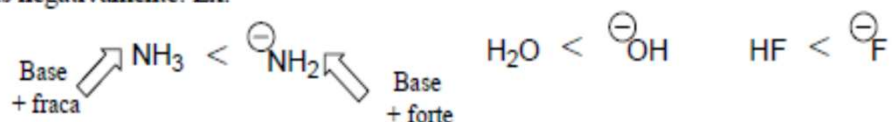
1) Electronegatividade do elemento contendo a carga negativa

No mesmo período da tabela periódica, quanto mais electronegativo for o elemento com a carga **NEGATIVA**, mais estabilizada será a base e menos básico será o composto. Ex:



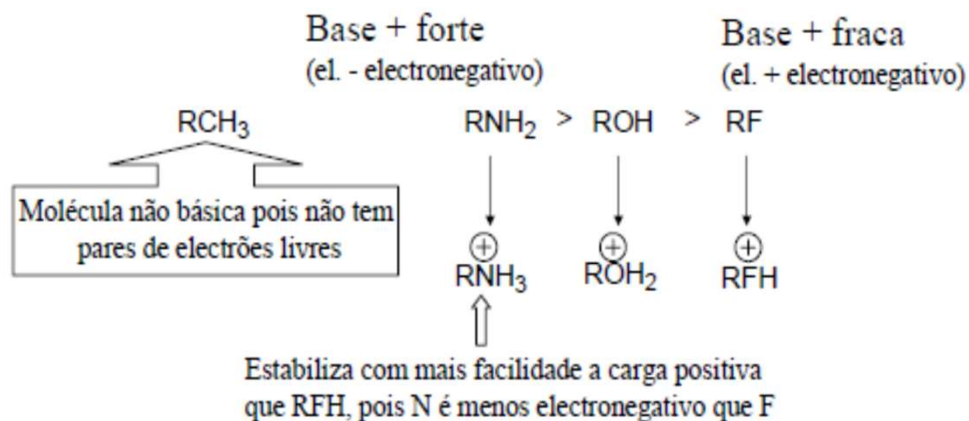
2) Carga do elemento contendo o par de electrões

As moléculas neutras são muito menos básicas que as correspondentes moléculas carregadas negativamente. Ex:



3) Características do elemento que contém o par electrónico

Moléculas neutras com elemento básico pertencente ao mesmo período



Estabilização da base A⁻ (carregada negativamente)
por:

- Electronegatividade do átomo contendo a carga negativa
- Efeitos de ressonância
- Efeitos indutivos
- Hibridação do átomo

Todos estes factores já foram analisados quando se abordou a acidez.

Não esquecer:

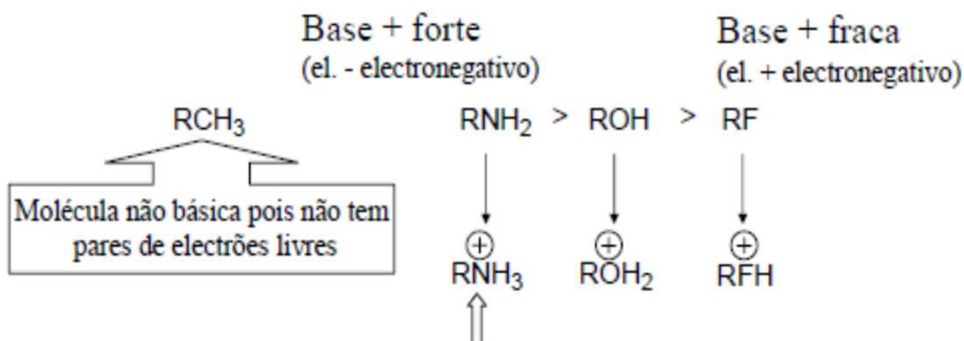
uma base forte tem um ácido conjugado fraco, enquanto
uma base fraca tem um ácido conjugado forte.

Factores que determinam a força de uma base neutra
(NÃO carregada negativamente):

- Acessibilidade (disponibilidade) do par electrónico
 - Electronegatividade do elemento com o par electrónico
 - Efeitos indutivos
 - Possibilidade de deslocalização do par electrónico
- Estabilização da carga positiva no ácido conjugado
 - Por deslocalização
 - Por efeitos de solvente

Electronegatividade do elemento que contém o par electrónico

Moléculas neutras com elemento básico pertencente ao mesmo período



- Estabiliza com mais facilidade a carga positiva que RFH , pois N é menos electronegativo que F
- O átomo de F tem os electrões mais “agarrados”, isto é menos disponíveis que os electrões do átomo de N
- As bases neutras com átomos de azoto são das bases neutras mais forte em química orgânica.

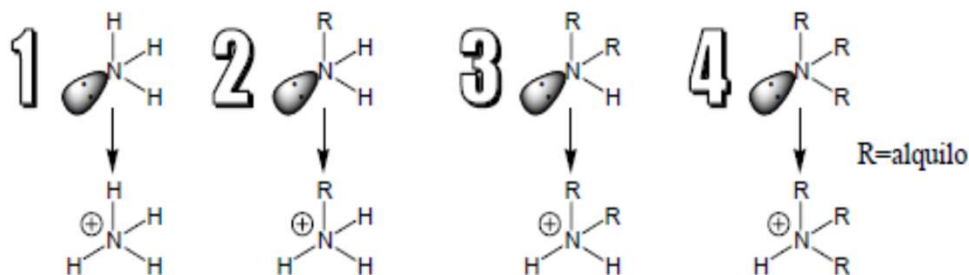
Factores que REDUZEM a força de uma base azotada (NÃO carregada negativamente):



- O par de electrões do átomo de azoto encontra-se menos acessível (i.e. o composto é menos básico) quando:
 1. O átomo de azoto está ligado a grupo(s) electroattractores
 2. O par de electrões está numa orbital híbrida sp ou sp^2
 3. O par de electrões está conjugado com um grupo electroattractor
 4. O par de electrões está envolvido na aromaticidade de um composto

1. Efeitos indutivos

- Substituintes doadores aumentam a densidade de carga, aumentando a basicidade
- Substituintes atratores diminuem a densidade de carga, diminuindo a basicidade



Aumento da estabilização de carga positiva no ácido conjugado por doação dos grupos alquilo → Aumento da Basicidade 1→4

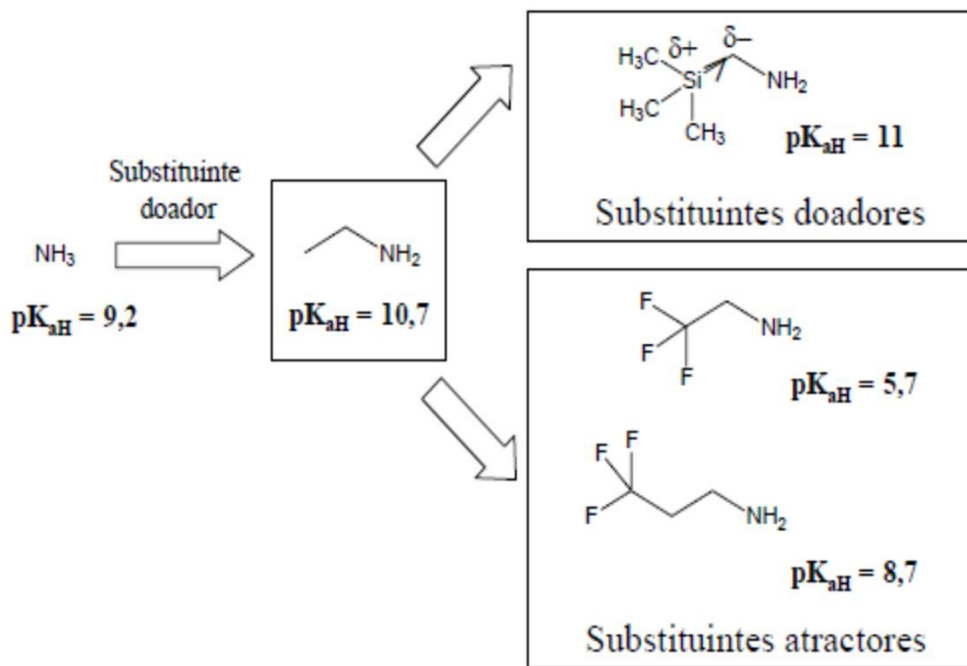
Aumento da estabilização de carga positiva no ácido conjugado por formação de pontes de hidrogénio com o solvente

No estado gasoso observou-se aumento de basicidade 1→4
 No estado líquido observou-se uma inversão devido ao efeito de solvatação

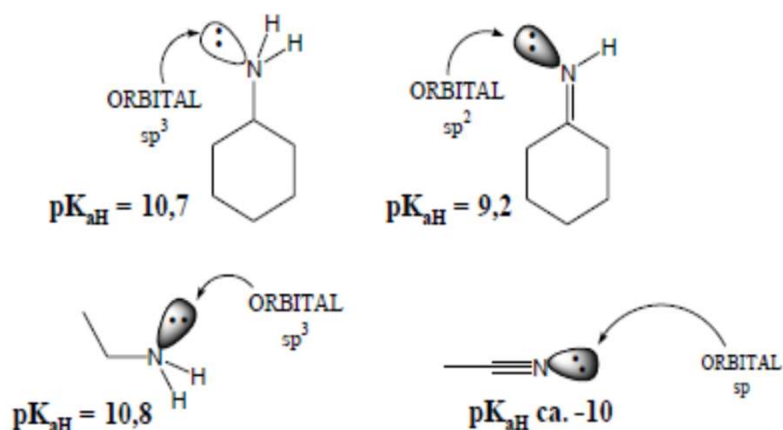
pK_{aH^+} : NH_3 9,24 ; EtNH_2 10,7 ; Et_2NH 11,0 ; Et_3N 10,8

1. Efeitos indutivos

- Substituintes doadores aumentam a densidade de carga, aumentando a basicidade
- Substituintes atratores diminuem a densidade de carga, diminuindo a basicidade



2. Tipo de orbital híbrida ocupada pelo par electrónico

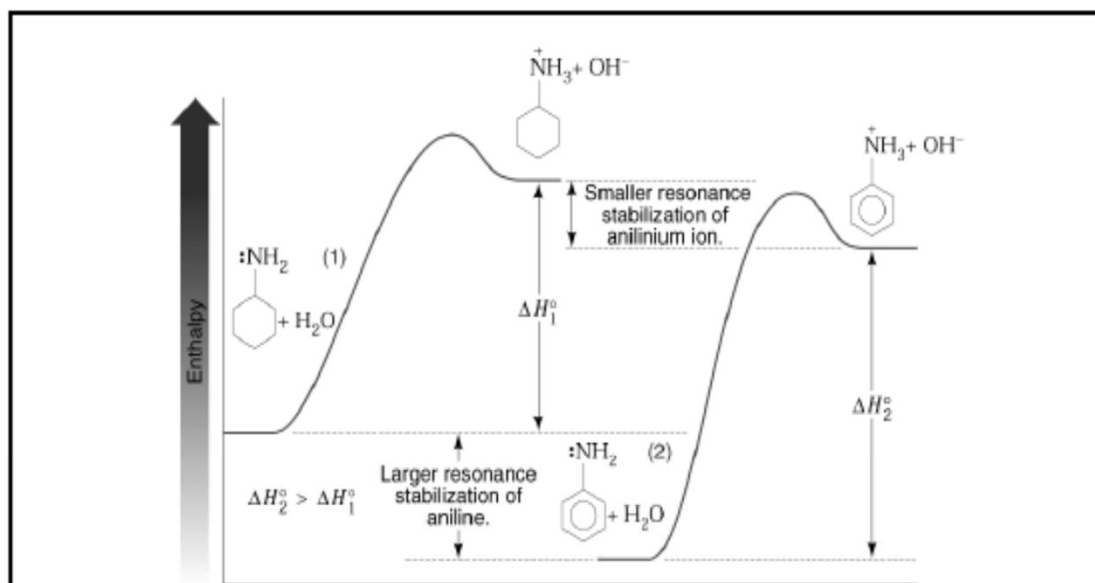
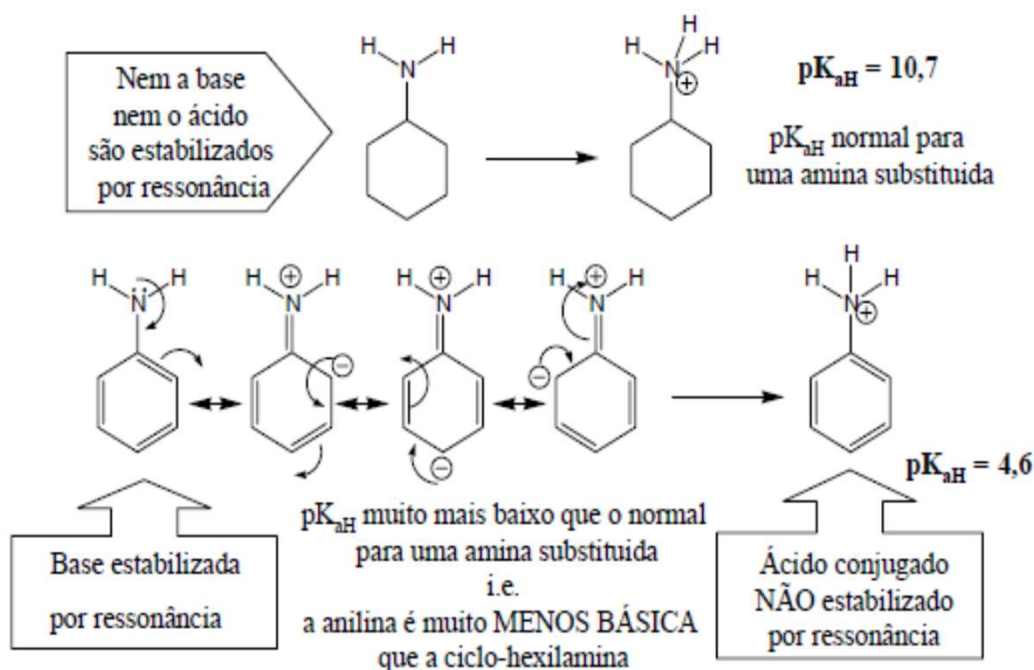


Aumento do carácter s da orbital híbrida que contém o par electrónico



Diminuição da Basicidade

3. Conjugação com um grupo electrotractor (efeito de ressonância)

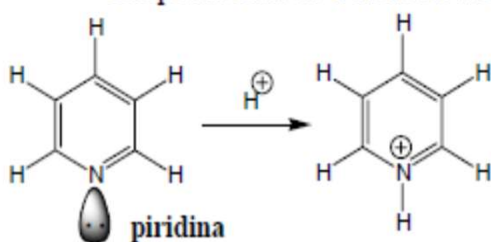


Substituintes do anel aromático que estabilizem as formas de ressonância de anilinas não protonadas **DIMINUEM AINDA MAIS A BASICIDADE.**

Substituintes do anel aromático que instabilizem as formas de ressonância de anilinas não protonadas **AUMENTAM A BASICIDADE.**

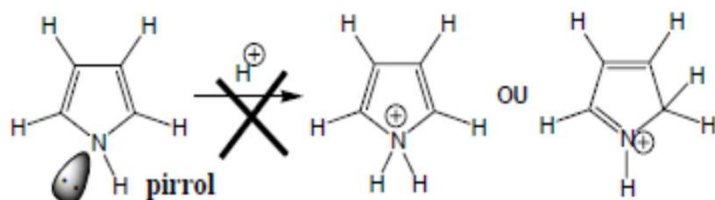
4. Par electrónico envolvido na aromaticidade

Compostos com $4n+2$ electrões π conjugados são aromáticos.

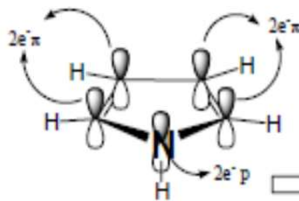


$$pK_{aH} = 11$$

O par electrónico que capta o protão
NÃO está envolvido na aromaticidade
A piridina é um composto BÁSICO



$$pK_{aH} = -4$$



O par electrónico que capta o protão
ESTÁ envolvido na aromaticidade

O pirrol é um composto
NÃO BÁSICO

6e π EM CONJUGAÇÃO

Protonação em oxigénio

- O oxigénio é por natureza muito menos básico que o átomo de azoto, pois o aumento de electronegatividade faz com que o átomo de oxigénio não pretenda partilhar os electrões com tanta facilidade.
- Os factores que influenciam a basicidade de um átomo de oxigénio são idênticos aos analisados para os átomos de azoto embora sejam muito menos pronunciados

pK_{aH} para algumas bases oxigenadas

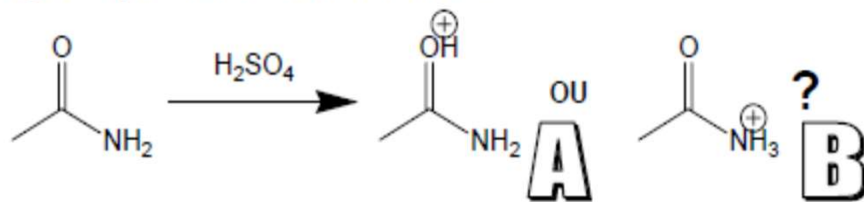
Composto	Base	pK_{aH} aproximado	Ácido
Cetona		-7	
Ácido carboxílico		-7	
Fenol		-7	
Éster		-5	

pK_{aH} para algumas bases oxigenadas (cont.)

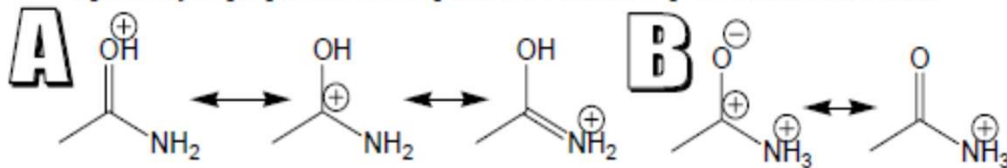
Composto	Base	pK _{aH} aproximado	Ácido
Álcool		-4	
Éter		-4	
Água		-1,74	
Amida		-0,5	

Qual o átomo/grupo protonado?

Inúmeras vezes, a "base" contém diversos átomos com pares de electrões disponíveis para captar um próton, actuando como bases. Ex:



Como a reacção ácido-base é controlada termodinamicamente a protonação que produzir o composto mais estável é que ocorrerá na realidade



A é muito mais estável que B, logo A será o composto que se forma por protonação da molécula inicial. Poderá haver mais que uma protonação de uma molécula, mas isso depende sempre dos pK_a's dos ácidos envolvidos.

Estereoquímica

Estereoquímica

diz respeito à estrutura tridimensional das moléculas

Isómeros

moléculas diferentes com a mesma fórmula molecular

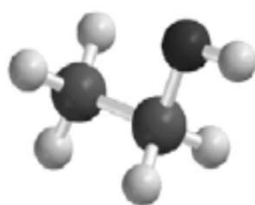
Classificação de isómeros

• Conectividade atômica

- Se a conectividade atômica é diferente (átomos ligados de modo diferente) então temos

ISÓMEROS CONSTITUCIONAIS

Ex:



Ethyl alcohol

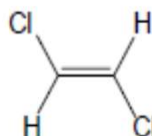
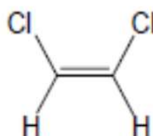


Dimethyl ether

- Se a conectividade atômica é idêntica e se estamos na presença de moléculas diferentes então estas dizem-se

ESTEREOISÓMEROS

Ex:

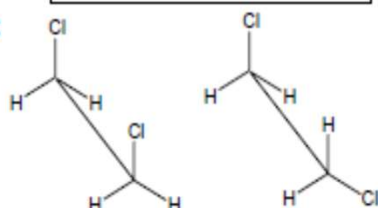


Classificação de estereoisómeros

- Rotação em torno de ligação simples
 - Se os dois compostos podem ser interconvertidos por rotação em torno de uma ligação simples então temos

CONFÓRMEROS

Ex:



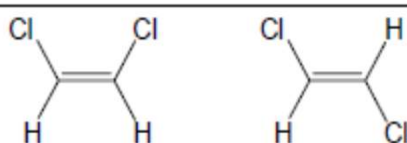
Nota:

- Dois confórmers só serão dois isómeros quando a rotação em torno da ligação simples for restringida.
- Se essa rotação não for restringida então os dois confórmers são duas representações da mesma molécula

- Caso contrário, e se estamos na presença de moléculas diferentes então estas dizem-se

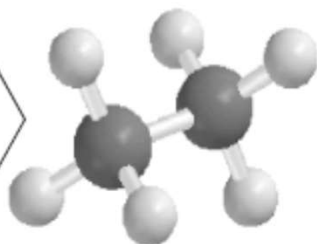
ISÓMEROS CONFIGURACIONAIS

Ex:

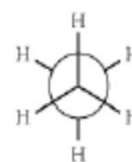
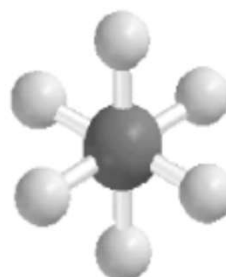


Confórmers do etano

Forma em Estrela (+ estável)

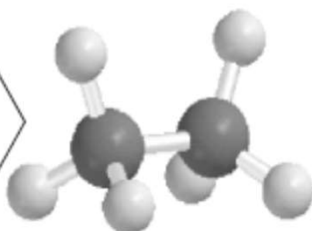


(a) Cavalete

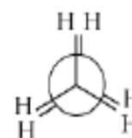
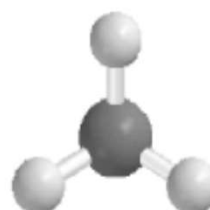


(b) Projecção de Newman

Forma Eclipsada (+ instável)



(a)

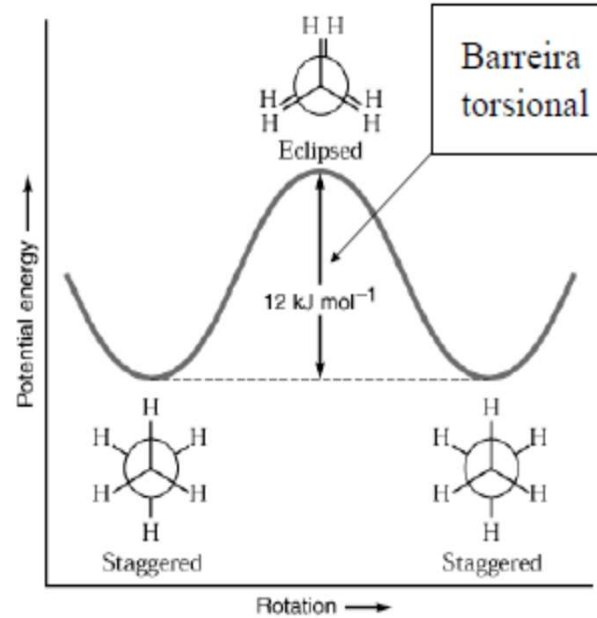


(b)

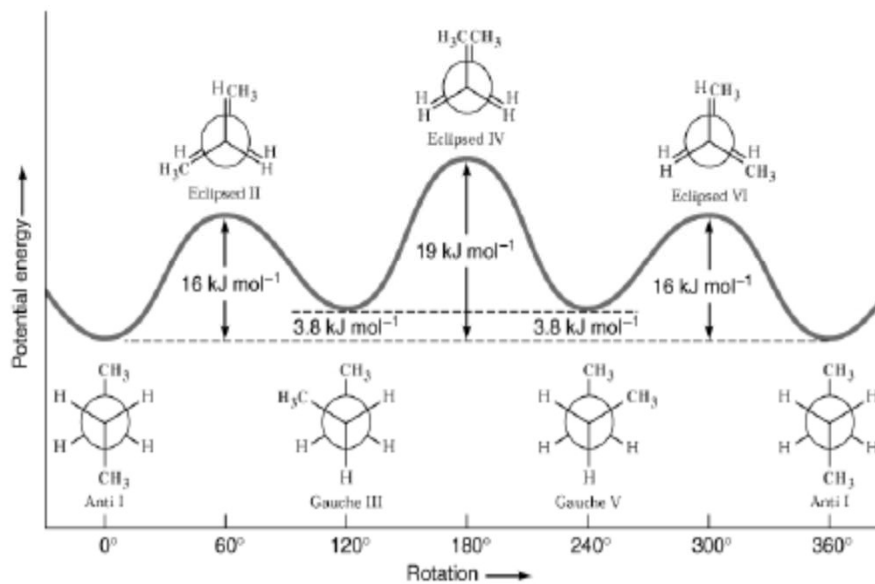
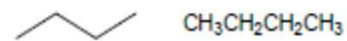
Energia dos conformémeros do etano

Conformação
ECLIPSADA
(mais instável)

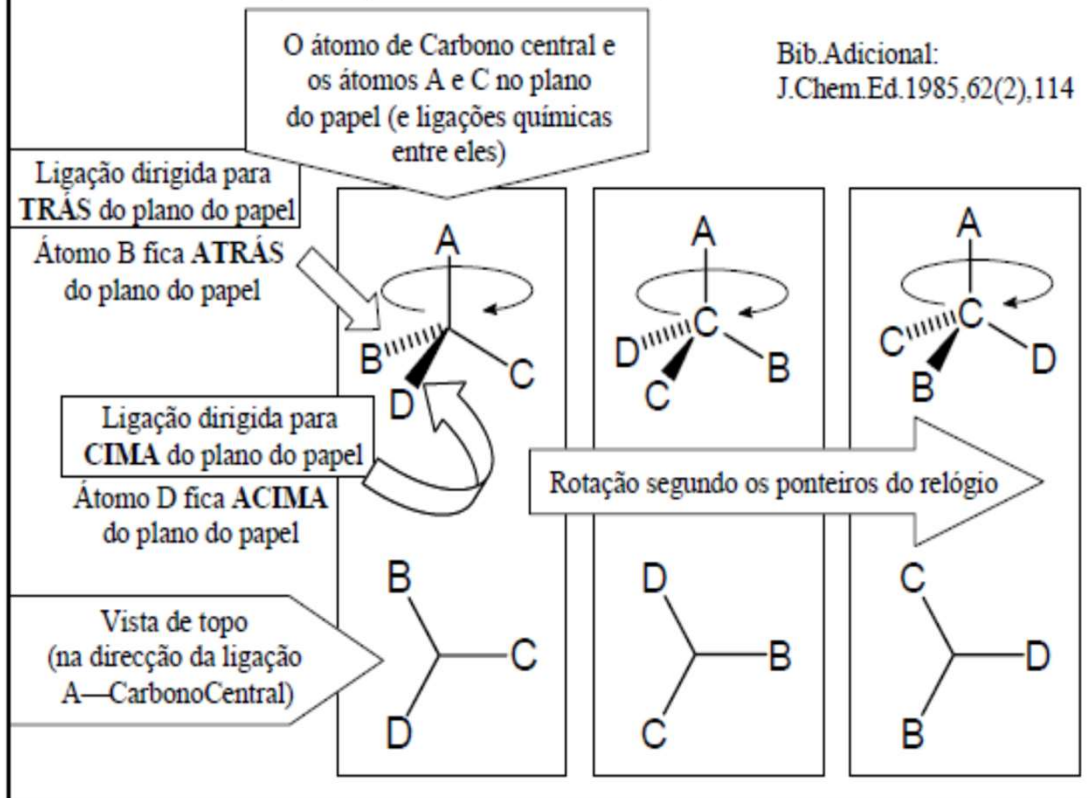
Conformação
em ESTRELA
(mais estável pois
há menor repulsão
entre os átomos de
H nos dois carbonos
adjacentes)



Energia dos conformémeros do butano



Convenções para representação de 3D em 2D

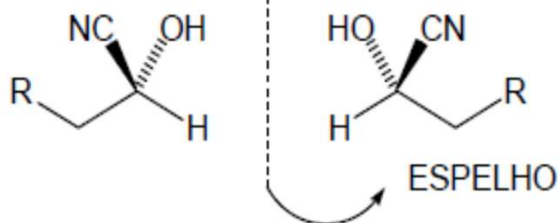


Classificação de isómeros configuracionais

- Se são imagem do espelho um do outro, então dizem-se

ENANTIÓMEROS

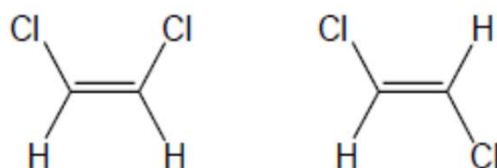
Ex:



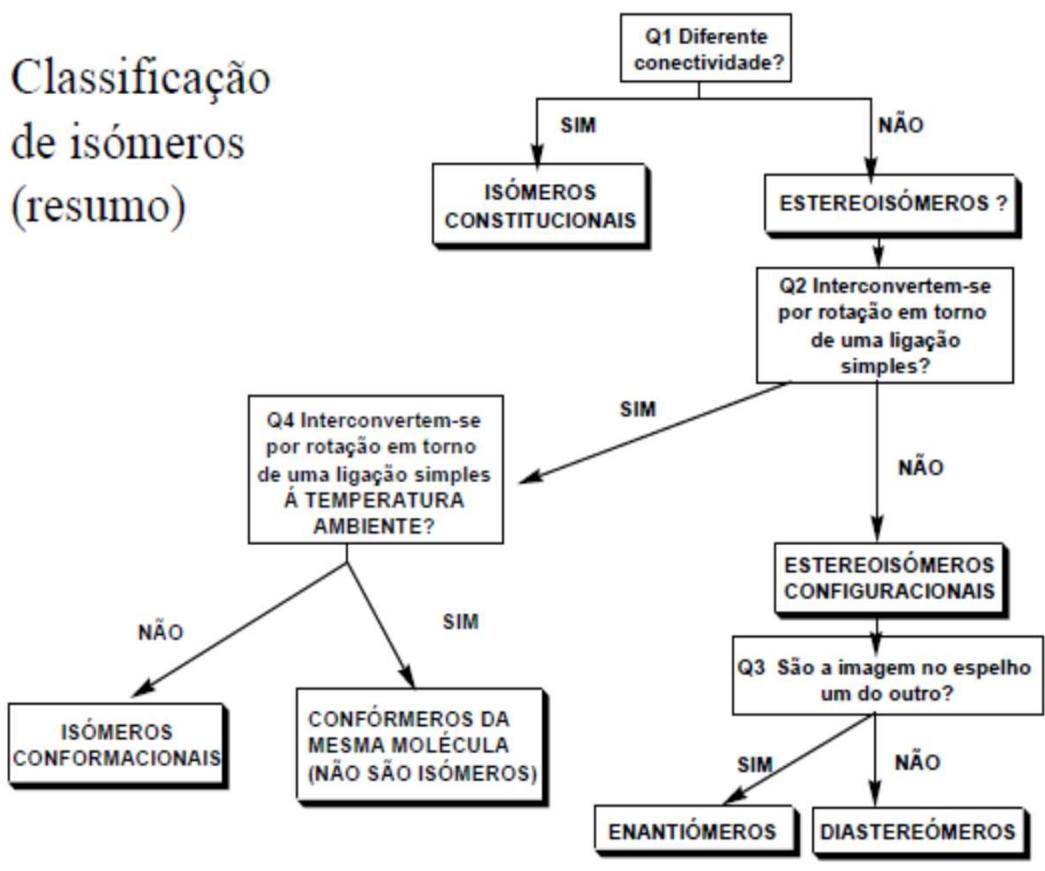
- Se não são a imagem do espelho um do outro, então os dois compostos dizem-se

DIASTEREÓMEROS

Ex:



Classificação de isómeros (resumo)

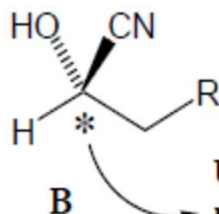
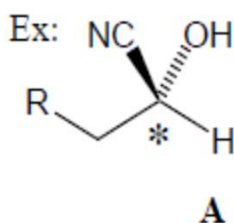


ENANTIÓMEROS

- Estruturas **não idênticas** que são a imagem do espelho uma da outra (é uma relação entre **2 moléculas**)

QUIRALIDADE

- Uma estrutura é quiral quando não é sobreponível com a sua imagem num espelho (é uma característica de **uma molécula**)



Utiliza-se para marcar um centro assimétrico (ou estereogénico)

A e B são enantiómeros entre si

Quer A, quer B são quirais

Como saber se uma molécula é quiral?

R: Fazer a sua imagem no espelho e comparar com a molécula original

C com 4 substituintes diferentes

• CASO1

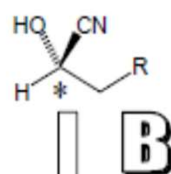
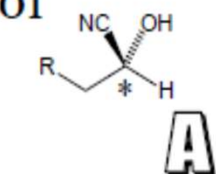
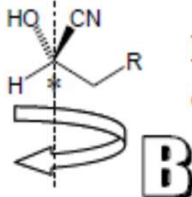
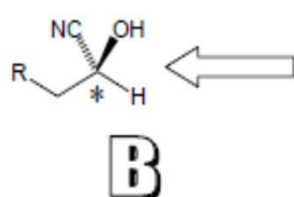


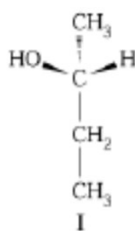
Imagem no espelho

Serão IDÊNTICAS?

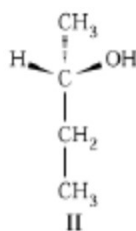


Rotação 180° segundo o eixo representado

A e B não são sobreponíveis, logo são ENANTIÓMEROS

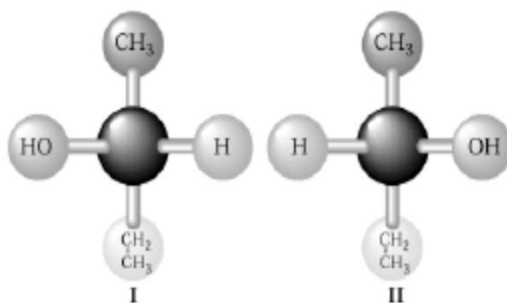


I

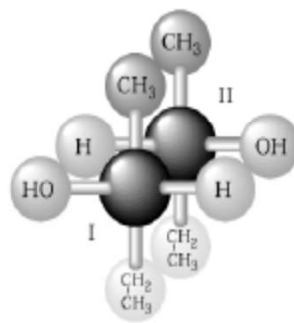


II

(a)



(b)



(c)

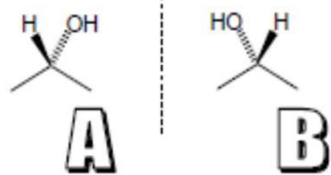
- Uma molécula com **APENAS** um centro estereogénico (ou centro assimétrico) é necessariamente quiral e tem um enantiómero
- Uma molécula com apenas 1 átomo com 4 substituintes diferentes é sempre quiral

A e A' serão quirais ?

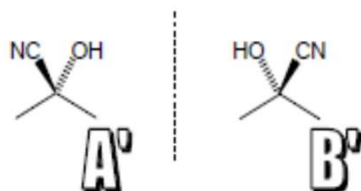
R: Fazer a sua imagem no espelho e comparar com a molécula original

• CASO 2

C com 3 substituintes diferentes



B é a imagem no espelho de A
A e B são **IDÊNTICAS**,
são a **MESMA** molécula



B' é a imagem no espelho de A'
A' e B' são sobreponíveis,
são a **MESMA** molécula

A e A' dizem-se moléculas **AQUIRAIS**

(não possuem enantiômeros, sendo sobreponíveis/idênticas
às suas imagem no espelho)

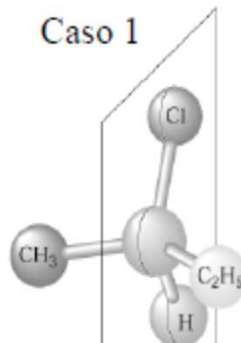
Qual a diferença essencial entre o Caso 1 e o Caso 2?

• Simetria

Tem um plano de simetria que passa pelos átomos C, H e Cl



C tem 3 grupos diferentes

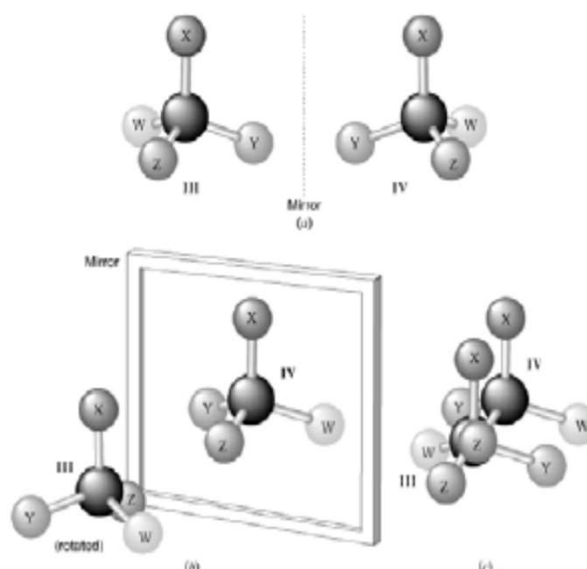


C tem 4 grupos diferentes

No Caso 2 a molécula tem um plano de simetria, enquanto no Caso 1 esse plano não existe, permitindo a existência de enantiômeros

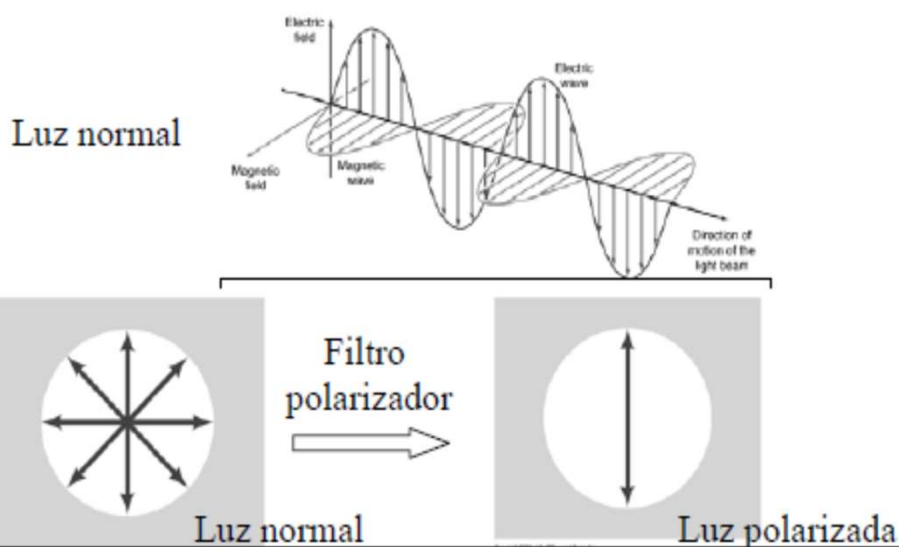
Conclusões

- Quando uma molécula contém APENAS 1 carbono com 4 substituintes diferentes NÃO terá um plano de simetria e será QUIRAL.
- Um átomo de C com 4 substituintes diferentes é designado como **centro estereogénico** ou **centro assimétrico**
- Um átomo de C com dois substituintes iguais não é um centro estereogénico



Como distinguir enantiómeros?

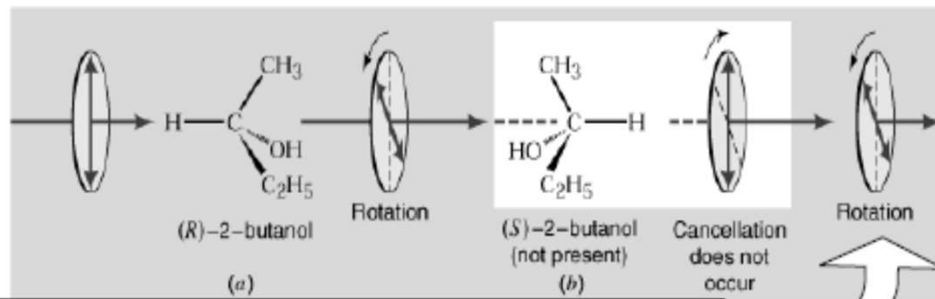
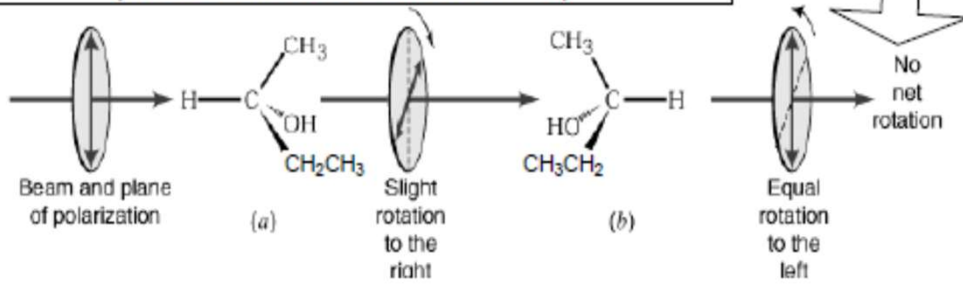
Iguais propriedades físicas, químicas e espectroscópicas com uma excepção: rodam o plano da luz polarizada em direcções opostas dizendo-se assim que são opticamente activos.



Nota: compostos não quirais (AQUIRAIS) NÃO rodam o plano da luz polarizada e dizem-se opticamente INATIVOS

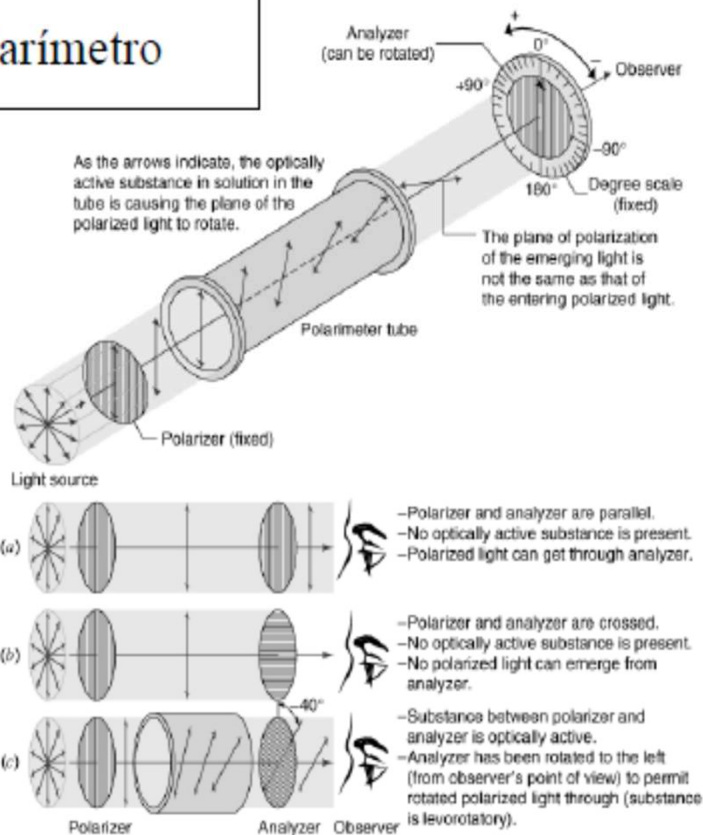
Polarimetria

Mistura equitativa dos dois isómeros
(mistura racêmica ou racemato)



Apenas um isómero presente

Polarímetro



Rotação específica $[\alpha]$

- O ângulo de rotação observado – α – é variável e depende de vários factores, sendo os mais importantes o comprimento da célula, a concentração, a temperatura, o solvente e o comprimento de onda.

Rotação específica
(cte para uma substância
enantiomericamente pura)

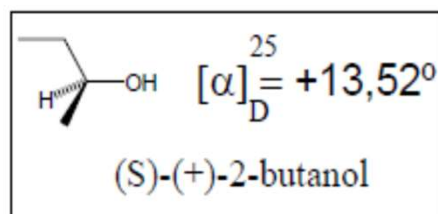
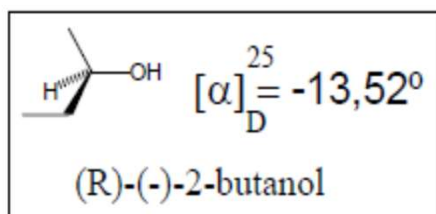
$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha}{c \times l}$$

T-Temperatura;
 λ -c.d.o.

Rotação observada
(variável)

Comprimento da
célula (dm)

Concentração (g/cm³)



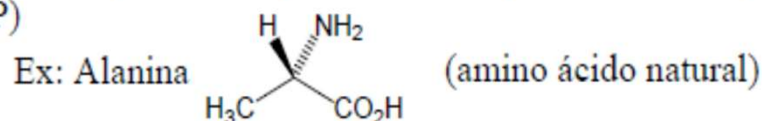
D- risca D do sódio 599,6nm

Descrição de enantiómeros (E.)

- E. Dextrogiro/Levógiro
 - Dextrogiro ou (+)-**enantiómero** -roda o plano da luz polarizada no sentido dos ponteiros do relógio
 - Levógiro ou (-)-**enantiómero** -roda o plano da luz polarizada no sentido inverso ao dos ponteiros do relógio

Nomenclatura (R/S)

- Utiliza-se para definir a CONFIGURAÇÃO ABSOLUTA de um centro quiral e são por vezes apelidadas de regras de Cahn-Ingold-Prelog (CIP)



- Atribuir uma ordem de prioridade aos substituintes do centro quiral. Átomos com MAIOR nº atômico (N.A.) têm MAIOR prioridade.

Substituinte	➔	NH ₂	CH ₃	CO ₂ H	H
Átomos ligados ao cento quiral	➔	N		C	H

Como N tem >N.A. que C que por sua vez tem >N.A. que H, então podemos já estabelecer que:

Prioridade de Substituintes	➔	#1 NH ₂	#2 e #3 CH ₃ CO ₂ H	#4 H
-----------------------------	---	--------------------	---	------

Para saber a prioridade do CH₃ em relação ao CO₂H, tem que se prosseguir a análise utilizando a 2ª ordem de átomos para distinguir. Como o CO₂H tem um O e CH₃ só tem H's, então temos as seguintes prioridades:

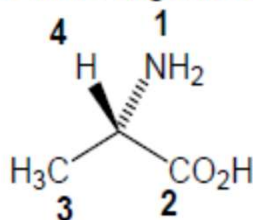
Prioridade de Substituintes	➔	#1 NH ₂	#2 CO ₂ H	#3 CH ₃	#4 H
-----------------------------	---	--------------------	----------------------	--------------------	------

Graficamente :	Substituinte	➔	NH ₂	CO ₂ H	CH ₃	H
----------------	--------------	---	-----------------	-------------------	-----------------	---

Bib. Adicional: J.Chem.Ed. 1995, 72(4), 315	1º átomo	➔	N	C	C	H
	2º átomo	➔		O O O	H H H	

Note-se que no caso do CO₂H é como se o C estivesse ligado a 3 oxigénios (liga-se por duas ligações σ a dois oxigénios e ainda por uma ligação π a um dos dois oxigénios)

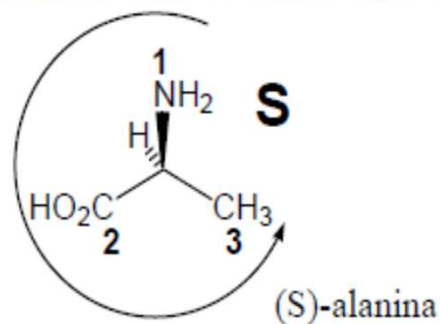
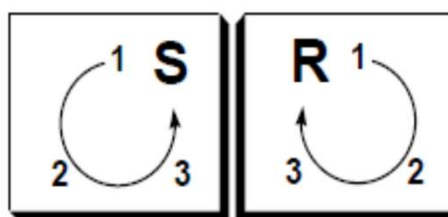
O resultado é agora:



- 2) Colocar a molécula de modo a que o grupo de menor prioridade fique para trás do plano do papel.



- 3) Observe a direcção em que a prioridade dos substituintes decresce ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$).
Se esta for no sentido dos ponteiros do relógio o composto designa-se por R.
Se for contrário aos ponteiros do relógio então designa-se por S.



Nota: a definição R/S é ortogonal em relação a (+)/(-).
Pode haver compostos R(+) e também R(-).

Ordem de prioridades de grupos comuns

Utilizando as regras CIP podem-se estabelecer ordens de prioridades para substituintes (neste caso em ordem de prioridade decrescente):

MAIOR PRIORIDADE

COOH, COAr, COCH₃, CHO, tolúil, fenilo, C≡CH, t-butilo, ciclo-hexilo, vinilo, isopropilo, benzilo, alilo, n-pentilo, etilo, metilo, deutério, hidrogénio

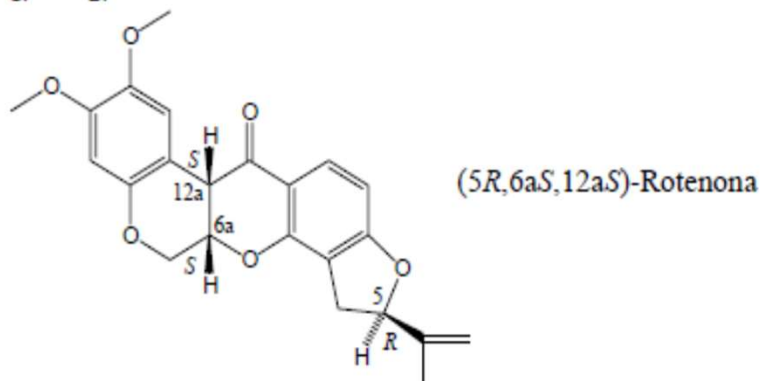
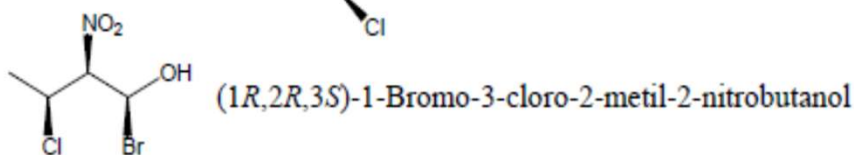
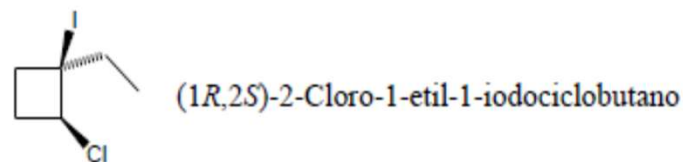
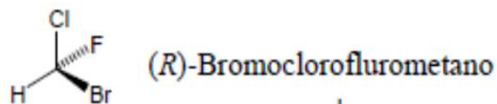
MENOR PRIORIDADE

Muitas séries diferentes deste tipo podem ser estabelecidas mas a ordem dos mesmos grupos tem sempre de se manter em qualquer série.

Bib. Adicional:

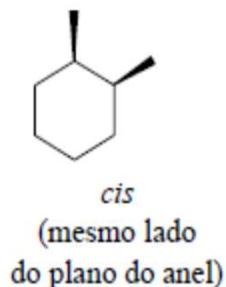
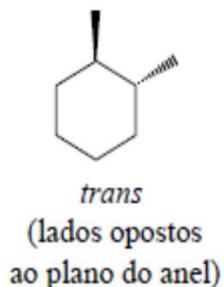
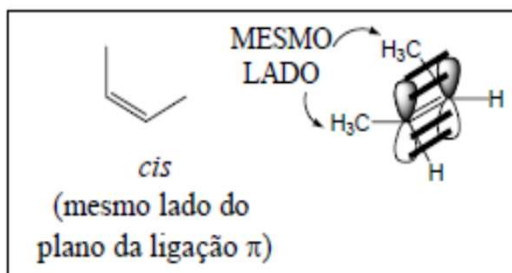
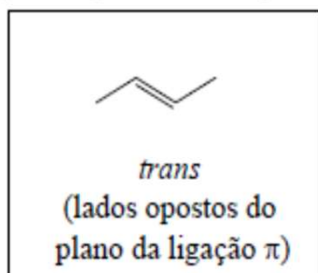
J.Chem.Ed. 2000, 77(7), 866; 1999, 76(6), 798; 1994, 71(1), 20

Exemplos



Nomenclatura E/Z para alcenos

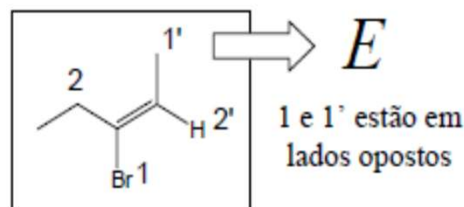
A descrição *cis* / *trans* aplica-se a átomos ou grupos do mesmo lado ou em lados opostos em relação a um plano de referência e aplica-se a compostos com ligações duplas ou a compostos cíclicos.



Nomenclatura E/Z para alcenos

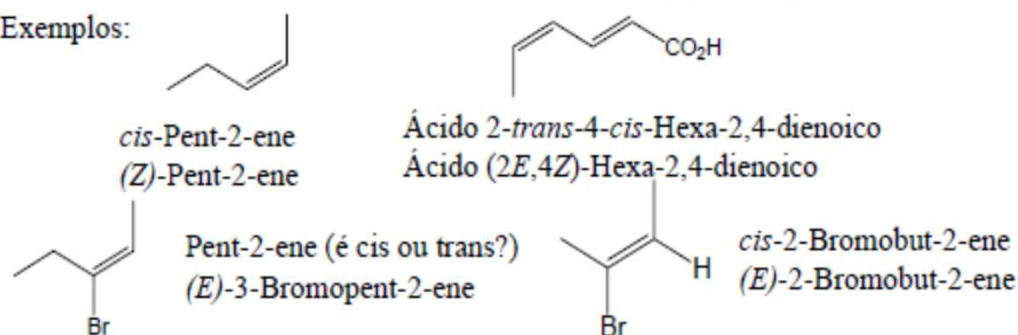
Com base no mesmo sistema de atribuição de ordem de prioridades (regras CIP) utilizam-se os descritores E e Z para distinção dos dois isômeros possíveis devido à presença de uma ligação dupla. Como proceder?

Atribuem-se prioridades aos dois grupos ligados a cada um dos carbonos sp^2 . Se os grupos de maior prioridade ficarem do mesmo lado do plano da ligação π , o isômero é Z (caso contrário será E).



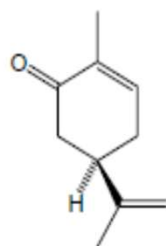
E- entgegen (significa "opostos" em alemão)
Z- zusammen (significa "juntos" em alemão)

Exemplos:

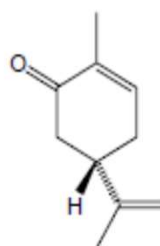


Importância dos enantiômeros

- Os produtos naturais são de um modo geral enantiomericamente puros. Os enantiômeros só se comportam de modo diverso em ambientes assimétricos
- Importante a nível biológico, dado que as enzimas são entidades QUIRAIS

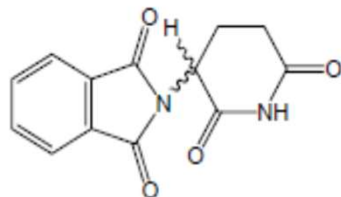


(-)-carvona
Odor a hortelã

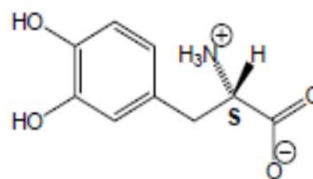


(+)-carvona
Odor da alcaravia

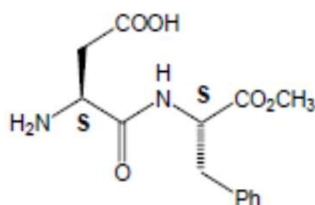
Pureza na indústria farmacêutica e alimentar



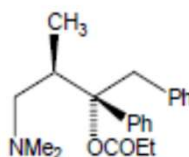
Talidomide
(+) R –sedativo
(-) S-sedativo, mutagénico



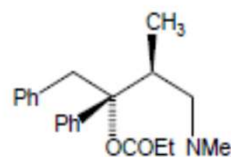
DOPA
(-) S –doença de Parkinson
(+) R-não metabolizado



(S,S)-Aspartame (adoçante)
Os restantes estereoisómeros
têm um sabor amargo



Darvon
Analgésico



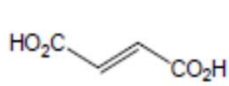
Novrad
Antitússico

J.Chem.Ed. 1996, 73(6), 481

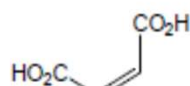
Diastereómeros (é uma relação entre dois compostos)

- Por definição são estereoisómeros que não são enantiómeros
- Possuem diferentes propriedades físicas, químicas, podem ser distinguidos espectroscopicamente e podem ou não ser quirais.

Ex:

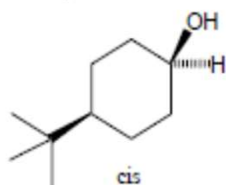


Ácido trans butenodíico
Ácido fumárico
p.f.=299-300°C

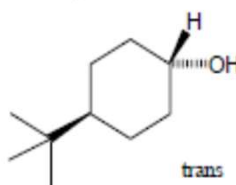


Ácido cis butenodíico
Ácido maleico
p.f.=140-142°C

Cis / trans



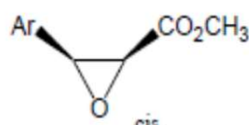
cis



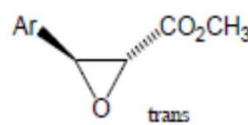
trans

Cis / trans

Aquirais



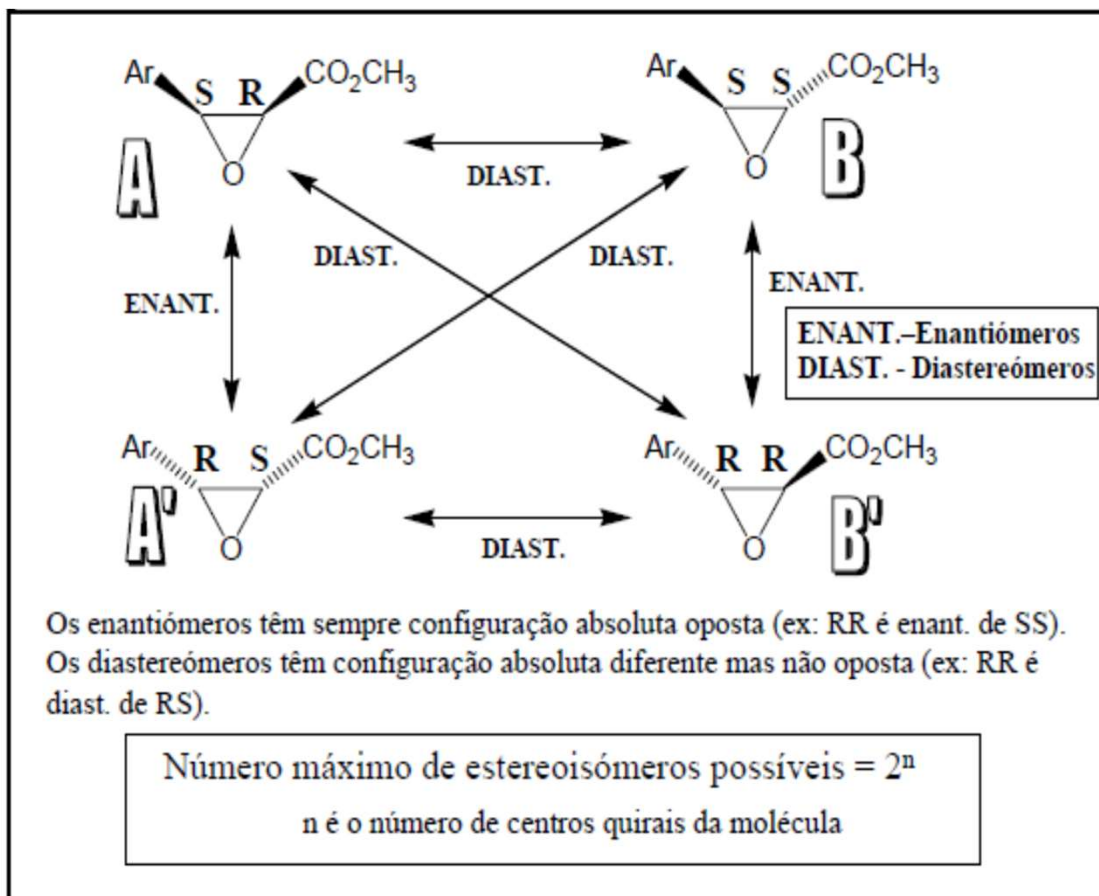
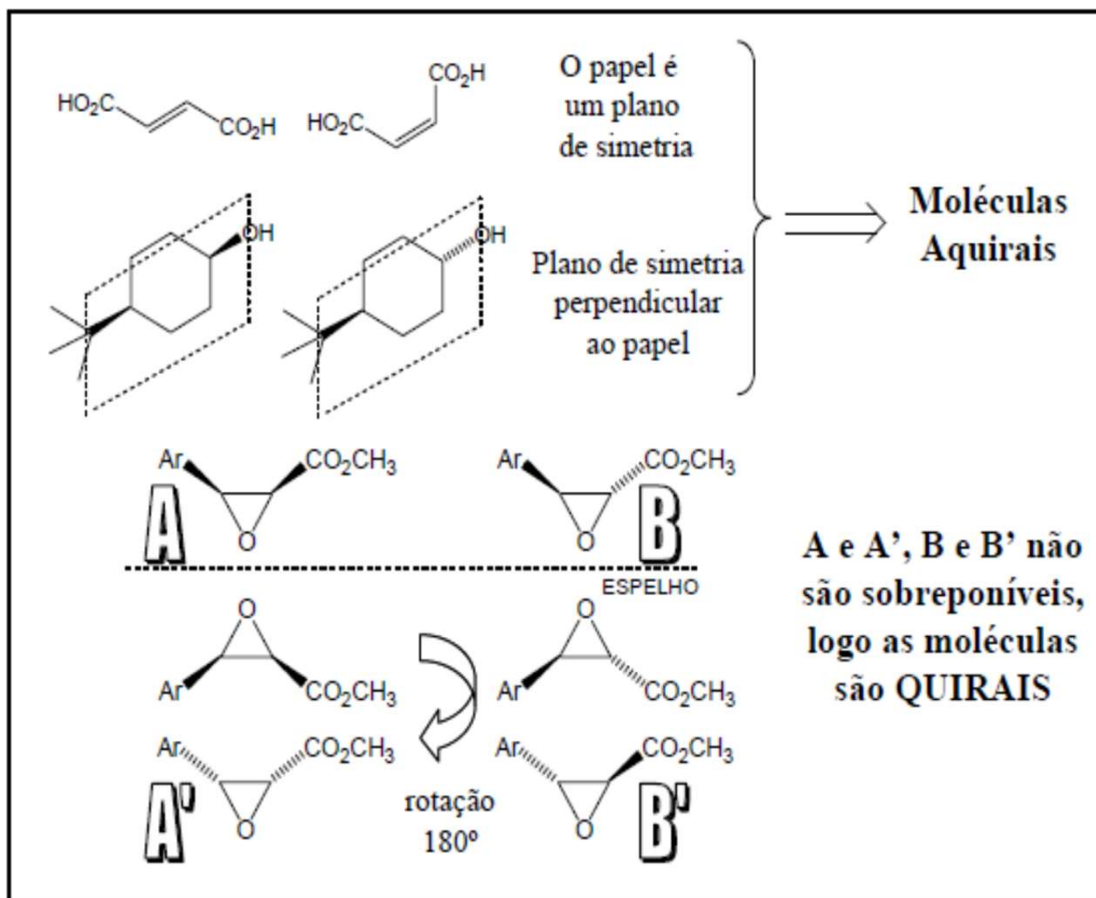
cis



trans

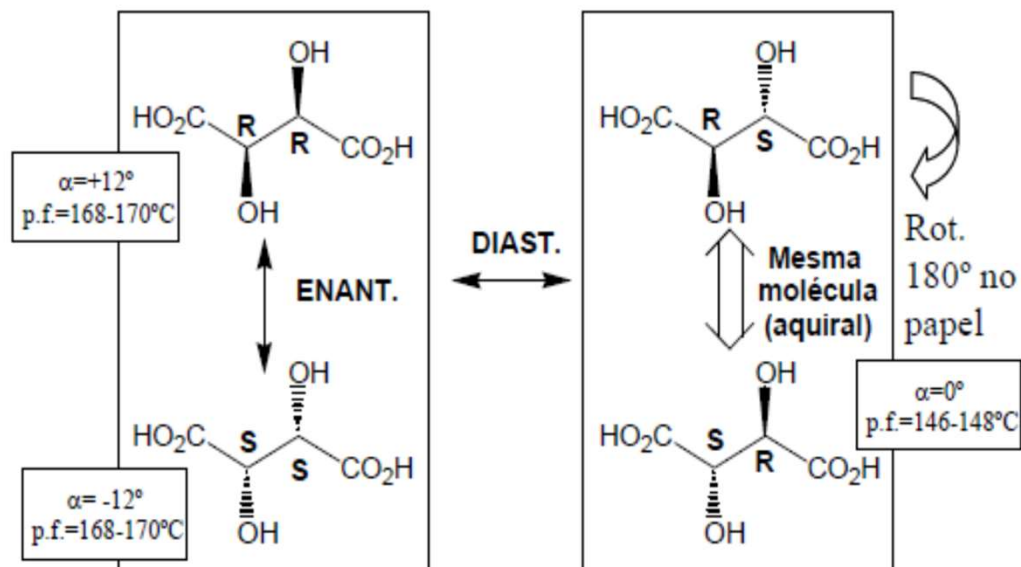
Cis / trans

Quirais



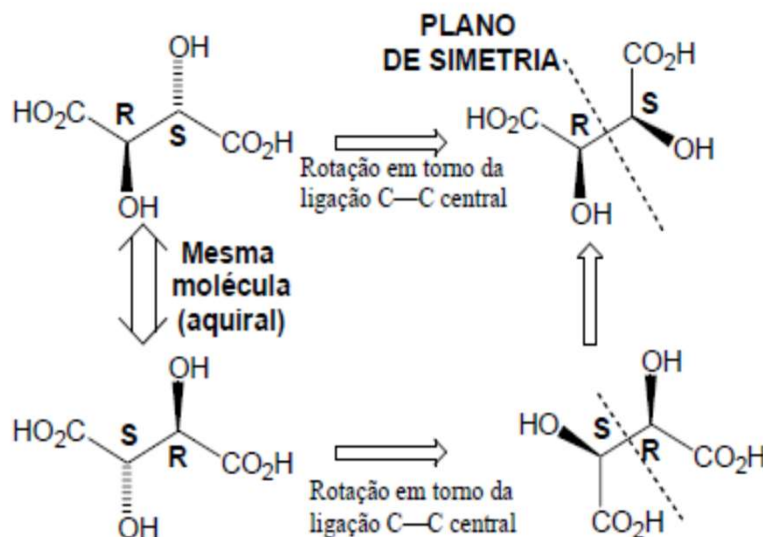
Ácido tartárico

Nº máx. de estereoisómeros = 4



Por questões de simetria a molécula só apresenta 3 estereoisómeros

Compostos Meso

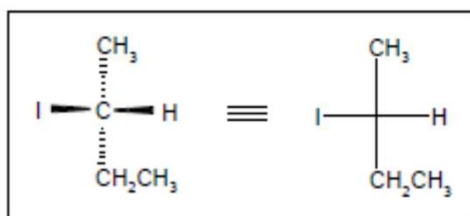


Todas as fórmulas apresentadas representam a mesma molécula.
Compostos com centros quirais que possuem um plano de simetria são aquirais e designam-se por compostos MESO.

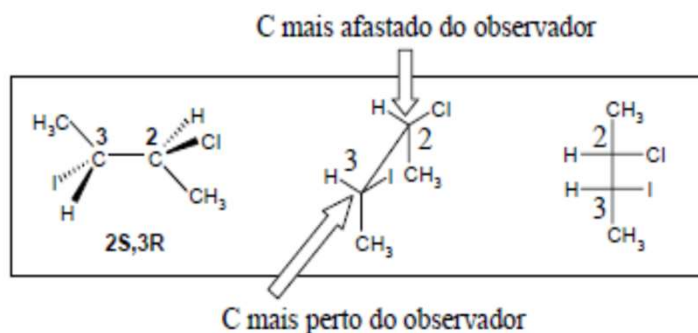
Bib. Adicional: "Symmetry elements and Molecular Achirality", J.Chem.Ed. 1992, 69(2), 159

Projeções de Fischer

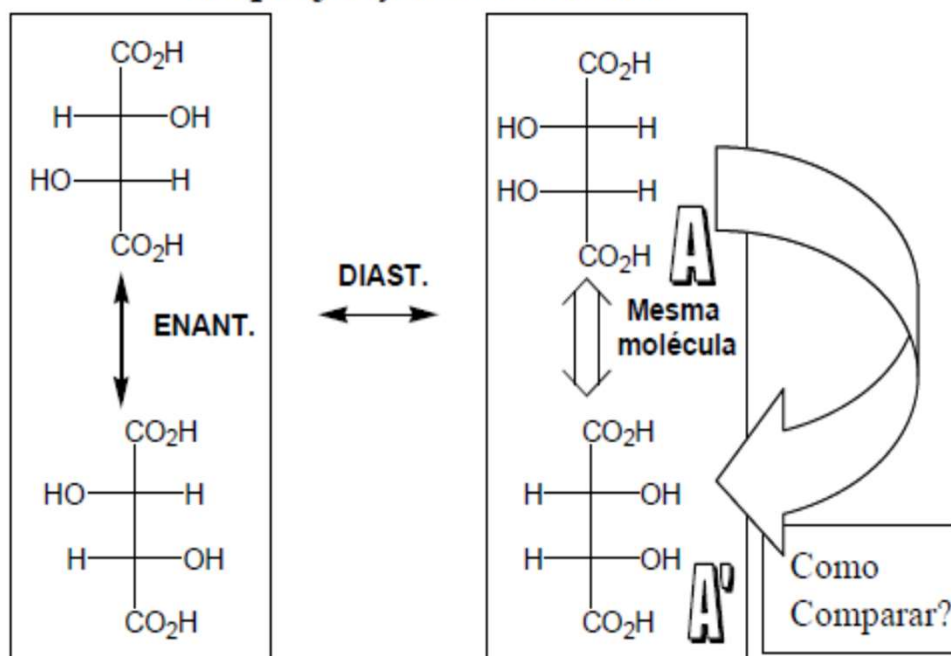
Convenção:



Cadeia mais comprida de átomos de carbono na vertical:



Ácido tartárico (II) representado utilizando as projeções de Fischer

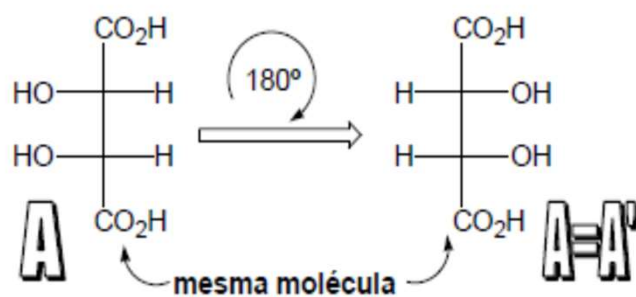


Nota: as posições relativas das diversas estruturas são idênticas às representados há 3 slides atrás. A diferença apenas reside no tipo de projeção utilizada para a representação.

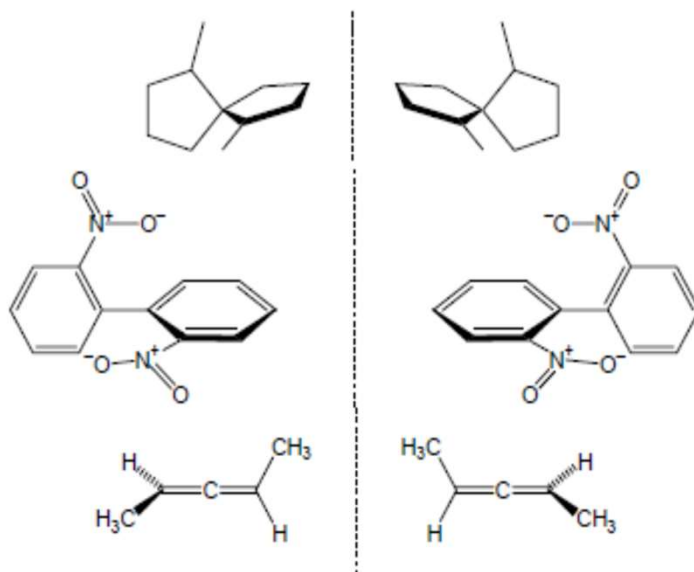
“Regras” para manipulação de projecções de Fischer

- 1) Não podem ser retiradas do plano do papel
- 2) Obtém-se a mesma molécula rodando a fórmula de 180° no plano do papel (90° NÃO é permitido)

Ex. no caso anterior

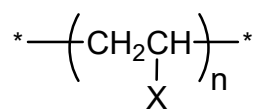


Moléculas quirais sem centros estereogénicos

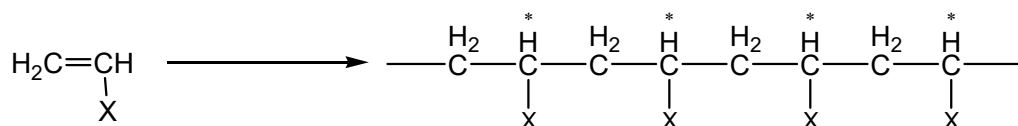


Estereoquímica de polímeros

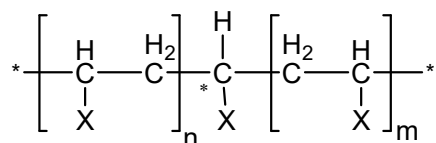
Os principais polímeros vinílicos são monosubstituídos, do tipo:



Nestas polimerizações há formação de carbonos quirais (*)

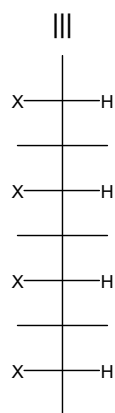
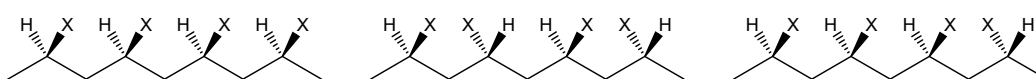


Cada átomo está ligado a 4 substituintes diferentes (se $n \neq m$)

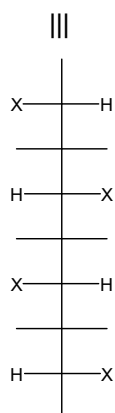


O átomo de carbono é quiral (se $n \neq m$)

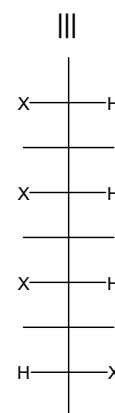
Há várias hipóteses de orientações relativas para os vários carbonos quirais:



Isotactico



Sindiotactico



Atactico

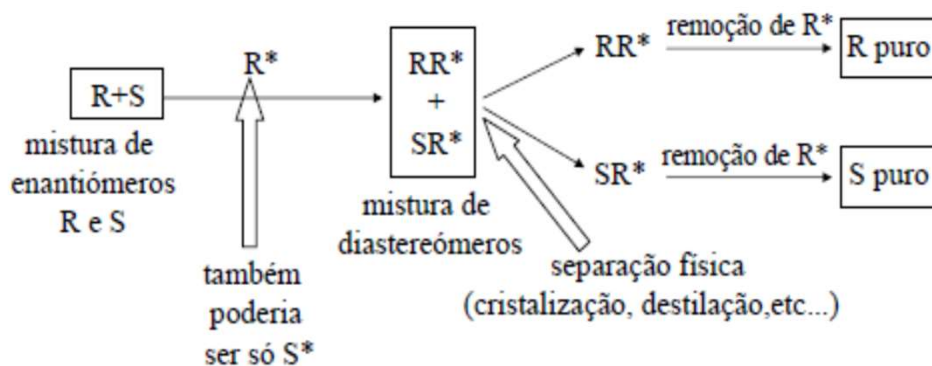
Resolução

Chama-se resolução à separação dos enantiómeros de uma mistura.

Embora existam vários processos de separação de enantiómeros o mais importante consiste na conversão de uma mistura de enantiómeros numa mistura de diastereómeros.

Como?

Reagindo com um composto quiral e enantiomericamente puro (pode ser uma reacção do tipo ácido-base mas também pode haver a formação de uma nova ligação covalente entre as duas espécies envolvidas). Esquemáticamente temos:



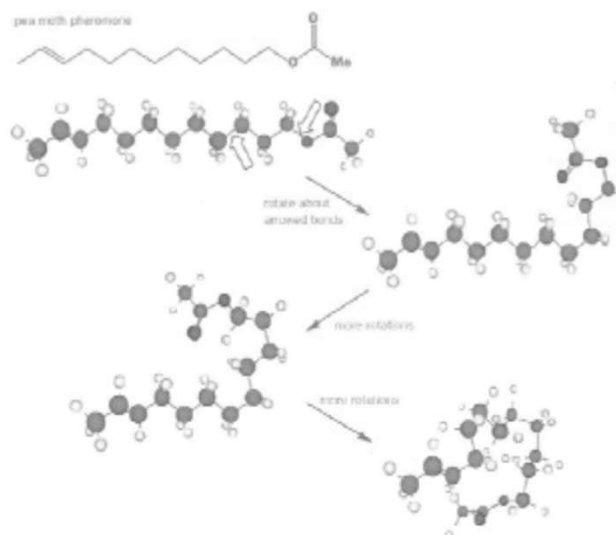
Análise conformacional

- Conformémeros – estruturas tridimensionais de uma molécula que são interconvertíveis por rotação em torno de uma ou mais ligações simples à temperatura ambiente

Já vistos anteriormente os casos de rotação em torno de uma ligação simples em alcanos lineares

Casos especiais → Cicloalcanos

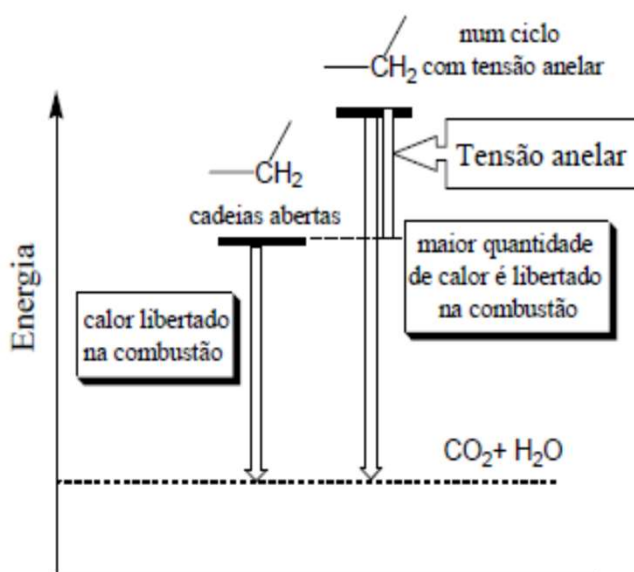
A existência de um ciclo (ou anel) faz com que a distribuição espacial dos átomos seja mais condicionada com reflexo imediato nas diversas conformações que uma molécula pode adoptar.



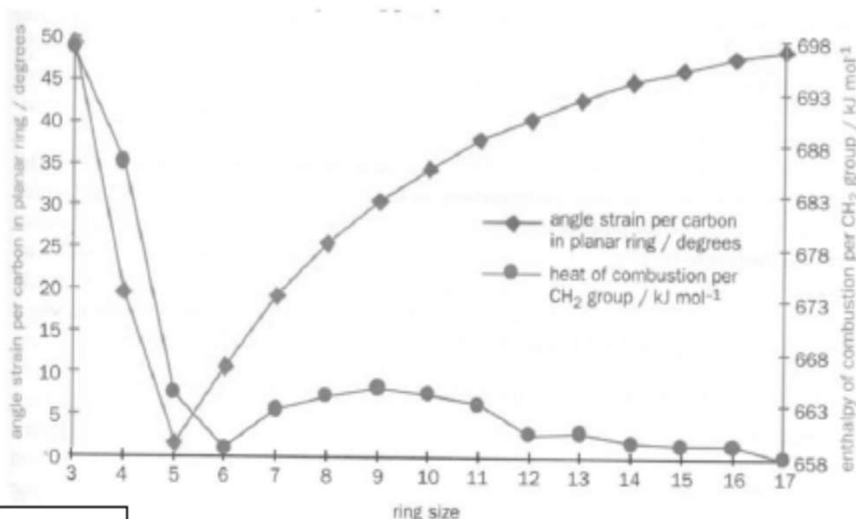
Tensão anelar

A existência de um ciclo faz com que os ângulos internos se afastem de $109,5^\circ$, valor ideal para um átomo de carbono com hibridação sp^3

À energia acrescida da molécula devido à rigidez dá-se o nome de **TENSÃO ANELAR** e pode ser medida com base nos calores de combustão.



Calores de combustão por unidade de CH_2



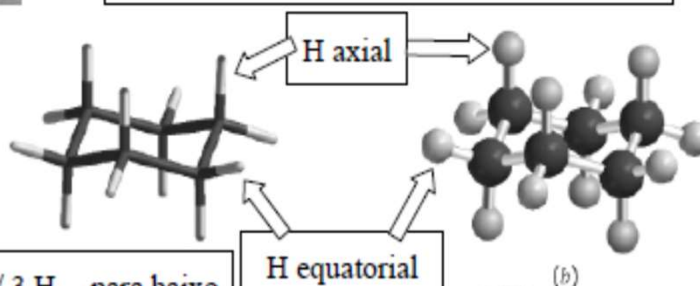
A reter:

- O ciclopropano é o anel com maior tensão ($n=3$)
- Há um decréscimo rápido ao passar de $n=3$ a $n=6$
- A partir de $n=6$ até $n=9$ há aumento de E
- A partir de $n=9$ há diminuição de E
- Composto mais estável ciclo-hexano ($n=6$)

Ciclo-hexano – conformação em cadeira



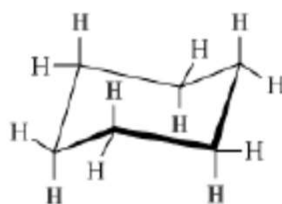
6 Hidrogénios axiais (ax.) a vermelho/rosa
6 Hidrogénios equatoriais (eq.) a branco



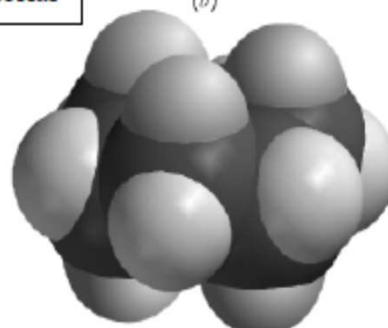
3 H_{ax} para cima / 3 H_{ax} para baixo
3 H_{eq} para cima / 3 H_{eq} para baixo

Todos os ângulos dos átomos de carbono do anel são $109,5^\circ$

Não há tensão anelar



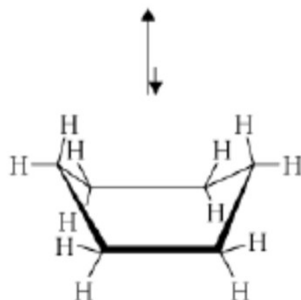
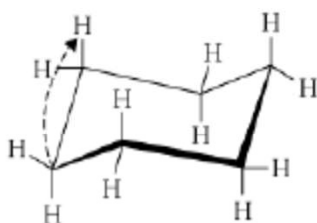
(c)



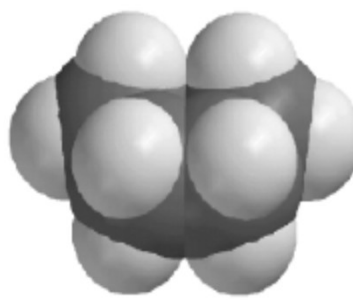
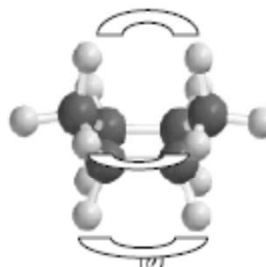
(d)

Ciclo-hexano – conversão conformação em cadeira / barco

Outra conformação do ciclo-hexano em que todos os ângulos dos átomos de carbono do anel são $109,5^\circ$ também é possível \rightarrow conformação em barco
No entanto esta conformação é menos estável devido à repulsão estereoquímica



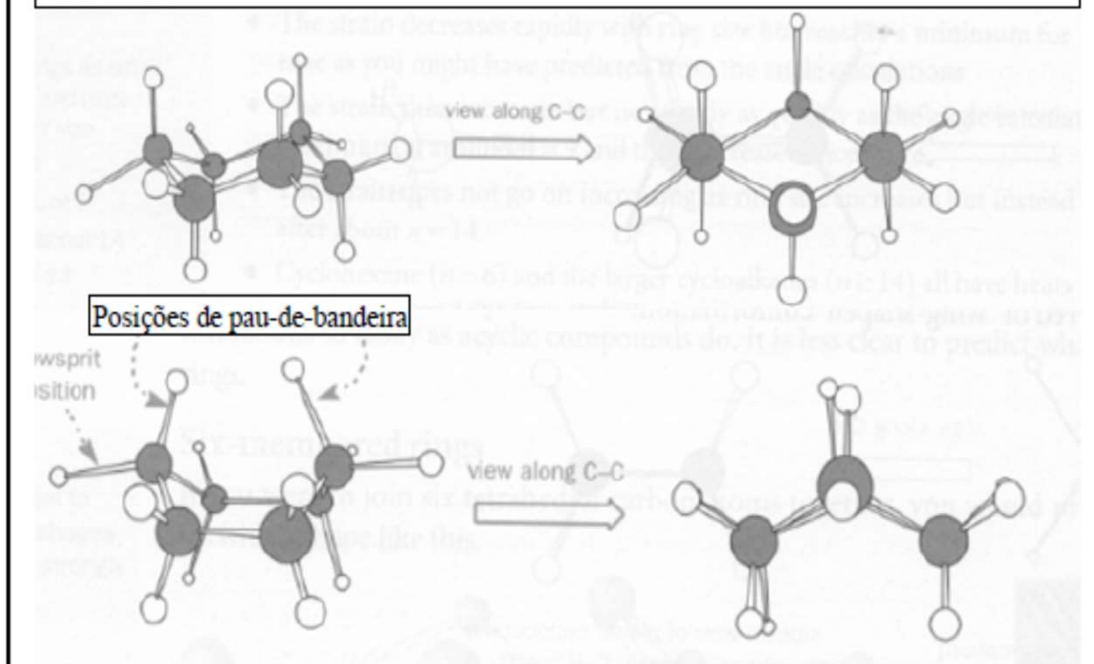
(a)



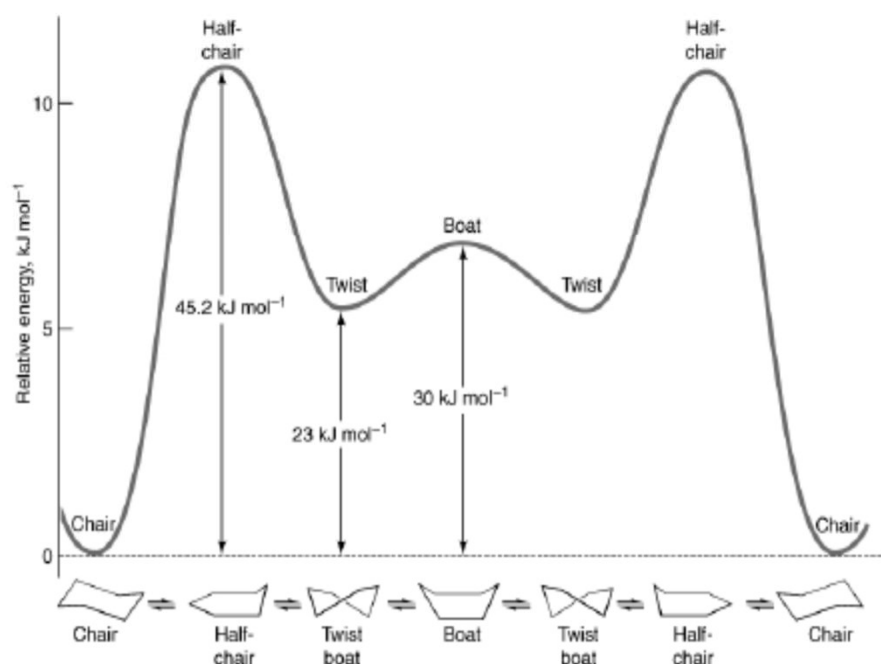
(c)

Ciclo-hexano –cadeira vs barco

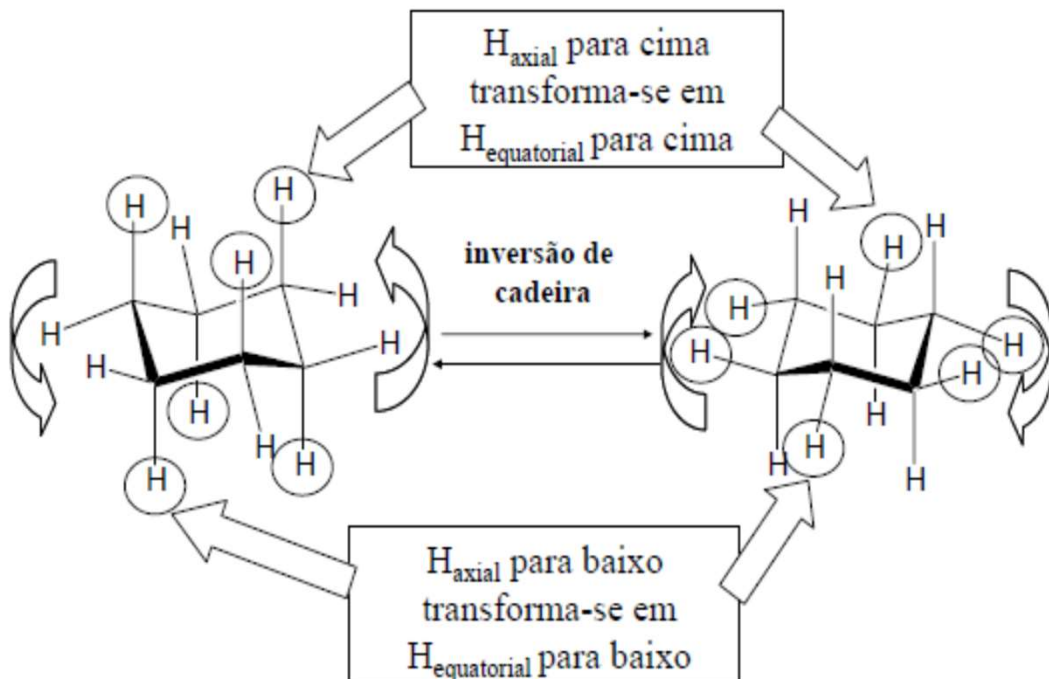
- Na conformação em cadeira não há nunca H em posições eclipsadas
- Na conformação em barco todos os H's estão em posições eclipsadas além de existir uma grande interação entre os H's na posição de pau-de-bandeira



Energia das conformações do ciclo-hexano



Ciclo-hexano – interconversão entre duas cadeiras



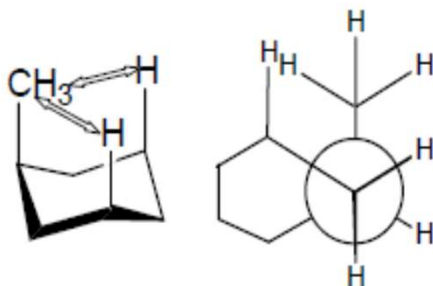
Ciclo-hexano – interconversão entre duas cadeiras



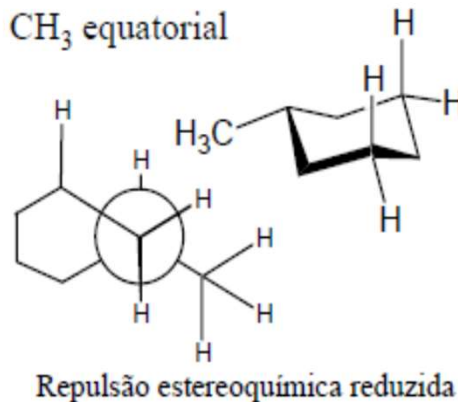
Quase sempre o conformero com o substituinte na posição axial tem uma energia superior, o que fará com que exista em menor quantidade na posição de equilíbrio.

CH₃ axial

Grande repulsão
estereoquímica 1,3-diaxial

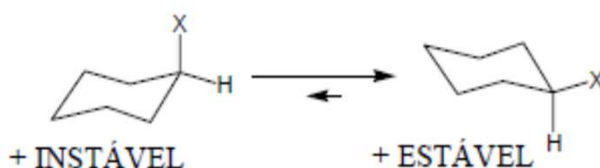


CH₃ equatorial

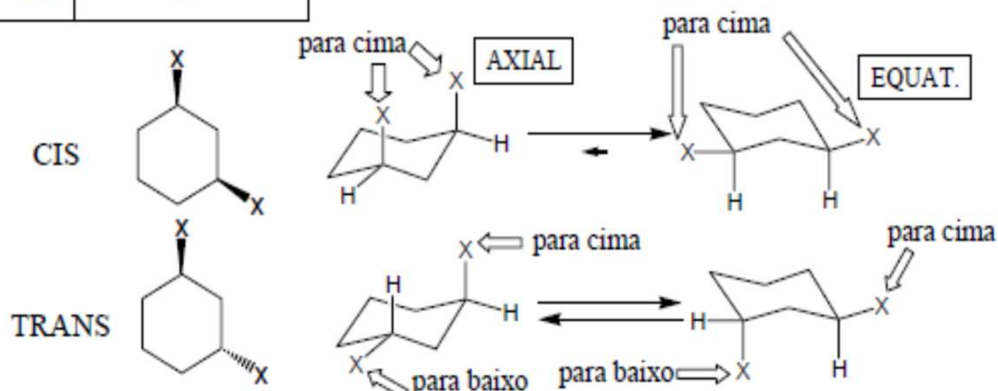


X	% conformero com X em posição equatorial
H	50
Me	95
Et	95
i-Pr	98
t-Bu	>99,9
OMe	73
Ph	99

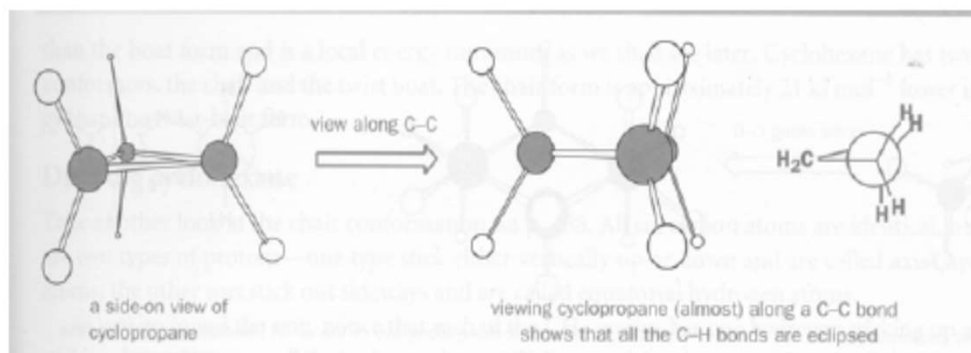
Ciclo-hexanos substituídos



Quando o ciclo-hexano tem mais do que um substituinte, o conformero com menor energia é aquele que coloca mais substituintes em posição equatorial (ou os subst. + volumosos).

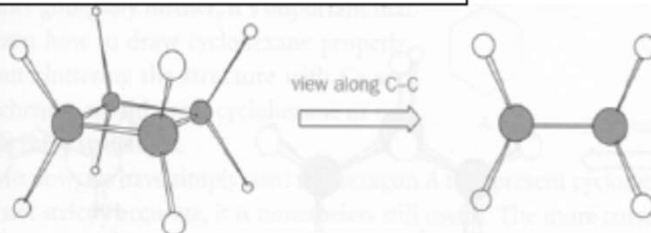


Ciclopropano



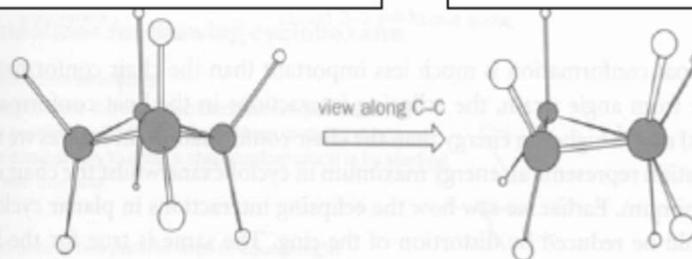
- É obviamente planar.
- Tem considerável tensão anelar devido ao desvio dos ângulos internos (60°) em relação a $109,5^\circ$
- Além da tensão anelar, todos os CH's estão eclipsados

Ciclobutano



Ciclobutano planar (não é a molécula real)

CH's eclipsados

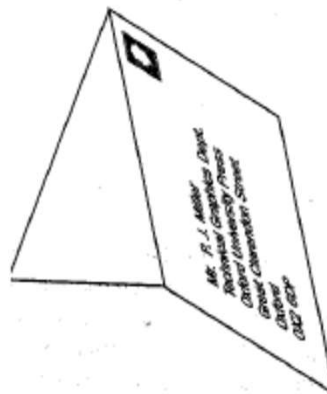


Ciclobutano NÃO planar (molécula real)

CH's NÃO eclipsados

- Tem considerável tensão anelar devido ao desvio dos ângulos internos (90°) em relação a $109,5^\circ$
- Para evitar colocar os CH's em posição eclipsada o anel dobra-se

Ciclopentano



Não teria considerável tensão anelar se fosse planar, pois os ângulos internos C—C—C (108°) seriam próximos de $109,5^\circ$.
No entanto, nessa conformação os CH's estariam eclipsados.
O sistema real adota uma posição de "envelope aberto" para reduzir o efeito repulsivo da posição de eclipse dos CH's aumentando no entanto um pouco a tensão anelar.

Mono e polissacáridos

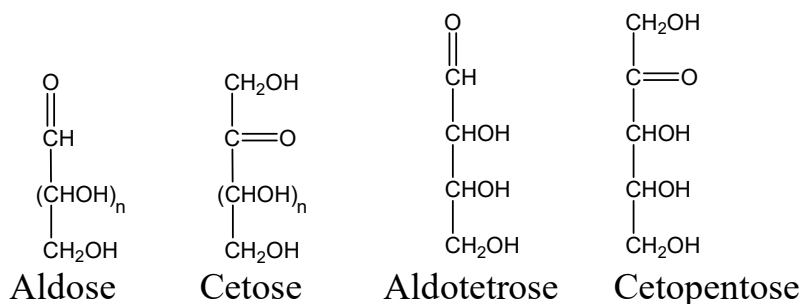
Hidratos de carbono são aldeídos ou cetonas poli-hidroxílicas ou substâncias que por hidrólise dão aldeídos ou cetonas poli-hidroxílicas.

Monossacárido é o hidrato de carbono mais simples e é classificado consoante o número de átomos de carbono e se contém o grupo aldeído ou cetona

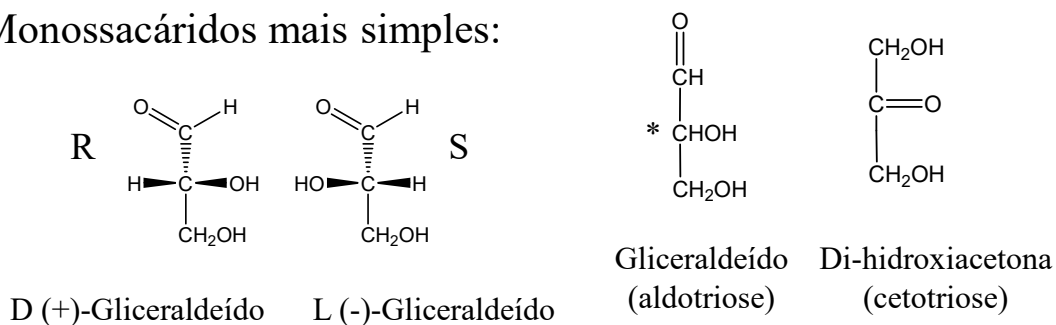
Classificação de monossacáridos

- Triose – 3 átomos de carbono
- Tetrose – 4 átomos de carbono
- Pentose – 5 átomos de carbono
- Hexose – 6 átomos de carbono

- Aldose – contém grupo aldeído
- Cetose – contém grupo cetona

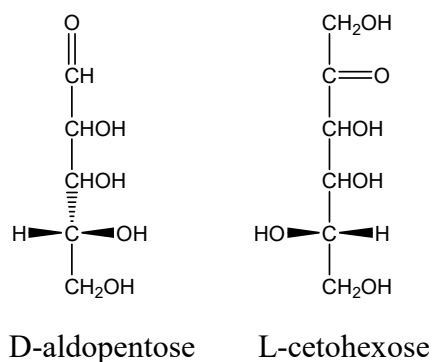


Monossacáridos mais simples:



Açúcar D: Quando o monossacárido tiver o estereocentro mais alto (penúltimo carbono) com a mesma configuração que o D-(+)-gliceraldeído.

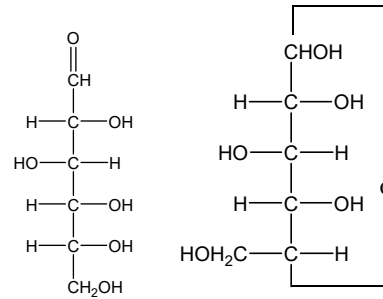
Açúcar L: Quando o monossacárido tiver o estereocentro mais alto (penúltimo carbono) com a mesma configuração que o L-(+)-gliceraldeído.



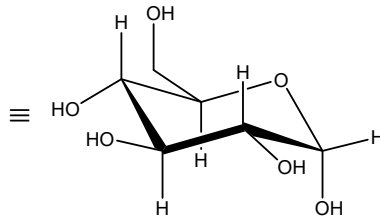
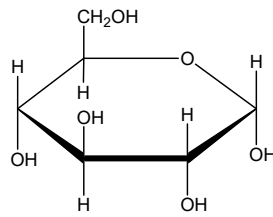
As designações D e L (tal como R e S) não estão relacionadas com as rotações específicas dos açúcares. Podemos ter açúcares **D-(+)-** ou **D-(-)-** e **L-(+)-** e **L-(-)-**.

As pentoses e as hexoses existem naturalmente nas formas cíclicas (hemiacetálicas)

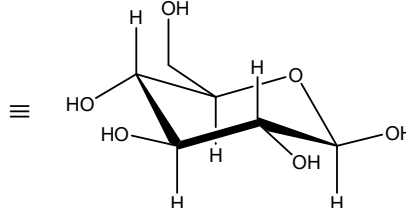
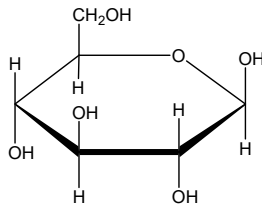
D-(+)-Glucose:



D-(+)-Glucose



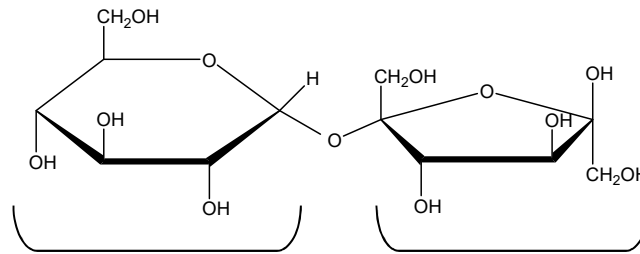
D,α-Glucopiranosose



D,β-Glucopiranosose

Dissacárido

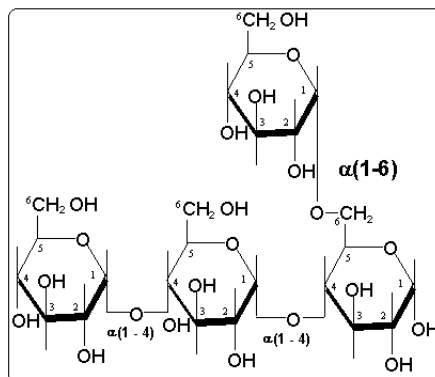
Sucrose



De D-glucose

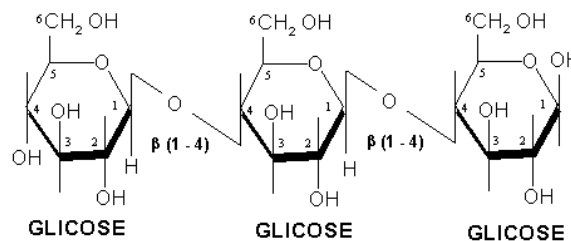
De D-frutose

Polissacáridos: São polímeros naturais constituídos por um número mais ou menos elevado de unidades de monossacáridos. Os mais importantes na natureza são o amido e a celulose.



AMIDO

CELULOSE

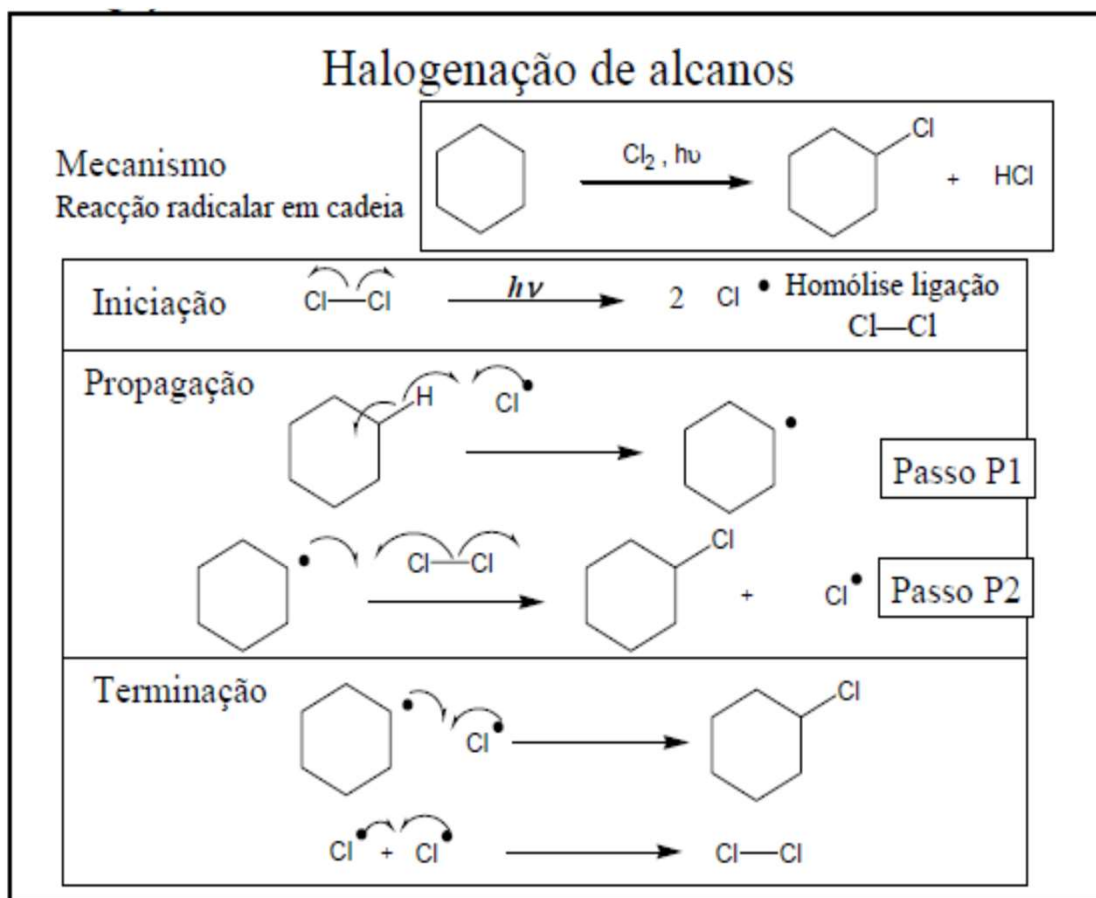


GLICOSE

GLICOSE

GLICOSE

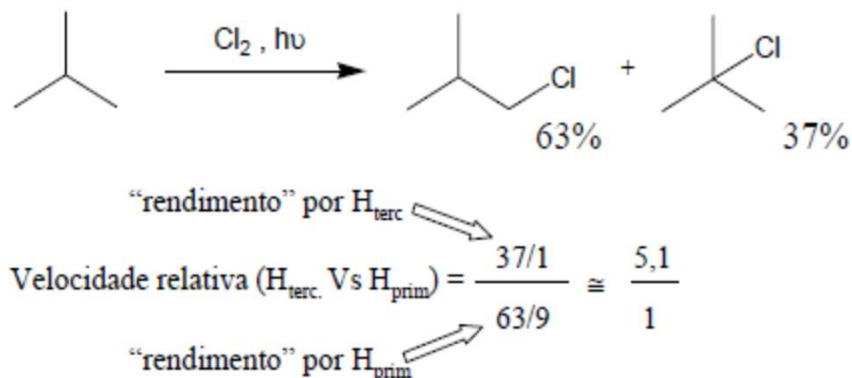
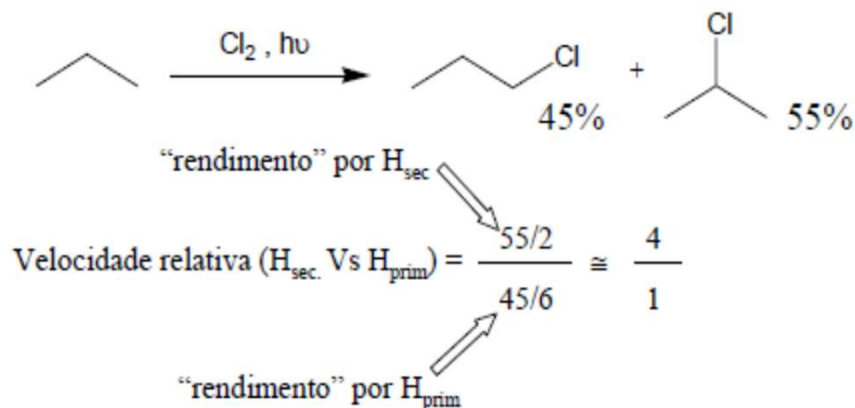
Halogenação de alcanos



Halogenação de alcanos

A cloração e bromação radiculares são processos importantes industrialmente pois são um dos poucos processos que permitem a funcionalização de alcanos. São obtidas misturas que são separadas por destilação.

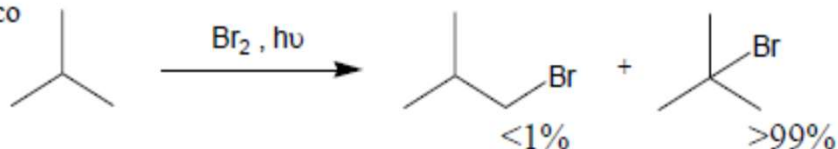
A proporção dos diversos produtos reflecte a estabilidade adicional do radical gerado (passo P1), sendo a velocidade relativa de substituição de H terciários/secundários/primários idênticas para diferentes substratos.



Velocidade relativa de cloração radicalar

5,1 (H terciário); 4 (H secundário); 1 (H primário)

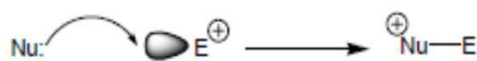
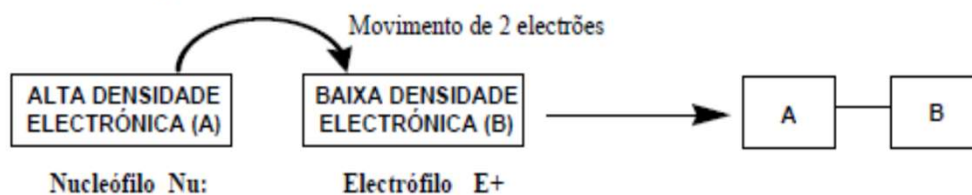
A bromação é muito mais selectiva (e lenta) que a cloração, sendo o passo P1 endotérmico



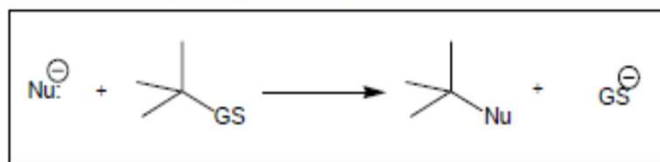
No caso da iodação o passo P1 é tão endotérmico que o processo de iodação radicalar não é viável.

Substituição nucleófila

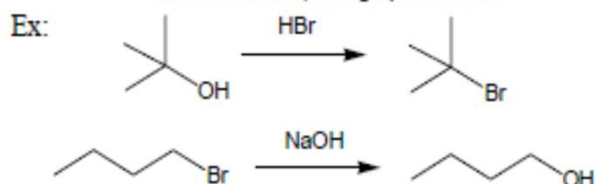
Substituição nucleófila em átomos de Carbono saturado



Reacção geral de substituição nucleófila



Nu: = Nucleófilo ; GS- grupo de saída



Nucleófilo (Nu)

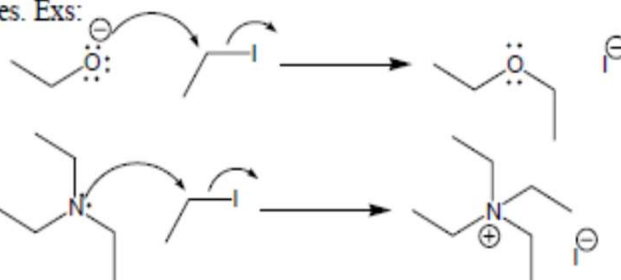
(doadores de electrões)- são espécies ricas em electrões e reagem com electrófilos.

Têm "filia" por núcleos, isto é gostam de núcleos, centros deficitários electronicamente.

Um átomo nucleofílico pode ser neutro ou carregado negativamente.

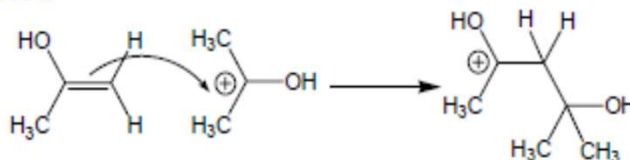
Classes de nucleófilos:

- 1) Electrões não ligantes. Exs:



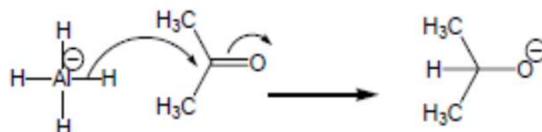
- 2) Electrões de ligações π

Ex:



- 3) Electrões de ligações σ

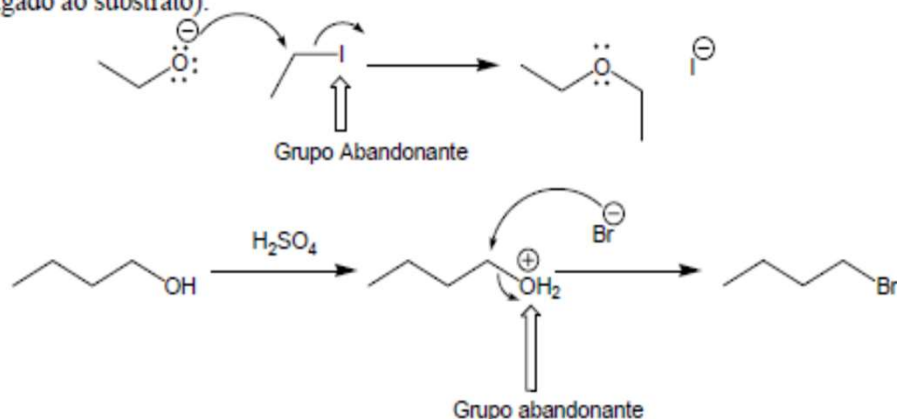
Ex:



Grupo de saída (GS) ou grupo abandonante

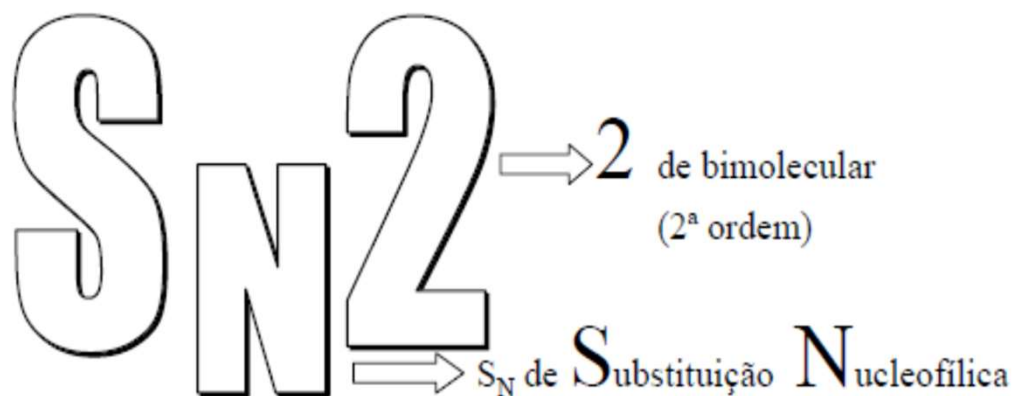
É o átomo ou grupo rejeitado numa reacção de substituição ou eliminação.

Normalmente, um grupo abandonante é neutro ou carregado positivamente (enquanto ligado ao substrato).

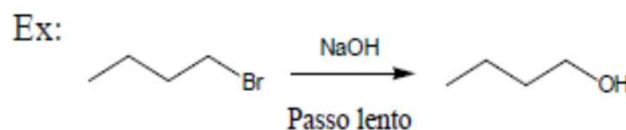


A capacidade de um GS para ser rejeitado

- É um parâmetro independente do substrato a que se encontra ligado
- É independente do nucleófilo

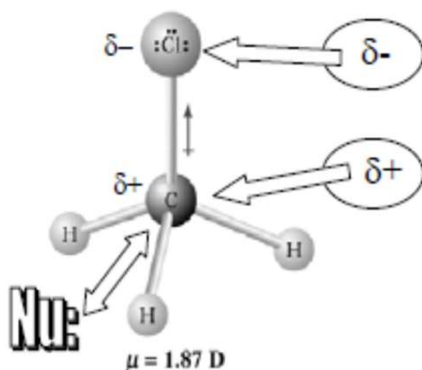


A quebra da ligação C—GS e a formação da ligação C—Nu ocorrem em **simultâneo**



Halogenetos de alquilo e reacções S_N2

Os halogenetos de alquilo são muitas vezes electrófilos (E⁺) numa reacção S_N2 (note-se que também o eram em reacções S_N1).



Há uma polarização da ligação C—X, ficando o átomo de carbono parcialmente positivo.

Vai existir uma atracção electrostática entre o nucleófilo (rico em electrões) e o átomo de carbono ligado ao halogénio (centro deficitário electrónicamente, identificado por δ^+)

Diz-se que o átomo de carbono ligado ao halogénio é o **centro electrófilo ou carbono electrófilo**

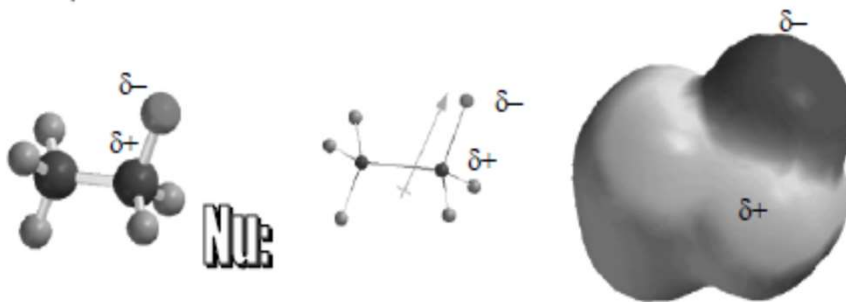
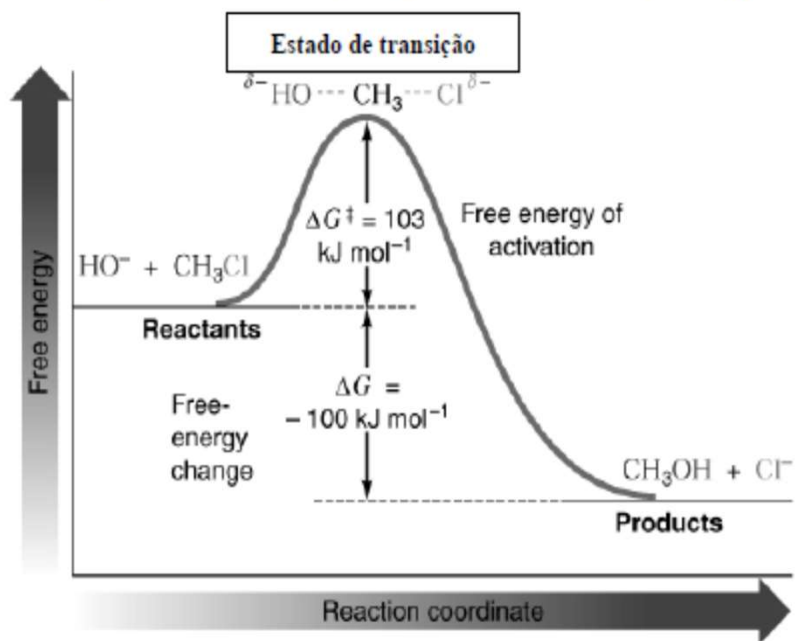
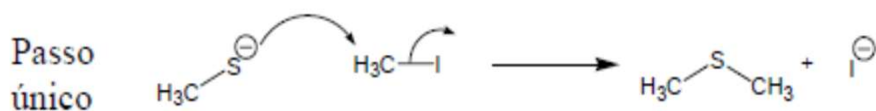


Diagrama de energia para uma reacção S_N2



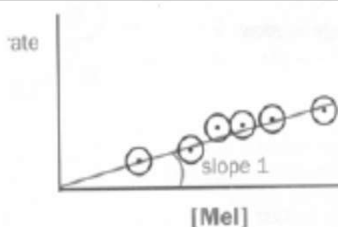
Cinética: velocidade = $k [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{OH}^-]$
 • NÃO EXISTE intermediário

Equação de velocidade para uma reacção de S_N2

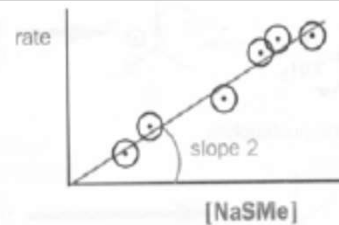


$$\text{velocidade} = k [\text{CH}_3\text{S}^-][\text{CH}_3\text{I}]$$

Bimolecular - o passo lento depende de 2 espécies



A velocidade é dependente da concentração MeI (E⁺)

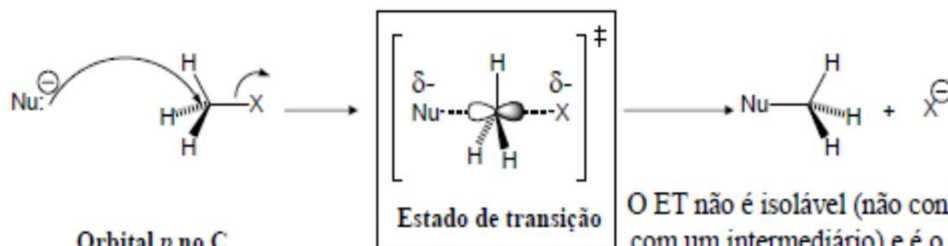


A velocidade é dependente da concentração do nucleófilo

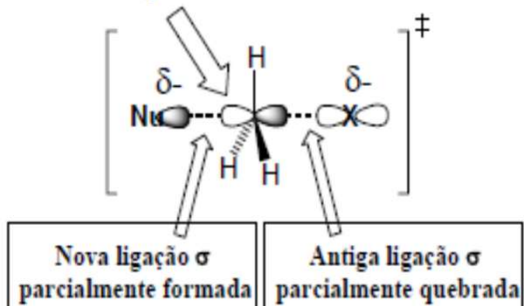
A velocidade de um reacção S_N2 é dependente do nucleófilo

- da sua CONCENTRAÇÃO
- da sua NATUREZA (bom ou mau)

Estado de transição para uma reacção de S_N2

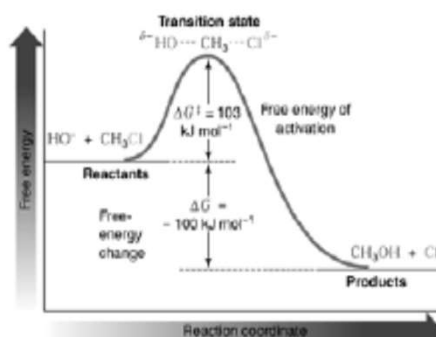


O ET não é isolável (não confundir com um intermediário) e é o ponto de maior energia num processo reaccional (controla a cinética de uma reacção).

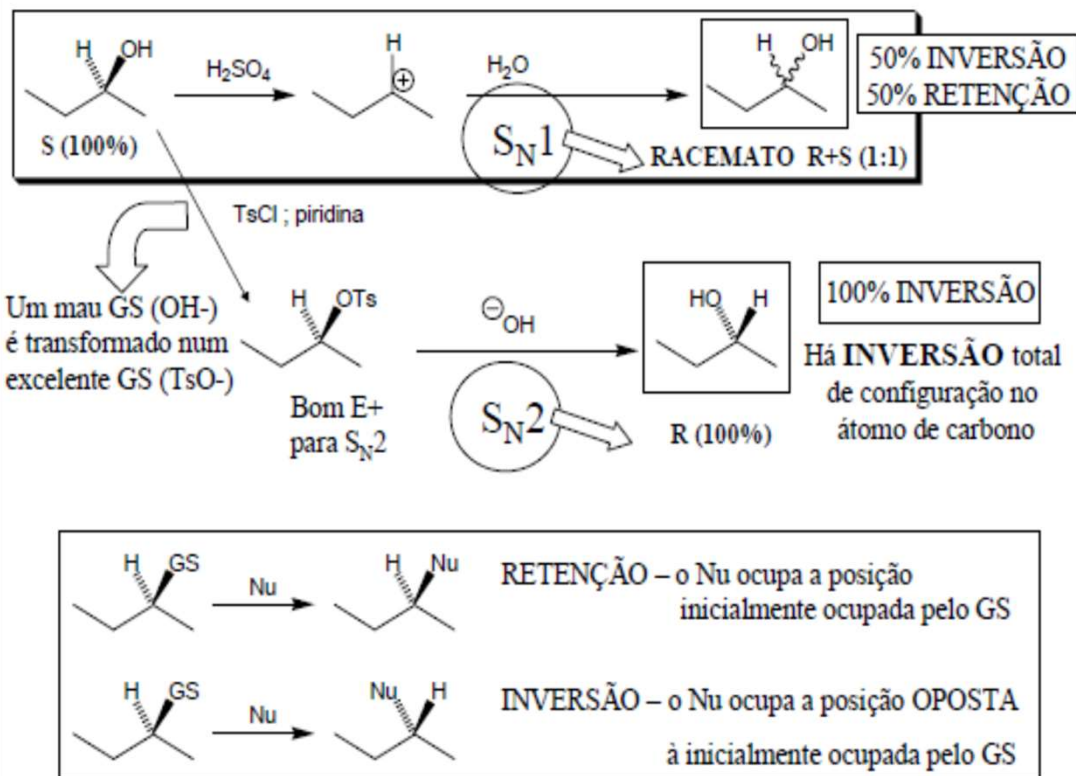


Notas:

- O C NÃO tem cinco ligações no ET.
- O C e os 3 H's a ele ligados estão num mesmo plano
- O ET tem normalmente um átomo de C planar com o Nu e o GS fazendo um ângulo de 180° entre si.

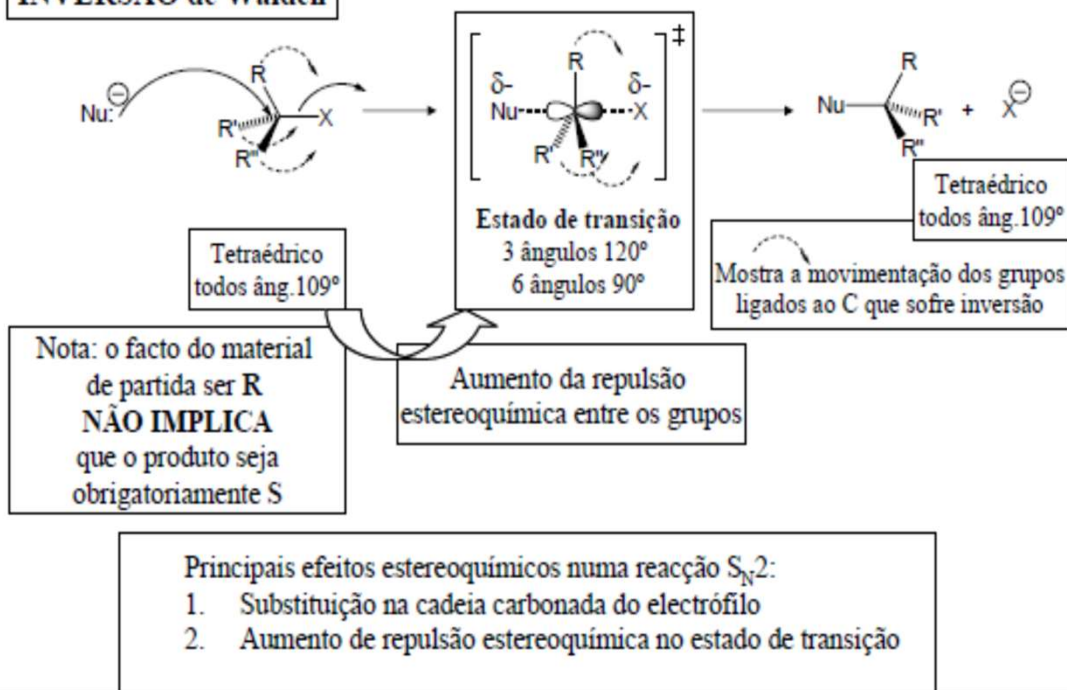


Estereoquímica numa reacção de S_N2 (inversão de configuração)



Estereoquímica e impedimento estereoquímico numa reacção de S_N2

INVERSÃO de Walden



Factores que afectam a velocidade de uma reacção de S_N2

- A velocidade de uma reacção S_N2 depende de

a) Nucleófilo

- **CONCENTRAÇÃO**
- **NATUREZA (bom ou mau)**

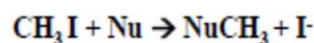
b) Electrófilo

- tipo de GS (grupo de saída) presente no electrófilo
- estrutura da cadeia carbonada do electrófilo

Nucleófilo

Quanto mais forte for, maior será a velocidade de uma reacção S_N2.

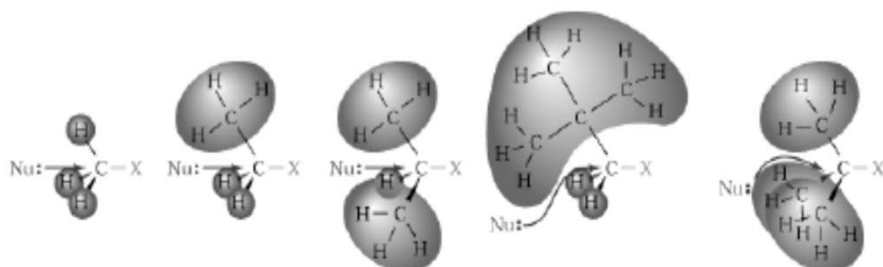
Ex:



Nucleófilo	pKaH (ác. conj.)	Velocidade S _N 2
	15,7	Rápida
	ca.5	Razoável
H ₂ O	-1,7	Lenta
	0	Lenta

Efeito da estrutura carbonada do electrófilo em S_N2 (Impedimento estereoquímico)

O tipo de substituição do átomo de carbono que sofre o ataque influencia grandemente a velocidade de uma reacção de S_N2 .



Tipo de C	Methyl	1°	2°	Neopentyl	3°
Velocidade relativa S_N2	(30)	(1)	(0.02)	(0.00001)	(-0)
Relative rate					
Reacção S_N2 ?	EXCELENTE	BOM	SIM	NÃO	NÃO

O aumento de substituição no C reduz drasticamente a velocidade de S_N2 por:

1. Impedimento à aproximação do nucleófilo
2. Aumento de repulsão estereoquímica no estado de transição (aumenta sua E)

Efeito da estrutura carbonada do electrófilo em S_N2 (Impedimento estereoquímico no carbono β)

O tipo de substituição do átomo de carbono β também influencia grandemente a velocidade de S_N2 .

Composto	Velocidade relativa S_N2	Tipo de C β
	1	C β 1°
	0,4	C β 2°
	0,04	C β 3°
	Não ocorre	C β 4°

O aumento de substituição no C reduz drasticamente a velocidade de S_N2 por aumento de repulsão estereoquímica no estado de transição

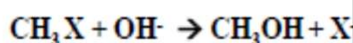
Influência do grupo de saída (GS) numa reacção de S_N2

O grupo de saída presente no electrófilo influencia grandemente a velocidade de uma reacção S_N2

GS

Quanto melhor GS, maior será a velocidade de uma reacção S_N2 .

Ex:

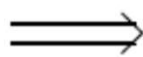


Halogénio (em CH_3X)	$E_{\text{ligação}} \text{ C-X}$ (kJ mol^{-1})	pK_{aH} (ácido conj. de X^-)	Velocidade S_N2
F	118	+3	Muito muito lenta
Cl	81	-7	Moderada
Br	67	-9	Rápida
I	54	-10	Muito rápida

É necessária a presença de um grupo de saída pelo menos razoável para que ocorra uma reacção S_N2

Como prever se um GS é bom ou mau?

Quanto mais estável for GS^-



Melhor grupo de saída é GS

Como medir a estabilidade de GS^- ?

Pela ACIDEZ do ácido conjugado GSH

Quanto + ÁCIDO for o ácido conjugado GSH, MAIS estável será GS^- e MELHOR grupo abandonante será GS

Quanto - ÁCIDO for o ácido conjugado GSH, MENOS estável será GS^- e PIOR grupo abandonante será GS

“Escala” para alguns grupos de saída mais comuns

GS Excelentes a razoáveis (pK _{AH})		GS fracos a maus (pK _{AH})		
Excelentes	N ₂	<-10	F [⊖]	+3
	CF ₃ SO ₃ [⊖] = TfO [⊖]	<-10	RCO ₂ [⊖]	+5
	I [⊖]	-10	C≡N [⊖]	+9
	Br [⊖]	-9	NR ₃	+10
	CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ [⊖] = TsO [⊖]	-7	RS [⊖]	+11
	Cl [⊖]	-7	Enolatos estabilizados	+9 a +14
	RCO ₂ H	-6	OH [⊖]	+15
	EtOH	-2,5	EtO [⊖]	+17
	H ₂ O	-1,5	Enolatos SIMPLES	+20 a +25
Razoáveis			R ₂ N [⊖]	+35
			Maus	

“Escala” para alguns grupos de saída mais comuns

Melhores GS	$R-N \equiv N^+$	Bons GS (epóxidos e halogenetos Podem ser activados com o uso de um ácido de Lewis)	
	$R-O-SO_2-CF_3 = R-OTf$		$R-I$
	$R-O-SO_2-C_6H_4-CH_3 = R-OTs$		$R-Br$
	$R-O-SO_2-CH_3 = R-OMs$		$R-Cl$
	$R-O-SO_2-CH_3 = R-OMs$	$R-O$ (epóxido)	
	$R-O-C(=O)-R'$ (R _{SEC} OU TERC)	(GS em solvólises)	
	$R-O-C(=O)-R' \rightleftharpoons R-O-C(OH)^+-R'$ (R _{TERC})	GS fracos (necessitam activação in situ para funcionarem como grupos de saída)	
	$R-OR' \rightleftharpoons R-O^+-R'$		
	$R-OH \rightleftharpoons R-OH_2^+$		
	$R-F$	GS maus ou muito maus (em casos excepcionais podem realmente ser grupos de saída, exigindo normalmente condições reaccionais muito agressivas e vigorosas)	
	$R-NR_3^+$		
	$R-NO_2$		
	$R-NR_2^+$		
	$R-CN$		
	$R-SR_2^+$		
Piores GS			

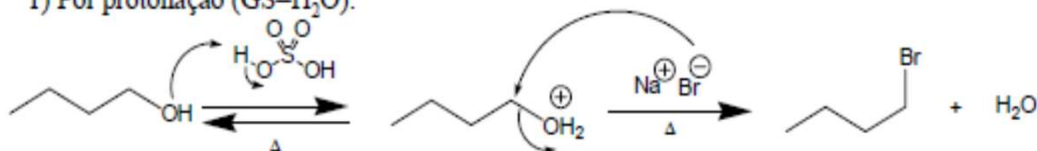
S_N2 em álcoois

Uma reacção de S_N2 em que o grupo de saída seja um ião OH⁻ não ocorre.

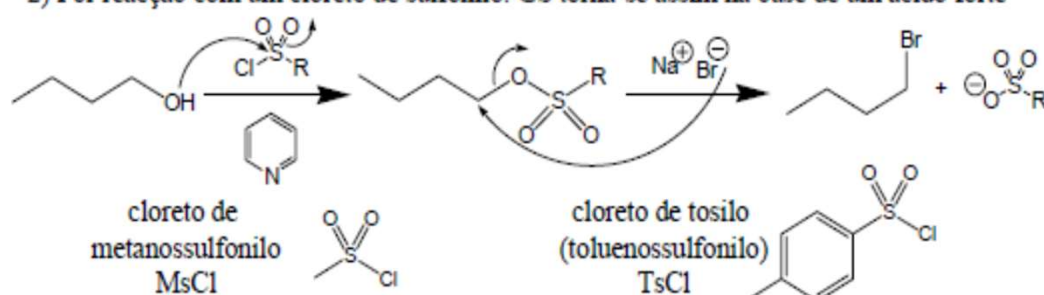


O grupo de saída OH⁻ tem de ser “transformado” num melhor GS para que ocorra S_N2.

1) Por protonação (GS=H₂O).



2) Por reacção com um cloreto de sulfonilo. GS torna-se assim na base de um ácido forte



Nucleófilo (Nu) e Nucleófilia

Do ponto de vista de uma reacção química interessa-nos saber se um composto é bom ou mau nucleófilo. Como comparar dois compostos?

Nucleófilia

ou qual a capacidade que um nucleófilo tem para disponibilizar o par electrónico ao electrófilo.

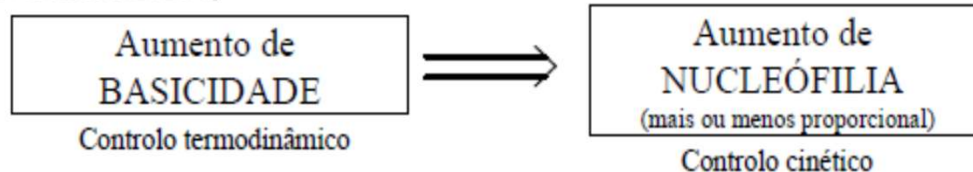
- É um parâmetro CINÉTICO que tem a haver com a velocidade com que uma reacção se dá.
- É *praticamente* independente do electrófilo
- Pode ser *extremamente* afectada pelo solvente (maior solvatação do nucleófilo conduz a uma menor nucleofilia)

Como construir uma “escala” de nucleófilos?

Para comparar dois nucleófilos utilizam-se experiências competitivas, isto é fazendo-os reagir em simultâneo e em conjunto na presença de um electrófilo standard. Analisam-se os produtos obtidos, sendo que quanto melhor o nucleófilo, maior quantidade de produto correspondente será obtido.

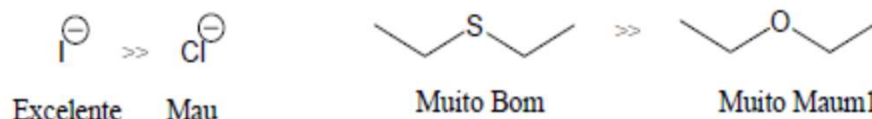
Como prever a nucleófilia de um composto?

Normalmente,



EXCEPTUANDO :

1. A Nucleófilia aumenta ao descer num grupo da tabela periódica, enquanto a basicidade diminui. Ex:



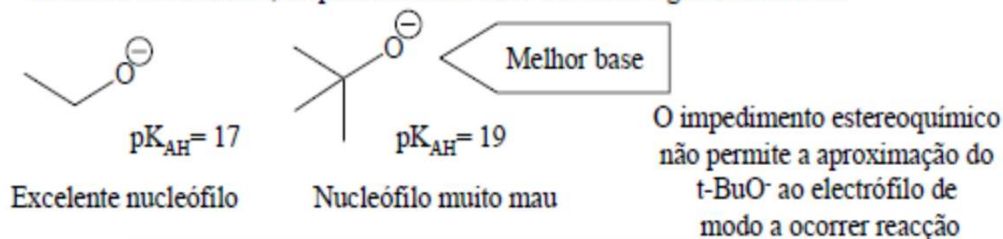
Num átomo maior os electrões da camada de valência estão mais blindados do efeito atractivo do núcleo pelos electrões das camadas intermédias, sendo o átomo mais polarizável. Esta característica é mais importante nas reacções com substratos impedidos (reacções S_N), comparativamente às reacções em que actuam como base.

Ex de algumas séries:



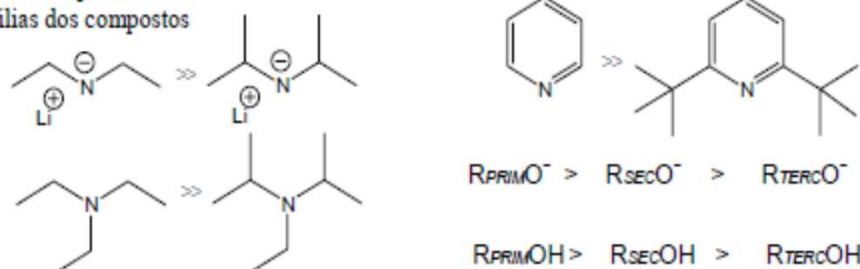
Como prever a nucleófilia de um composto? (cont.)

2. A Nucleofilia diminui drasticamente com o impedimento estereoquímico em torno do átomo nucleofílico, enquanto a basicidade aumenta ligeiramente. Ex:



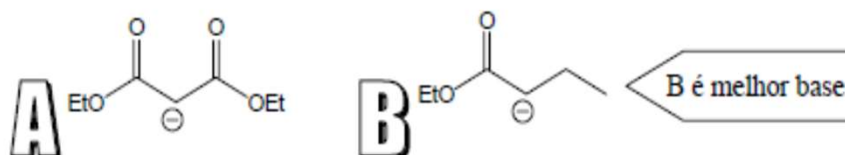
Alguns exemplos de compostos com basicidade semelhante mas nucleofilia muito diversa

No esquema comparam-se as Nucleofilias dos compostos



Como prever a nucleofilia de um composto? (cont.)

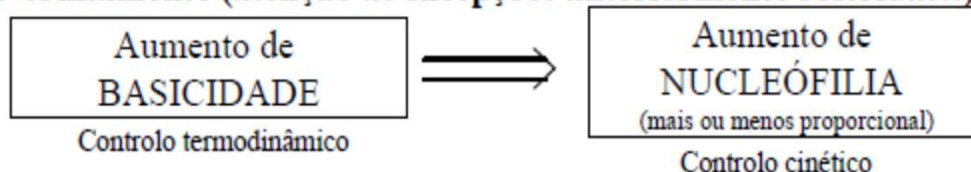
3. A deslocalização de carga **diminui mais a basicidade** do que a nucleofilia. Isto quer dizer que a basicidade é muito mais afectada pela existência de híbridos de ressonância do que a nucleofilia de um composto.



A é menos básico e também ligeiramente menos nucleófilo que B, mantendo no entanto uma boa nucleofilia

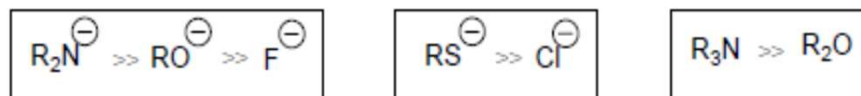
Basicidade / Nucleofilia

Normalmente (atenção às exceções anteriormente referidas!!).



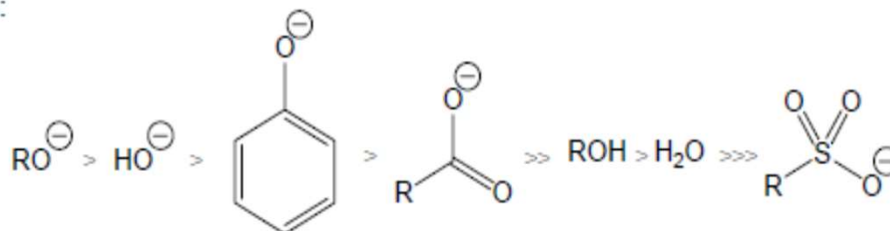
Tal como a basicidade, a nucleofilia diminui ao longo de um período.

Ex:



Para um mesmo átomo básico e nucleófilo, e na ausência de factores estereoquímicos fortes, a basicidade e a nucleofilia **diminuem paralelamente**.

Exs:



Escala de nucleofilia para alguns compostos comuns

(Atenção: esta escala não é absoluta pois a reactividade de alguns Nu pode ser drasticamente afectada por efeitos de solvente ou mesmo por efeitos do electrófilo. A listagem destina-se a dar uma ideia sobre a reactividade geral de diversos Nu)

Nucleófilo	Constante de velocidade S_N2 com MeBr em EtOH	
PhS ⁻	5,0x10 ⁷	Nu Excelentes
I ⁻	1,2x10 ⁵	
EtO ⁻	6x10 ⁴	Bons
HO ⁻	1,2x10 ⁴	
PhO ⁻	2,0x10 ³	
Br ⁻	5000	Razoáveis/Maus
NEt ₃	1400	
Cl ⁻	1100	
AcO ⁻	920	Maus ou não nucleófilos
H ₂ O	1,0	
F ⁻	0,0	

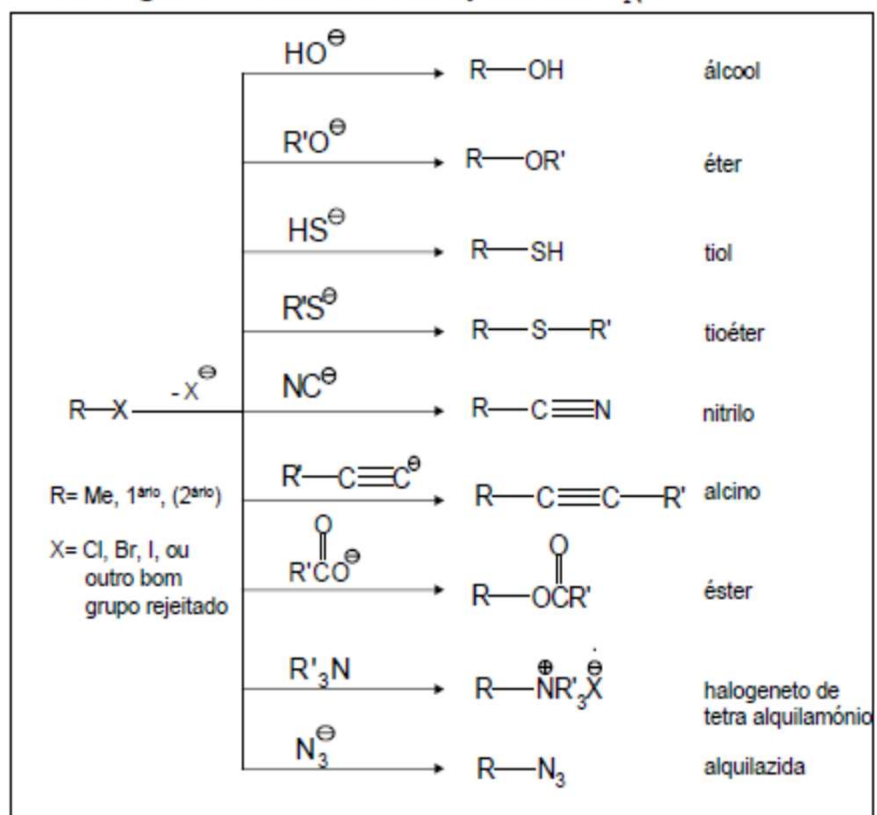
Uma reacção S_N2 é favorecida por:

- Substratos pouco impedidos em termos de estereoquímica
 - Substratos metílicos ou primários
 - Substratos sem grupos volumosos no carbono β
- Bons nucleófilos
- Bons grupos de saída

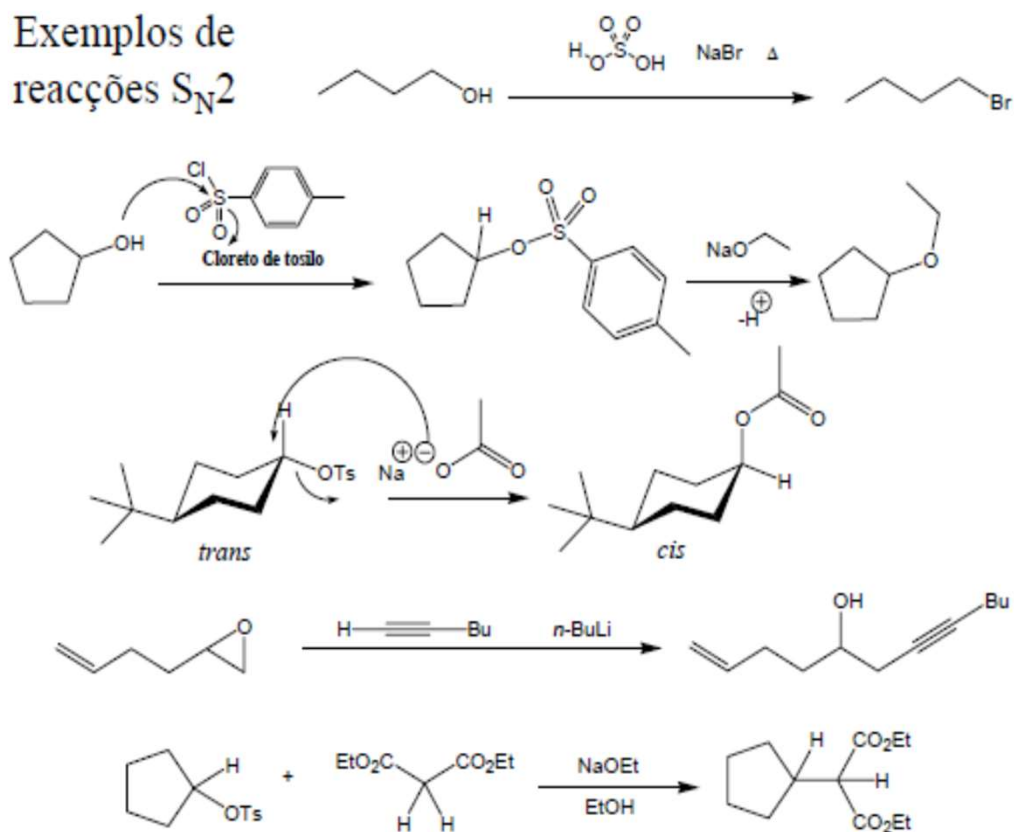
Uma reacção S_N2

- Depende fortemente nucleófilo
- Depende fortemente de efeitos estereoquímicos

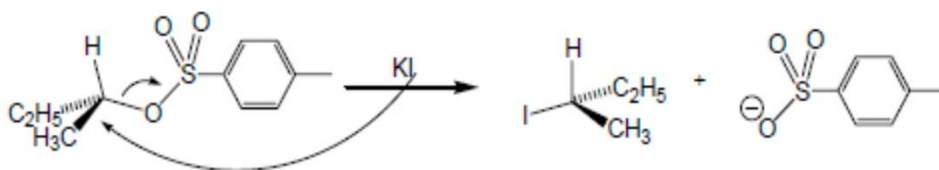
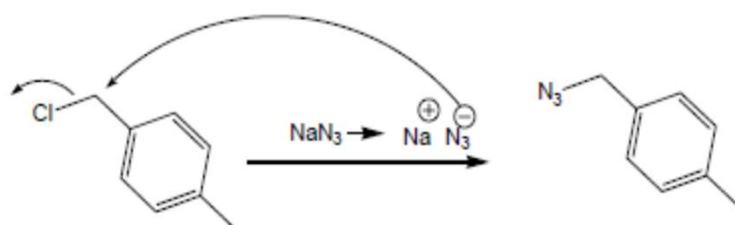
Síntese orgânica usando reacções de S_N2

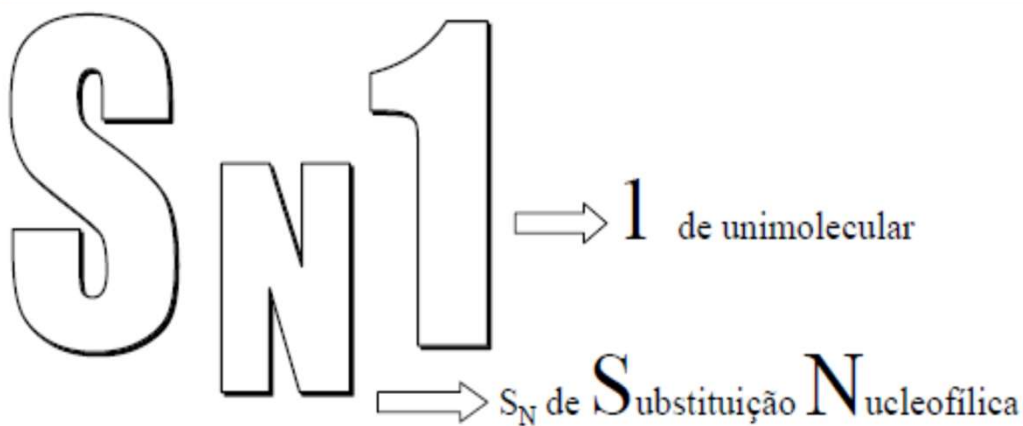


Exemplos de reacções S_N2



Exemplos de reacções S_N2





Há quebra TOTAL da ligação C—GS,
antes de haver combinação com o Nu

Ex:

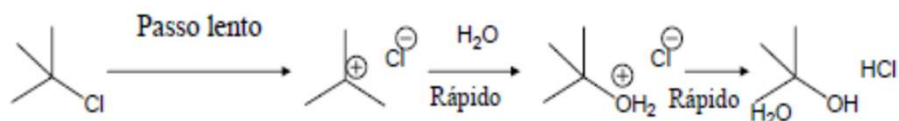
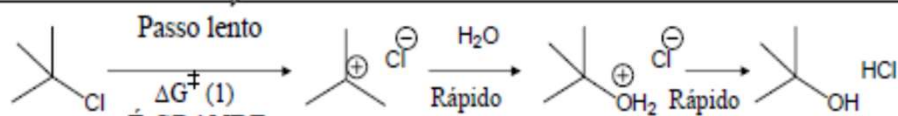
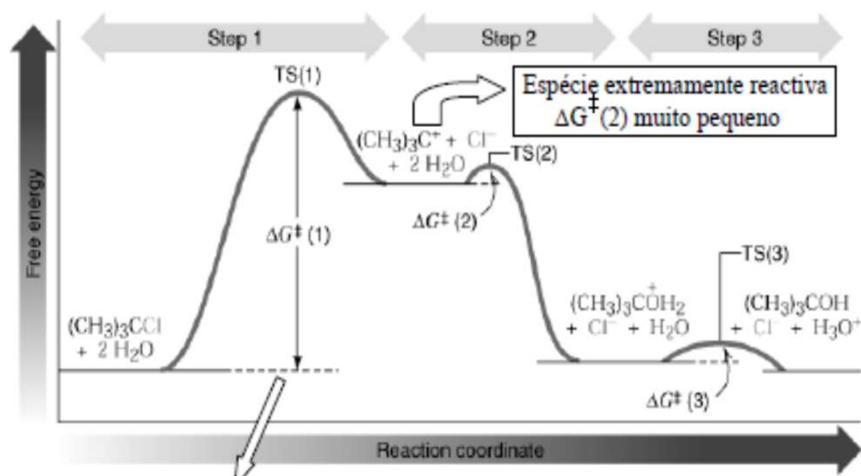


Diagrama de energia para uma reacção S_N1

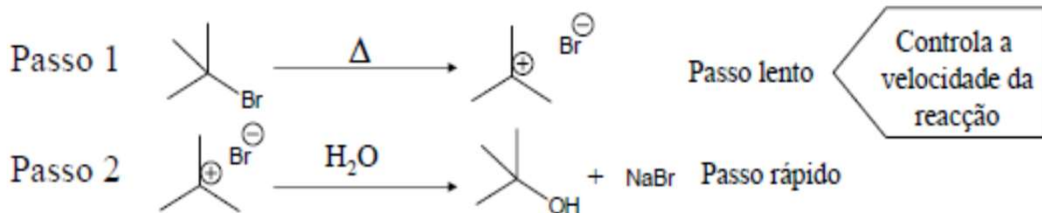
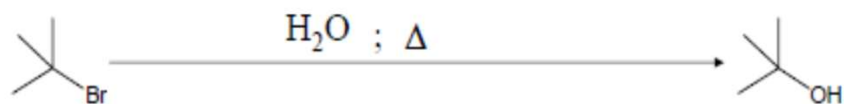


Intermediário chave

Quanto mais estável for o intermediário,
mais pequeno será $\Delta G^\ddagger(1)$ e
mais fácil será uma reacção de S_N1

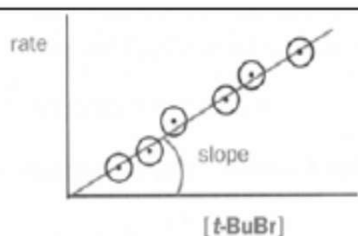
Cinética: velocidade = $k [(\text{CH}_3)_3\text{CCl}]$

Equação de velocidade para uma reacção de S_N1

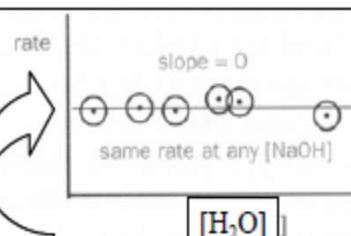


$$\text{velocidade} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

Unimolecular- o passo lento depende apenas de 1 espécie

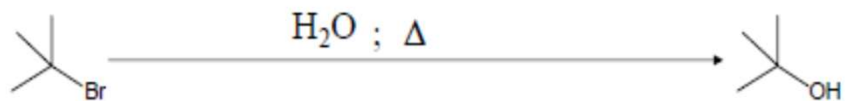


A velocidade é dependente da concentração t-BuBr



A velocidade é completamente independente da concentração do nucleófilo

Equação de velocidade para uma reacção de S_N1



t-BuBr

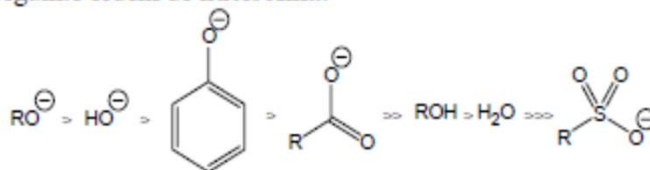
k depende do solvente e da temperatura

$$\text{velocidade} = k [(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$$

A velocidade de um reacção S_N1 é completamente independente do nucleófilo

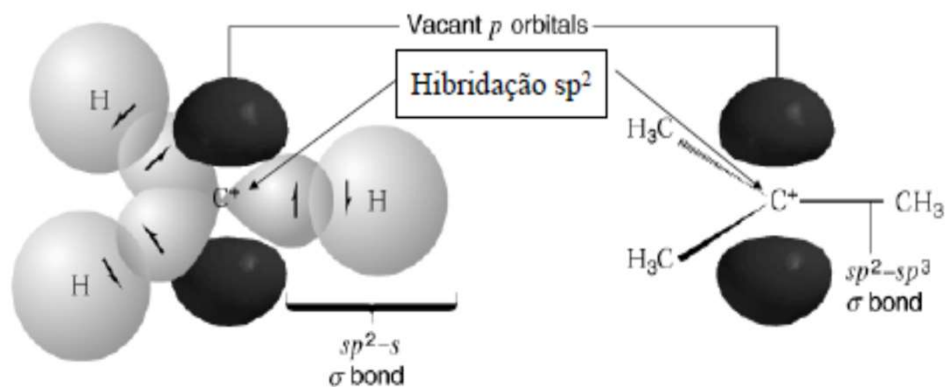
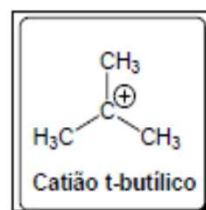
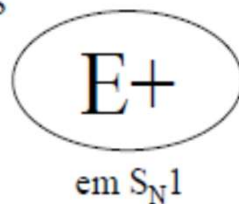
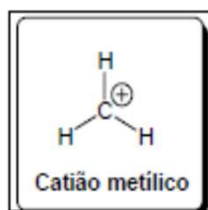
- da sua **CONCENTRAÇÃO**
- da sua **NATUREZA** (forte ou fraco)

Por exemplo, temos a seguinte ordem de nucleofilia.



Mas a velocidade de reacção de RO⁻ ou RSO₃⁻ com *t*-BuBr é idêntica.

Estrutura de carbocátions



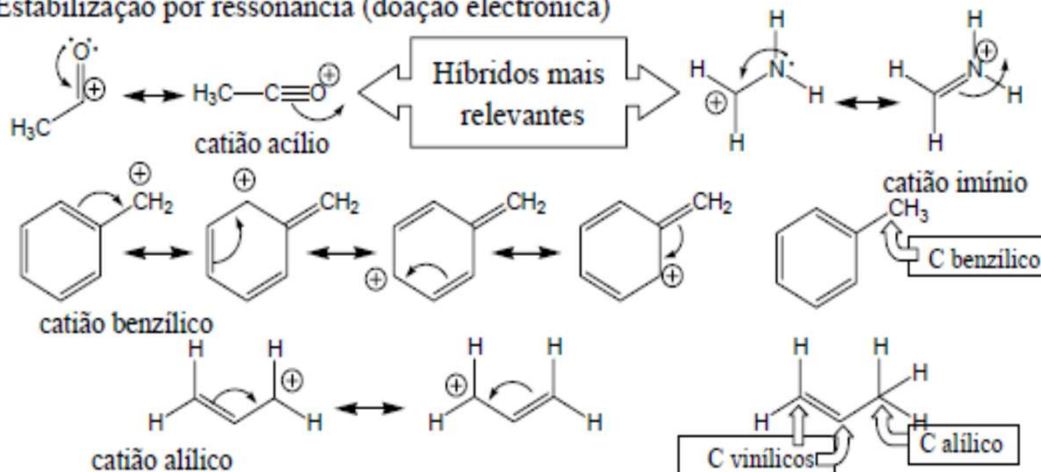
O cátion é planar, encontrando-se o átomo de carbono ELECTRODEFICIENTE e os átomos a si ligados num só plano. A orbital p vazia prolonga-se para cima e para baixo do plano definido pelos 4 átomos.

Estabilização de carbocátions

Pode ocorrer estabilização da carga positiva por :

1. Ressonância (doação electrónica, electrões não ligantes ou electrões π)
2. Efeitos indutivos (através das ligações σ)
3. Doação electrónica das ligações σ C—H do grupo metilo adjacente. (efeitos listados por ordem decrescente de estabilização)

Estabilização por ressonância (doação electrónica)

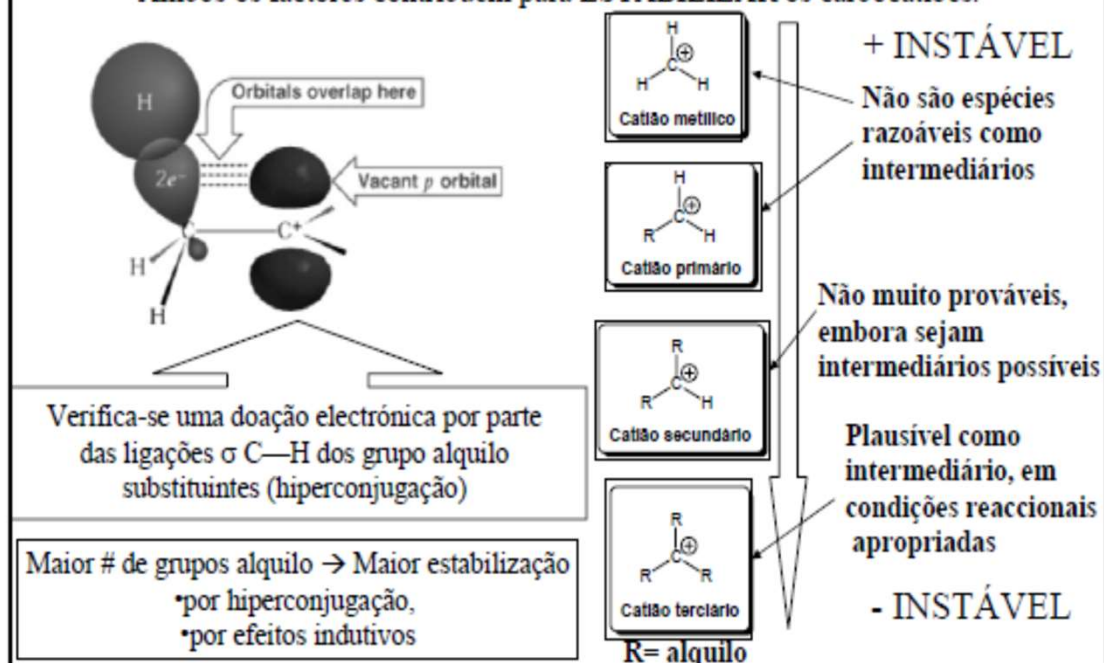


Os carbocátions aqui representados são plausíveis como intermediários, em condições reaccionais apropriadas

Estabilização de carbocátions

- Efeitos indutivos (através das ligações σ)
- Doação electrónica das ligações σ C—H do grupo metilo adjacente (hiperconjugação)

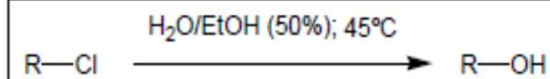
Ambos os factores contribuem para ESTABILIZAR os carbocátions.

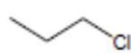
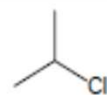
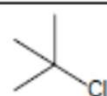
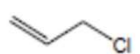

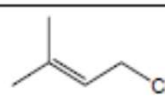



Carbocátions “estáveis” como intermediários numa reacção de S_N1

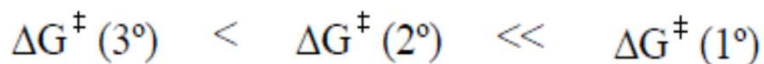
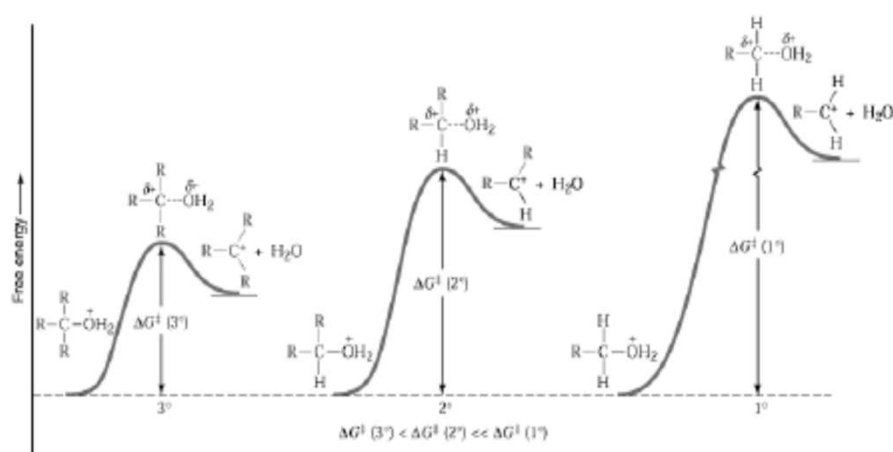
Tipo de catião	Exemplo 1	Exemplo 2
Alquilo simples	<p>Terciário (bom)</p> $\text{Me}_3\text{C}^{\oplus} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}^{\oplus}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>Catão <i>t</i>-butílico</p>	<p>Secundário (razoável)</p> $\text{Me}_2\text{CH}^{\oplus} = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}^{\oplus}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>Catão isopropílico</p>
Conjugado	<p>Alílico</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^{\oplus} \leftrightarrow \text{H}_2\text{C}^{\oplus}-\text{CH}=\text{CH}_2$	<p>Benzílico</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2^{\oplus} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5^{\oplus}-\text{CH}_2$
Estabilizado por conjugação com um heteroátomo	<p>Oxigénio</p> $\text{MeO}-\text{CH}_2^{\oplus} \leftrightarrow \text{MeO}^{\oplus}=\text{CH}_2$	<p>Azoto</p> $\text{Me}_2\text{N}-\text{CH}_2^{\oplus} \leftrightarrow \text{Me}_2\text{N}^{\oplus}=\text{CH}_2$

Velocidades de solvólise de halogenetos de alquilo (HA)

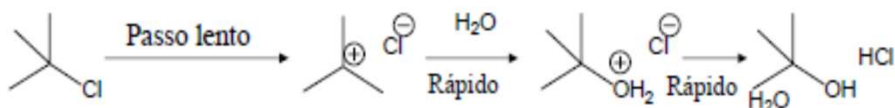


Composto	Velocidade relativa	Observações
	0,07	HA 1° → C+ 1° só S _N 2
	0,12	HA 2° → S _N 1 possível mas lenta
	2100	HA 3° → S _N 1 muito rápida
	1,0	HA 1° mas alílico → S _N 1 possível
	91	HA 1°, alílico com possibilidade de formar C+ 2° → S _N 1 + favorável
	130000	HA 1°, alílico com possibilidade de formar C+ 3° → S _N 1 muito rápida
	7700	HA 1°, alílico e benzílico → S _N 1 bastante rápida

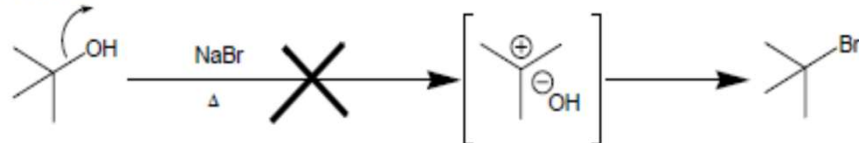
Diagramas de energia para reacções do tipo S_N1 com carbocátions 3°, 2° e 1° como intermediários



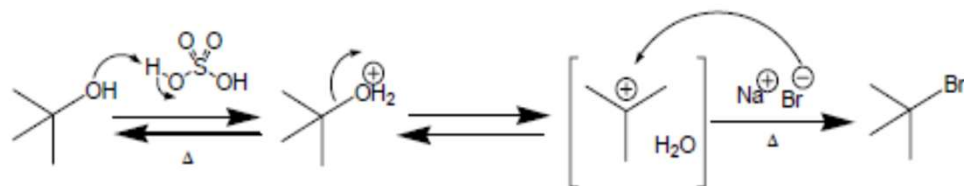
S_N1 em álcoois e halogenetos de alquilo



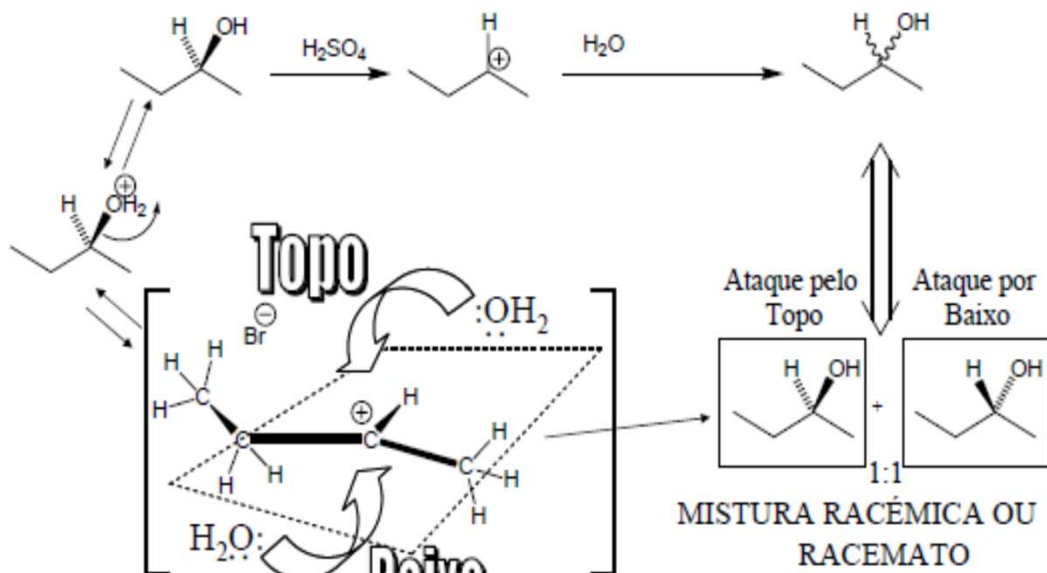
O ião cloreto é um GS suficientemente bom para que a heterólise de C—Cl seja possível. No entanto, o ião OH⁻ não é um grupo de saída bom, pelo que a reacção abaixo escrita não ocorre.



Por protonação do grupo OH com um ácido forte, obtém-se um intermediário com um grupo de saída razoável (H₂O), que já pode reagir por um processo de S_N1.



Estereoquímica numa reacção de S_N1 (racemização)



No caso apresentado:

REAGENTE QUIRAL → PRODUTOS QUIRAIS (mistura racémica)

Apesar de constituída por moléculas quirais uma solução de uma mistura racémica não roda o plano da luz polarizada, visto que metade das moléculas anula o efeito da outra metade

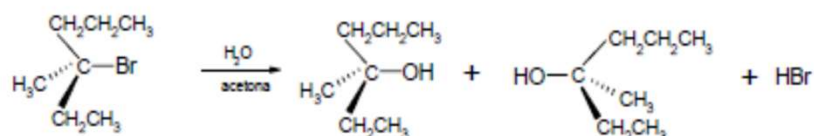
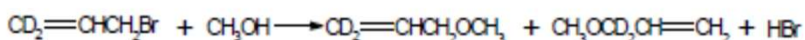
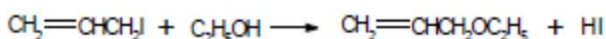
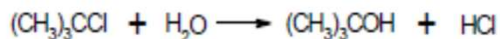
Uma reacção S_N1 é favorecida por

- Substratos que possam gerar carbocatiões estáveis
 - Terciários ou estabilizados por ressonância (alílicos, benzílicos, estabilização com par de electrões livres)
- Bons grupos de saída
- Solventes próticos polares

Uma reacção S_N1

- Não depende do nucleófilo
- Não é normalmente afectada por efeitos estereoquímicos
- Não ocorre em átomos de C 1ºs (excepto alílicos, benzílicos ou em estruturas que contenham substituintes que estabilizem cargas positivas)

Exemplos de reacções S_N1

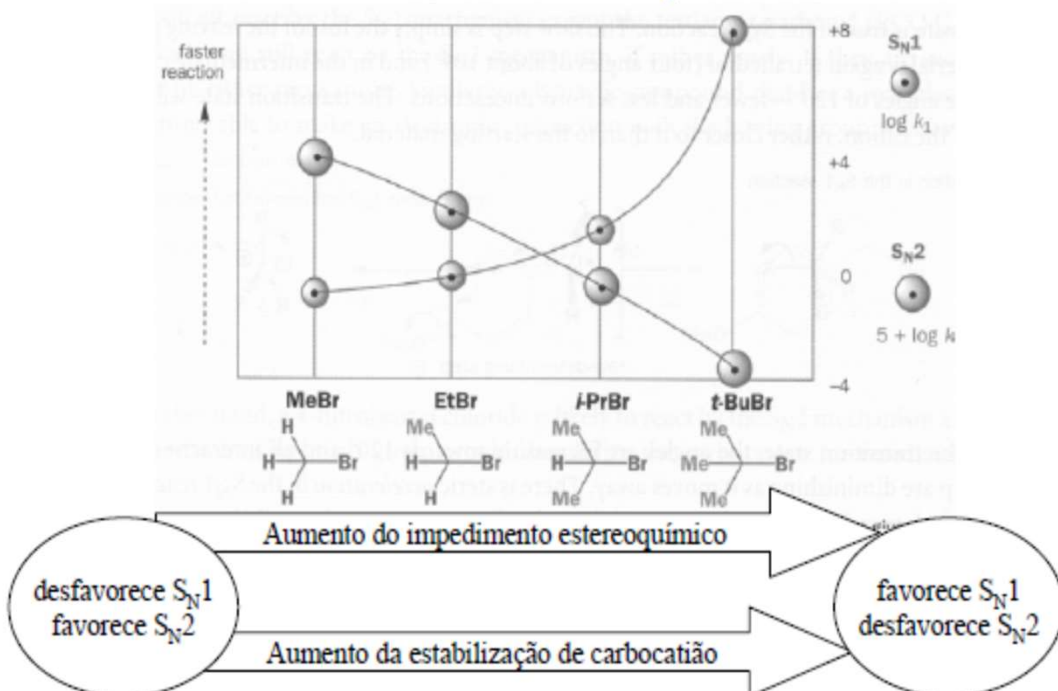


Como PREVER qual o mecanismo de S_N que ocorre num dado caso (S_{N1} ou S_{N2}) ?

Parâmetros mais importantes
(por ordem de importância decrescente) :

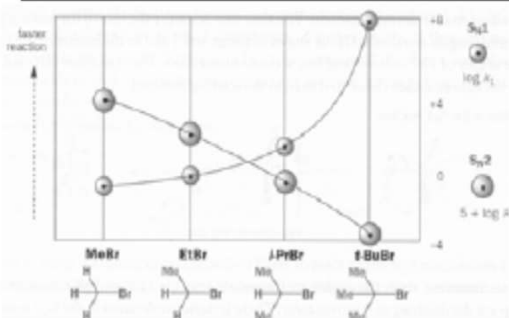
- Estrutura do electrófilo
 - Tipo de C onde ocorre a S_N
 - Possibilidade de estabilização de carga positiva
 - Tipo de substituição do carbono β
- Nucleófilo
 - Tipo de nucleófilo (bom/mau)
- Grupo de saída

S_{N1} vs S_{N2} - Efeito do tipo de átomo de carbono em que ocorre a S_N



Efeito do tipo de átomo de carbono em que ocorre a S_N
 É a primeira coisa a analisar para determinar que mecanismo opera num dado caso

Estrutura (R=grupo alquilo não ramificado)	H_3C-GS	$\begin{array}{c} H & H \\ & \diagdown \diagup \\ & C \\ & / \backslash \\ R & GS \end{array}$	$\begin{array}{c} H & R \\ & \diagdown \diagup \\ & C \\ & / \backslash \\ R & GS \end{array}$	$\begin{array}{c} R & R \\ & \diagdown \diagup \\ & C \\ & / \backslash \\ R & GS \end{array}$
Nome da estrutura	Metílico	Primário 1°	Secundário 2°	Terciário 3°
Reacção S_N1 ?	NÃO	NÃO	SIM	BOM
Reacção S_N2 ?	BOM	BOM	SIM	NÃO

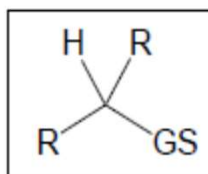


É possível haver reacções por mecanismos S_N1 ou S_N2 , embora nenhum deles seja muito facilitado.

Efeito do tipo de átomo de carbono em que ocorre a S_N :
 Substituição em átomo de C 2°s

Pode ser S_N1 ou S_N2

Há que julgar caso a caso pois S_N1 e S_N2 são concorrentes. De um modo geral pode-se dizer que:



- Nucleófilo mau
 - Ocorre S_N1 (por exemplo solvólises)
- Nucleófilos razoáveis
 - Ocorre preferencialmente S_N2 !
- Nucleófilos bons
 - Ocorre preferencialmente S_N2 EXCEPTO casos em que o impedimento estereoquímico impeça o ataque nucleófilo.

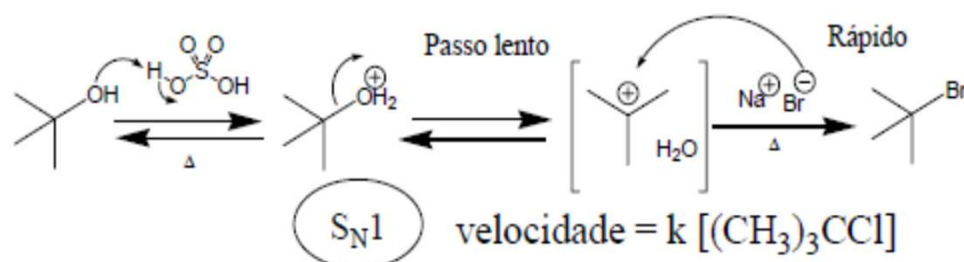
Resumo de influência da estrutura do electrófilo em S_N

Tipo do átomo de C electrófilo	S_N1	S_N2
Metilo (CH_3-X)	NÃO	MUITO BOM
Alquilo 1° (RCH_2-X)	NÃO	BOM
Alquilo 2° (R_2CH-X)	SIM	SIM
Alquilo 3° (R_3C-X)	MUITO BOM	NÃO

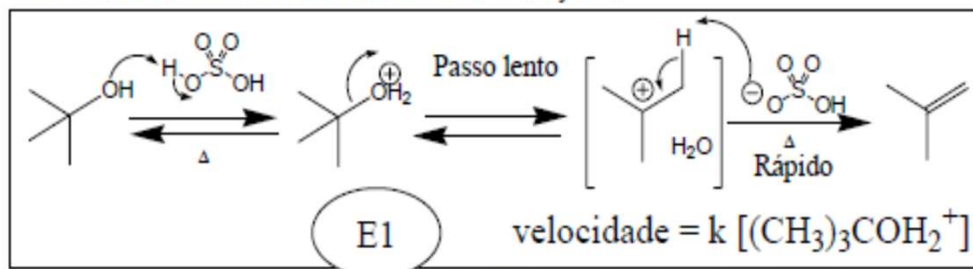
Resumo da características de S_N1 e S_N2

	S_N1	S_N2
Cinética	Unimolecular (Electrófilo)	Bimolecular (Electrófilo / Nucleófilo)
Processo	Por passos	Concertado (um só passo)
Intermediário	SIM, carbocatião	NÃO
Tipo de nucleófilo	Não afecta velocidade	Afecta muito a velocidade (afecta k)
Efeitos estereoquímicos	Pouco influentes	Muito influentes
Estereoquímica	Racemização	Inversão

Eliminação



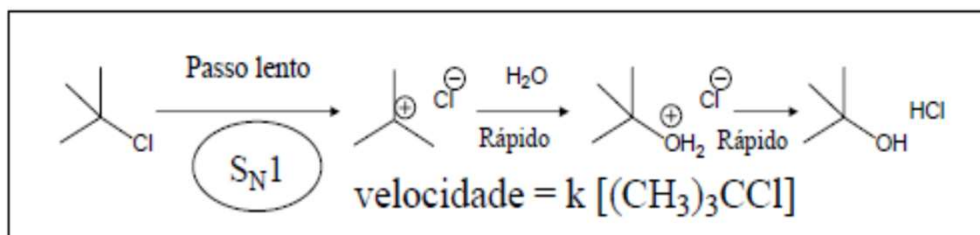
E se não existir ião brometo em solução?



E-eliminação; 1-unimolecular

- É um processo COM pelo menos um intermediário
- O passo lento NÃO envolve a HSO_4^-
- O ião NÃO é Nu e só actua como base porque é obrigado a isso

A mudança de Nu pode ter influência na reacção que ocorre

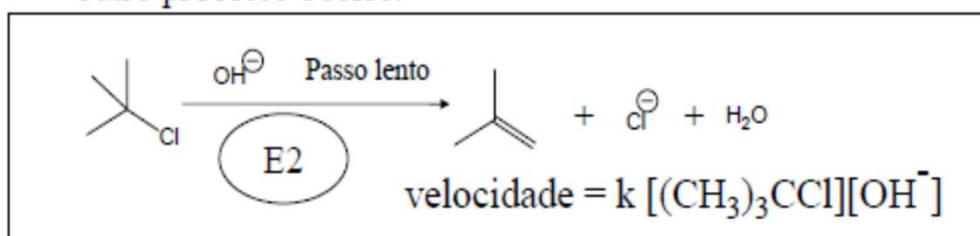


Se utilizar OH^- como Nu em vez de H_2O o que acontece?

A velocidade de $\text{S}_{\text{N}}1$ mantém-se (é independente do Nu)

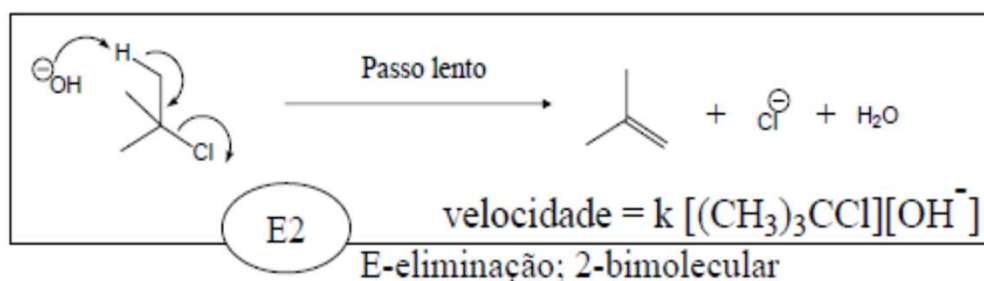
MAS...

outro processo ocorre:



Como explicar o que aconteceu ?

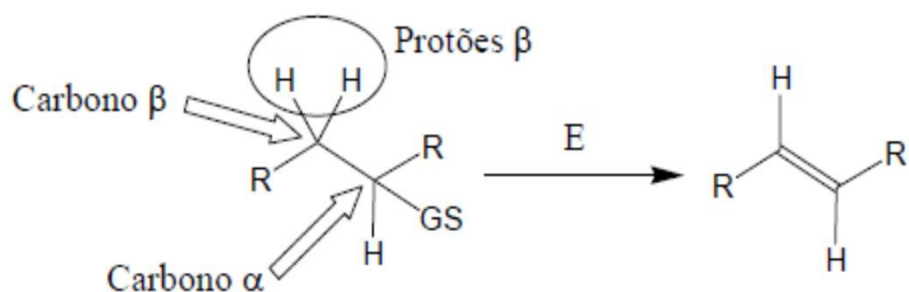
O Nu actuou como BASE atacando um átomo de hidrogénio



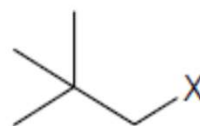
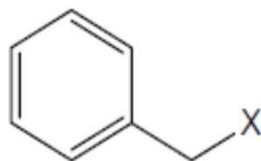
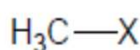
- É um processo concertado, sem intermediários
- O passo lento envolve duas moléculas
- A velocidade depende quer do substrato, quer da base
- O átomo de H removido não é especialmente ácido mas o processo ocorre devido ao ião cloreto abandonar a molécula como GS carregando a carga negativa (i.e. não se chega nunca a formar um carbanião)

Uma Eliminação necessita de protões β

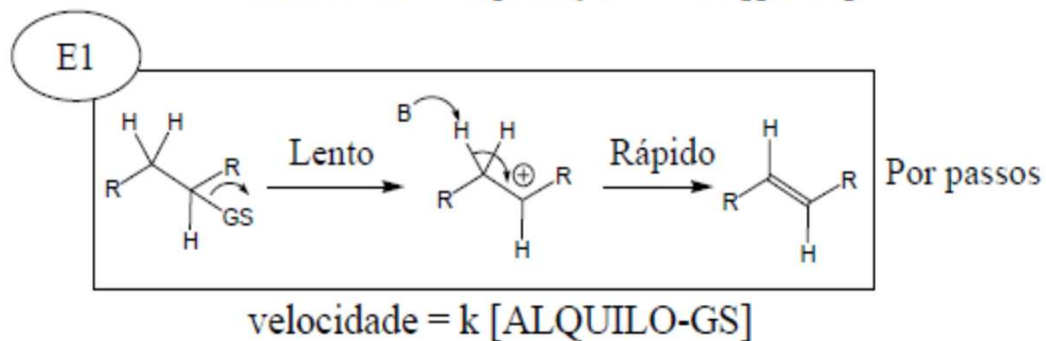
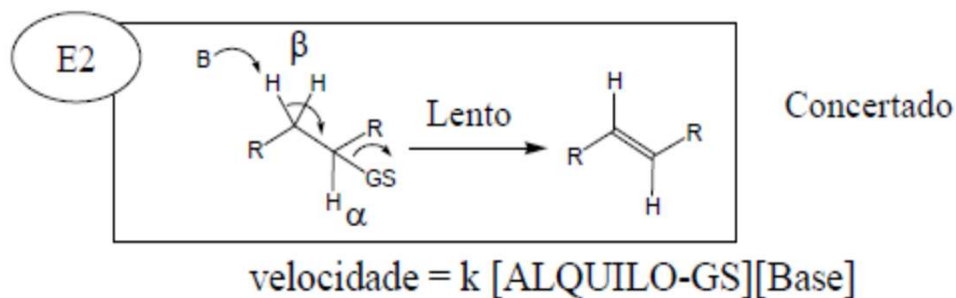
Um processo de eliminação só pode ocorrer em substratos com protões β (protões no carbono β)



Exemplos de substratos que não permitem E's



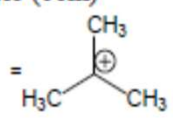
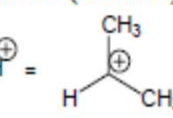
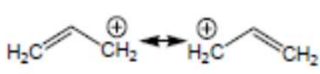
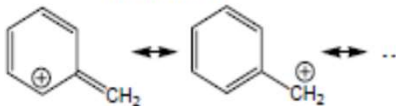
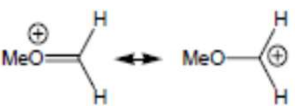
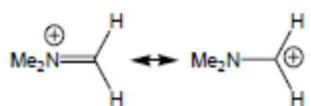
E1 (eliminação unimolecular) / E2 (eliminação bimolecular)



E1

Carbocatiões “estáveis” como intermediários numa reacção de E1 (ou também S_N1)

Uma reacção do tipo E1 só pode ocorrer em substratos que possam gerar carbocatiões estáveis (tal como uma S_N1)

Tipo de catião	Exemplo 1	Exemplo 2
	Terciário (bom)	Secundário (razoável)
Alquilo simples	$\text{Me}_3\text{C}^{\oplus} = $  Catião <i>t</i> -butílico	$\text{Me}_2\text{CH}^{\oplus} = $  Catião isopropílico
	Alílico	Benzílico
Conjugado		
Estabilizado por conjugação com um heteroátomo	 Oxigénio	 Azoto

Uma reacção E1 (também S_N1) é favorecida por

- Substratos que possam gerar carbocatiões estáveis
 - Terciários ou estabilizados por ressonância (alílicos, benzílicos, estabilização com par de electrões livres)
- Bons grupos de saída

Uma reacção E1 (também S_N1)

- Não depende do nucleófilo
- Não é normalmente afectada por efeitos estereoquímicos
- Não ocorre em átomos de C 1^{os} (excepto alílicos, benzílicos ou em estruturas que contenham substituintes que estabilizem cargas positivas)
- Uma reacção E1 não precisa de bases fortes (qualquer base fraca consegue remover o protão do carbocatião)

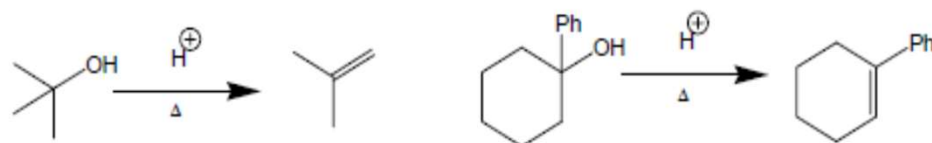
Uma reacção E1 é favorecida em relação a S_N1

- Quando não há nucleófilos no meio (ou Nu muito fracos)

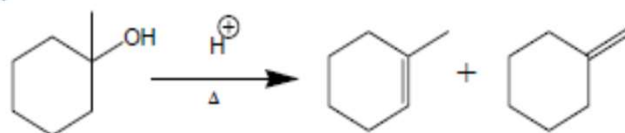
Regio- e Estereosselectividade de uma reacção E1

Situação 1- apenas pode ser obtido 1 produto

Ex:



Situação 2- podem ser obtidos 2 (ou mais) produtos consoante a posição da dupla ligação. Ex:

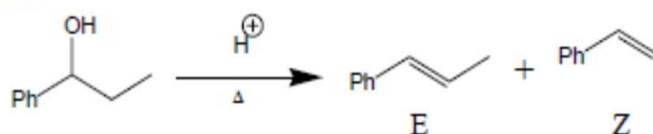


Regioisómeros- diferem na posição da ligação dupla

Regiosselectividade da reacção- relacionada com a proporção dos regioisómeros produzidos na reacção

Regio- e Estereosselectividade de uma reacção E1

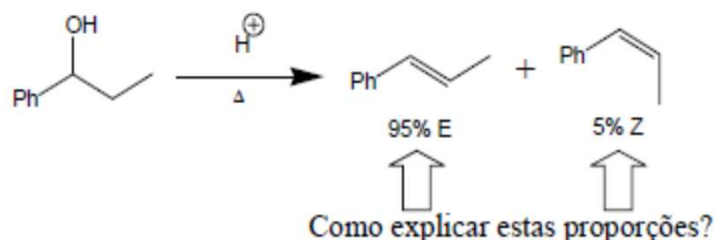
Situação 3- dois estereoisómeros podem ser obtidos consoante a GEOMETRIA dupla ligação. Ex:



Estereoisómeros – isómeros que diferem na posição espacial dos átomos

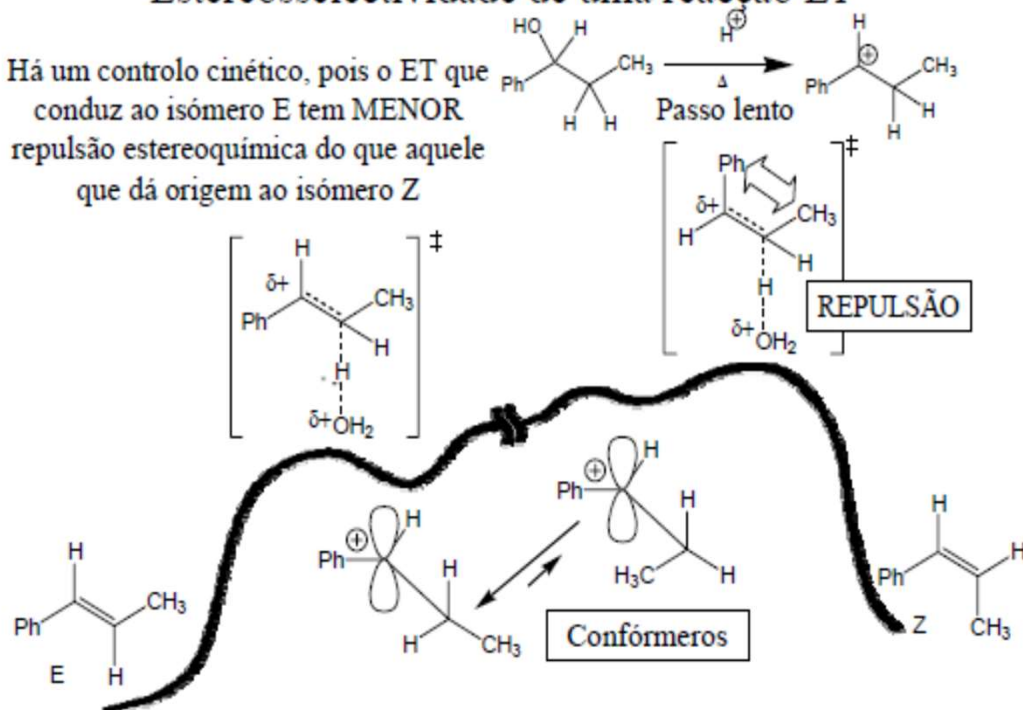
Estereosselectividade da reacção- relacionada com a proporção dos estereoisómeros produzidos na reacção

No caso acima temos:



Estereosselectividade de uma reacção E1

Há um controlo cinético, pois o ET que conduz ao isómero E tem MENOR repulsão estereoquímica do que aquele que dá origem ao isómero Z



Assim, numa E1 forma-se preferencialmente o produto E

Estabilidade de alcenos

Alcenos E são mais estáveis do que alcenos Z.
Quanto maior for a substituição de um alceno mais estável ele será.

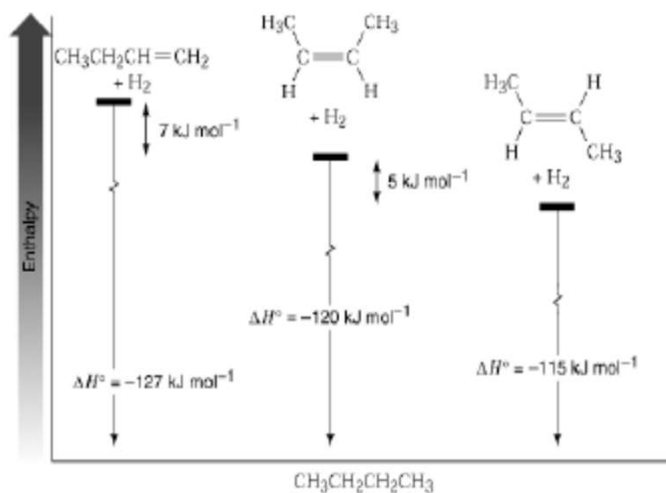
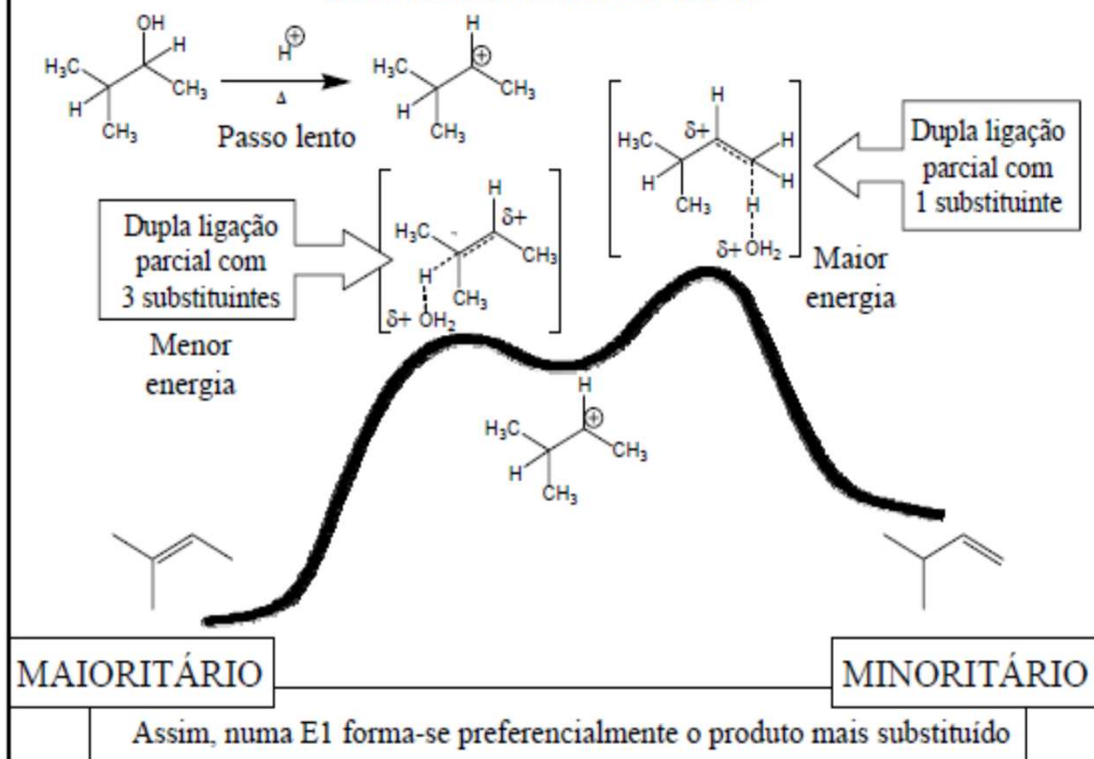


Diagrama de energia para os três isómeros do buteno

but-1-eno Z-but-2-eno E-but-2-eno
- ESTÁVEL \longrightarrow + ESTÁVEL

Regiosselectividade de uma reacção E1

Há novamente um controlo cinético

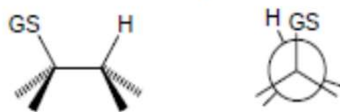


E2

Estado de transição para reacções E2

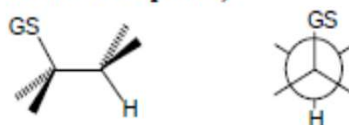
Um processo **CONCERTADO** com formação de uma nova ligação π ocorre numa conformação em que as orbitais C—X e C—H estão num mesmo plano. Existem duas hipóteses:

syn-periplanar
(GS e H do mesmo lado)



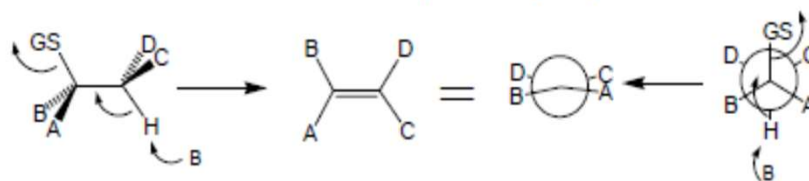
eclipsada

anti-periplanar
(GS e H em lados opostos)

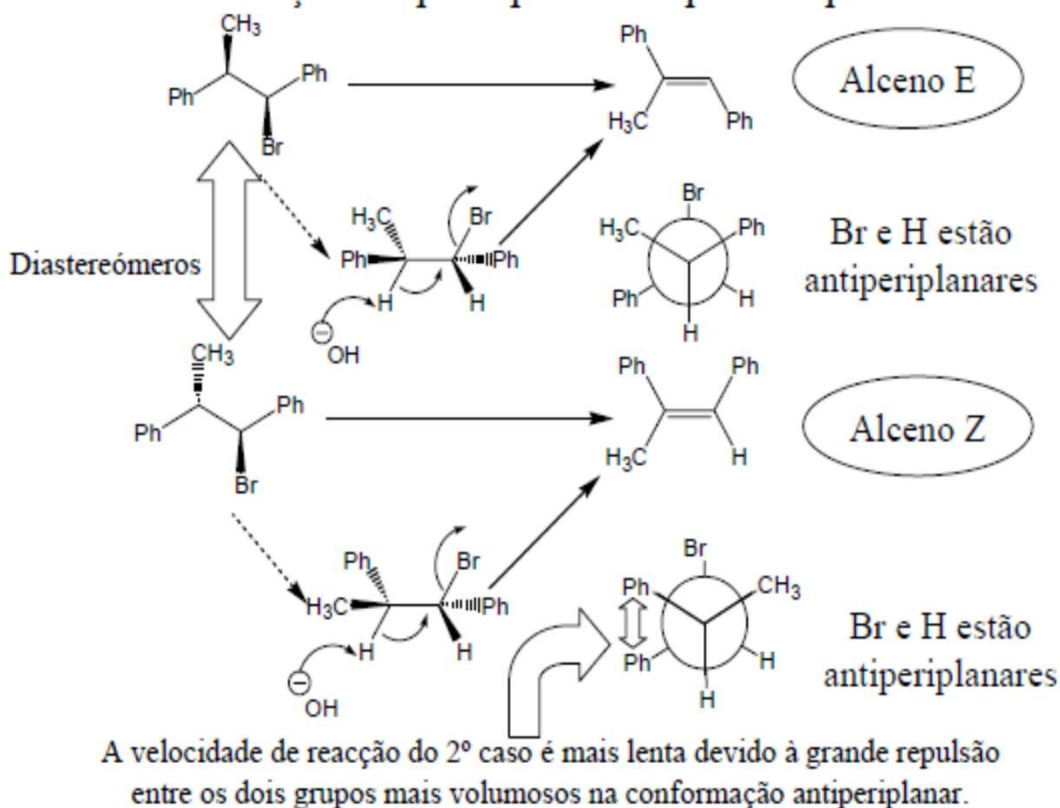


em estrela

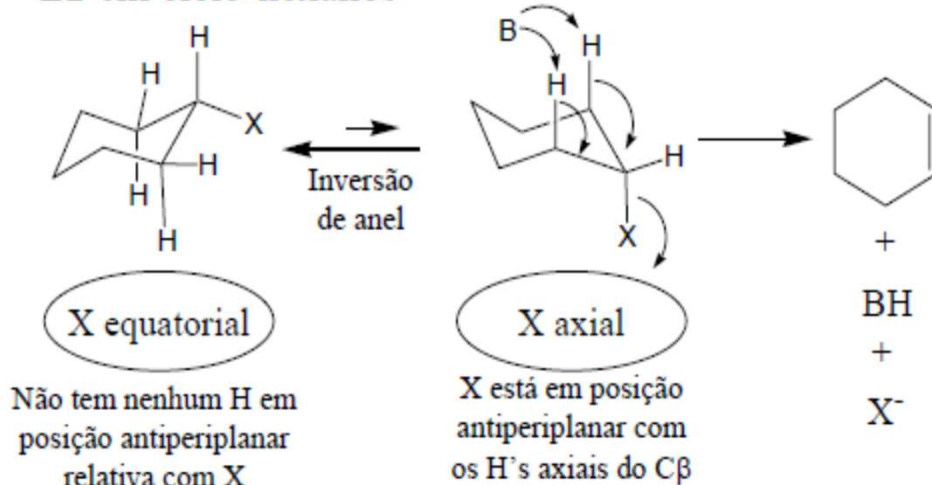
Uma E2 é um processo **CONCERTADO** e só ocorre numa conformação antiperiplanar



Uma reacção E2 pode produzir apenas 1 produto

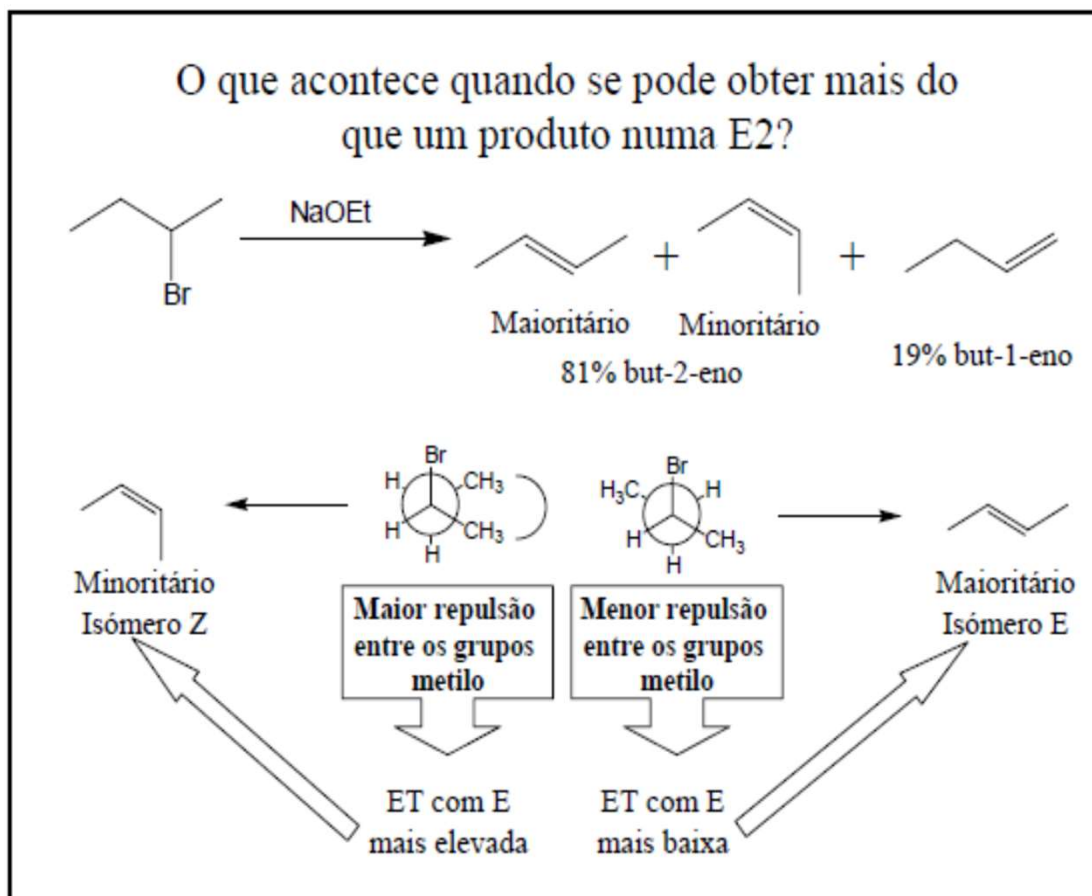
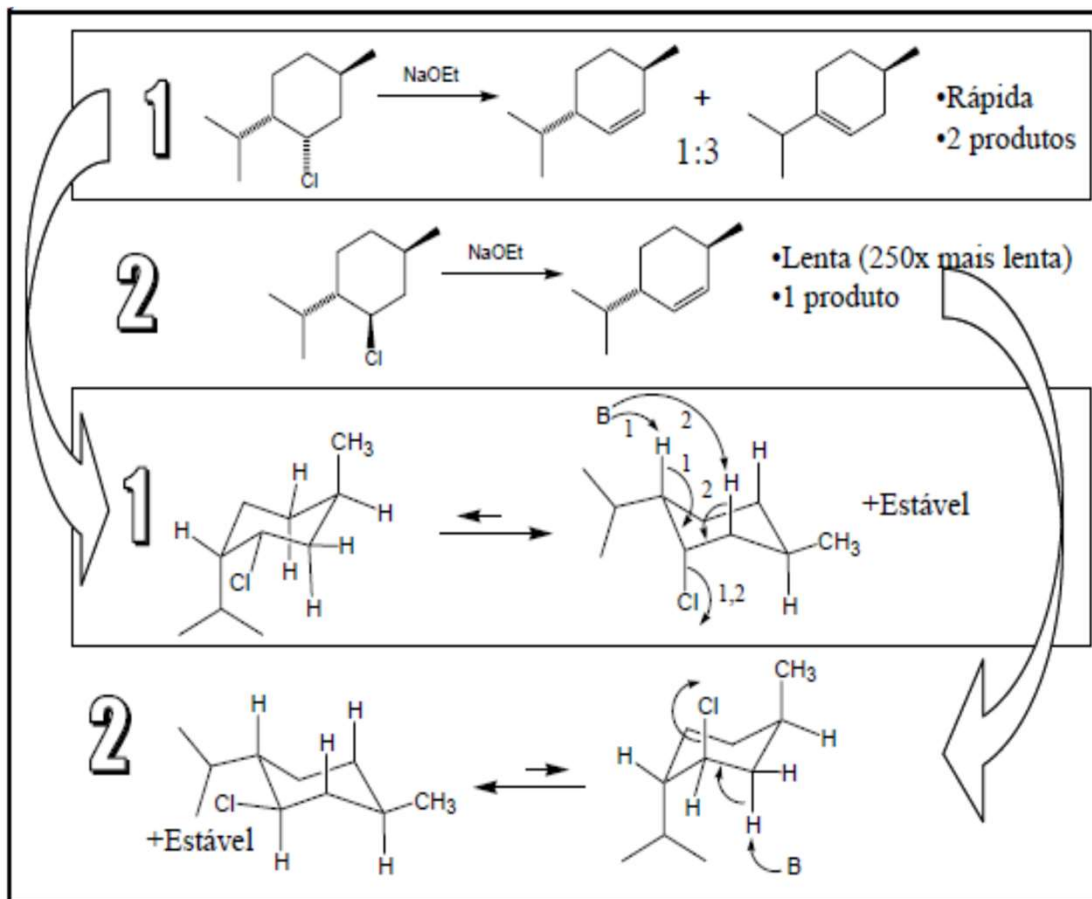


E2 em ciclo-hexanos



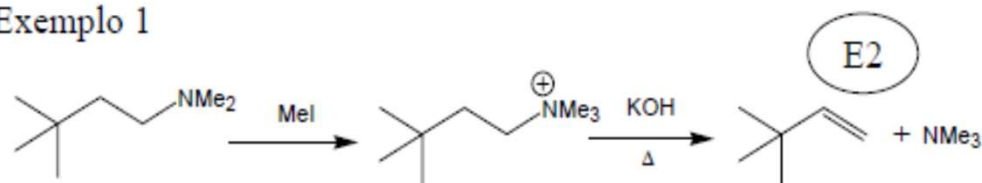
NÃO PODE FAZER E2

UMA REACÇÃO DE E2 EM CICLO-HEXANOS SÓ PODE OCORRER QUANDO C—X E C—H SÃO AXIAIS

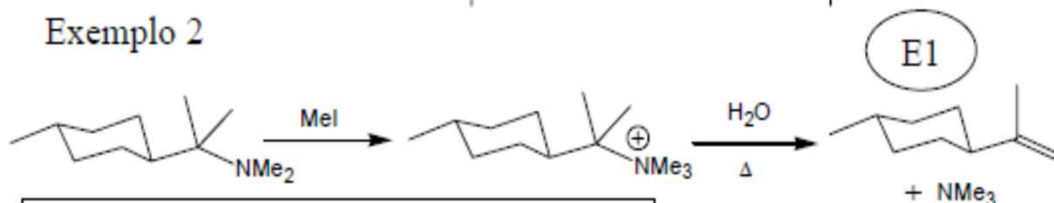


E1 vs E2 (Exemplos)

Exemplo 1



Exemplo 2



Exemplo 1

GS em carbono 1° → E1 não favorável
Base forte presente → E2 favorável

E2

Exemplo 2

Base forte ausente → E2 desfavorável
GS em carbono 3° → E1 favorável

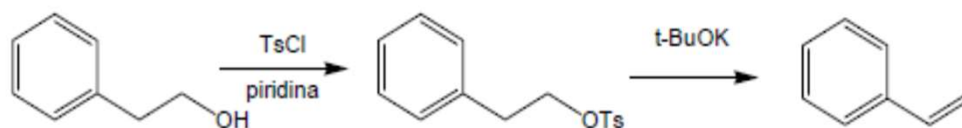
E1

Grupos de saída (Exemplos)

Álcoois - OH

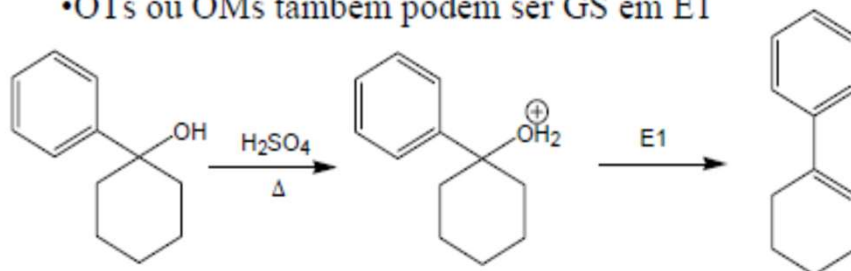
E2

- OH⁻ nunca é grupo de saída numa E2
- OMs ou OTs são excelentes GS para E2



E1

- OH⁻ nunca é grupo de saída numa E1
- OH₂⁺ é um GS comum em E1
- OTs ou OMs também podem ser GS em E1



E1 vs E2 vs S_N1 vs S_N2

	Mau Nu (H ₂ O, ROH)*	Nu pouco básico (I ⁻ , RS ⁻)	Nu pouco impedido e muito básico (RO ⁻)	Nu impedido e muito básico (t-BuO ⁻)
Metilo H ₃ C—X	Não há reacção	S _N 2	S _N 2	S _N 2
1 ^o , sem IE 	Não há reacção	S _N 2	S _N 2	E2
1 ^o , com IE 	Não há reacção	S _N 2	E2	E2
2 ^o 	S _N 1 E1(lento)	S _N 2	E2	E2
3 ^o 	S _N 1 ou E1	S _N 1 ou E1	E2	E2

IE-impedimento estereoquímico; X=hal/OMs/OTs *-condições ácidas

E1 vs E2 vs S_N1 vs S_N2

Notas sobre a tabela anterior:

- Substratos metilos não podem eliminar (não têm protões β)
- Um aumento da ramificação favorece a eliminação (E) em detrimento da substituição (S_N)
- Nucleófilos impedidos mas fortemente básicos promovem a eliminação (E)
- Bons nucleófilos fazem S_N2, excepto nos casos em que o substrato é terciário, podendo neste casos ocorrer E1 ou S_N1
- Altas temperaturas favorecem a eliminação (E), devido à maior influência do termo TΔS na energia livre de uma reacção. Aumentar a temperatura de uma reacção é eficaz para promover E em casos ambíguos