



Aula 13 – Hidrocarbonetos Saturados

IME 2021

Professor Thiago Cardoso

Sumário

Sumário	2
Apresentação da Aula	3
<i>Hidrocarbonetos nas Provas do IME</i>	3
1. Introdução aos Mecanismos de Reações Orgânicas	3
<i>1.1. Teorias Modernas Ácido-Base</i>	3
<i>1.2. Distribuição de Cargas nas Moléculas</i>	12
<i>1.3. Cisão de Ligações</i>	20
2. Alcanos	22
<i>2.1. Propriedades Físicas</i>	23
<i>2.2. Análise Conformacional</i>	27
<i>2.3. Ciclanos</i>	28
<i>2.4. Síntese de Alcanos e Ciclanos</i>	42
<i>2.5. Reações de Alcanos</i>	47
<i>2.6. Fontes de Hidrocarbonetos</i>	53
3. Haletos de Alquila	60
<i>3.1. Polaridade</i>	60
<i>3.2. Reações de Substituição Nucleofílica</i>	63
<i>3.3. Reações de Eliminação</i>	70
4. Lista de Questões Propostas	76
5. Gabarito	86
6. Lista de Questões Comentadas	87
7. Considerações Finais	108



Apresentação da Aula

Os hidrocarbonetos são bastante importantes, pois dão origem a um grande número de produtos industriais, entre os quais podemos citar:

- **Combustíveis:** são os chamados combustíveis fósseis, como o gás natural e a gasolina, que são compostos principalmente por metano (CH_4) e iso-octano (C_8H_{18}), respectivamente;
- **Plásticos:** muitos plásticos utilizam hidrocarbonetos como matéria prima, como o polietileno, o poliestireno e o poliacetileno.
- **Óleos Lubrificantes:** como exemplo, temos os óleos para carros.

Hidrocarbonetos nas Provas do IME

O IME é uma banca especialista em Reações Orgânicas. Todos sabemos do alto nível de profundidade cobrado.

Portanto, para ser bem sucedido nesse rigoroso certame, você precisará se dedicar bastante aos próximos capítulos de Química Orgânica, em especial, para as questões da 2ª Fase.

Desse livro em especial, considero que as Reações de Substituição Nucleofílica em Haletos de Alquila são as reações mais importantes e mais prováveis de serem exigidas no certame.

1. Introdução aos Mecanismos de Reações Orgânicas

Na maior parte das Reações Orgânicas, não precisamos saber os mecanismos. Porém, em muitos casos, ter uma noção de como eles funcionam é interessantíssimo, pois ajuda bastante a você prever e entender os produtos de uma reação química.

Além disso, existem alguns poucos mecanismos que podem vir a ser cobrados diretamente em questões de provas.

Sempre que não for exageradamente complexo, mostraremos os mecanismos das reações químicas estudadas nesse curso.

1.1. Teorias Modernas Ácido-Base

Já havíamos estudado o Conceito Ácido-Base de Arrhenius. Porém, na Química Orgânica, são muito importantes outros conceitos.

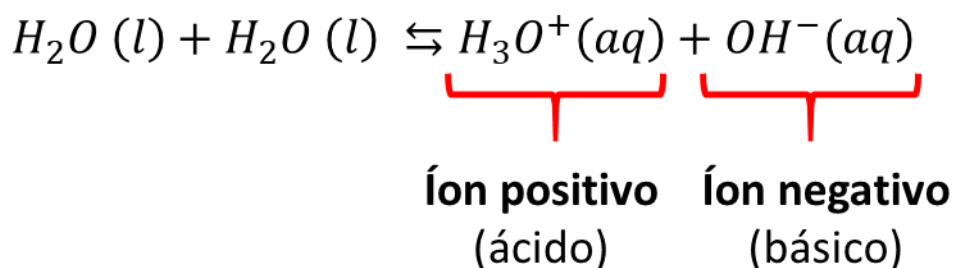
O grande problema da Teoria de Arrhenius é que ela se limita ao estudo de reações que acontecem em meio aquoso.



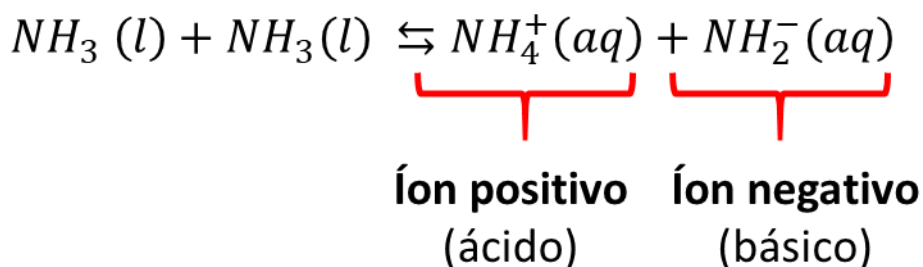
Porém, no âmbito da Química Orgânica, existem muitos compostos que são insolúveis ou pouco solúvel em água. Por conta disso, é muito comum o uso de outros solventes, como etanol, éter etílico e até mesmo solventes apolares, como o hexano.

1.1.1. Conceito Ácido-Base de Arrhenius Generalizado

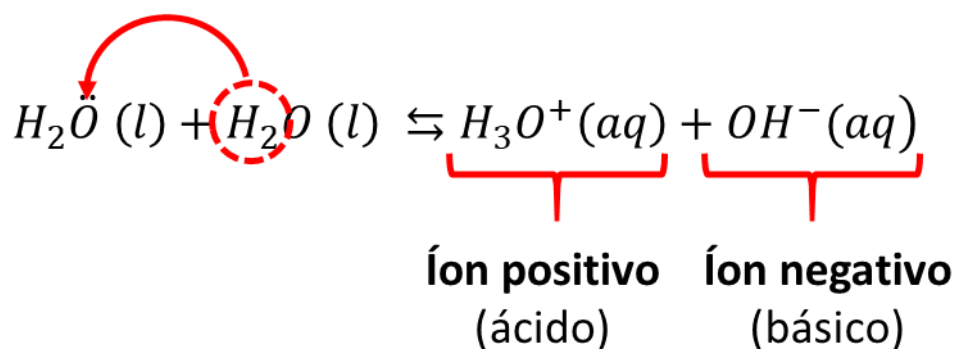
O conceito de Arrhenius tem como fundamento a auto-ionização característica da água.



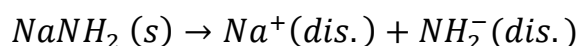
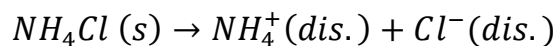
Porém, a auto-ionização não é uma característica exclusiva da água. Outras substâncias polares podem se ionizar. Considere o caso da amônia.



A auto-ionização da amônia ocorre de maneira semelhante ao que acontece na molécula de água. Na água, o átomo de oxigênio possui pares de elétrons não-ligantes (ou isolados), e um dos hidrogênios é doado na forma de H^+ , que possui um orbital vazio. O hidrogênio se adiciona a uma molécula de água por meio de uma ligação coordenada (ou dativa).



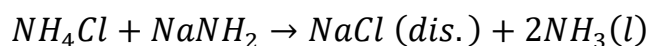
Considere as dissoluções dos compostos: cloreto de amônio (NH_4Cl) e a amida de sódio (NaNH_2).



Observe que o cloreto de amônio (NH_4Cl) libera como único cátion o íon NH_4^+ , que é o mesmo íon positivo liberado na auto-ionização da amônia. Por isso, o cloreto de amônio pode ser considerado um ácido em amônia.

Analogamente, a amida de sódio libera como único ânion o íon NH_2^- , que é o mesmo íon negativo liberado na auto-ionização da amônia. Por isso, a amida de sódio é considerada uma base em amônia.

É interessante que podemos até mesmo escrever uma reação de neutralização entre o ácido e a base em meio amoniacal, formando um sal, que é o conhecido cloreto de sódio (NaCl) e o solvente (NH_3).



Embora o paralelo seja bastante interessante, esse conceito tem pouca aplicabilidade prática, tendo em vista que, de maneira geral, é muito difícil obter os ácidos e bases característicos de muitos solventes.

1.1.2. Conceito Ácido-Base de Brønsted-Lowry

Esse é um dos conceitos mais importantes que é utilizado em toda a Química Orgânica. Portanto, essa teoria requer um nível mais elevado de atenção de sua parte.

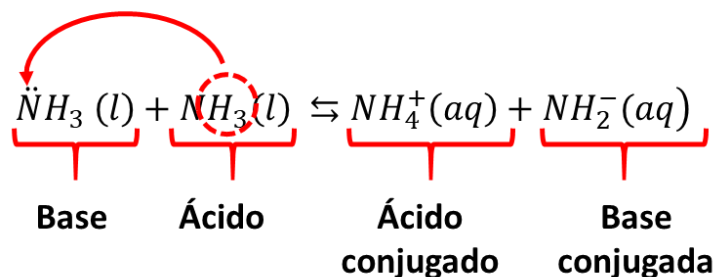
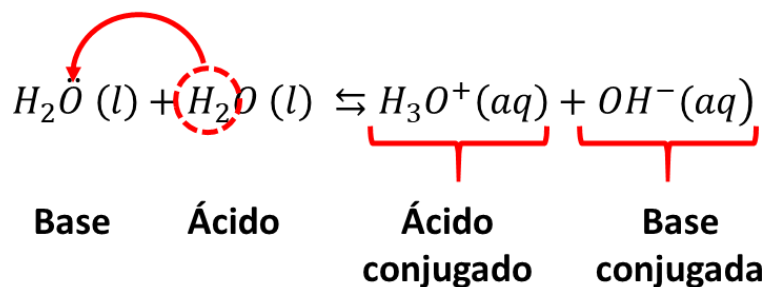


TOME NOTA!

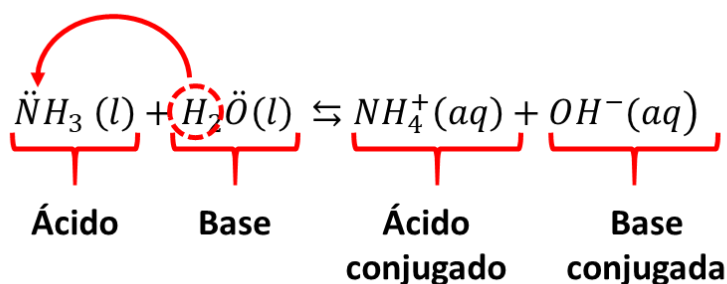
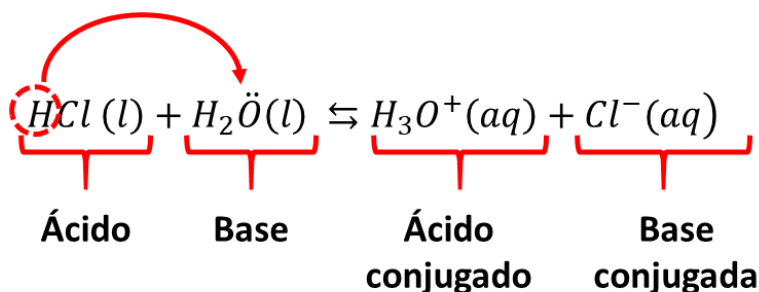
- **Ácido:** é uma espécie química doadora de prótons (H^+);
- **Base:** é uma espécie química portadora de pares de elétrons não-ligantes que pode, portanto, receber prótons (H^+).

O conceito de Brønsted-Lowry consegue explicar bem as reações já conhecidas pela Teoria de Arrhenius. Vejamos a interpretação de auto-ionizações





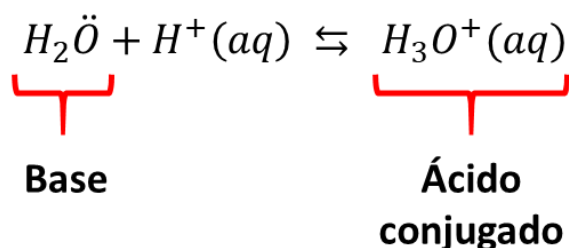
O conceito de ácido-base de Brønsted-Lowry também pode ser aplicado para explicar a dissolução do ácido clorídrico (HCl) e da amônia (NH₃) em água.



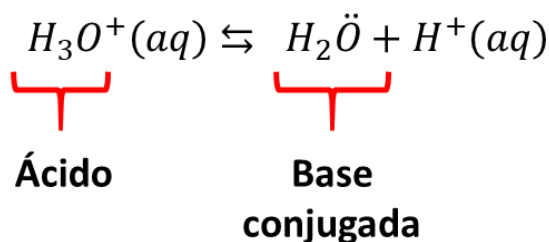
Dois outros termos que precisamos conhecer quando lidamos com a Teoria de Brønsted-Lowry são:

- **Ácido Conjugado:** é o resultado da adição de H⁺ à base. Podemos visualizar em uma reação, porém, é mais fácil você simplesmente considerar uma base recebendo genericamente um próton.





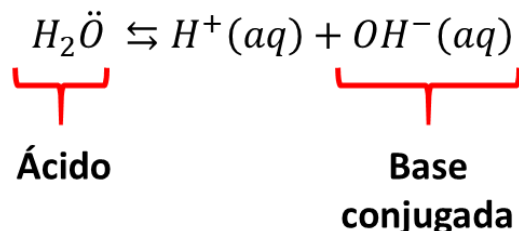
O íon H_3O^+ é chamado de *ácido conjugado* da base H_2O , porque, quando ele pode perder um próton, regenerando a molécula de água. Podemos visualizar isso facilmente quando analisamos a reação inversa. E perder prótons é característica de ácidos.



Lembre-se do conceito de Brønsted-Lowry. Ácido é doador de prótons, enquanto que a base é receptora de prótons.

Diz-se genericamente que H_2O/H_3O^+ é um par base-ácido conjugado de Brønsted-Lowry.

- **Base Conjugada:** é o resultado da perda de H^+ à base.



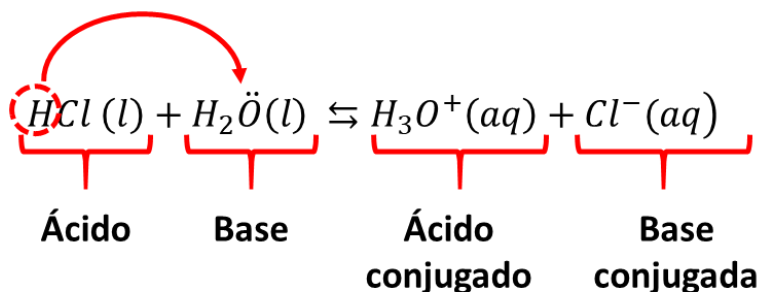
De forma análoga, a base conjugada de H_2O , que é o íon hidróxido (OH^-) pode regenerar a molécula de água recebendo um próton.

É importante destacar que a força do ácido está inversamente relacionada com a força de sua base conjugada. De modo que, quanto mais forte for o ácido, mais fraca será a sua respectiva base conjugada.

Lembre-se que, na Química, **força** está relacionada com a facilidade de reagir, opondo-se, portanto, à **estabilidade**.

O ácido clorídrico é um ácido forte em água, porque ele tem grande tendência a reagir, liberando o íon cloreto.





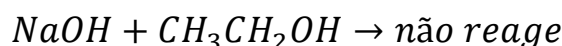
Por sua vez, o íon cloreto (Cl^-) é uma base fraca, porque ela não reage em água, mas sim apresenta a tendência de permanecer como cloreto mesmo, formando vários compostos estáveis em solução aquosa, como o cloreto de sódio (NaCl).

Na Teoria de Brønsted-Lowry, a força ácida pode ser avaliada pela Constante de Ionização (K_a) ou pelo $\text{p}K_a$, que citamos no Capítulo sobre Funções Orgânicas, e detalhamos no Capítulo sobre Equilíbrio Iônico.

1.1.3. Ácidos mais fracos que a água

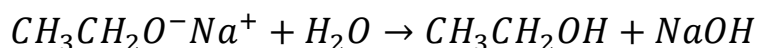
Na Química Orgânica, há várias categorias de substâncias que possuem propriedades ácidas, porém, apresentam um valor de **pKa** superior ao da água, portanto, são ácidos mais fracos que a água.

Esse conceito não cabe na Teoria de Arrhenius, porque esses ácidos não se dissociam na presença de água. Pelo mesmo motivo, eles não reagem com bases, nem mesmo as fortes. Por exemplo, o etanol ($\text{p}K_a = 16$).



A reação não acontece, porque o íon sódio (Na^+) tenderá a reagir com o ácido mais forte. No caso, a água (H_2O) é o ácido mais forte, portanto o sódio ficará na forma de NaOH , e não formará um produto com o etanol.

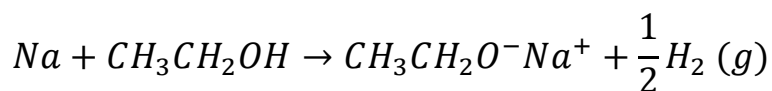
Por outro lado, se considerarmos a dissolução do etóxido de sódio, que é o sal formado pelo etanol com o sódio, em água, esse sal seria decomposto, liberando o etanol.



Mais uma vez, a explicação para essa reação é que a água é um ácido mais forte que o etanol, e o sódio tenderá a reagir com o ácido mais forte. Portanto, no meio aquoso, não é possível notar o caráter ácido do etanol.

Porém, o etanol é capaz de reagir com sódio metálico, formando um composto iônico – exatamente o etóxido de sódio.





Essa é uma típica reação de simples troca, ou de deslocamento, em que o sódio desloca o hidrogênio, por ser um metal mais reativo. Esse deslocamento indica que o hidrogênio presente no grupo –OH apresenta algum caráter ácido.

Na Química Orgânica, podemos estabelecer a seguinte ordem de caráter ácido, destacando os ácidos mais importantes do nosso estudo.

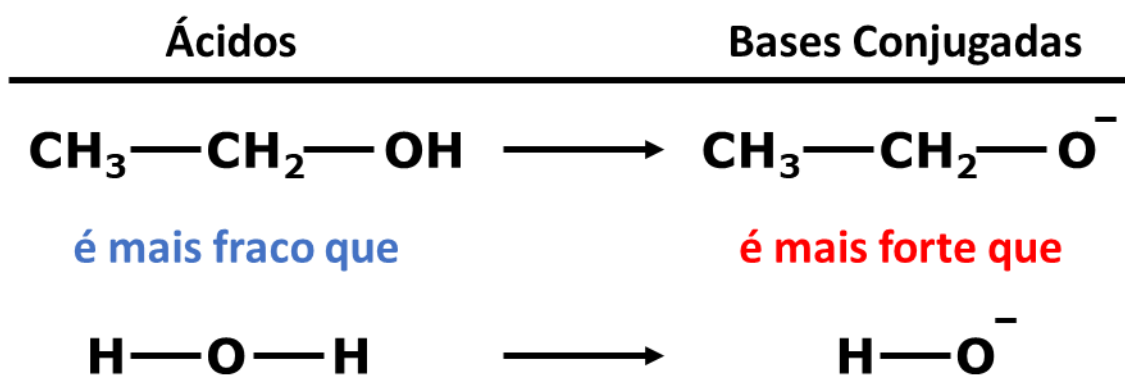


Nas categorias de compostos acima representadas, **R-** representa um radical orgânico genérico, ou seja, o restante da molécula.

Como consequência da Teoria de Brønsted-Lowry, a relação entre as forças das bases conjugadas é inversa.



E esse é um dos grandes motivos para o interesse no estudo dos ácidos mais fortes que a água. Se o etanol é um ácido mais fraco que a água, isso significa que a sua correspondente base de Brønsted, que é o íon etóxido é uma base mais forte que o íon hidróxido (OH⁻).



Como as bases conjugadas dos álcoois são mais fortes que OH⁻, elas são muito utilizadas em reações orgânicas, que vão ser exploradas ao longo desse curso. Dois exemplos muito importantes são:



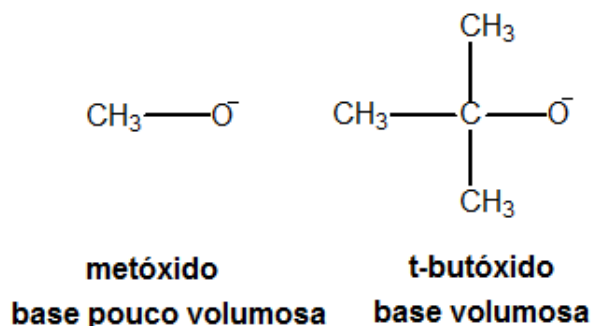
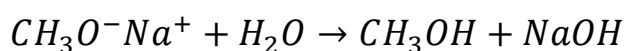


Figura 1: Exemplos de Bases Conjugadas de Álcoois

A principal diferença entre os dois exemplos citados na Figura 1 é que o metóxido não apresenta grupos em volta do carbono e, por isso, ele pode reagir com mais facilidade que o t-butóxido.

Outro ponto importante a se destacar é que **as bases conjugadas de álcoois não devem ser dissolvidas em água**, pois, nesse caso, elas hidrolisariam completamente. Por exemplo:



Essa reação acontece, porque a água é um ácido mais forte que o metanol.

Por isso, todas as reações envolvendo bases conjugadas de álcoois devem acontecer em outros solventes, como um álcool ou um solvente aprótico, como éter ou acetona.

1.1.4. Conceito Ácido-Base de Lewis

Outro conceito chave na Química Orgânica é o conceito ácido-base de Lewis.



TOME NOTA!

- **Ácido:** é uma espécie química que apresenta orbitais vazios, portanto, pode receber um par de elétrons por meio de uma ligação dativa;
- **Base:** é uma espécie química que apresenta pares de elétrons não-ligantes, portanto, pode doar um par de elétrons por meio de uma ligação dativa.

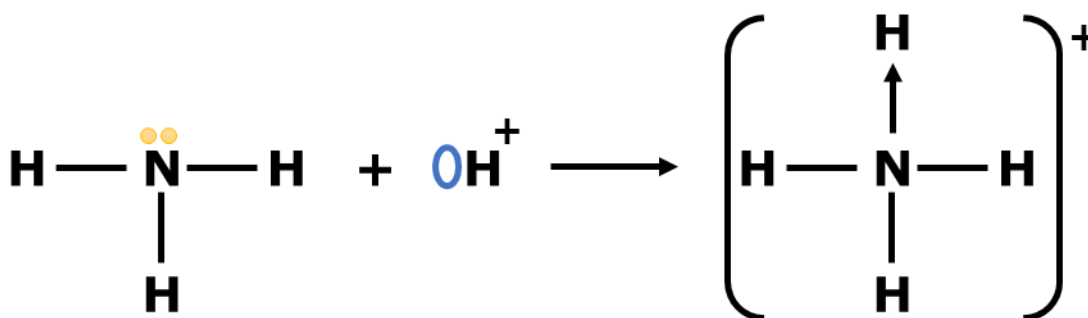
O íon H^+ é o exemplo mais clássico de um ácido de Lewis. A configuração eletrônica desse íon no estado fundamental é:



ionização



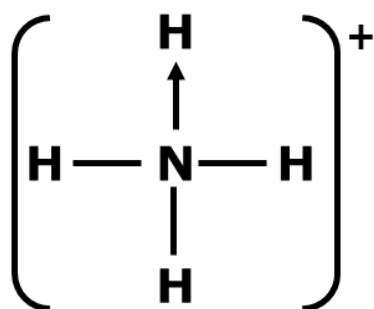
O íon H^+ , portanto, apresenta o orbital $1s$ vazio. É por isso que ele pode receber ligações dativas como vemos em vários compostos. Por exemplo, considere a formação do íon amônio (NH_4^+).



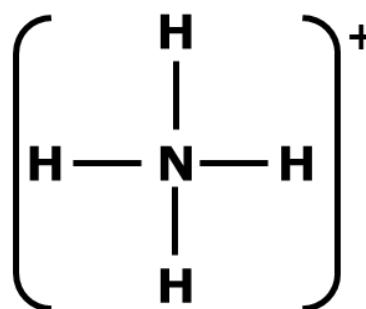
Normalmente, a ligação dativa é representada por uma seta e considera-se que a carga negativa está distribuída por todo o composto. Vale lembrar que a ligação dativa é idêntica à ligação comum em todos os aspectos. A única diferença entre elas encontra-se na formação.

Porém, é importante que você se acostume a uma notação que é muito utilizada na Química Orgânica, em que:

- A ligação é representada por um traço, de maneira semelhante ao que acontece na ligação comum
- Uma carga positiva é assinalada no átomo doador de elétrons para a dativa;
- Uma carga negativa é assinalada no átomo receptor.



Representação convencional

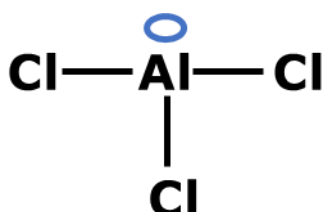


Representação na Química Orgânica

Nesse caso, como o hidrogênio já tinha uma carga positiva (H^+), ao receber uma carga negativa, ele ficou neutro.

Porém, o que é mais interessante do conceito de Lewis é que ele permite a expansão do estudo de ácidos a outros tipos, além do H^+ . Por exemplo, o tricloreto de alumínio ($AlCl_3$) é um ácido de Lewis.

Como o alumínio pertence à família III-A (ou grupo 3), ele só pode formar 3 ligações, o que o faz possuir 6 elétrons na camada de valência.



O tricloreto de alumínio pode, portanto, receber elétrons. Examine, por exemplo a sua reação com uma molécula de NH_3 , que é ilustrada a seguir.

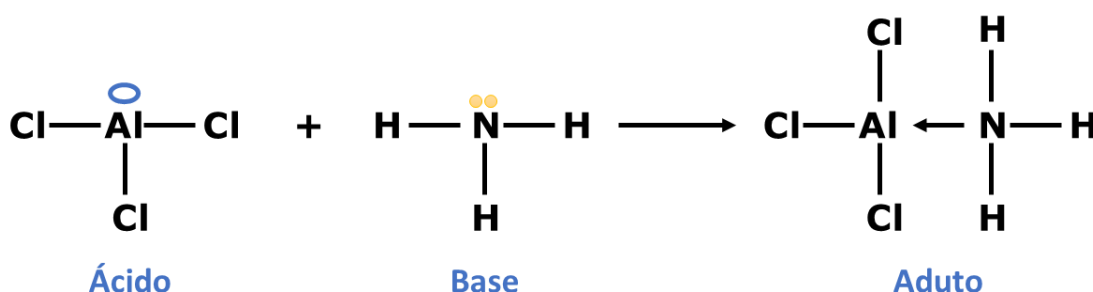


Figura 2: Reação Ácido-Base de Lewis

Em uma reação ácido-base de Lewis, o ácido recebe uma ligação dativa da base, formando um **aduto**.

Vale lembrar que já tínhamos visto, no Capítulo sobre Funções Orgânicas, que as reações ácido-base de Lewis são muito importantes para a solubilização de diversos cátions metálicos, como o íon prata.

Na Química Orgânica, os ácidos de Lewis são também conhecidos como **eletrófilos** devido à sua capacidade de receber pares de elétrons. Já as bases são também conhecidas como **nucleófilos**.

1.2. Distribuição de Cargas nas Moléculas

Um ponto chave nas reações orgânicas é a distribuição de cargas nas moléculas. É bastante comum que as reações aconteçam entre a parte positiva de uma molécula com a parte negativa de outra, visto que elas se atraem.



Por conta disso, é preciso prestar bastante atenção aos efeitos tratados nessa Seção para que você seja capaz de entender diversas reações orgânicas.

1.2.1. Efeitos Indutivos

Os efeitos indutivos se originam da diferença de eletronegatividade entre os diversos elementos presentes na molécula.

- **Efeito Indutivo Removedor de Elétrons (+I):** quando um grupo bastante eletronegativo está adicionado na molécula, ele removerá os elétrons dos átomos a que está ligado.

Um exemplo de efeito removedor de elétrons já havia sido estudado em Força Ácida, no Capítulo sobre Funções Inorgânicas. Nos oxiácidos do cloro, cada átomo de oxigênio remove mais elétrons.

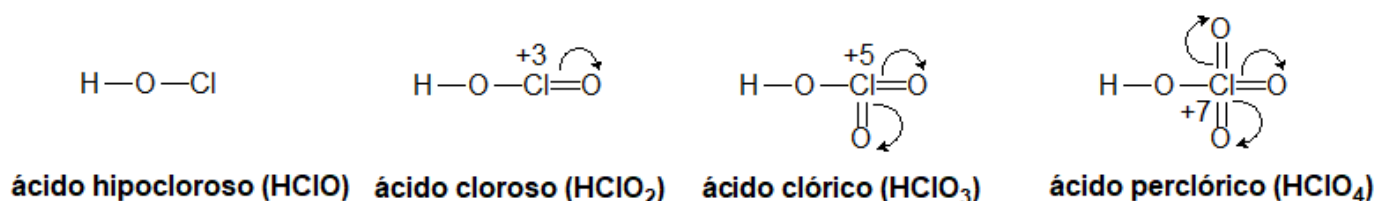


Figura 3: Efeitos Indutivos sobre o Cloro em seus Oxiácidos

Uma das primeiras consequências, que também aparece na Química Orgânica, é o aumento do caráter ácido.

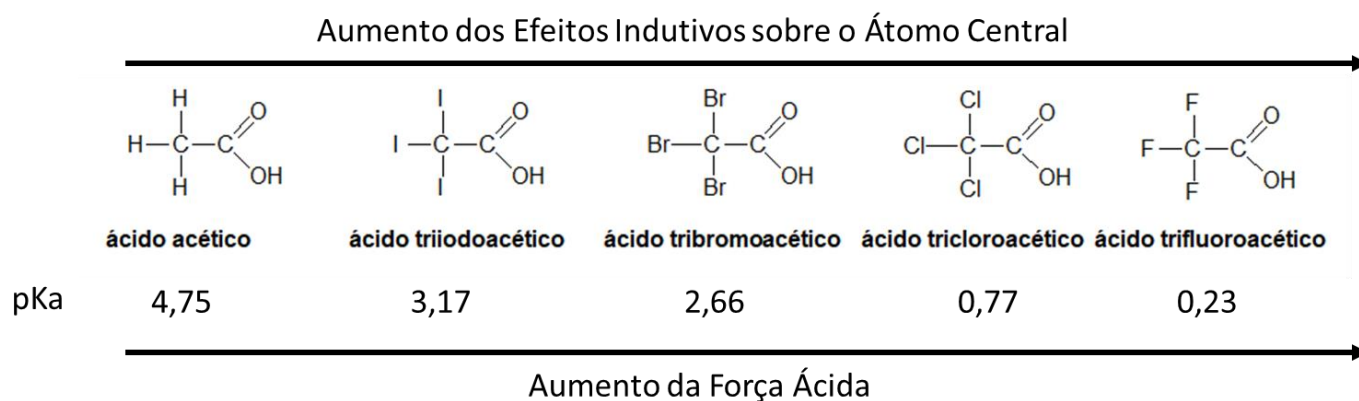


Figura 4: Força Ácida de Derivados do Ácido Acético

Na Química Orgânica, também é importante estudar a própria distribuição de cargas, como mostrado na Figura 3, haja vista que isso determina boa parte das propriedades reacionais do composto.

Os grupos removedores mais fortes são os grupos que apresentam um elemento bastante oxidado, como $-COOH$, $-NO_2$, $-SO_3H$. Mas também os halogênios e o oxigênio merecem destaque.

- **Efeito Indutivo Doador de Elétrons (-I):** alguns grupos apresentam a tendência de doar elétrons, notadamente os grupos derivados do nitrogênio em que ele ainda conserva o seu par de elétrons não ligantes ($\overset{\cdot\cdot}{N}$) e os radicais alquila – derivados de hidrocarbonetos saturados.

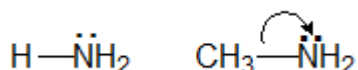
É importante ressaltar que, nesse material, normalmente frisamos o par e elétrons não ligantes em torno de átomo de nitrogênio, porque esse par de elétrons é essencial para o seu caráter básico.

Note que o nitrogênio forma tanto a amônia ($\overset{\cdot\cdot}{N}H_3$), que é um composto caracteristicamente alcalino, como o ácido nítrico (HNO_3), que é um ácido forte.

Uma das principais diferenças entre esses dois compostos é que, no ácido nítrico (HNO_3), o nitrogênio não apresenta par de elétrons não-ligantes.

A presença de grupos doadores de elétrons em uma molécula, de maneira geral, reforça o seu caráter básico. Por exemplo, quem é a base mais forte? A amônia ($\overset{\cdot\cdot}{N}H_3$) ou a metil-amina ($CH_3 - \overset{\cdot\cdot}{N}H_2$)?

Em ambas as situações, o caráter básico se deve ao par de elétrons não-ligantes do átomo de nitrogênio. Porém, no caso da metil-amina, existe um grupo doador de elétrons mais forte.



O grupo doador de elétrons causa, portanto, um **aumento** na quantidade de elétrons disponíveis no nitrogênio para serem doados para algum ácido de Lewis. É por isso que a metil-amina apresenta caráter alcalino mais intenso que a amônia.

De maneira geral, os grupos removedores de elétrons aumentam o caráter ácido da substância, e os grupos doadores aumentam o seu caráter básico.



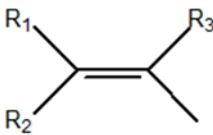
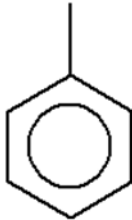
Doador	Grupos Nitrogenados	$-\ddot{N}H_2, -\ddot{N}H-, -\ddot{N}-$
	Grupos Alquila	$-CH_3, -CH_2CH_3$
	Grupos Vinila	
	Hidrogênio	$-H$
	Oxigênio	$-O-, -OH$
	Grupos Fenila	
	Halogênios	$-I, -Br, -Cl$
Removedor	Grupos Altamente Oxidados	$-COOH, -F, -NO_2, -SO_3H$

Figura 5: Principais Grupos Doadores e Removedores de Elétrons

1.2.2. Efeito Ressonância

Como a ligação pi é deslocalizada, os elétrons podem se deslocar facilmente por meio de ligações pi.

Os casos mais simples de ressonância acontecem nos compostos carbonílicos (formados pelo grupo $-CO-$, como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos), em que podemos considerar que uma fração de carga considerável está localizada no átomo de oxigênio.

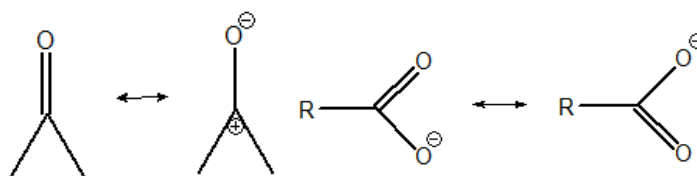


Figura 6: Exemplos de Ressonância nos Compostos Carbonílicos

O caso mais famoso de ressonância ocorre nos compostos que apresentam **ligações simples e duplas conjugadas** – ou seja, o sistema dupla-simples-dupla.

Os sistemas que contêm ligações sequências de ligações simples e duplas conjugadas apresentam muitas formas de ressonância. Vejamos, por exemplo, o caso do buta-1,3-dieno.

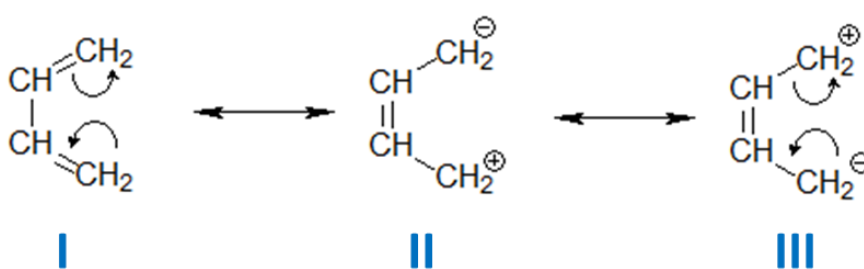
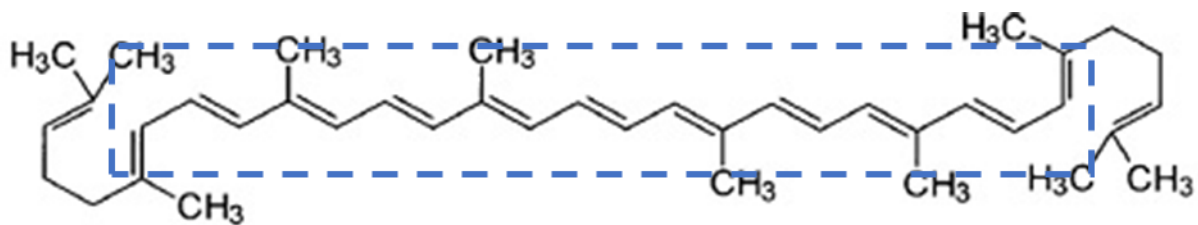


Figura 7: Estruturas de Ressonância no Buta-1,3-dieno

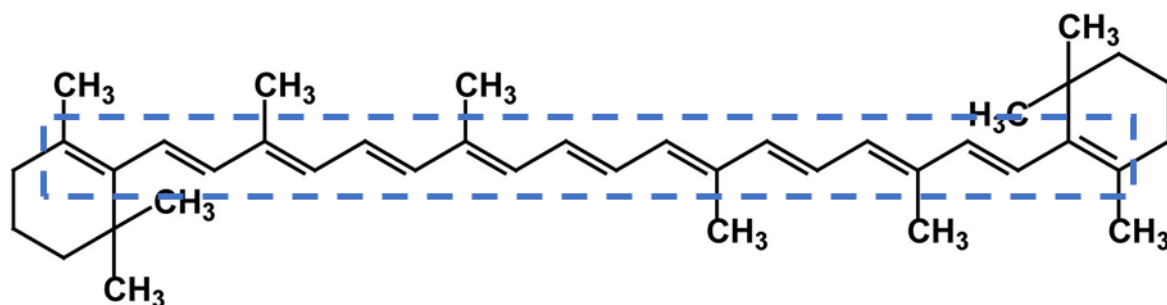
As estruturas de ressonância em que há uma distribuição de cargas (II e III) são mais energéticas do que a estrutura de ressonância I. Por conta disso, é necessário que a molécula receba uma pequena quantidade de energia para adquirir as formas II e III.

Quando a molécula apresenta uma quantidade grande de ligações simples e duplas conjugadas, fica mais fácil de que essas barreiras energéticas sejam excedidas pela própria luz visível. Com isso, as moléculas que apresentam longos sistemas de ligações simples e duplas conjugadas tendem a apresentar coloração intensa.

Uma importante categoria de compostos em que se observa esse padrão são os **carotenoides**, que são responsáveis pela coloração intensa de alguns legumes, como o tomate e a cenoura.



Licopeno: vermelho do tomate



Beta-Caroteno: laranja da cenoura

Figura 8: Exemplos de Carotenóides responsáveis pela cor vermelha do tomate e laranja da cenoura

Outro caso importante de ligações simples e duplas conjugadas é o caso dos **compostos aromáticos**. O benzeno é um composto cíclico de seis carbonos sp^2 em que todas as ligações são intermediárias entre simples e dupla.

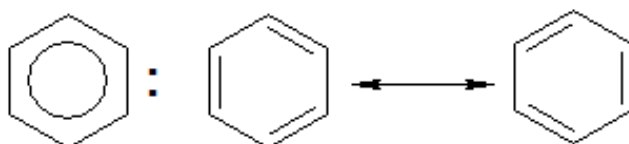


Figura 9: Ressonância no Benzeno

A ressonância nos compostos aromáticos começa a ficar mais interessante quando se acrescenta substituintes doadores ou removedores de elétrons.

Primeiramente, vamos nos recordar sobre as posições relativas no anel aromático:

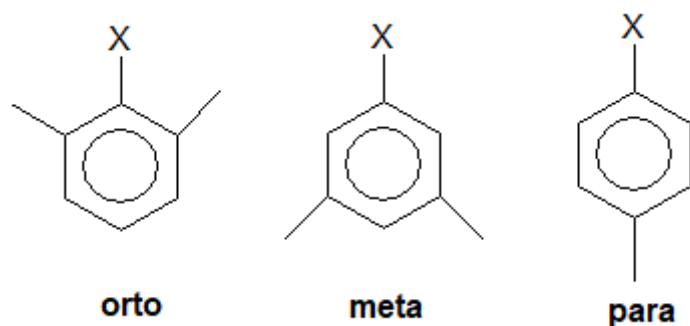


Figura 10: Posições Relativas no Anel Aromático

Considere agora o nitrobenzeno, que apresenta um poderoso grupo removedor de elétrons. O grupo nitro ($-\text{NO}_2$) é capaz de remover um par de elétrons do grupo aromático, deixando uma carga positiva na posição **orto**.

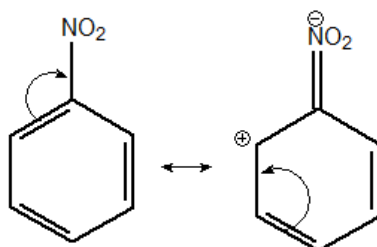


Figura 11: Estruturas de Ressonância do Nitrobenzeno – Parte I

A seguir, devido ao fato de que o anel aromático é formado por simples e duplas conjugadas, uma ligação pi pode migrar para o carbono de carga positiva, permitindo que a carga se distribua para uma posição **para**. Repetindo o mesmo procedimento, vemos que a carga mais uma vez se localiza em um carbono da posição orto.

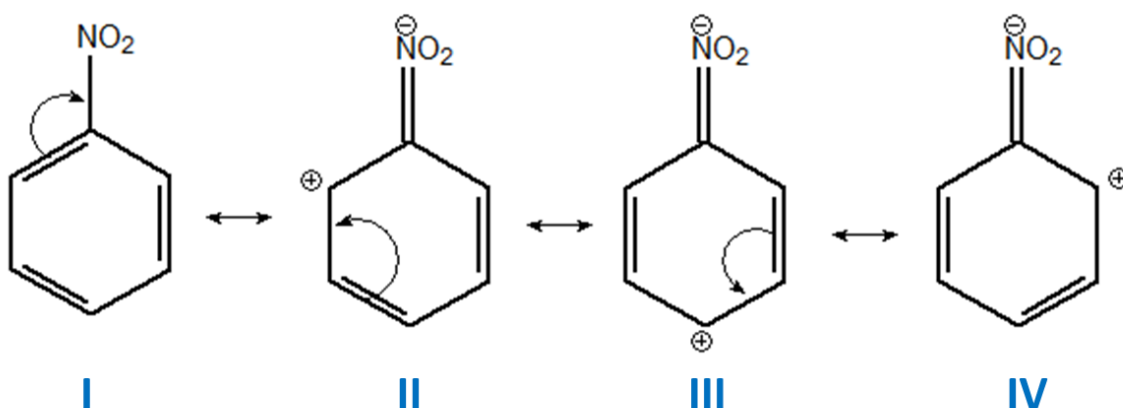


Figura 12: Estruturas de Ressonância do Nitrobenzeno – Parte II

Se continuarmos a deslocalização do elétron pi, a carga positiva retorna ao grupo nitro, tornando novamente nulas cargas no composto.

Sendo assim, podemos concluir que ocorre uma distribuição de cargas positivas nas posições **orto** e **para**. Por conta disso, essas posições reagirão de formas diferentes da posição **meta**. Trata-se de um caso de ressonância muito importante, pois influencia nos produtos formados em diversas reações de compostos aromáticos.

E, por isso, falaremos bastante sobre isso no Capítulo sobre Compostos Aromáticos. Por hora, você precisa aprender como funciona a deslocalização dos elétrons pi e as diversas estruturas de ressonância do nitrobenzeno.

De forma semelhante, vamos traçar agora as estruturas de ressonância para o aminobenzeno, que tem um poderoso grupo doador de elétrons – o grupo amina -NH_2 .

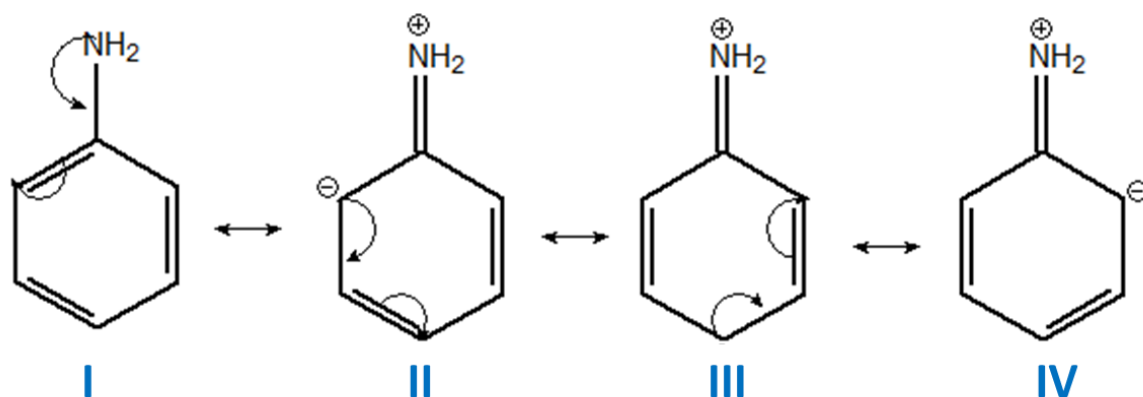


Figura 13: Estruturas de Ressonância do Aminobenzeno

No caso do aminobenzeno, o grupo amina doa um par de elétrons para o carbono sp^2 do anel aromático. No entanto, esse carbono não poderia simplesmente receber o elétron vindo do grupo amina, porque ele ficaria com 10 elétrons na camada de valência.

Por isso, o carbono diretamente ligado ao grupo amina deve repassar o par de elétrons pi para o carbono **orto**.

Dessa maneira, o grupo amina fica com uma carga positiva e a carga negativa cai sobre o carbono **orto**, como vemos na estrutura II.

A seguir, devido ao sistema de ligações simples e duplas conjugadas do anel aromático, a carga negativa pode ser transferida para o carbono meta (como mostrado na estrutura III). Porém, esse carbono ficaria com 10 elétrons, portanto, precisa repassar os elétrons da ligação pi que ele forma para o carbono **para**, deixando lá a carga negativa, como vemos na estrutura III.

Fazendo procedimento análogo, chegamos à estrutura IV, em que a carga negativa também se aloja numa posição orto.

Observamos que, no caso do aminobenzeno, que possui um grupo doador de elétrons, é a carga negativa se aloja no anel nas posições orto e para.

Mais uma vez, as reações das posições **orto** e **para** no aminobenzeno possuem propriedades reacionais diferentes.

Agora, vamos comparar as estruturas de ressonância do nitrobenzeno e do aminobenzeno. Percebemos que, em ambos os casos, a carga se distribui nas posições orto e para. A diferença entre os dois casos é o sinal dessa carga.

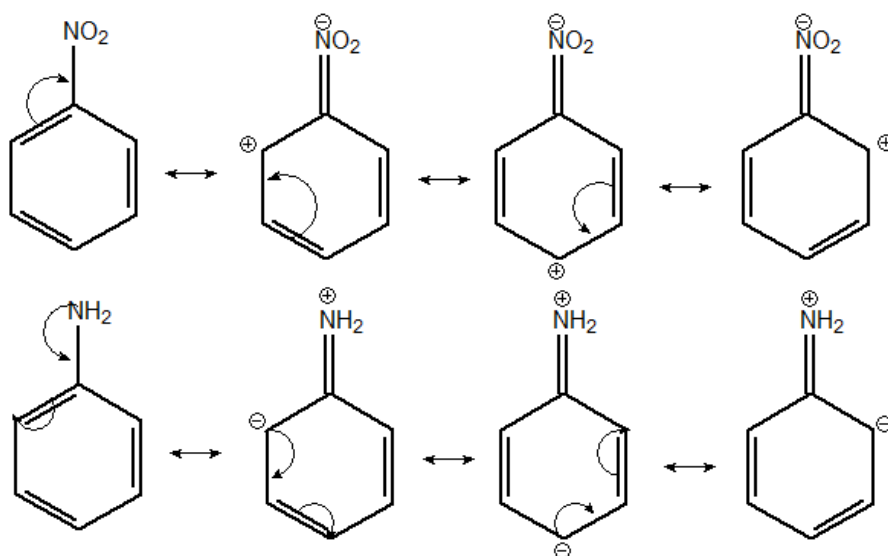
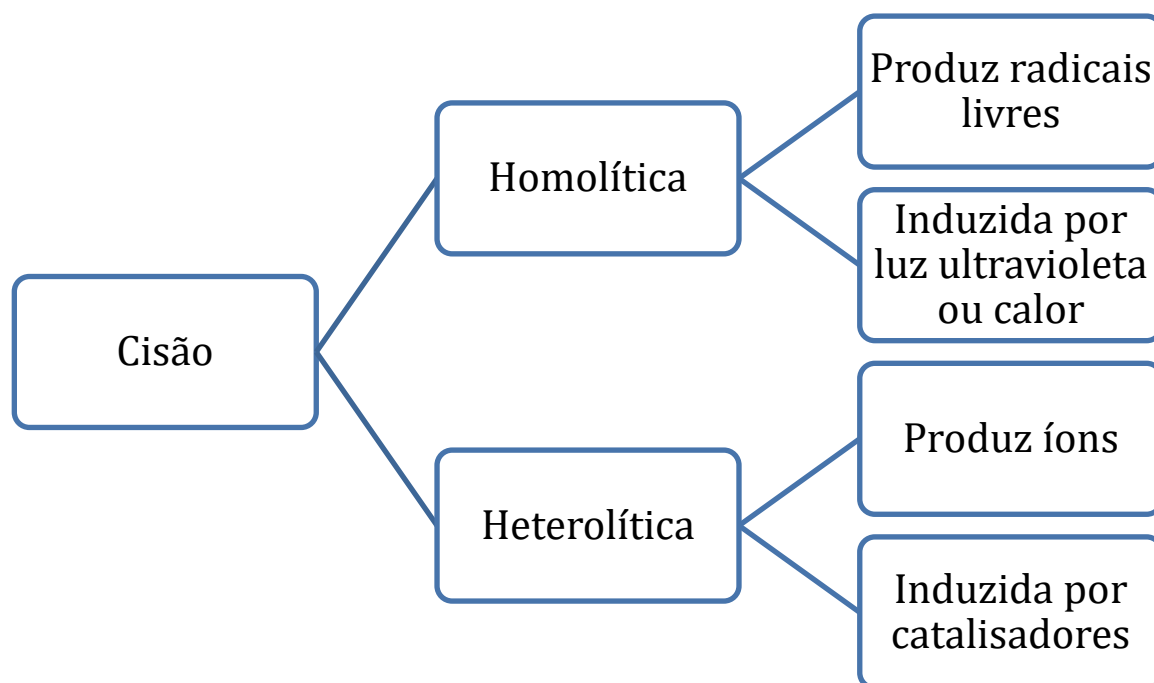


Figura 14: Estruturas de Ressonância do Nitrobenzeno e do Aminobenzeno

1.3. Cisão de Ligações

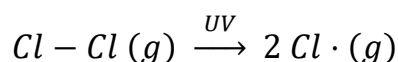
No estudo da Cinética Química, vimos que a primeira etapa de qualquer reação envolve a quebra (ou cisão) das ligações dos reagentes.

Na Química Orgânica, existem duas formas principais de se promover a quebra de ligações: a cisão homolítica e a heterolítica.



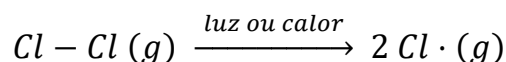
1.3.1. Cisão Homolítica

Na cisão homolítica, uma ligação química é quebrada de modo igual. Ou seja, os dois pedaços da molécula são partidos, de modo que cada um fica com um elétron, liberando dois radicais livres.



Como estudamos em Termoquímica, toda ligação química possui uma **energia de ligação**, que é a energia necessária para romper a ligação.

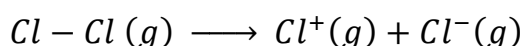
As principais fontes de energia que podem ser absorvidas por uma ligação química são: a radiação ultravioleta e o calor. Podemos representar, portanto, a cisão homolítica da seguinte forma.



Dessa forma, diante de luz ou calor, as ligações são quebradas, produzindo radicais livres. Isso contribui para as reações que seguem por mecanismo radicalar.

1.3.2. Cisão Heterolítica

Na cisão heterolítica, a ligação química é quebrada de modo desigual, produzindo dois íons: um cátion e um ânion.



A forma mais comum de promover a cisão heterolítica é com o uso de catalisadores do tipo ácidos de Lewis, como o tricloreto de alumínio (AlCl_3). Observe que, como o tricloreto de alumínio

é um ácido de Lewis, ele tem tendência a absorver um íon cloreto (Cl^-) para formar uma ligação dativa.

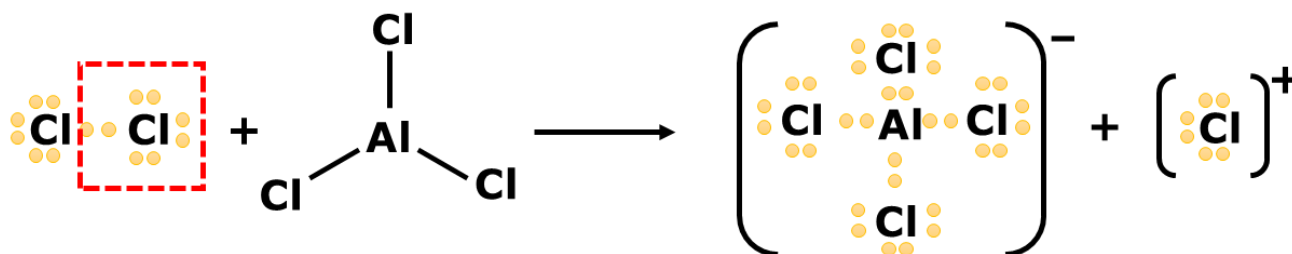


Figura 15: Cisão Heterolítica do Cl_2 induzida por AlCl_3

Dessa forma, é liberado um íon Cl^+ , que será utilizado em reações de mecanismo iônico.

2. Alcanos

Os hidrocarbonetos são os compostos que não apresentam nenhum grupo funcional, sendo constituídos apenas por carbono e hidrogênio. São os compostos orgânicos mais simples. Suas principais fontes naturais são o gás natural e o petróleo bruto.

São muito utilizados na preparação de combustíveis, como o gás natural, a gasolina, o óleo diesel e o querosene.

De modo geral, são insolúveis em água e apresentam baixíssimos pontos de ebulição, sendo os primeiros gasoso.

São também conhecidos genericamente como **parafinas**, em que “para” = pouco e “fina” = “reativo”, devido à sua baixíssima reatividade.

Dessa grande categoria de compostos, vamos começar pelos alcanos, que são hidrocarbonetos saturados.

Os alcanos de cadeia aberta possuem fórmula molecular geral igual a $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

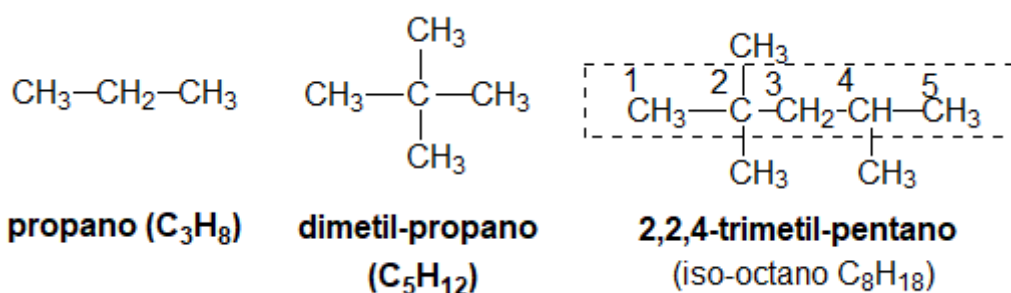


Figura 16: Exemplos de Alcanos



2.1. Propriedades Físicas

Os hidrocarbonetos normalmente apresentam baixos pontos de ebulição, sendo os primeiros gasosos. Os pontos de ebulição crescem de maneira regular com a massa atômica, como esperado. O mesmo comportamento não é observado para os pontos de ebulição.

Um dos motivos para isso é que a forma de cristalização dos hidrocarbonetos com número ímpar de carbonos é diferente da forma de cristalização dos hidrocarbonetos com número par. Porém, esse estudo está fora do escopo desse curso.

Tabela 1: Pontos de Fusão e Ebulição dos Principais Hidrocarbonetos

Nome	Fórmula	Ponto de ebulição (°C)	Ponto de fusão (°C)	Estado Físico (25 °C, 1 atm)
Metano	CH ₄	-162	-182	Gás
Etano	C ₂ H ₆	-89	-183	Gás
Propano	C ₃ H ₈	-42	-188	Gás
Butano	C ₄ H ₁₀	0	-138	Gás
Pentano	C ₅ H ₁₂	36	-130	Líquido
Hexano	C ₆ H ₁₄	69	-95	Líquido
Heptano	C ₇ H ₁₆	98	-91	Líquido
Octano	C ₈ H ₁₈	126	-57	Líquido
Nonano	C ₉ H ₂₀	151	-54	Líquido
Decano	C ₁₀ H ₂₂	174	-30	Líquido
Icosano	C ₂₀ H ₄₂	343	37	Sólido

É importante destacar que os hidrocarbonetos de cadeia normal apresentam pontos de ebulição maior que os hidrocarbonetos ramificados.

A razão para isso é que, na cadeia normal, todos os carbonos estão livres para formar interações intermoleculares.

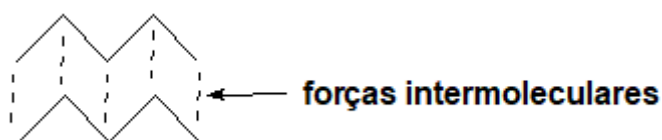


Figura 17: Possíveis Interações Intermoleculares no Pentano

Em um composto de cadeia ramificada, o carbono terciário e, mais ainda, o quaternário terão dificuldades de formar interações intermoleculares, porque possuem muitos átomos de carbono à sua volta, que formam grupos bastante volumosos. É o que se chama de **impedimento estérico**.

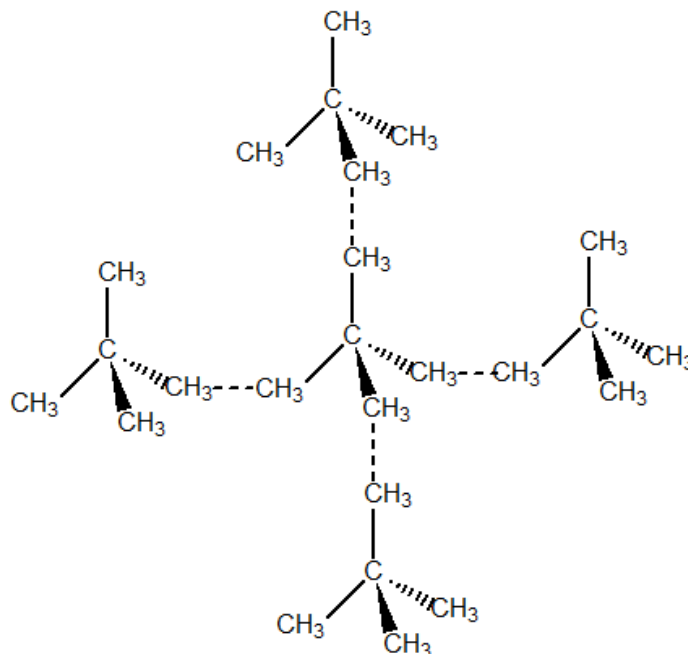


Figura 18: Interações Intermoleculares em Alcanos de Cadeia Normal e Ramificada

Devido ao impedimento estérico, as interações intermoleculares dos compostos de cadeia ramificada são reduzidas em relação aos compostos de cadeia normal. Por isso, os seus pontos de ebulição são inferiores.

Tabela 2: Temperatura de Ebulição dos Isômeros do pentano

Isômero	Temperatura de Ebulição (°C)
N-pentano	36,1
Metil-butano	27,7
Dimetil-propano	10

2.1.1. Calores de Combustão dos Alcanos

Na série homóloga dos alcanos de cadeia normal, observa-se que os calores de combustão formam uma progressão aritmética. Ou seja, a cada grupo CH₂ adicional, o calor de combustão aumenta aproximadamente 157,4 kcal/mol (ou 614 kJ).



Tabela 3: Calores de Combustão dos Alcanos

Composto	Fórmula	Calor de Combustão (kJ/mol)
Alcanos Não-Ramificados		
Hexano	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	4163
Heptano	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	4817
Octano	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	5471
Nonano	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	6125
Decano	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	6778
Undecano	$CH_3(CH_2)_9CH_3$	7431
Dodecano	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$	8086
Hexadecano	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$	20701
Alcanos Ramificados		
2-metil-pentano	$(CH_3)_2CH(CH_2)_2CH_3$	4157
2-metil-hexano	$(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$	4512
2-metil-heptano	$(CH_3)_2CH(CH_2)_4CH_3$	5466

(Fonte: [1])



1. (TFC – Inédita)

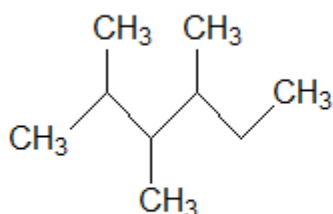
Desenhe as fórmulas estruturais dos seguintes hidrocarbonetos.

- 2,3,4-trimetil-hexano
- 4-etil-1-fenil-pentano.
- 4-metil-2-etil-hexano

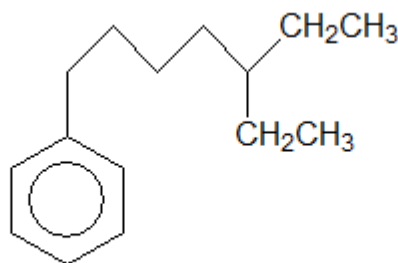


Comentários

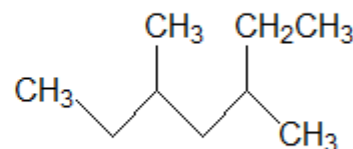
Seguem as fórmulas estruturais.



2,3,4-trimetil-hexano



4-etil-1-fenil-pentano



4-metil-2-etil-hexano

Gabarito: discursiva

2. (TFC – Inédita)

Determine qual dos compostos apresenta maior temperatura de ebulição em cada par.

- a) Pentano ou 2-metilbutano
- b) Octano ou hexano
- c) 2-metil-heptano ou 2,2,4-trimetilpentano

Comentários

Devemos nos lembrar que, quanto mais ramificado for o alcano, menor será o seu ponto de ebulição.

a) Os dois compostos são isômeros. Porém, o pentano apresenta cadeia normal, enquanto o 2-metil-butano apresenta cadeia ramificada. Portanto, o pentano apresenta maior temperatura de ebulição, haja vista que os compostos de cadeia normal apresentam maior temperatura de ebulição que os compostos de cadeia ramificada.

b) O octano apresenta 8 carbonos e o hexano apresenta apenas 6 carbonos. Quanto maior a cadeia carbônica, maior a temperatura de ebulição, portanto, o octano apresenta maior temperatura de ebulição que o hexano.

c) Os dois compostos são isômeros. Porém, o 2-metil-heptano apresenta uma única ramificação enquanto o 2,2,4-trimetil-pentano apresenta três ramificações. Portanto, o 2-metil-heptano apresenta maior temperatura de ebulição.

Gabarito: discursiva



2.2. Análise Conformacional

O etano é o alcano mais simples que apresenta diferentes conformações, sendo as principais as configurações alternada e eclipsada.

A Projeção de Newmann é uma forma interessante de visualizar as diferentes conformações de um hidrocarboneto. Para isso, olhamos a molécula na linha dos dois carbonos. Vamos assinalar os dois carbonos com 1 e 2 esses carbonos, de modo a facilitar o seu entendimento sobre como é traçada essa projeção.

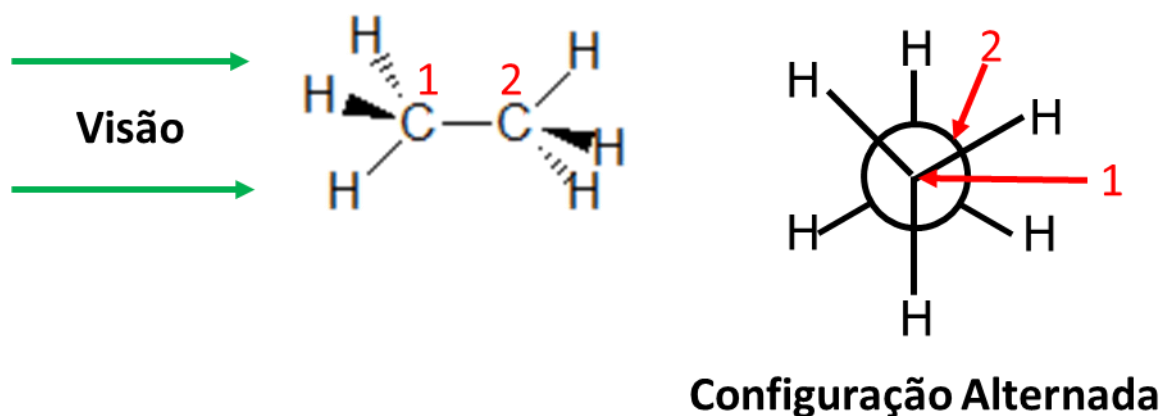


Figura 19: Configuração Alternada

Observe as setas que indicam os carbonos presentes no etano. O carbono 1 é o carbono da frente, representado por um ponto. Já o carbono 2 é o carbono de trás, representado por um círculo maior.

É possível obter a configuração alternada por uma simples rotação em torno da ligação sigma. A energia de ativação necessária para essa rotação é muito baixa, apenas 12 kJ/mol, portanto, pode ser facilmente vencida a 25 °C.

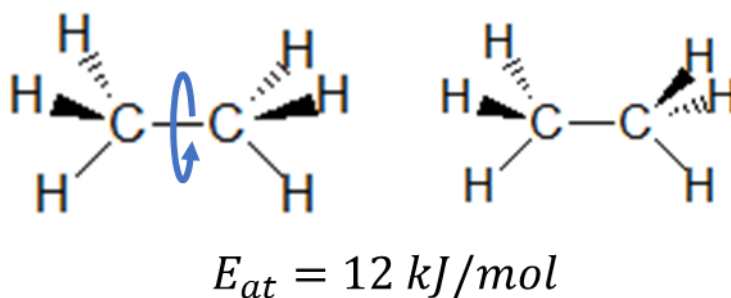


Figura 20: Conversão entre as Configurações Eclipsada e Alternada

Vamos representar essa configuração pela Projeção de Newmann.



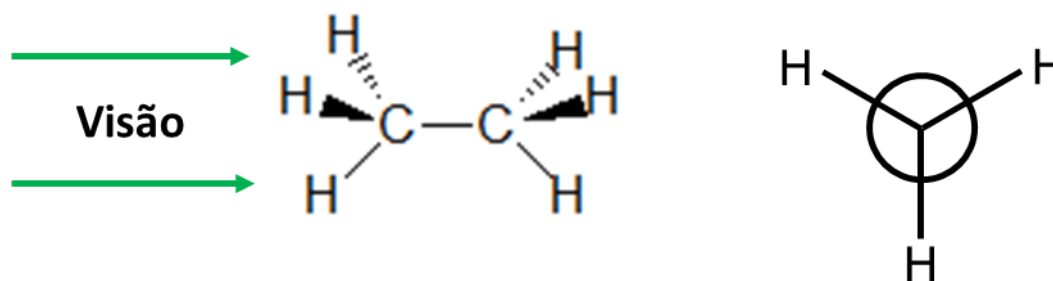


Figura 21: Configuração Eclipsada

Na configuração eclipsada, os hidrogênios ligados ao carbono 2 ficam exatamente atrás dos hidrogênios ligados ao carbono 1. Por isso, quando olhamos a molécula de frente, só conseguimos enxergar os três hidrogênios ligados ao carbono 1.

Como resultado, existe repulsão entre as eletrosferas dos hidrogênios na configuração eclipsada.

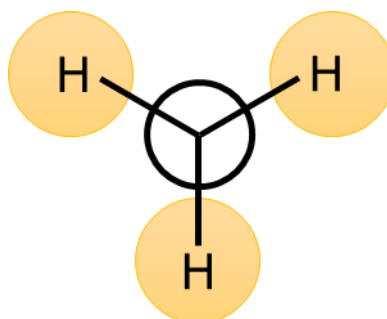


Figura 22: Repulsões na Configuração Eclipsada

Logo, a configuração alternada é mais estável. Porém, é importante lembrar que as duas configurações do etano são o mesmo composto, tendo em vista que a energia de ativação necessária para a interconversão entre as duas formas é de apenas 12 kJ/mol.

2.3. Ciclanos

Os ciclanos são os hidrocarbonetos saturados que apresentam, pelo menos um, ciclo na sua cadeia.

Quando possuem um único ciclo, a nomenclatura do ciclo utiliza o prefixo **ciclo-** antes do nome do alcano correspondente de cadeia aberta.

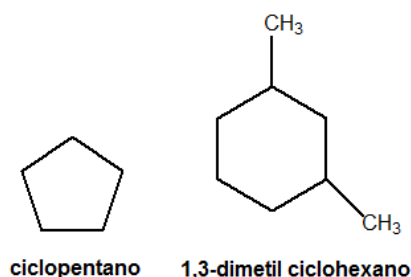


Figura 23: Exemplos de Ciclanos

A fórmula geral dos ciclanos com apenas um ciclo é C_nH_{2n} .

2.3.1. Estabilidade dos Ciclanos

Um parâmetro importante para a estabilidade dos ciclanos é o **ângulo de ligação** entre os carbonos.

Como já estudamos, o ângulo de ligação na hibridização sp^3 corresponde ao ângulo do tetraedro, que é $109,5^\circ$. Nos alcanos de cadeia aberta, os carbonos podem se distribuir espacialmente de muitas maneiras, de modo a garantir que os ângulos de ligação sejam próximos a esse valor.

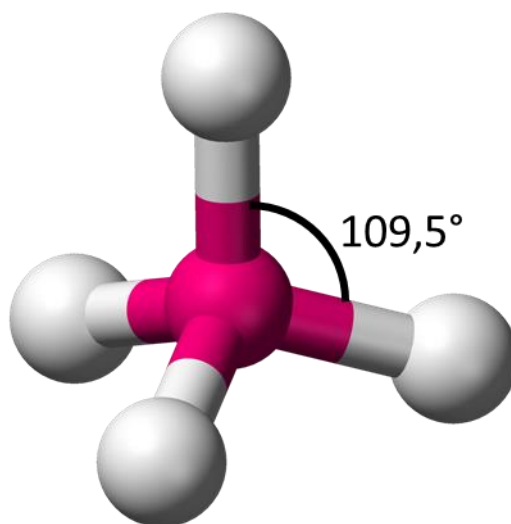


Figura 24: Geometria em torno do carbono sp^3

Nos alcanos de cadeia cíclica, isso não é possível, porque os átomos têm de fechar o ciclo. Portanto, à medida que o ângulo de ligação nos ciclanos se afasta do ângulo do tetraedro, mais instável se torna o composto.

Nos ciclanos com até 5 carbonos, o anel é plano, portanto, o ângulo de ligação corresponde ao ângulo da figura geométrica formada pelos átomos de carbono.

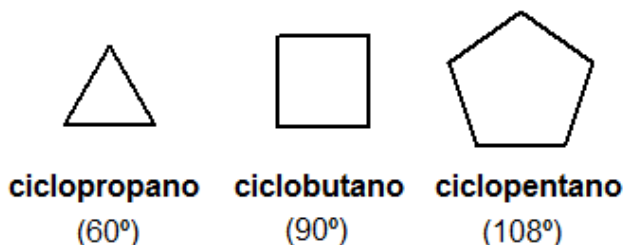


Figura 25: Ângulos de Ligação

A diferença entre o ângulo de ligação ideal e o ângulo de ligação real cria uma **tensão angular**. No ciclopentano, a tensão angular é mínima, já que o seu ângulo é muito próximo ao ângulo ideal de 109,5°.

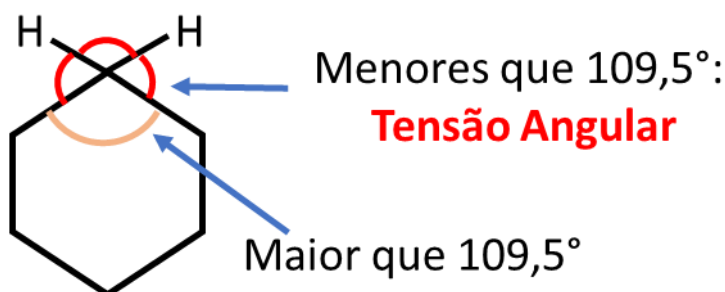
Por outro lado, no caso do ciclobutano, já existe uma diferença considerável entre o ângulo ideal (109,5°) e o ângulo real (90°). Por conta disso, esse ciclano apresenta menor estabilidade e maior facilidade de reagir do que o ciclopentano.

A tensão angular é ainda mais intensa no caso do ciclopropano, cujo

Sendo assim, o ciclopropano é o ciclano mais instável. Já o ciclopentano é bastante estável, pois seu ângulo de ligação é próximo de 109,5°.

Se o cicloexano fosse plano, a molécula seria um hexágono regular, cujo ângulo é 120°. Esse ângulo representaria um desvio em relação ao ideal, portanto, haveria uma **tensão angular**.

Observe que o ângulo de ligação ideal é exatamente o ângulo central do tetraedro (aproximadamente 109,5°). Se houver um aumento do ângulo de ligação entre carbonos, conseqüentemente, haverá redução no ângulo de ligação entre os hidrogênios. E, por isso, cria-se tensão angular da mesma forma.



Porém, nos ciclanos com maior número de carbonos, o anel não é plano. A molécula de cicloexano apresenta duas conformações: barco e cadeira.

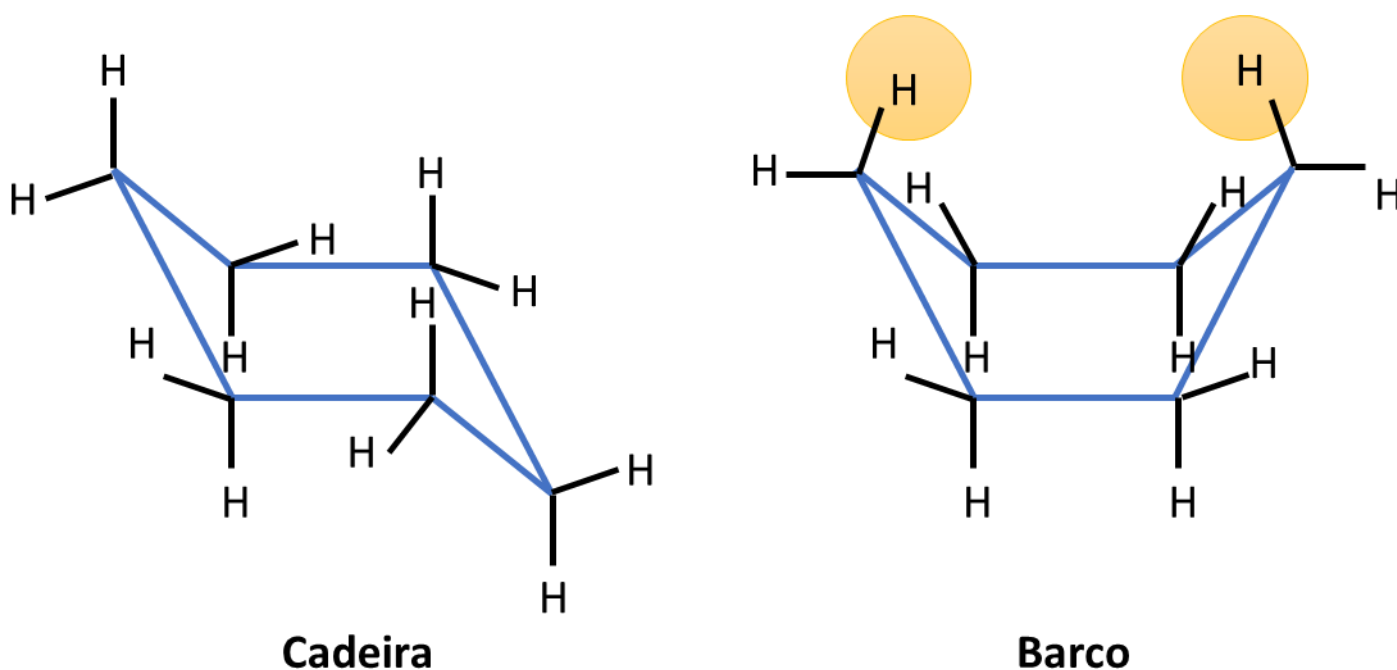


Figura 26: Conformações Cadeira e Barco do Cicloexano

Na configuração barco, a molécula apresenta um certo impedimento estérico, devido a uma repulsão entre as eletrosferas dos hidrogênios dos mastros.

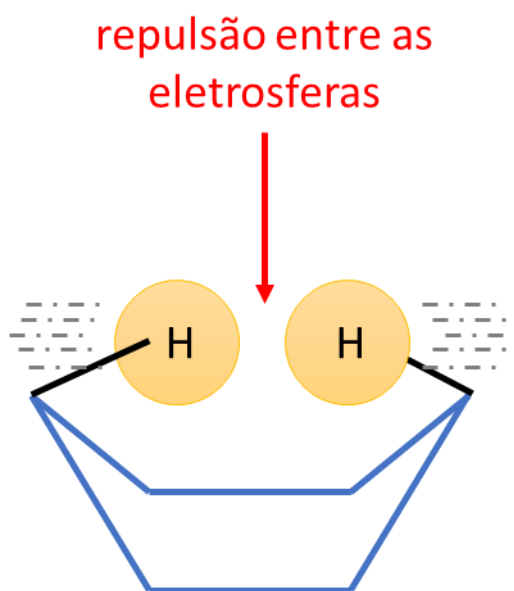


Figura 27: Repulsão Mastro-Mastro na Conformação Barco

Por conta dessa repulsão mastro-mastro, a **configuração cadeira é mais estável**.

Se olharmos de lado as moléculas barco e cadeira.

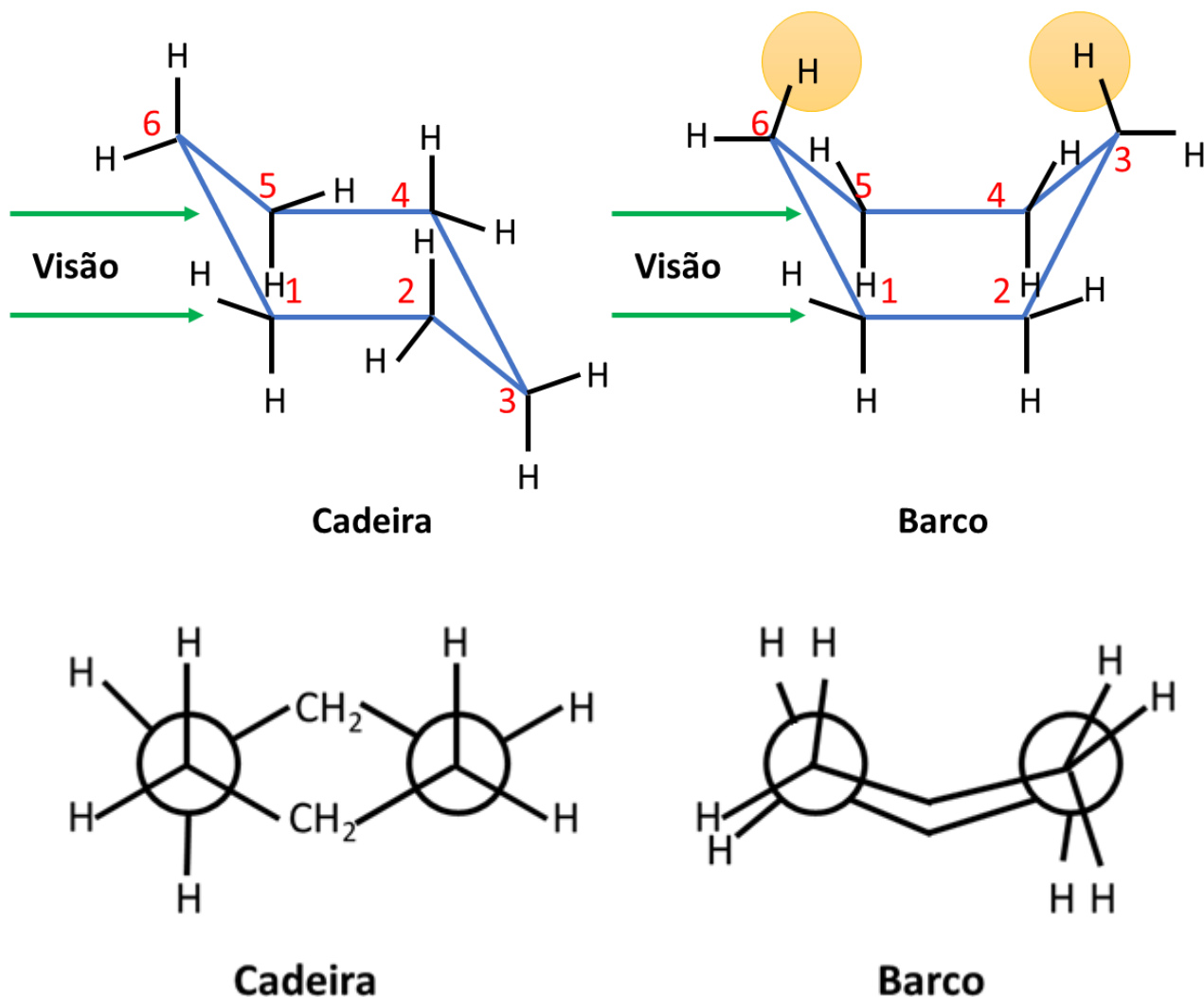


Figura 28: Representações das Conformações Barco e Cadeira

Caso você não tenha conseguido visualizar os carbonos na Figura 28, vamos repetir a contagem. Observe que os carbonos 1-2 e 4-5 ficaram superpostos e, por isso, foram representados como uma circunferência. Os carbonos 3 e 6 formam uma ponte entre as duas circunferências.

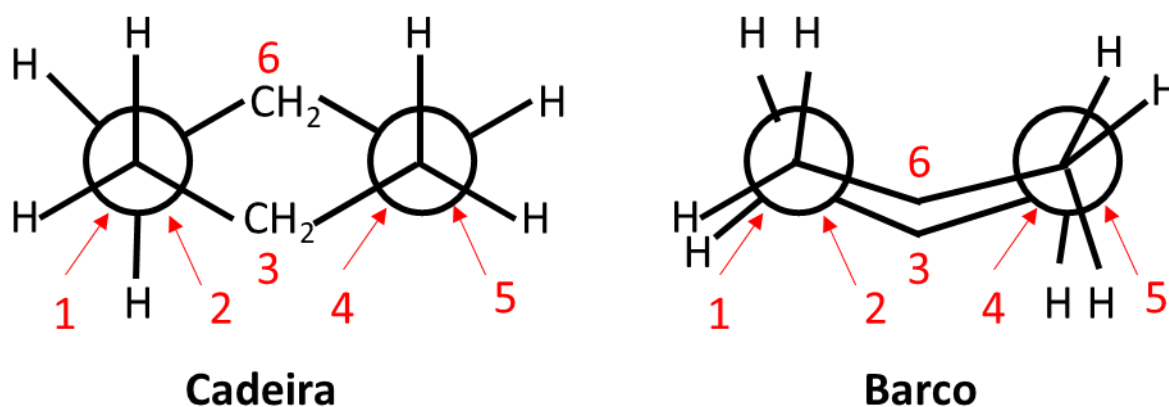


Figura 29: Detalhamento dos Carbonos das Conformações Barco e Cadeira no Cicloexano



As conformações barco e cadeira representam um único composto, o cicloexano. Isso significa que é impossível separar um béquer apenas com cicloexano do tipo cadeira. Sempre coexistirão as duas conformações.

As conformações representam verdadeiros estados de equilíbrio – o barco e a cadeira se convertem o tempo inteiro uma na outra.

Ainda que fosse possível isolar um béquer somente com cicloexano na forma barco, algumas dessas moléculas rapidamente se converteriam na forma cadeira, restabelecendo o equilíbrio.

Por outro lado, a conformação também não se confunde com as formas de ressonância, causadas pela deslocalização das ligações pi.

No caso da ressonância, o verdadeiro composto é um intermediário entre elas. É possível dizer que as estruturas de ressonância se devem ao fato de que não é possível representar adequadamente uma molécula por Estruturas de Lewis.

A tensão angular dos alcanos é estimada experimentalmente pela comparação entre os seus calores de combustão. O cicloexano, por ser o ciclano mais estável, é tomado como referência.

Com o calor de combustão experimental do cicloexano é de 944,4 kJ/mol, tem-se que ele libera 157,4 kJ/mol para cada átomo de carbono presente na molécula. O calor teórico dos demais ciclano é obtido como se cada carbono da molécula liberasse exatamente a mesma quantidade de calor do que é observado no cicloexano.

$$\Delta H_{calc} = \frac{\text{número de carbonos}}{6} \cdot (-944,4) \text{ kJ/mol}$$

Por exemplo, no caso do ciclopropano, tem-se:

$$\Delta H_{C_3H_6}^{calc} = \frac{3}{6} \cdot (-944,4) \text{ kJ/mol} = -472,2 \text{ kJ/mol}$$

Porém, experimentalmente, observa-se que o calor liberado na sua combustão é ligeiramente superior.

$$\Delta H_{C_3H_6}^{exp} = -499,8 \text{ kJ/mol}$$

A diferença entre o calor previsto teoricamente e o calor medido experimentalmente é a tensão angular total na molécula. Costuma-se tabelar a tensão angular média, que seria a tensão angular dividida pela quantidade de carbonos na molécula.

$$\text{Tensão por } CH_2 = \frac{499,8 - 472,2}{6} = \frac{27,6}{3} = 9,2$$

Os cálculos feitos para os demais ciclanos são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Calor de Combustão dos Ciclanos em kcal/mol

Tamanho do Anel	ΔH_{calc}^0 (kJ/mol)	ΔH_{exp}^0	Tensão por CH ₂
3	-472.2	-499.8	9.2
4	-629.6	-655.9	6.6
5	-787.0	-793.5	1.3
6	-944.4	-944.4	0.0
7	-1101.8	-1108.2	0.9
8	-1259.2	-1269.2	1.3

Portanto, de maneira geral, os compostos cíclicos formados apenas por carbonos sp³ formam apenas anéis de 5 ou 6 carbonos, que são os mais estáveis. Como exemplo, podemos citar a molécula de colesterol, que é formada por vários ciclos, mas todos possuem 5 ou 6 carbonos.



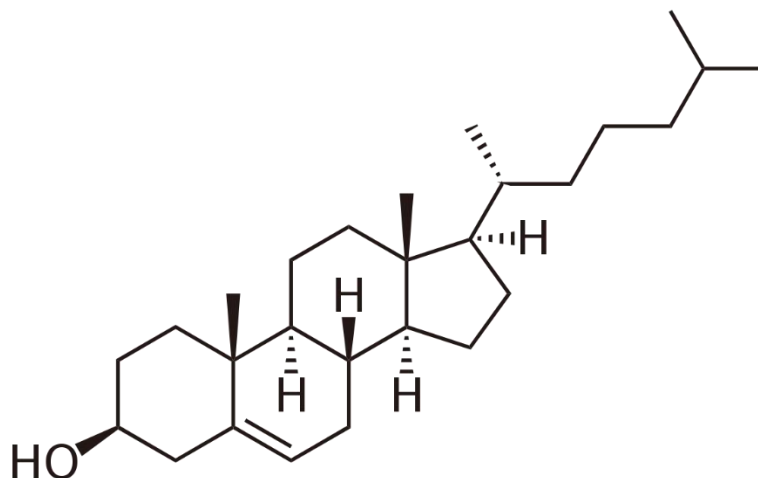


Figura 30: Molécula de Colesterol

É interessante observar que, quando o ciclo possui carbonos sp^2 e sp , os ângulos de ligação ideais em torno desse tipo de carbono são diferentes.

Tabela 5: Ângulos de Ligação

Tamanho do Anel	Ângulo de Ligação Ideal
sp	180°
sp^2	120°
sp^3	$109,5^\circ$

Por conta desses ângulos, os anéis formados por carbonos sp^2 , normalmente são de 5 ou 6 carbonos, já que esse tipo de ciclo se aproxima dos ângulos ideais de 120° . É o que podemos observar também na molécula de colesterol, que possui dois carbonos sp^2 em ciclos de 6 carbonos.

Por outro lado, os anéis com carbonos sp são raros, mas, quando acontecem, costumam envolver um número grande de carbonos. É o caso da neocarzinostatina, que é formada por um ciclo de 10 carbonos, em que há quatro carbonos sp . Observe que o ciclo se torna reto em torno dos carbonos sp .

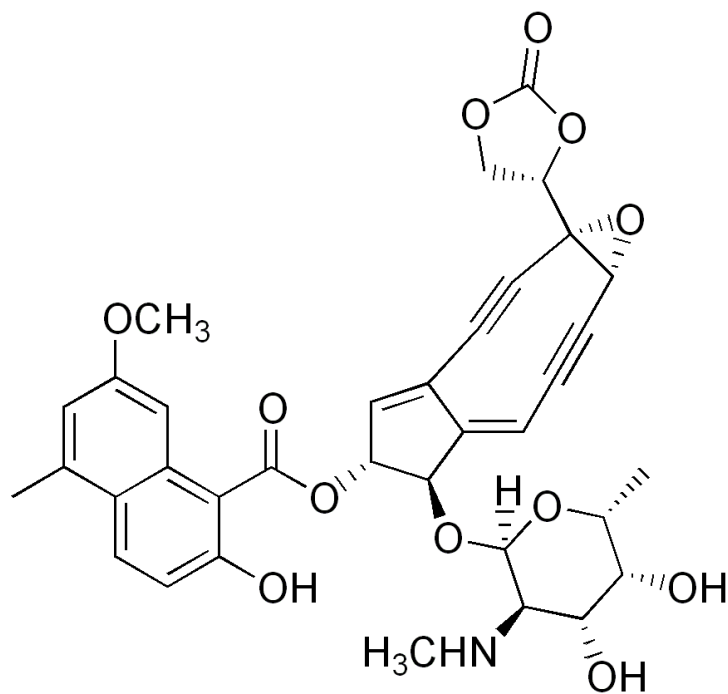


Figura 31: Molécula de Neocarzinostatina

2.3.2. Compostos Bicíclicos

Os **alcanos bicíclicos**, também conhecidos como “biciclo-alcanos”, são formados por dois anéis fundidos ou em pontes. São exemplos:

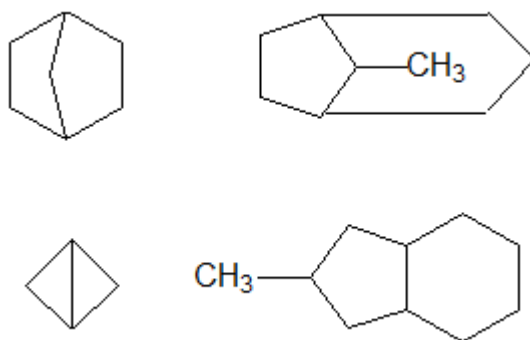


Figura 32: Exemplos de Alcanos Bicíclicos

Para nomear os alcanos bicíclicos, devemos observar as várias pontes que são formadas na sua estrutura. Sua nomenclatura utiliza o prefixo **biciclo-** e toma por base o alcano de cadeia aberta que seria formado por todos os átomos dos ciclos.

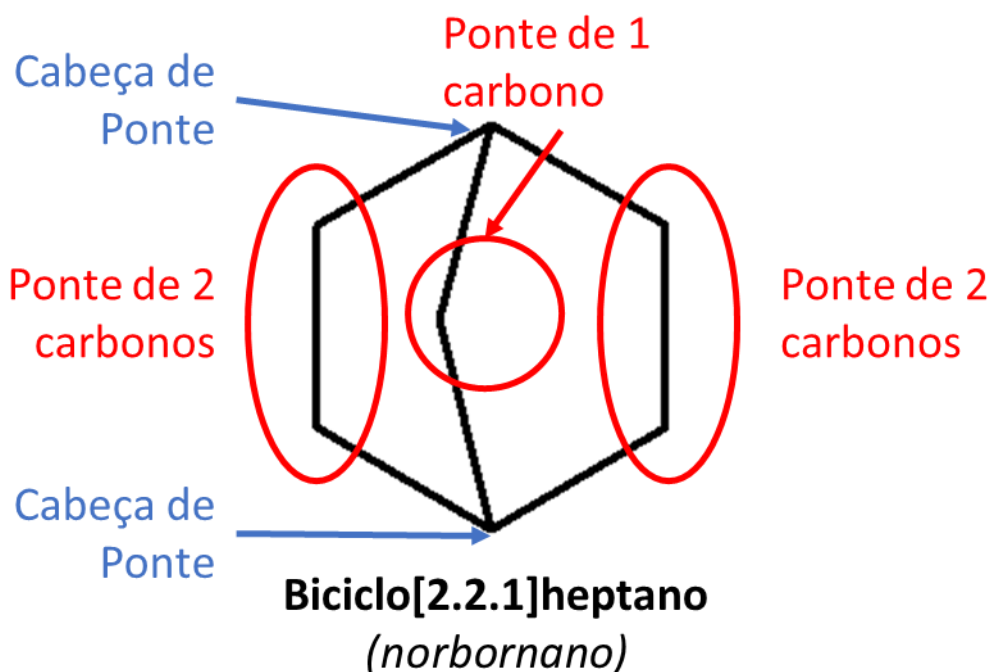


Figura 33: Pontes em um Carbono Bicíclico

O norbornano apresenta um bicyclo de sete carbonos. Nesse composto, existem três pontes: duas de 2 carbonos e uma de 1 carbono. Por isso, utilizam-se os números [2.2.1].

Os dois carbonos denominados **cabeças de ponte** são os átomos **comuns a três pontes**. Por exemplo, no caso do norbornano, podemos notar a existência de dois ciclos de seis carbonos. Os únicos átomos que pertencem simultaneamente aos três ciclos são os dois marcados com a seta azul.

Em alguns casos, o composto bicíclico apresenta radicais ligantes. Por isso, é sempre saber numerar a sua cadeia. A numeração deve sempre atribuir o número **1** a um carbono que seja cabeça de ponte e seguir pela maior ponte. Ao chegar ao outro cabeça de ponte, seguimos novamente pela segunda maior ponte. E, assim, sucessivamente.

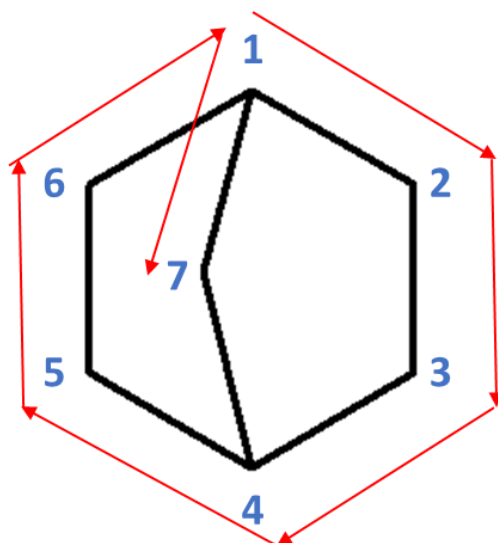


Figura 34: Numeração em um Composto Bicíclico

Observe que existem dois compostos possíveis com o nome metil-biciclo[2.2.1]heptano. Vejamos:

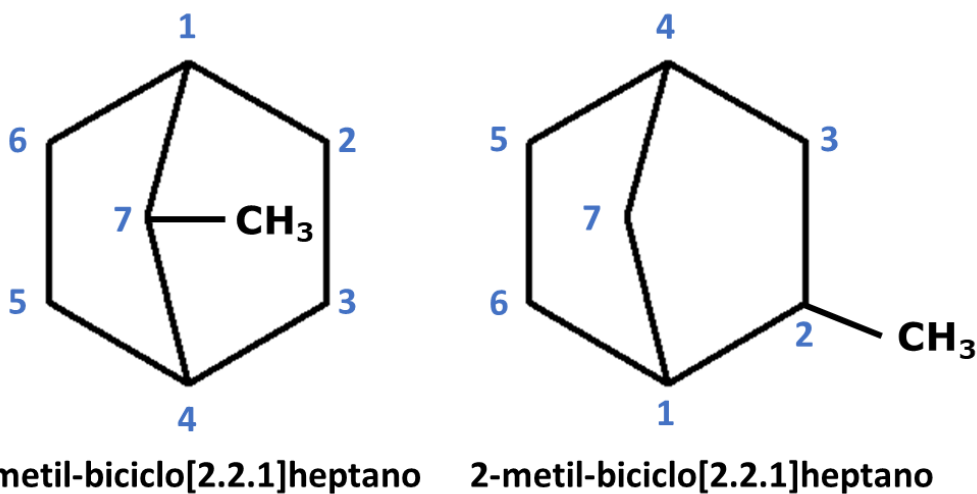
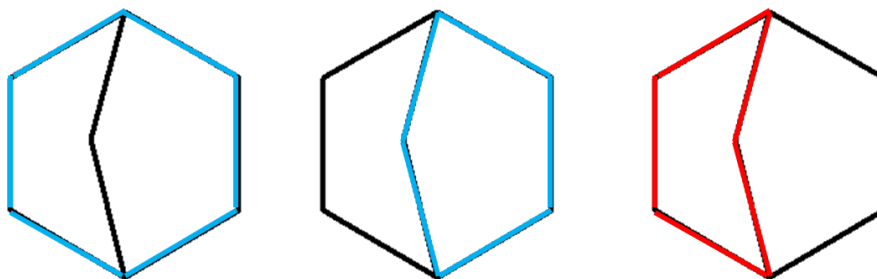


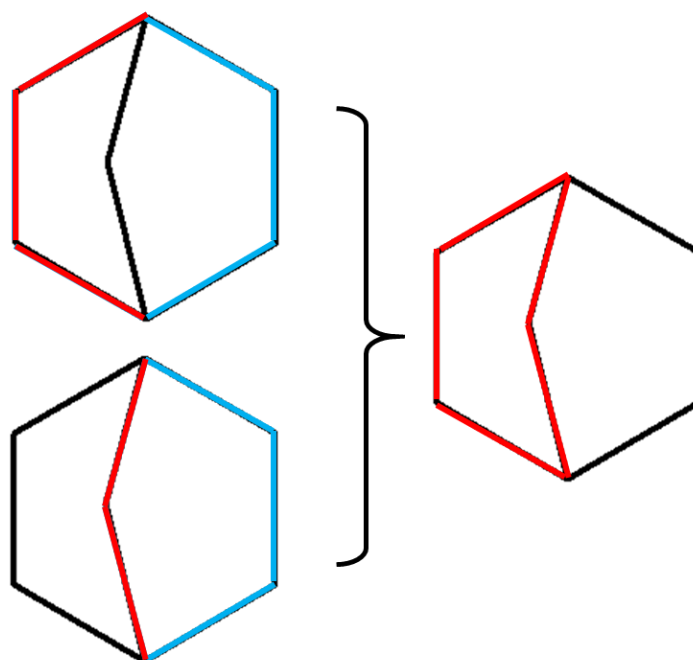
Figura 35: Isômeros do metil-biciclo[2.2.1]heptano



Ao se deparar com compostos como o biciclo[2.2.1]heptano, muitos alunos estranham que ele seja classificado como um alceno bicíclico.

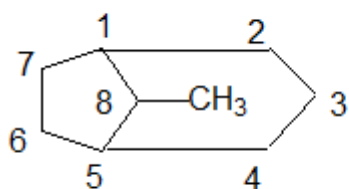


O biciclo[2.2.1]heptano é um composto bicíclico, porque os dois ciclos em azul são suficientes para descrever o composto, pois já contêm todos os átomos do biciclo. Observe que todos os carbonos do ciclo desenhado em vermelho já pertencem a um dos outros dois ciclos destacados em azul.



Como o composto em estudo precisa de apenas dois ciclos para descrever todos os seus carbonos, ele é classificado como um alcano bicíclico.

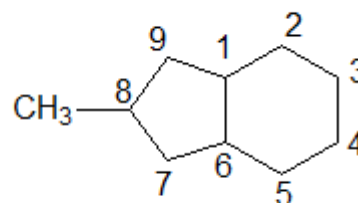
Vejamos as nomenclaturas dos demais compostos Figura 32 a fim de fixar as regras.



8-metilbiciclo[3.2.1]octano



biciclo[1.1.0]butano



8-metilbiciclo[4.3.0]nonano

Figura 36: Nomenclaturas de outros compostos bicíclicos



Observe que, em alguns casos de compostos bicíclicos, tem-se apenas duas pontes, como no biciclo[1.1.0]butano e o 8-metilbiciclo[4.3.0]nonano. Nessas situações, deve-se incluir o número 0 dentro dos colchetes. É como se o composto fosse formado por três pontos: uma de 4 carbonos, uma de 3 carbonos e uma sem nenhum carbono.

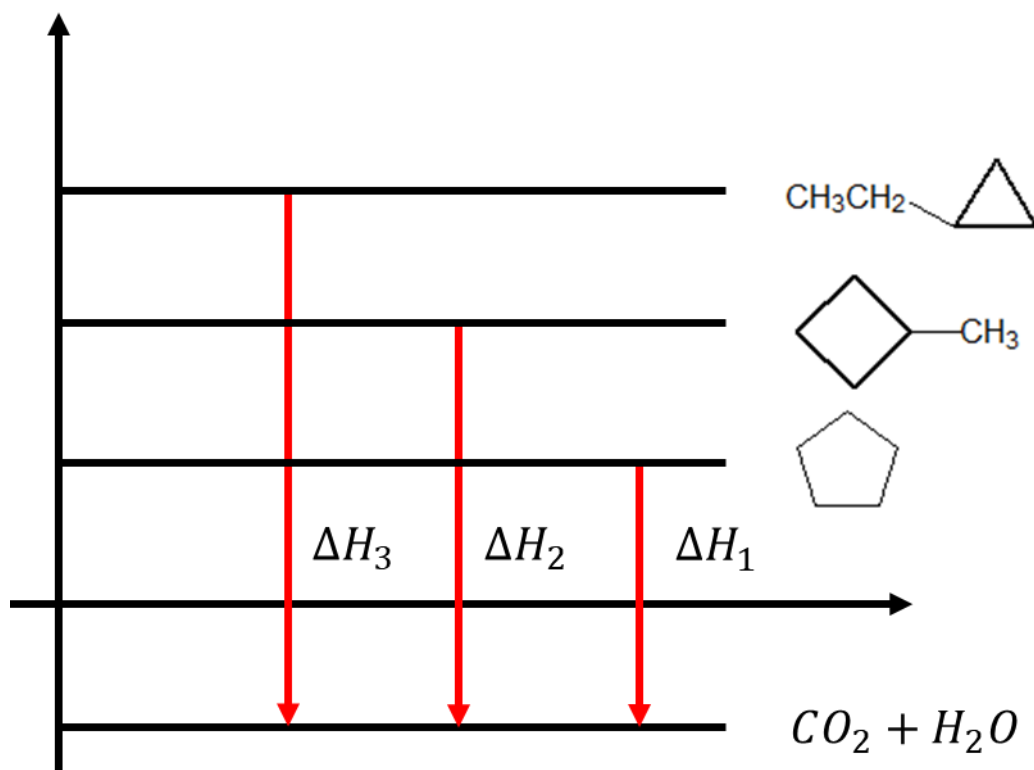


3. (TFC – Inédita)

Organize por ordem crescente de valor absoluto do calor de combustão os seguintes alcanos: etil-ciclopropano, metil-butano e ciclopentano.

Comentários

Devemos observar que os ciclos com 5 carbonos são mais estáveis que os ciclos com 4 carbonos que são mais estáveis que os ciclos com 3 carbonos. Quanto mais estável for o composto, menor a sua energia.



O produto final da combustão é a mistura $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ tem energia menor que os reagentes. Portanto, todas as combustões são exotérmicas. Porém, note que a combustão do ciclopentano é menos exotérmica e a do etil-ciclopropano é mais exotérmica.



Portanto, a ordem solicitada é:

Ciclopentano < Metil-butano < Etil-ciclopropano

Gabarito: Ciclopentano < Metil-butano < Etil-ciclopropano

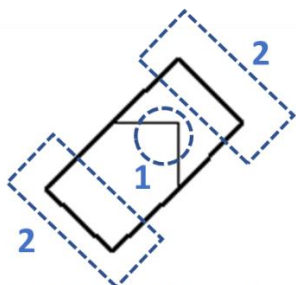
4. (TFC – Inédita)

Escreva as estruturas para os seguintes alcanos bicíclicos:

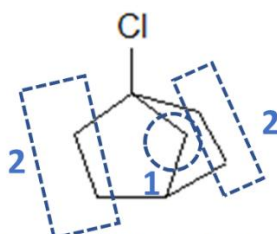
- Biciclo[2.2.1]heptano
- 1-clorobiciclo[2.2.1]heptano
- 8-metilbiciclo[4.3.0]nonano

Comentários

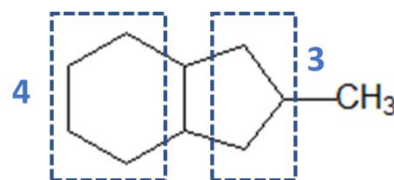
Vamos desenhar os ciclos correspondentes aos compostos. Primeiramente, destacaremos o número de carbonos em cada ponte, que foi destacado na fórmula molecular.



biciclo[2.2.1]heptano

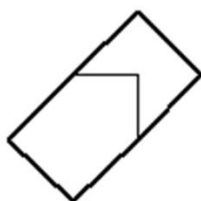


1-clorobiciclo[2.2.1]heptano

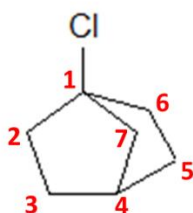


8-metilbiciclo[4.3.0]nonano

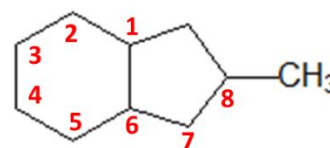
Agora, vamos destacar a numeração mostrando que os compostos pedidos são realmente os que foram desenhados.



biciclo[2.2.1]heptano



1-clorobiciclo[2.2.1]heptano



8-metilbiciclo[4.3.0]nonano

Gabarito: discursiva

2.4. Síntese de Alcanos e Ciclanos

Podemos agrupar os métodos de síntese de alcanos e ciclanos em três categorias:

- **Manutenção da Cadeia:** são os métodos em que a cadeia do produto possui o mesmo número de átomos de carbono do reagente;
- **Aumento da Cadeia:** são os métodos em que a cadeia do produto possui mais átomos de carbono do que o reagente;
- **Redução da Cadeia:** são os métodos em que a cadeia do produto possui menos átomos de carbonos do que o reagente.

A seguir, agrupamos esses métodos e seus respectivos autores.

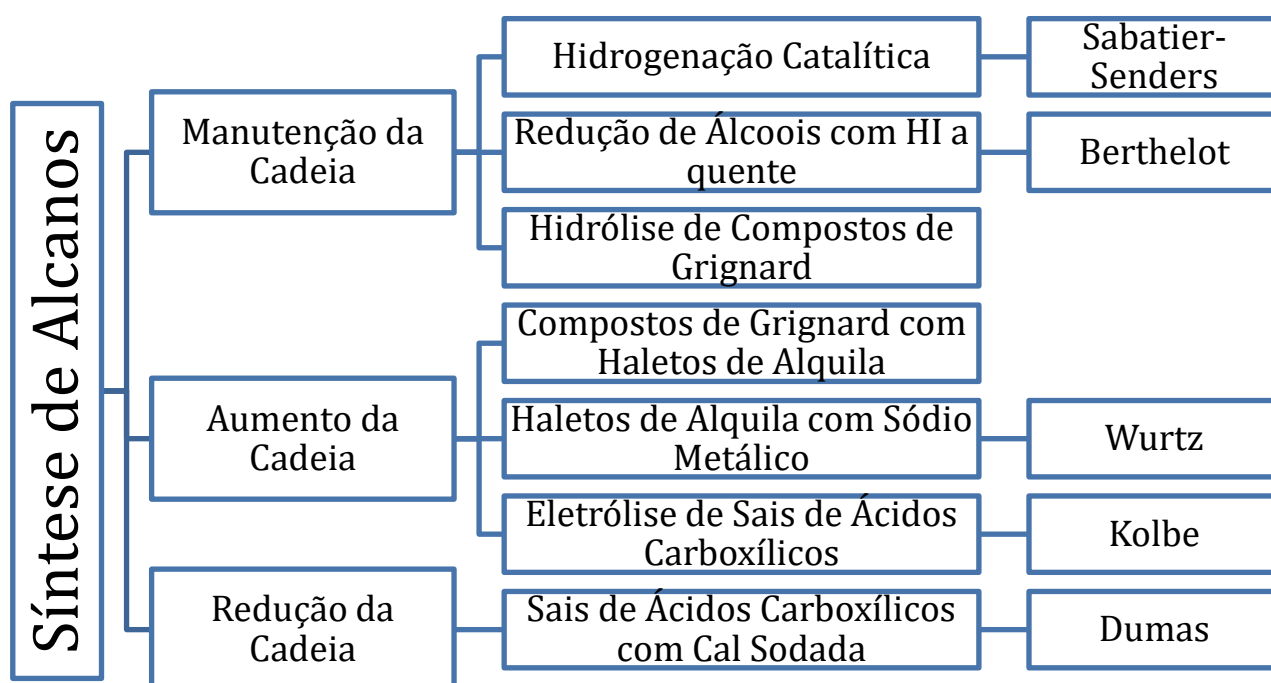


Figura 37: Resumo dos Métodos de Síntese de Alcanos e Ciclanos

2.4.1. Hidrogenação Catalítica

Também conhecida como Método de Sabatier-Sanders, consiste em reagir um alceno com hidrogênio na presença de catalisador, que pode ser platina, paládio ou níquel.

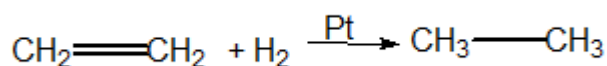


Figura 38: Hidrogenação Catalítica do Eteno

Nessas reações, o catalisador tem por função adsorver as moléculas de hidrogênio, isto é, prendê-las em sua superfície. Por isso, a adição de hidrogênios sempre ocorre do mesmo lado (adição *syn*).

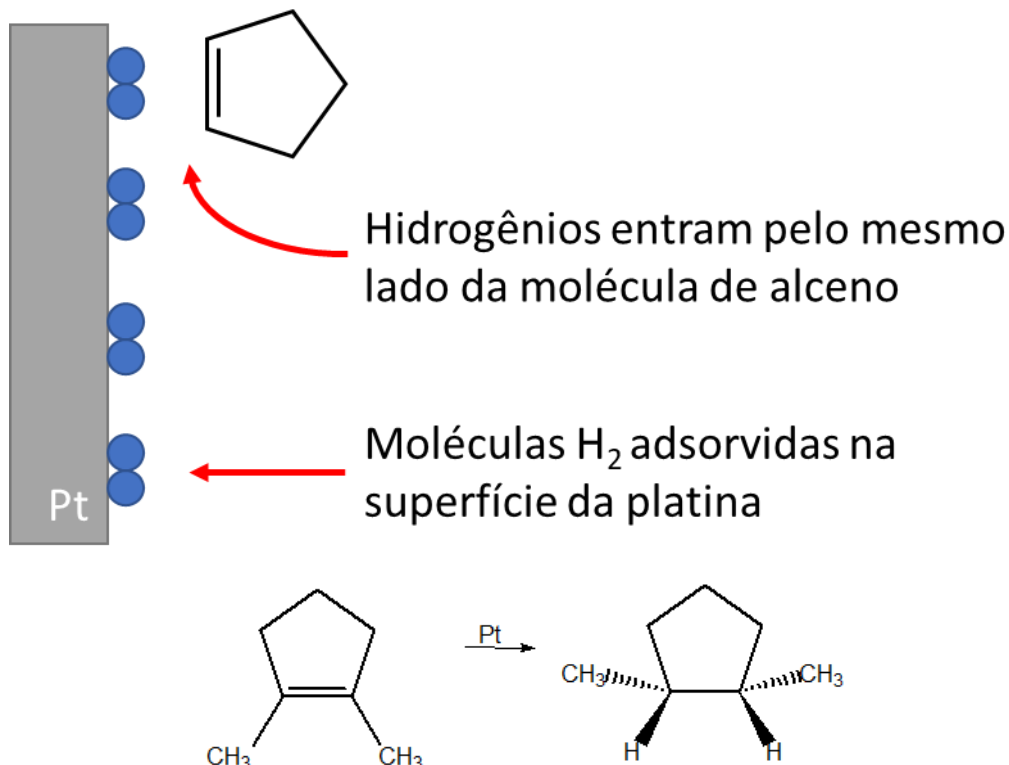


Figura 39: A Hidrogenação Catalítica é uma adição *syn* no mesmo lado da molécula

No caso mostrado na Figura 39, esse é um detalhe bastante importante, tendo em vista que a hidrogenação catalítica do 1,2-dimetil-ciclopenteno produz quase que exclusivamente o isômero **Z** ou **cis** do 1,2-dimetil-ciclopentano. O isômero **E** ou **trans** praticamente não é produzido.

2.4.2. Redução de Álcoois com HI concentrado a quente

Também conhecido como Método de Berthelot, é um método bastante interessante. Convém observar que sempre se deve utilizar álcoois primários, ou seja, aqueles que possuem o grupo –OH ligado a carbono primário, formando um grupo –CH₂OH.

Vejamos alguns exemplos para fins de fixação:

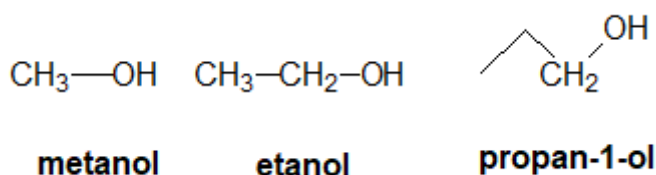


Figura 40: Exemplos de Álcoois Primários

Quando misturado com HI, um álcool primário entra em equilíbrio com um iodeto de alquila, por meio de uma reação de substituição nucleofílica. Esse iodeto pode ser reduzido pelo próprio HI a quente, liberando iodo gasoso.

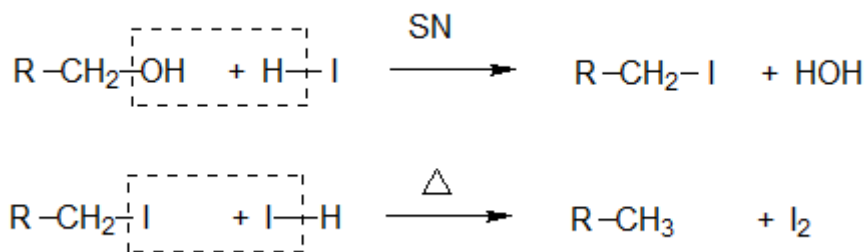
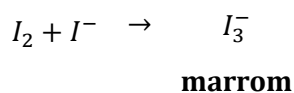


Figura 41: Síntese de Berthelot

Um fato importante a saber sobre essa reação é que ela só acontece com o HI, porque o iodo molecular é bastante solúvel em HI, devido à formação do íon tri-iodeto, que é bastante estável:



O íon tri-iodeto também pode ser detectado quando adicionado a uma suspensão de amido, em que adquire uma coloração azul intensa.

2.4.3. Síntese de Wurtz

A Síntese de Wurtz é a reação de haletos de alquila com sódio metálico, em que é liberado o composto iônico NaX. A cadeia do haleto de alquila é duplicada, formando um alcano simétrico, de cadeia mais longa.

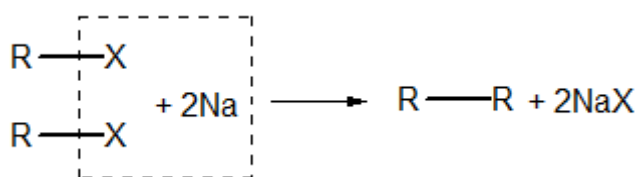
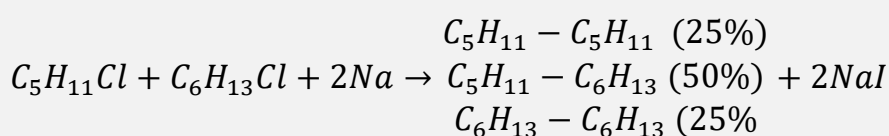


Figura 42: Síntese de Wurtz

É possível também fazer a Síntese de Wurtz com dois haletos de alquila diferentes. Porém, nesse caso, forma-se uma mistura de hidrocarbonetos, que costuma ser muito difícil de se separar.

Pense, por exemplo, que misturemos o 1-cloro-pentano ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$) e o 1-cloro-hexano ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$).



Nesse caso, obtém-se uma mistura de $C_{10}H_{22}$, $C_{11}H_{24}$ e $C_{12}H_{26}$, cujas temperaturas de ebulição são: 447, 469 e 489K. Portanto, é muito difícil de separar.

Um caso de particular importância acontece quando um dos haletos é de arila.

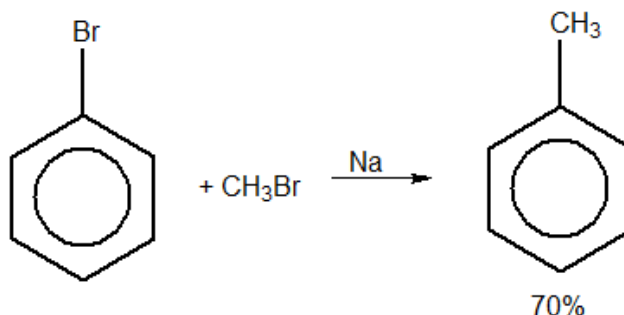
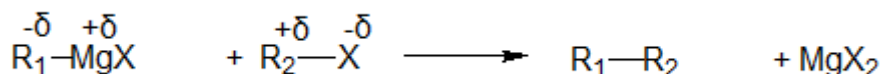


Figura 43: Aplicação da Síntese de Wurtz para o Tolueno

A Síntese de Wurtz é muito importante para a produção de compostos mistos entre aromático e alifático.

2.4.4. Reação de Compostos de Grignard com Haletos de Alquila

Nesse caso, as duas cadeias se unem. O haleto de alquila libera um carbocátion. Por outro lado, o Composto de Grignard libera um carbânion que reage como nucleófilo.



Uma forma interessante de vermos uma reação é observando as cargas nos compostos. A carga negativa tende a interagir com a carga positiva, exatamente como acontece na reação acima.

2.4.5. Síntese de Kolbe

A Síntese de Kolbe consiste na eletrólise de sais de cálcio de ácidos carboxílicos. Ocorre uma dupla descarboxilação com liberação de dióxido de carbono, e o restante das cadeias se unem.

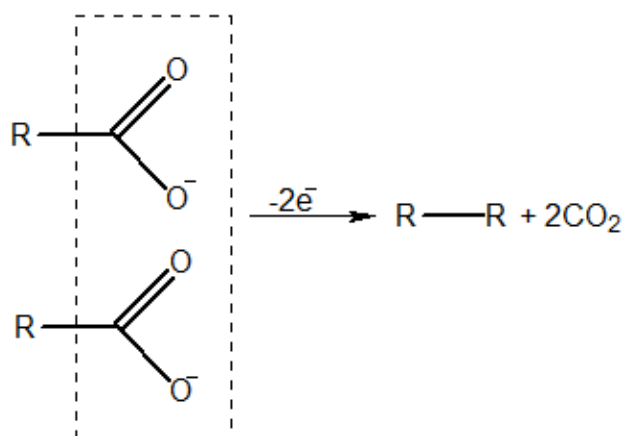


Figura 44: Esquema Geral da Síntese de Kolbe

Nesse caso, o alcano obtido a partir de um ácido de n carbonos apresenta 2n-2 carbonos.

Quando o sal é originado de um diácido, pode ocorrer uma descarboxilação interna. Por exemplo, considere a eletrólise do succinato de sódio:

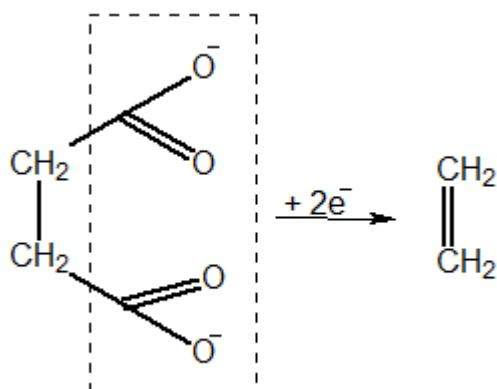


Figura 45: Eletrólise em Diácidos

2.4.6. Síntese de Dumas

Na Síntese de Dumas, um sal de ácido carboxílico reage com cal sodada – mistura entre hidróxido de sódio (NaOH) e cal virgem (CaO). Ela se baseia na grande reatividade do hidróxido de sódio (NaOH), que é uma base muito forte.

Por ser extremamente reativa, quando o hidróxido de sódio olha para a carboxila do sal, ele enxerga um grupo CO_2 , destacado em azul. Sendo assim, o NaOH é capaz de reagir com o grupo CO_2 presente na estrutura do sal orgânico formando um sal.

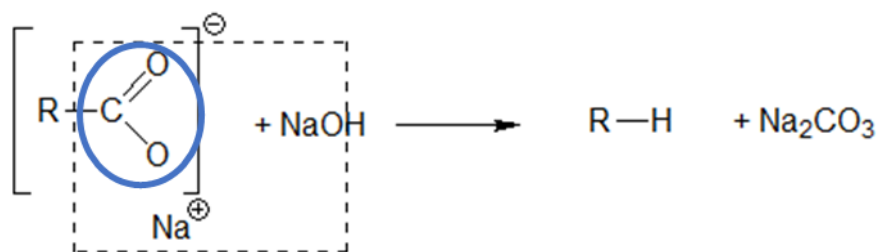


Figura 46: Esquema Geral da Síntese de Dumas

O resultado é uma descarboxilação do sal. Essa reação é bastante utilizada para remover grupos laterais de compostos aromáticos. Para isso, deve-se primeiramente oxidar a cadeia lateral para formar um ácido carboxílico – essa reação será estudada mais adiante no Capítulo sobre Compostos Aromáticos.

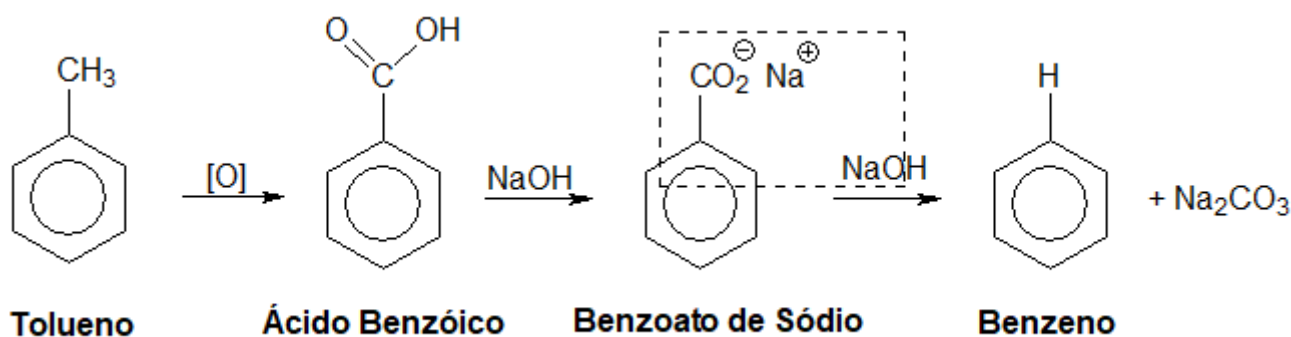


Figura 47: Sequência de Reações para a Remoção de um Grupo Lateral do Tolueno

2.5. Reações de Alcanos

Os alcanos, de maneira geral, são pouco reativos. Normalmente, suas reações envolvem condições especiais.

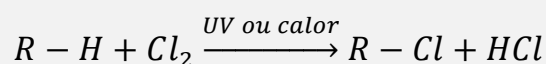
2.5.1. Substituição Radicalar

Na presença de radiação ultravioleta ou calor, os alcanos sofrem substituição radicalar. Normalmente, os reagentes empregados são **halogênios**. Essas condições enérgicas são necessárias, porque a reação segue um mecanismo por meio de radicais livres.



Essa é uma reação, cujo mecanismo e as condições necessárias são muito importantes de saber, já que elas podem ser cobradas.

A reação costuma ser resumida com um alcano recebendo um átomo de cloro de uma molécula de cloro gasoso.



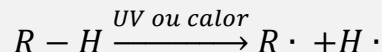
A reação pode acontecer de maneira análoga com o bromo

É importante destacar que não ocorre reação radicalar com moléculas de cloreto de hidrogênio (HCl).



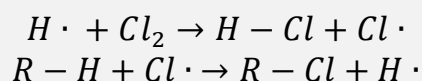
A halogenação de alcanos segue o mecanismo radicalar, que é muito importante de saber.

- **Etapas de Iniciação:** produção primária dos radicais a partir de moléculas. Essa é a única etapa que realmente requer a presença de ultra-violeta (ou de calor).



A necessidade de ultra-violeta nessa reação se justifica, porque ela consiste na quebra de uma ligação química, fenômeno que é sempre endotérmico. Vale lembrar que a radiação ultra-violeta é a mais energética de todas, portanto, é a mais efetiva para a quebra de ligações.

- **Etapas de Propagação:** É a reação entre um radical e uma molécula, produzindo novos radicais. Esses novos radicais podem atacar outras moléculas. Trata-se de um mecanismo em cadeia.

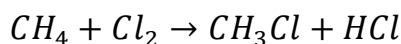


Observe que a segunda reação produz o radical livre que é necessário para a realização da primeira, e vice-versa. Por isso, as etapas de propagação se retro-alimentam.

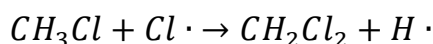
É interessante observar que um único radical livre produzido na etapa de iniciação pode levar à produção de várias moléculas de R - Cl.



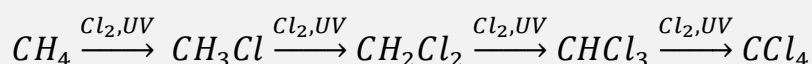
Outro ponto que devemos notar é que os radicais livres são espécies químicas **extremamente reativas**, portanto, não é possível ter controle algum sobre suas reações. Eles atacam a primeira molécula ou radical que encontrarem pela sua frente. Com isso, outras reações alternativas podem aparecer. Por exemplo, a monocloração do metano produz o cloreto de metila (CH_3Cl).



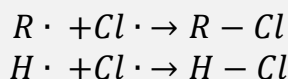
Porém, nada impede que um radical cloro ataque a molécula de cloreto de metila (CH_3Cl) em vez de atacar uma molécula de metano (CH_4), como ilustrado no mecanismo.



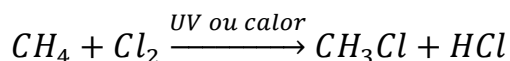
E, por conseguinte, a cloração do metano forma, na realidade, uma mistura de haletos.



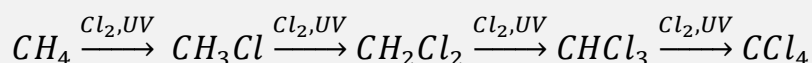
- **Etapas de Terminação:** É a reação entre dois radicais formando uma molécula. Como essa etapa ocorre frequentemente, é necessária a presença constante de luz ou calor para que a reação radical continue progredindo.



A fim de facilitar a notação, é comum dizer que o subproduto da reação é uma molécula de HCl .



No entanto, a cloração do metano, na realidade, forma uma mistura de haletos.



Quando se realiza a halogenação de um alcano com muitos carbonos, obtém-se uma mistura de produtos.

Um caso interessante mostrado na Figura 48 é o do metil-butano, que apresenta carbonos primários, secundários e terciários.



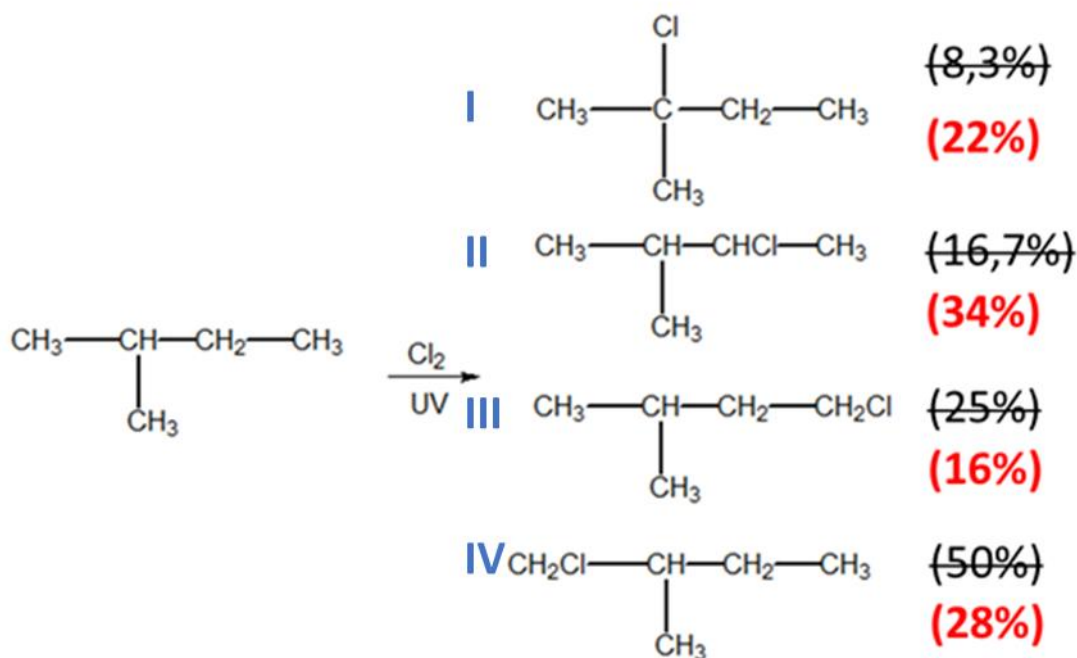


Figura 48: Mistura de Produtos obtida na Halogenação do Metil-Butano

Pode-se comparar o que seria esperado de obter por uma simples aplicação da Teoria das Probabilidades com o que, de fato, se obtém num experimento mostrado na Tabela 6.

Os percentuais teóricos foram obtidos considerando que cada hidrogênio tinha a mesma probabilidade de ser substituído por um cloro.

A fórmula molecular do metil-butano é C_5H_{12} , portanto, o composto apresenta 12 átomos de hidrogênio. Para a produção do composto I, é preciso que o único hidrogênio presente no carbono terciário seja substituído, portanto, essa probabilidade é:

$$p_I = \frac{\# \text{hidrogênios favoráveis}}{\# \text{hidrogênios totais}} = \frac{1}{12} = 0,0833 \cong 8,33\%$$

Devemos fazer a mesma conta para os demais compostos. Por exemplo, no caso do composto IV, existem 6 hidrogênios que podem ser substituídos para formá-lo – pode ser qualquer um dos grupos CH_3 ligados ao carbono terciário.

$$p_{IV} = \frac{\# \text{hidrogênios favoráveis}}{\# \text{hidrogênios totais}} = \frac{6}{12} = 0,50 \cong 50\%$$

Tabela 6: Teor dos Produtos na Cloração do Metil-Butano a 200°C

Composto	Tipo de Carbono Substituído	Teórico	Experimental
I	Terciário	8,3%	22%



Composto	Tipo de Carbono Substituído	Teórico	Experimental
II	Secundário	16,7%	34%
III	Primário	25%	16%
IV	Primário	50%	28%

Podemos concluir, portanto, que **os hidrogênios ligados a carbonos terciários apresentam maior facilidade de serem substituídos**. Por esse motivo, os compostos I e II apresentam um teor muito maior do que o esperado na composição da mistura de produtos.

2.5.2. Abertura de Cadeia dos Ciclanos

É importante lembrar que os ciclanos podem reagir como alcanos, portanto, podem sofrer halogenação radicalar.

Mas, além disso, os ciclanos menores podem sofrer reações de adição por meio da **quebra do ciclo**. A **tensão angular** é um fator que exerce importante influência nessas reações.

Como a tensão angular no ciclopropano é a maior de todas, o seu ciclo pode ser quebrado mesmo a baixas temperaturas, da ordem de 120 °C. Por outro lado, é necessário maior temperatura para quebrar o ciclobutano.

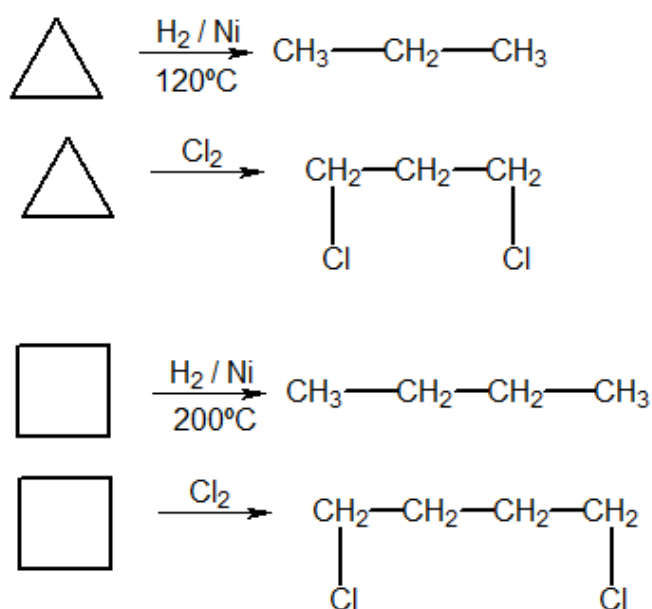


Figura 49: Quebras de Cadeia em Ciclanos de Cadeia Curta

Porém, o ciclopentano e o ciclohexano, em geral, reagem apenas por substituição radicalar na presença de ultra-violeta ou calor, exatamente como os alcanos de cadeia aberta.

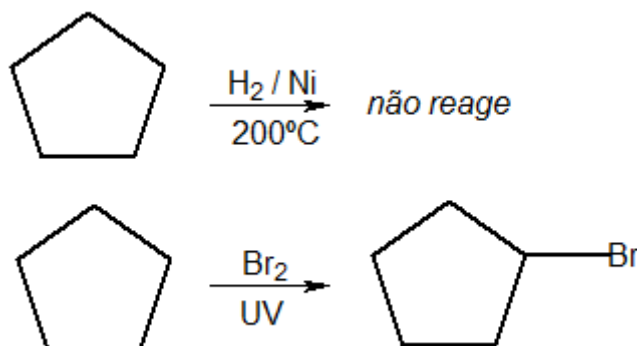
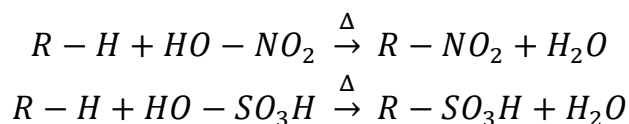


Figura 50: Ciclopentano e Ciclohexano reagem como alcanos

2.5.3. Nitração e Sulfonação

Embora os reagentes mais conhecidos das reações de substituição radicalar em alcanos sejam os halogênios, o ácido nítrico (HNO₃) e o ácido sulfúrico (H₂SO₄) também podem reagir da mesma maneira.

Essas reações somente ocorrem a elevadas temperaturas e com os ácidos nítrico ou sulfúrico bastante concentrados.



2.5.4. Craqueamento

O craqueamento é um processo muito utilizado no **refino de petróleo**. Nessa reação, um alcano de cadeia longa é quebrado em um alcano de cadeia menor e um alceno.

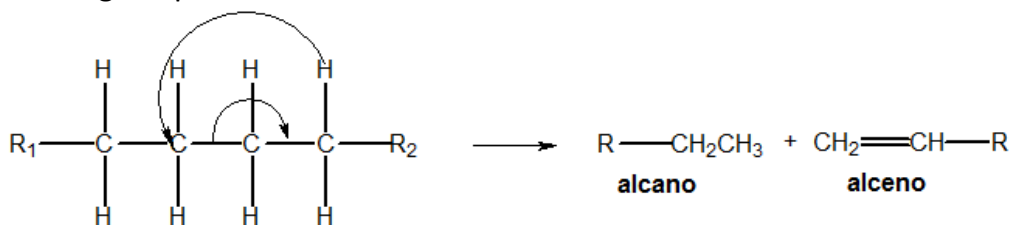


Figura 51: Craqueamento

Existem dois mecanismos de craqueamento:

- **Craqueamento Radicalar:** induzido por ultravioleta, segue um mecanismo radicalar;

- **Craqueamento Heterolítico:** induzido por catalisadores, segue um mecanismo iônico.

2.6. Fontes de Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são bastante importantes, pois dão origem a um grande número de produtos industriais, entre os quais podemos citar:

- **Combustíveis:** são os chamados combustíveis fósseis, como o gás natural e a gasolina, que são compostos principalmente por metano (CH_4) e iso-octano (C_8H_{18}), respectivamente;
- **Plásticos:** muitos plásticos utilizam hidrocarbonetos como matéria prima, como o polietileno, o poliestireno e o poliacetileno.
- **Óleos Lubrificantes:** como exemplo, temos os óleos para carros.



CURIOSIDADE

Os lubrificantes sintéticos apresentam uma interessante característica, denominada **multiviscosidade**, ou seja, eles são capazes de apresentar diferentes viscosidades de acordo com a temperatura do motor.

Por exemplo, no óleo 5W30, o **5W** representa a viscosidade quando o motor está a temperatura ambiente. Nessa situação, o óleo é mais fluido (menos viscoso), o que é excelente para partidas. Por outro lado, quando o motor está quente, a viscosidade aumenta atingindo o patamar de **30**.

Em temperaturas mais altas, o óleo não poderia ser fluido demais, pois isso o faria queimar e entrar em ebulição muito rapidamente. Por isso, é interessante que o óleo fique mais viscoso (ou mais grosso).

2.6.1. Petróleo

O petróleo é uma das mais importantes fontes de hidrocarbonetos.

No seu processo de refinação, uma das etapas mais importantes é a destilação do petróleo cru. A destilação se baseia na diferença de volatilidade entre os seus diferentes componentes. Os componentes mais voláteis ficam vão para o topo da coluna de destilação, enquanto que os menos voláteis afundam.

Entre as frações de grande importância prática que é possível extrair do petróleo, podemos citar as da Tabela 7.



Tabela 7: Diferentes Misturas que podem ser obtidas a partir do Petróleo

Fração	Temperatura de Destilação	Número de Carbonos
Gás de petróleo	Até 40 °C	1 a 5
Gasolina	40 a 180 °C	6 a 10
Querosene	180 a 230 °C	11 a 12
Óleo diesel	230 a 300 °C	13 a 17
Óleos combustíveis	300 a 400 °C	18 a 25
Óleos lubrificantes	400 a 520°C	26 a 38

Os hidrocarbonetos compõem de 50% a 98% do petróleo, sendo possível encontrar uma grande variedade, entre eles:

- **Parafínicos:** são alcanos contendo de 1 a 40 átomos de carbono e com cadeias lineares e ramificadas;
- **Cicloparafínicos:** derivados quase todos do ciclopentano e do ciclohexano;
- **Aromáticos:** benzeno, tolueno, xilenos (dimetil-benzeno) etc.

Entre outros compostos frequentemente encontrados no petróleo, podemos citar:

- **Fenol comum e cresóis:**

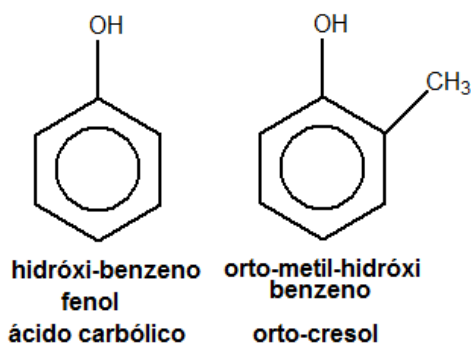


Figura 52: Fenóis encontrados no Petróleo

- **Compostos Sulfurados:** possuem mau cheiro e são bastante corrosivos;

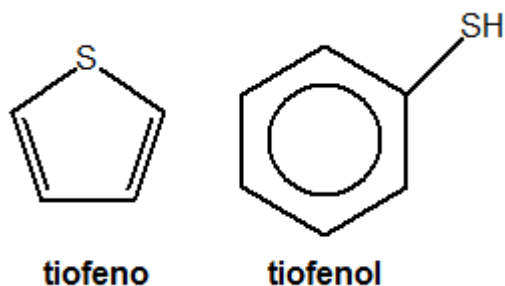


Figura 53: Compostos Sulfurados encontrados no Petróleo

2.6.2. Carvão Mineral

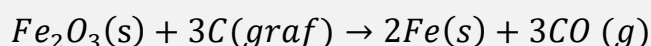
O carvão mineral é uma das principais fontes de carbono. Porém, ao contrário do que acontece no petróleo, não se encontram hidrocarbonetos, mas principalmente o carbono puro, normalmente na forma alotrópica **grafite**.

Os tipos de carvão mineral podem ser memorizados pelo mnemônio TeLHA.

Tabela 8: Tipos de Carvão Mineral

Fração	Teor de Carbono
Turfa	50% a 60%
Linhito	60% a 75%
Hulha	70% a 90%
Antracito	92% a 98%

O carvão é bastante utilizado na indústria siderúrgica, pois é um poderoso redutor de metais diante de aquecimento. Nessas reações, o produto de oxidação é normalmente o monóxido de carbono (CO). Fique atento, pois isso é bastante cobrado em questões.



Esse tipo de reação acontece mediante aquecimento, porque, como visto na Equação de Energia Livre de Gibbs:

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

Em temperaturas mais altas, o termo $(-T\Delta S)$ é o que determina a espontaneidade de uma reação. Portanto, as reações com variação de entropia positiva ($\Delta S > 0$) tenderão a ser espontâneas com o aumento da temperatura.



No caso da reação do carvão com o óxido férrico (Fe_2O_3), acontece o aumento da quantidade de gás – são liberados 3 mols de monóxido de carbono. Portanto, é uma reação com aumento de entropia.

Por outro lado, o carvão não pode ser hidrogenado diretamente para produzir hidrocarbonetos. Por exemplo, a seguinte reação não acontece.

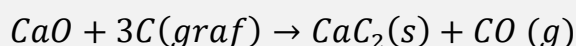


Embora essa reação seja termodinamicamente espontânea, ela é muito lenta a baixas temperaturas, porque a energia de ativação necessária é muito elevada. Quebrar as ligações do carbono grafite cria uma elevada barreira energética.

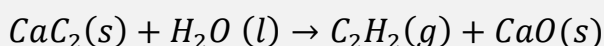
Porém, essa reação deixa de ser espontânea a elevadas temperaturas, porque ela acontece com redução na entropia, já que os reagentes têm um número de mols de gás superior aos produtos. Observe que há uma redução de 2 mols de gás para 1 mol de gás.

O aumento de temperatura favorece o sentido que acontece com aumento de entropia. No caso, é o sentido dos reagentes – carbono grafite e hidrogênio gasoso.

Os hidrocarbonetos podem ser produzidos a partir do carbono grafite. A reação mais conhecida é a reação do carvão com a cal virgem, produzindo **carbeto de cálcio**.



O carbeto de cálcio libera acetileno (C_2H_2) quando hidratado.



5. (TFC – Inédita)

Determine todos os alcanos que possuem massa molar de 58 g/mol.

Comentários

Os alcanos possuem fórmula molecular $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Sendo assim, a massa molar dos alcanos é:

$$M = n \cdot 12 + (2n + 2) \cdot 1 = 12n + 2n + 2 = 14n + 2$$

Como a massa molar foi igual a 58 g/mol, podemos obter a fórmula molecular dos alcanos em estudo.

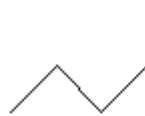
$$M = 14 \cdot n + 2 = 58$$



$$14n = 58 - 2 = 56$$

$$\therefore n = \frac{56}{14} = 4$$

Dessa maneira, a fórmula molecular do alcano é C_4H_{10} . Com essa fórmula, existe o composto de cadeia normal (butano) e o único composto ramificado é o metil-propano.



butano



metil-propano

Gabarito: discursiva

6. (TFC – Inédita)

A respeito dos alcanos não-cíclicos, de cadeia normal ou ramificada, responda as seguintes:

- A rotação entre ligações carbono-carbono é livre?
- Nessa classe de compostos, a existência de carbono quiral é necessária para a ocorrência de isomeria óptica?

Comentários

Como os alcanos são formados apenas por ligações sigma e não apresentam ciclos, as rotações são livres. Dessa maneira, uma conformação qualquer de um alcano pode se converter em outras requerendo baixa energia de ativação.

Sendo assim, a existência de carbono quiral é realmente necessária para que ocorra isomeria óptica nessa classe de compostos.

Gabarito: discursiva

7. (TFC – Inédita)

Com base nas suas respostas ao item anterior, determine, se existir, o nome e a fórmula estrutural do menor alcano que apresenta:

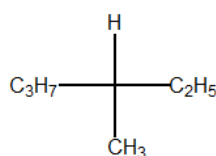
- Isomeria Geométrica



- b) Isomeria Óptica
- c) Isomeria Óptica com um mesocomposto opticamente inativo.

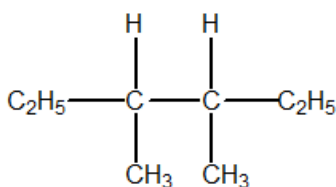
Comentários

- a) Os alcanos não apresentam isomeria geométrica devido à liberdade de rotação em torno de todas as ligações carbono-carbono.
- b) Para apresentar isomeria óptica, o alcano deve ter um carbono quiral.



3-metil hexano

- c) Para apresentar também um mesocomposto opticamente inativo, deve ter dois carbonos quirais iguais.



3,4-dimetil hexano

Gabarito: discursiva

8. (TFC – Inédita)

Os alcanos são pouco reativos, no entanto, podem reagir com:

I – Haletos de Alquila

II – Cloro Gasoso

III – Ácido Nítrico

- a) Apenas I
- b) Apenas I e II
- c) Apenas II
- d) Apenas II e III
- e) Apenas III



Comentários

Os alcanos reagem com halogênios no estado gasoso, produzindo haletos de alquila. Além disso, reagem com ácidos nítrico e sulfúrico, produzindo nitrocompostos e ácidos sulfônicos.

Sendo assim, os alcanos não reagem com os haletos de alquila (afirmação I está errada), mas podem reagir com o cloro gasoso, que é um halogênio (afirmação II está certa) e com o ácido nítrico (afirmação III está certa).

Gabarito: D

9. (TFC – Inédita)

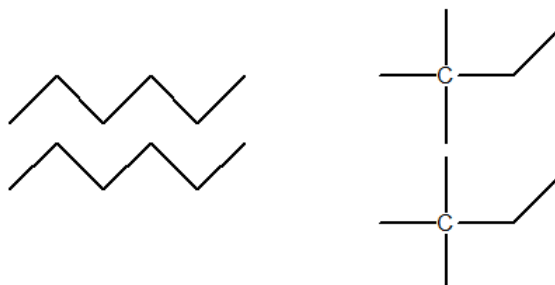
Assinale a alternativa que contém o alcano que apresenta maior temperatura de ebulição:

- a) N-hexano
- b) 2-metil-pentano
- c) 2,2-dimetil-butano
- d) 2,3-dimetil-butano
- e) Todos apresentam a mesma temperatura de ebulição.

Comentários

Como todos os alcanos são isômeros, o de cadeia normal apresenta maior temperatura de ebulição.

Quando a cadeia é normal, toda a molécula pode interagir com moléculas vizinhas. Por outro lado, a ramificação dificulta a interação dos carbonos terciários com moléculas vizinhas e, mais ainda, se ele for quaternário, como ilustra a figura a seguir.



Gabarito: A



3. Haletos de Alquila

Embora não sejam hidrocarbonetos, os haletos de alquila guardam muitas similaridades com os alcanos. Por isso, preferi colocá-los na mesma aula.

Os haletos de alquila são compostos formados por halogênios ligados a radicais alquila. São representados genericamente por $R - X$. Alguns exemplos são mostrados na Figura 54.

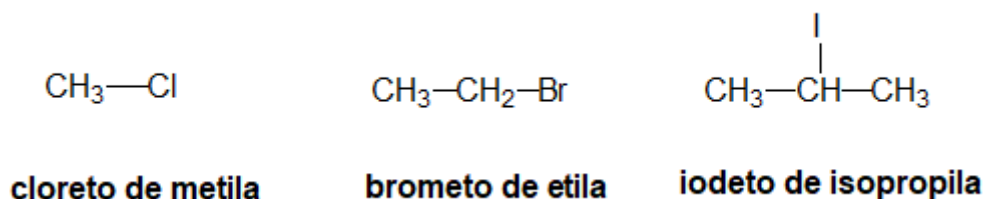


Figura 54: Exemplos de Haletos de Alquila

São, de maneira geral, compostos apolares e pouco solúveis em água.

3.1. Polaridade

A polaridade é uma importante propriedade das substâncias orgânicas, pois exerce influência tanto na temperatura de ebulição como na solubilidade em água.

Em relação à sua polaridade, podemos notar um comportamento interessante. Para entendê-lo, vamos analisar as moléculas CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 e CF_4 .

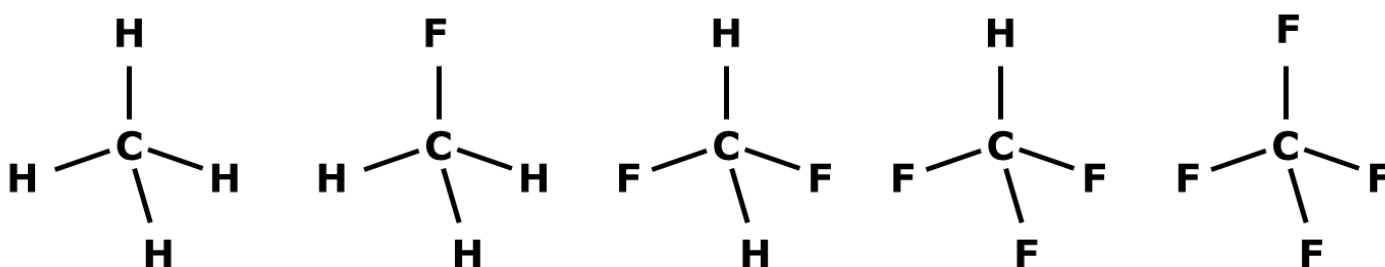


Figura 55: Moléculas CH_4 , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 e CF_4

É notável que o metano e o tetrafluorometano (CF_4) são apolares, porém, as demais são todas polares.

Para que você entenda melhor o equacionamento que desenvolveremos aqui, considere que o vetor momento dipolar da ligação $\text{C} - \text{F}$ tenha magnitude igual a 1.



Como o tetrafluorometano (CF_4) é apolar, podemos concluir que a soma de três vetores é igual ao quarto, só que em sentido contrário. Em outras palavras, a soma de três vetores também tem magnitude igual a 1.

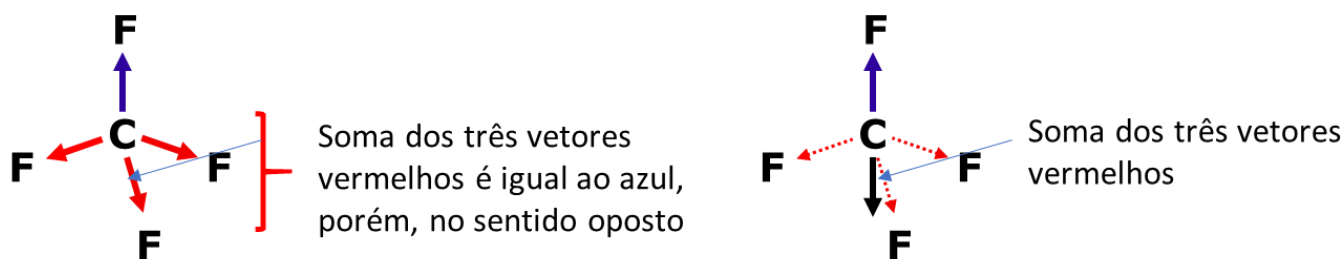


Figura 56: Vetor Momento Dipolar no CF_4

Com isso, podemos concluir que o fluorometano (CH_3F) e o trifluorometano (CHF_3) possuem polaridades aproximadamente iguais. Porém, como o CHF_3 é mais pesado, ele deve apresentar um ponto de ebulição ligeiramente maior.

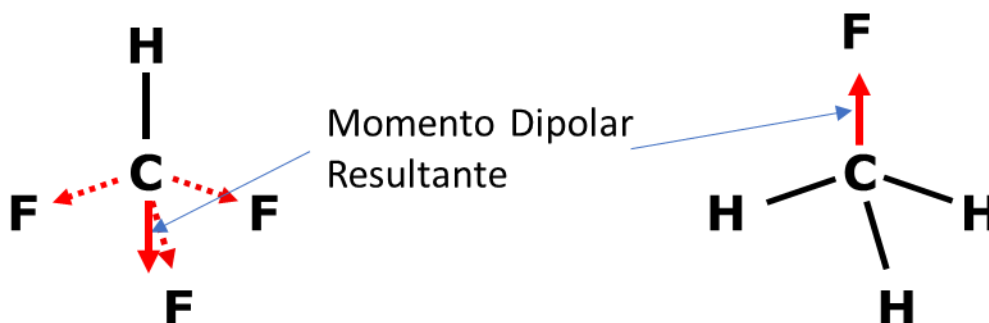
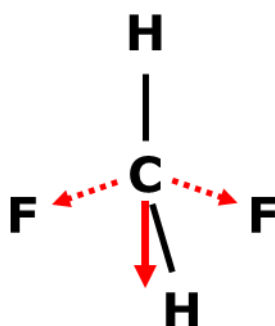


Figura 57: Polaridade no CH_3F e no CH_2F_2

Tanto o fluorometano (CH_3F) como o trifluorometano (CHF_3) são mais polares que o metano (CH_4) e o tetrafluorometano (CF_4), portanto, os dois polares (CH_3F e CHF_3) devem apresentar pontos de ebulição maiores que os dois apolares (CH_4 e CF_4).

O último caso que devemos analisar é o difluorometano (CH_2F_2), cujas ligações formam um ângulo de cerca de $109,5^\circ$. Como esse ângulo é menor que 120° , a soma dos dois vetores terá magnitude superior a 1. O valor aproximado da magnitude é dado pela Lei dos Cossenos, que é estudada em Soma Vetorial na Física.



$$S^2 = 1^2 + 1^2 + 2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot \cos(109,5)$$

$$S^2 = 1 + 1 + 2 \cdot (-0,32) = 1,36$$

$$\therefore S = \sqrt{1,36} = 1,17 > 1$$

Figura 58: Polaridade no CH_2F_2

Portanto, o difluorometano (CH_2F_2) é mais polar que o CH_3F e que o CHF_3 . Portanto, é de se esperar que ele tenha o maior ponto de ebulição entre os cinco compostos citados.

Vejamos dados reais na Tabela 9 a fim de verificar a tese desenvolvida nessa Seção.

Tabela 9: Temperaturas de Ebulição dos Compostos Fluorados derivados do Metano

Molécula	Polaridade	Temperatura de Ebulição (°C)
CH_4	0	-161,5
CH_3F	1	-78,2
CH_2F_2	1,17	-51,6
CHF_3	1	-82,1
CF_4	0	-128

De fato, a Tabela 9 confirma que o CH_2F_2 , que é o mais polar, possui a mais alta temperatura de ebulição entre os compostos citados.

Porém, é importante citar que nem sempre a polaridade é o único fator que deve ser levado em consideração na análise da Temperatura de Ebulição. Veremos adiante que a massa molar também é um fator importante.

Se fizermos uma análise semelhante, porém, com os compostos clorados. Ou seja, utilizando, a série CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CF_4 , o fator **massa** é mais importante do que o fator polaridade. Com isso, o CF_4 , que é apolar, apresenta a maior temperatura de ebulição entre todos.

Porém, como mostrado na Tabela 10, o efeito da polaridade pode ser bem visualizado em relação à solubilidade em água dos compostos. O diclorometano (CH_2Cl_2) é o mais solúvel, por ser mais polar que os demais.

Tabela 10: Temperaturas de Ebulição dos Compostos Clorados derivados do Metano

Molécula	Polaridade	Massa	Temperatura de Ebulição (°C)	Solubilidade em Água
CH_4	0	16	-161,5	35 mg/ L
CH_3Cl	1	50,5	-24,2	5,3 g/ L
CH_2Cl_2	1,17	85	39,6	13 g/ L
$CHCl_3$	1	119,5	61,2	8 g/L
CCl_4	0	154	76,7	0,8 g/L

É importante citar que a variação de massa no caso dos compostos clorados é bem maior, tendo em vista que a massa do cloro (35,5 u) é bem maior que a massa do flúor (19 u). Essa é uma boa explicação para a maior importância do **fator massa** nesses casos.

3.2. Reações de Substituição Nucleofílica

As reações de substituição nucleofílica (SN) são características de **haletos de alquila**, porém, também podem acontecer com outras funções, como os álcoois.

A principal característica que um composto inorgânico deve ter para ser um bom **substrato** para reações de substituição nucleofílica é a presença de um **grupo abandonador**.

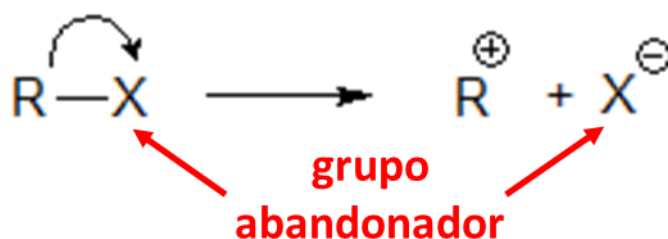


Figura 59: Grupo Abandonador

O grupo abandonador X é um grupo bastante eletronegativo que tem facilidade de retirar os elétrons, de modo que o grupo X^- seja relativamente estável – como é o caso dos grupos Cl^- , Br^- , I^- .

O grupo R – também deve ser fácil de perder os elétrons, portanto, não pode incluir grupos removedores de elétrons muito fortes. É por isso que os haletos de vinila (quando o halogênio está ligado a um carbono sp^2), fenila (quando o halogênio está ligado a carbono aromático) e os polihaletos não são bons substratos para a substituição nucleofílica.

Há, no entanto, uma interessante exceção, que aparecerá nas nossas listas de exercícios.

Além do substrato, a reação requer a adição de um **nucleófilo**, ou seja, uma espécie química que tem afinidade por **carga positiva**.

Os nucleófilos são, essencialmente, bases de Lewis, que têm facilidade de doar pares de elétrons. Bons exemplos são: grupos derivados da amônia ($\ddot{N}H_3$) e ânions, em especial de ácidos fracos, como (CN^- , NO_2^-).

A reação de substituição nucleofílica seguem o esquema geral.

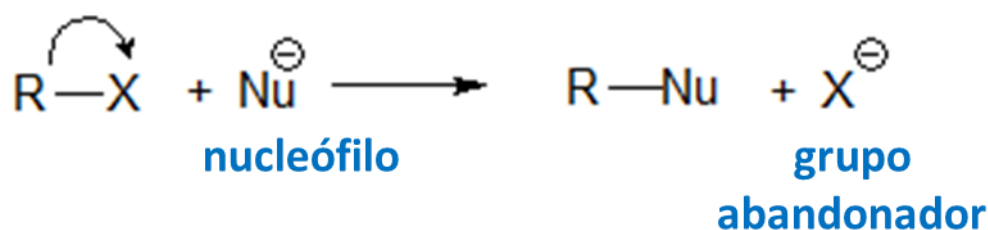
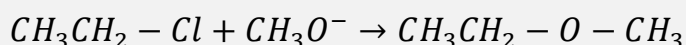


Figura 60: Esquema Geral das Substituições Nucleofílicas

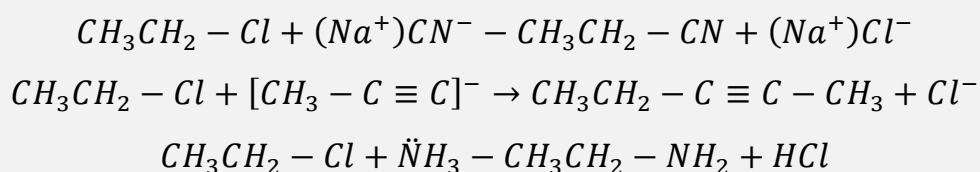
O grande interesse por esse tipo de reação é que elas permitem sintetizar um grande número de grupos funcionais. Na hora de escrever os produtos de uma reação de substituição nucleofílica, devemos atentar para o fato de que o átomo que vai se ligar ao carbono do substrato é o átomo que possui a carga negativa. Vejamos um exemplo:



Nessa importante reação, conhecida como Síntese de Williamson, que é um importante método de síntese de éteres, a carga negativa do grupo CH_3O^- fica predominantemente no átomo de oxigênio. Por isso, é ele que se liga ao grupo $CH_3CH_2 -$.

É interessante observar que não existe a possibilidade de formação de outros produtos, como os éteres metílico e etílico ($CH_3 - O - CH_3$ e $CH_3CH_2 - O - CH_2CH_3$), porque o substrato – cloreto de etila (CH_3CH_2Cl) – e o nucleófilo (CH_3O^-) possuem funções diferentes na reação. Logo, eles só podem reagir um com o outro. Não é possível que duas moléculas de substrato reajam nem que duas moléculas do nucleófilo reajam.

Vejamos mais alguns exemplos de reações de substituição nucleofílica.



Existem dois mecanismos importantes que devemos aprender: as reações de primeira ordem e de segunda ordem. É importante conhecê-los, porque geram **produtos diferentes**. Logo, é algo bastante provável de ser cobrado em uma questão de prova mais sofisticada.

3.2.1. Reações de Substituição Nucleofílica de 2ª Ordem (SN2)

Ocorre em uma única etapa com o choque direto do nucleófilo com o substrato. Nesse choque, o nucleófilo sempre vai entrar pelo lado oposto do grupo abandonador, porque a região do grupo abandonador tem uma densidade de carga negativa.

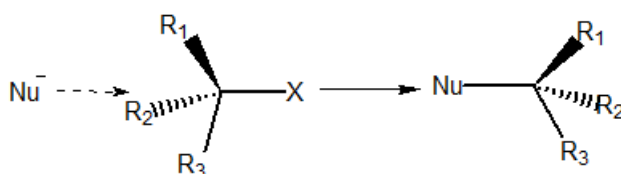


Figura 61: Reação SN2

Como a reação SN2 é elementar, a lei de velocidade depende das concentrações dos dois reagentes: tanto o substrato (RX) como o nucleófilo.

$$v = k[RX][Nu^-]$$

Sendo assim, a reação segue uma cinética de segunda ordem, daí o seu nome.

Outro ponto interessante e notar é que, devido ao choque, a molécula sofre uma inversão de configuração. É como se você empurrasse um guarda-chuva pela parte de trás.

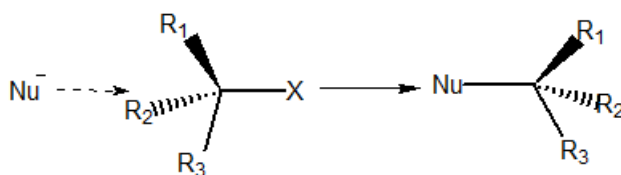


Figura 62: Reação SN2

O resultado disso é denominado **Inversão de Walden**. Se o carbono a que está ligado o grupo X for quiral, ele sofrerá **inversão total de configuração**, fenômeno ilustrado na Figura 63.

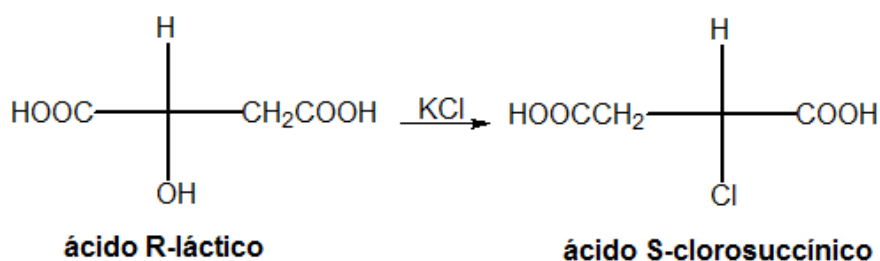


Figura 63: Inversão de Walden

A Inversão de Walden foi descoberta exatamente nessa reação. A inversão foi notada porque o ácido R-láctico é dextrógiro, enquanto que o S-clorosuccínico é levógiro.

No caso das reações SN2, o mecanismo envolve um choque direto entre o substrato e o nucleófilo, que, geralmente, é uma base de Lewis. Sendo assim, a presença de um **solvente prótico**, isto é, aquele que forma pontes de hidrogênio, tende a prender o nucleófilo.

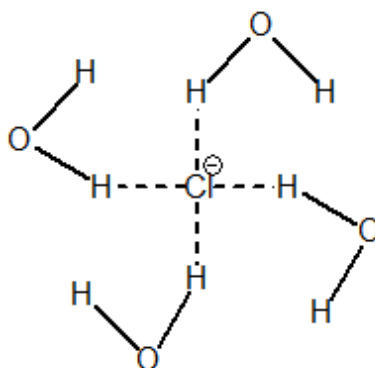
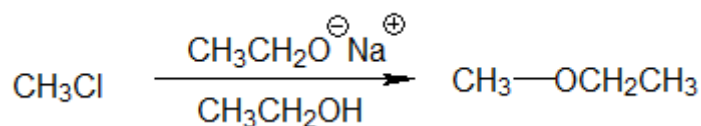


Figura 64: Hidratação dos ânions cloreto

As reações SN2 não podem, portanto, acontecer em meio aquoso, já que a água é um poderoso hidratante, particularmente de íons. As pontes de hidrogênio mostradas na Figura 65 prenderiam o íon cloreto, não lhe deixando reagir.

Sendo assim, a reação SN2 deve ocorrer em solventes polares, porém, apróticos, como éter e acetona. Porém, é muito comum a utilização de álcoois na indústria química, por serem solventes mais baratos.

Uma forma comum de representar é a seguinte, em que tanto o reagente como o solvente são escritos na seta. Prefere-se colocar sempre o reagente acima, nessa representação.



3.2.2. Reações de Substituição Nucleofílica de 1ª Ordem (SN1)

Essa reação ocorre em duas etapas, envolvendo a formação de um carbocátion.

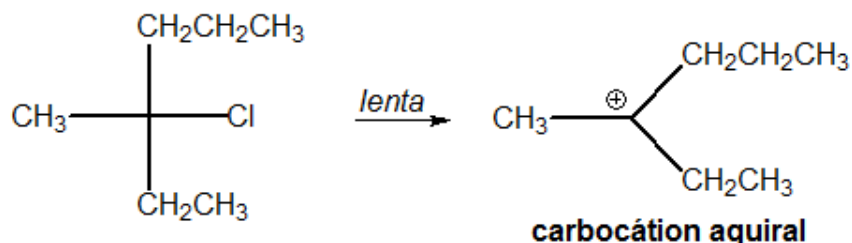


Figura 65: Formação do Carbocátion Aquiral nas Reações SN1

O carbocátion é uma molécula plana, já que o seu carbono central tem hibridização sp^2 . Por ser plano, ele é necessariamente aquiral, portanto, ele vai reagir formando uma mistura racêmica.

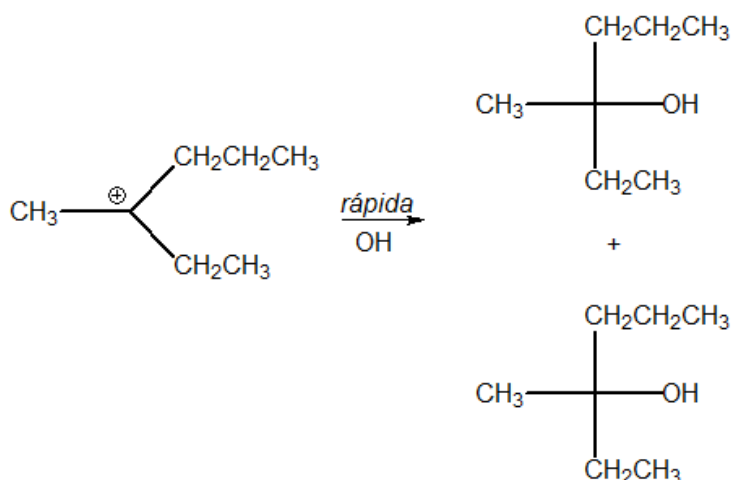


Figura 66: Racemização nas Reações SN1

A Figura 66 mostra que, nas reações SN1, ocorre **racemização**.

O nome **reação SN1** também se deve à sua lei de velocidade, que é de primeira ordem. Pelos nossos conhecimentos de Cinética, a lei de velocidade é dada em função da etapa lenta, que contém exclusivamente o substrato (RX).

$$v = k[RX]$$

Logo, a reação segue uma cinética de primeira ordem, daí o seu nome – substituição nucleofílica de primeira ordem.

Como o mecanismo SN1 envolve a formação de um carbocátion. Por isso, só pode ocorrer quando o carbocátion formado for relativamente estável.

A estabilidade do carbocátion depende de dois fatores:



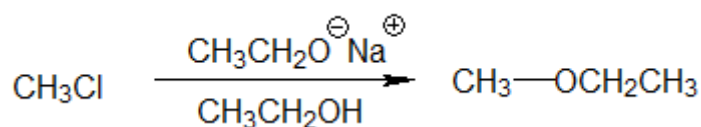
- O solvente deve ser bastante polar.
- A estrutura molecular do carbocátion deve conter grupos doadores de elétrons próximos ao carbono com carga positiva, de modo a distribuir melhor sua carga.

A polaridade do solvente realmente ajuda na estabilização do carbocátion, porém, a água não é um bom solvente para esse tipo de reação, tendo em vista que os mono-haletos de alquila tendem a ser pouco solúveis nela.

Os melhores solventes para esse tipo de reação são solventes orgânicos e próticos. Devemos nos lembrar que um solvente prótico é aquele que forma pontes de hidrogênio, ou seja, possuem H ligado a FON.

Os solventes orgânicos mais usados são os **álcoois**, pois eles possuem facilidade de dissolver os haletos de alquila, já que apresentam a cadeia apolar, e também porque possuem facilidade de solvatar o carbocátion, já que são polares próticos.

Uma forma comum de representar é a seguinte, em que tanto o reagente como o solvente são escritos na seta. Prefere-se colocar sempre o reagente acima, nessa representação.



Um fator decisivo sobre por qual mecanismo deve seguir a substituição nucleofílica (SN1 ou SN2) é o tipo de haleto utilizado como substrato.

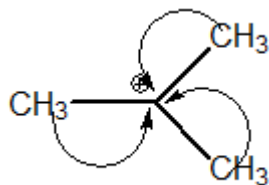
No caso do mecanismo SN1, a estabilidade do carbocátion é um fator-chave para a ocorrência da reação. Por isso, é natural a seguinte pergunta.

Qual dos carbocátions deve ser mais estável: Os primários, secundários ou terciários?

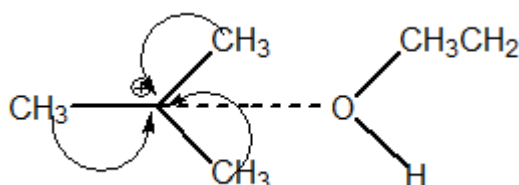
Os carbocátions terciários devem ser mais estáveis, porque apresentam três grupos alquila doadores de elétrons ligados ao carbono de carga positiva. Isso possibilita uma melhor distribuição da carga.

Tome, por exemplo, o carbocátion $\text{C}(\text{CH}_3)_3^+$.





Outro fator que contribui para estabilizá-lo é a interação com um solvente fortemente polar, como o álcool etílico.



Sendo assim, os haletos de alquila terciários tenderão a reagir mais facilmente pelo mecanismo SN1. Por outro lado, os haletos primários reagem mais facilmente pelo mecanismo SN2.

Vamos sintetizar as diferenças entre os dois mecanismos a seguir.

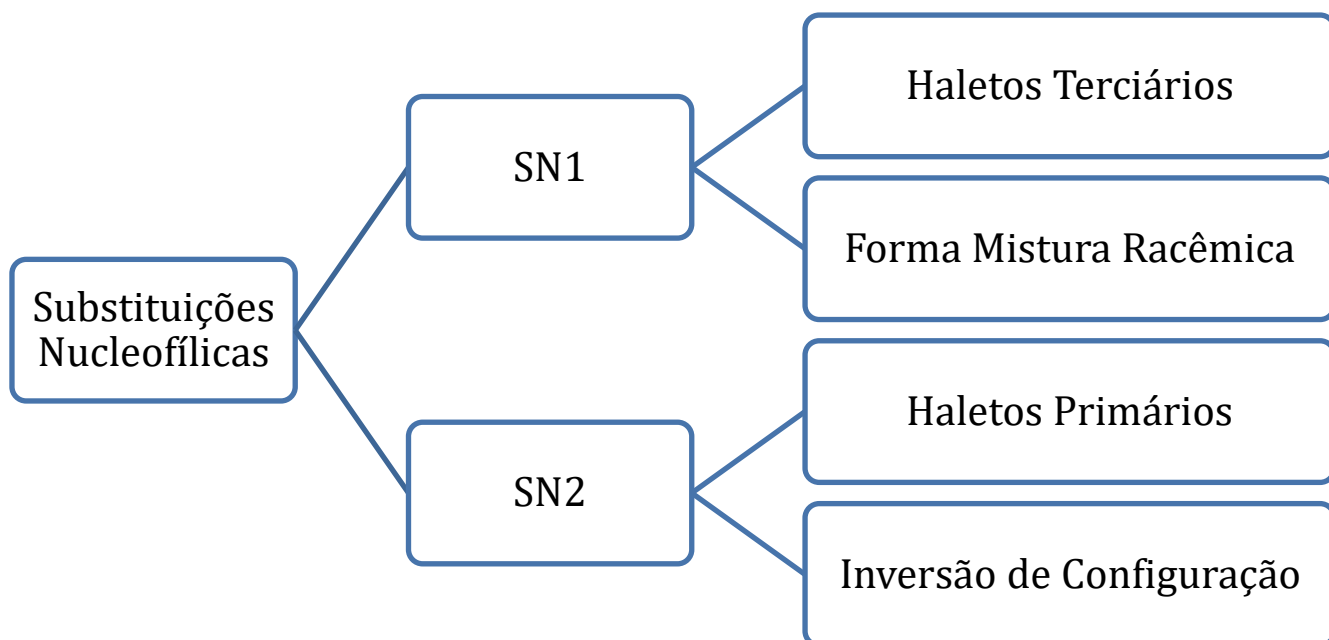


Figura 67: Comparação entre os Mecanismos SN1 e SN2

Quando o substrato é secundário, ocorre competição entre os mecanismos SN1 e SN2, porém, em regra, o mecanismo SN2 é favorecido. É o que se pode notar na Inversão de Walden, vista na Figura 63.

3.3. Reações de Eliminação

As reações de eliminação E1 e E2 são classificadas como **eliminação de HX**. São catalisadas por uma base de Brønsted-Lowry.

Como, em geral, as bases de Brønsted-Lowry são também nucleófilos, existe competição dos mecanismos E1 e E2 com os mecanismos SN1 e SN2. Portanto, é um tema bastante interessante e que pode vir a ser cobrado em provas.

3.3.1. Mecanismo E2

O mecanismo E2 acontece em uma única etapa.

Considere, por exemplo, o brometo de t-butila. Como o bromo é um elemento bastante eletronegativo, ele exerce o efeito indutivo removedor de elétrons. Ou seja, ele retira os elétrons do carbono central, fazendo que ele apresente fração de carga positiva.

O efeito indutivo se propaga, de modo que o carbono central retira elétrons do carbono vizinho (também chamado **carbono alfa**) que retira elétrons do hidrogênio a ele ligado – também chamado de **hidrogênio alfa**.

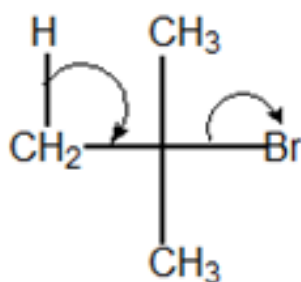


Figura 68: Efeitos Indutivos em um Haleto de Alquila

Como o hidrogênio alfa apresenta uma fração de carga, pode-se dizer que ele possui um ligeiro caráter ácido. Portanto, ele pode interagir com poderosos nucleófilos. Um dos mais conhecidos é a potassa alcóolica – que é uma mistura de hidróxido de potássio com etanol, normalmente representada por *KOH/EtOH*.

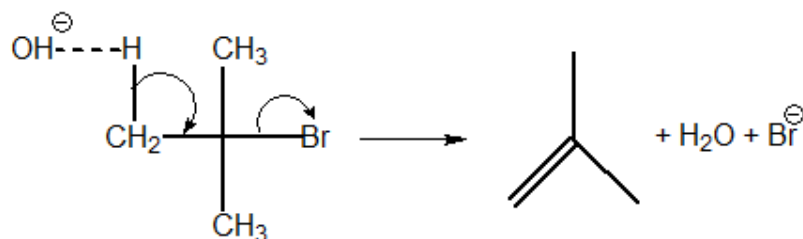


Figura 69: Reação de Eliminação E2

O produto formado na reação é um alceno. Esse é um importante método de produção de alcenos. E, por isso, voltaremos a estudá-lo no capítulo específico sobre essa categoria de Hidrocarboneto Insaturado.

Assim como na reação SN2, o ânion hidróxido entra pelo lado oposto ao bromo. No entanto, como os hidrogênios alfa são ligeiramente ácidos, pode ocorrer o mecanismo de eliminação.

É importante destacar que **a eliminação de HX ocorre sempre pelo hidrogênio alfa**. Não existe a possibilidade de eliminar um hidrogênio que não seja o vizinho. Vejamos exemplos:

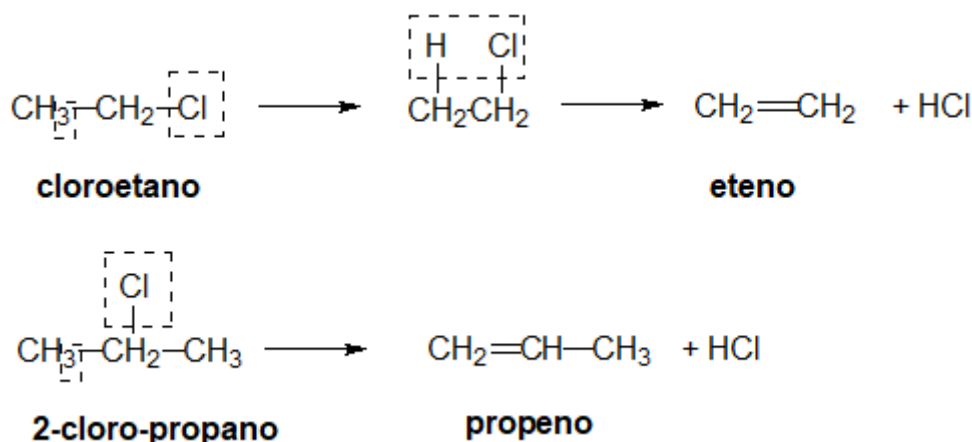


Figura 70: Exemplos de Reações de Eliminação de HX em Haletos de Alquila

Naturalmente, essa reação compete com o produto SN2. Estudaremos os fatores que privilegiam um ou outro tipo de reação ainda nessa Seção.

De forma análoga ao mecanismo SN1, existe também o mecanismo E1, que ocorre com a formação de carbocátion. Porém, não considero esse mecanismo importante, tendo em vista que é menos frequente e leva aos mesmos produtos do mecanismo E2.

3.3.2. Competição entre Eliminação e Substituição Nucleofílica

O mecanismo E2 compete com as substituições nucleofílicas SN1 e SN2.



Vamos dezinhar dois fatores muito importantes para que você decida qual das duas reações deve acontecer.

O primeiro fator são os próprios reagentes: tanto o substrato como o nucleófilo. Se ambos forem primários, é favorecida a substituição nucleofílica. Por outro lado, se um deles for terciário, é favorecida a eliminação.

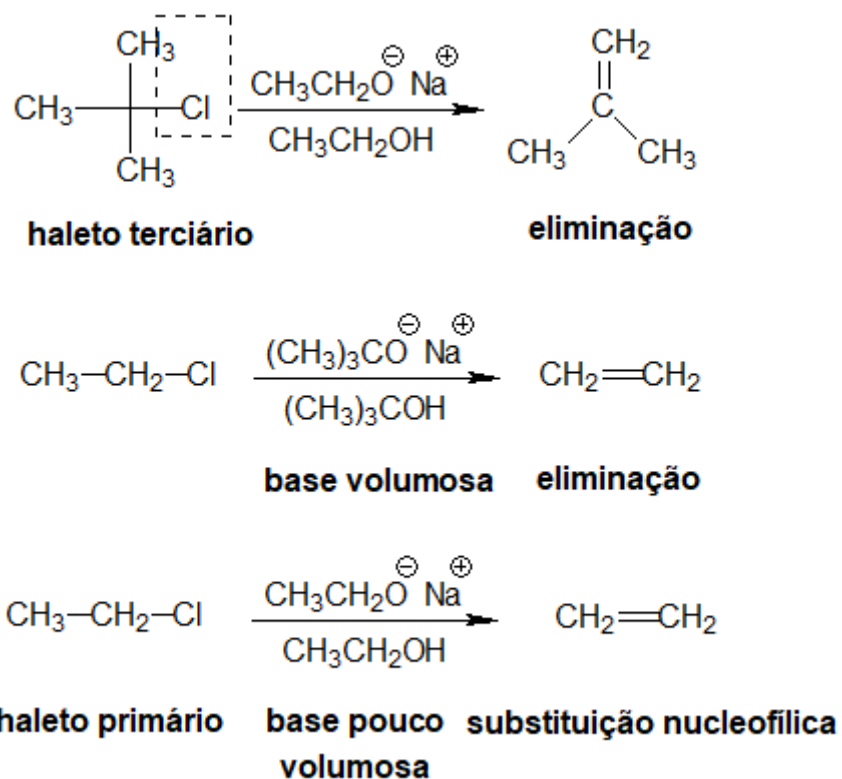


Figura 71: Exemplos da Competição entre Reação de Eliminação e Substituição Nucleofílica

No caso de substratos secundários, ficará a dúvida. O principal fator esclarecedor será a base (ou nucleófilo) utilizada na reação. Uma base forte e volumosa favorece a eliminação; já a base fraca e pouco volumosa favorece a substituição nucleofílica.

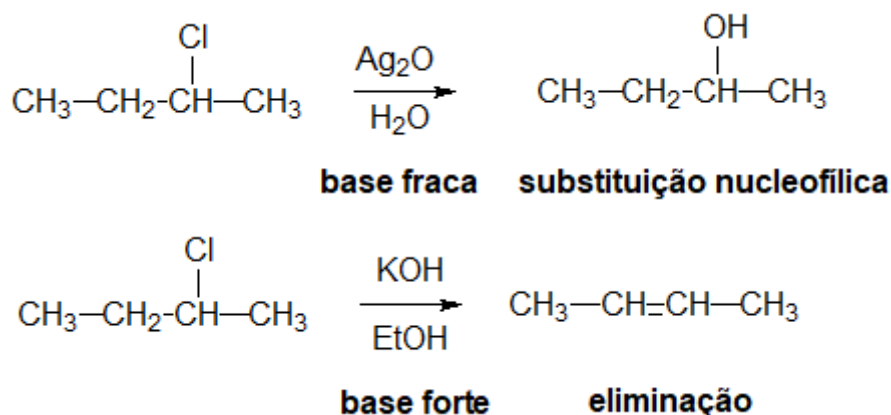


Figura 72: Reações de Substituição Nucleofílica e Eliminação

Algumas bases são bastante importantes, pois são utilizadas para conduzir especificamente para a reação de eliminação. São bases fortes e volumosas. A mais utilizada é a potassa alcóolica (KOH/EtOH). Nas questões de prova, recomendo considerar que essa mistura conduz à eliminação.

Porém, em laboratório, outras bases mais volumosas são mais eficientes como indutoras da eliminação, como o íon t-butóxido e a purina.

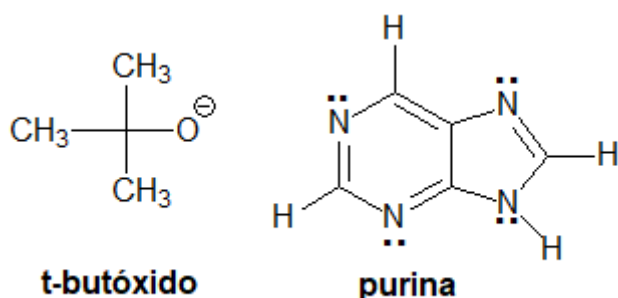


Figura 73: Bases Específicas para Eliminação

Outro fator importante é a **temperatura**. Para entender seus efeitos, devemos nos voltar para a equação da Energia Livre de Gibbs.

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

A reação será espontânea quando estiver associada a uma variação de Energia Livre de Gibbs negativa. Observe que, para temperaturas muito elevadas, o termo $T\Delta S$ passa a ser mais importante na equação. Por isso, em temperaturas elevadas, as reações que ocorrem com **aumento de entropia** tendem a ser espontâneas.

Essa é uma comparação bem importante, pois as reações de eliminação liberam **pequenas moléculas** (como H_2O , HCl , HBr , HI), que possuem maior entropia do que as moléculas maiores. Portanto, as reações de eliminação são favorecidas pelo aumento de temperatura.

O exemplo mais clássico e importante disso acontece com álcoois.

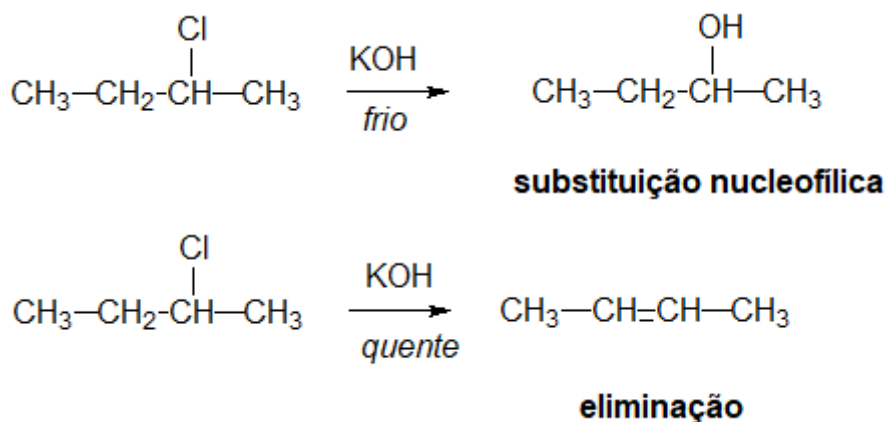


Figura 74: Efeito da Temperatura sobre a Competição entre Reação de Eliminação e Substituição Nucleofílica

3.3.3. Eliminação de X₂ diante de metais

Ocorre em derivados di-halogenados quando reagem com um metal de duas valências. O mais comum é o zinco, por ser um metal relativamente barato.

Como o zinco tem afinidade pelos átomos de halogênio, o metal provocará a perda de uma molécula de X₂ (Cl₂, Br₂, I₂) do haleto. Tome muito cuidado para não confundir essas reações com as eliminações de HX, que acontecem diante de bases fortes.

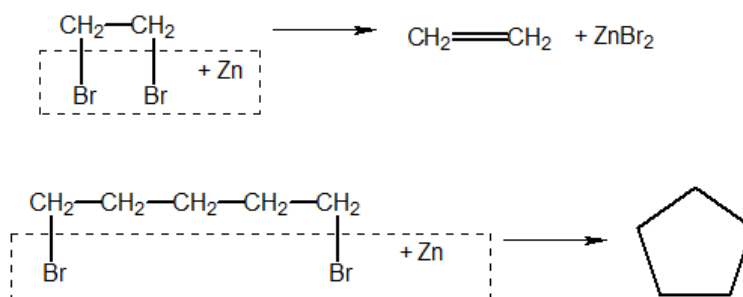


Figura 75: Eliminação em Compostos di-Halogenados

Quando o di-haleto é vicinal, o produto é um alceno. Quando não, o produto é um ciclano.

É importante observar que esses compostos podem também sofrer a eliminação de HX, caso reajam com bases fortes.

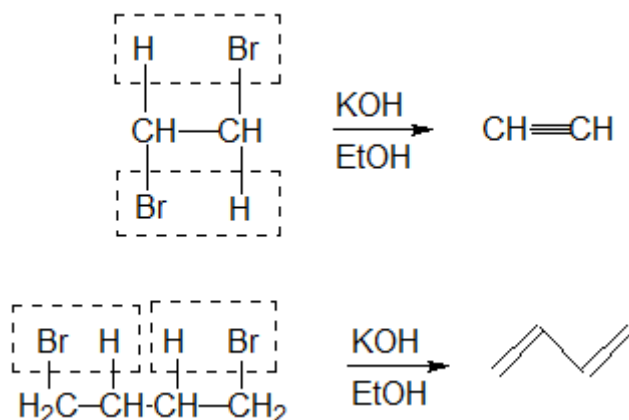


Figura 76: Eliminação de HX

Portanto, preste muita atenção ao reagente. Se ficou alguma dúvida, reveja as reações da Figura 75 e da Figura 76, prestando atenção que, na Figura 75, o reagente utilizado foi um metal (zinco), enquanto que, na Figura 76, o reagente foi uma base forte (potassa alcóolica).



10. (TFC – Inédita)

Os navios são cobertos por chapas de alumínio metálico que se oxidam devido ao contato com a água do mar e o oxigênio atmosférico. A respeito desse fenômeno químico, pode-se afirmar que:

- a) A velocidade da reação deve ser constante, pois a concentração do magnésio não varia.
- b) A velocidade da reação deve ser constante, porque a reação é de ordem global zero.
- c) A velocidade da reação deve diminuir com o contato, porque a concentração do oxigênio atmosférico diminui com o tempo.
- d) A velocidade da reação deve diminuir com o tempo, porque a concentração do magnésio diminui com o tempo.
- e) A velocidade da reação deve diminuir com o tempo, porque a área de contato entre os reagentes diminui com o tempo.

Comentários

À medida que a reação acontece, o navio é coberto por ferrugem. Essa camada de ferrugem impede o contato do ferro com a água e o oxigênio do ar. Ao diminuir a área de contato, também diminui a velocidade de reação.

Gabarito: E



4. Lista de Questões Propostas

CONSTANTES

Constante de Avogadro (N_A) = $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Faraday (F) = $9,65 \times 10^4 \text{ }^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)

Carga elementar = $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante dos gases (R) = $8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Constante gravitacional (g) = $9,81 \text{ m s}^{-2}$

Constante de Planck (h) = $6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$

Velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Número de Euler (e) = 2,72

DEFINIÇÕES

Pressão: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia: $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 bar; concentração das soluções = 1 mol L^{-1} (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L^{-1}



MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

1. (TFC – Inédita)

Desenhe as fórmulas estruturais dos seguintes hidrocarbonetos.

- 2,3,4-trimetil-hexano
- 4-etil-1-fenil-pentano.
- 4-metil-2-etil-hexano

2. (TFC – Inédita)

Determine qual dos compostos apresenta maior temperatura de ebulição em cada par.

- Pentano ou 2-metilbutano
- Octano ou hexano



c) 2-metil-heptano ou 2,2,4-trimetilpentano

3. (TFC – Inédita)

Organize por ordem crescente de valor absoluto do calor de combustão os seguintes alcanos: etil-ciclopropano, metil-butano e ciclopentano.

Escreva as estruturas para os seguintes alcanos bicíclicos:

a) Biciclo[2.2.1]heptano

b) 1-clorobiciclo[2.2.1]heptano

c) 8-metilbiciclo[4.3.0]nonano

5. (TFC – Inédita)

Determine todos os alcanos que possuem massa molar de 58 g/mol.

6. (TFC – Inédita)

A respeito dos alcanos não-cíclicos, de cadeia normal ou ramificada, responda as seguintes:

a) A rotação entre ligações carbono-carbono é livre?

b) Nessa classe de compostos, a existência de carbono quiral é necessária para a ocorrência de isomeria óptica?

7. (TFC – Inédita)

Com base nas suas respostas ao item anterior, determine, se existir, o nome e a fórmula estrutural do menor alcano que apresenta:

a) Isomeria Geométrica

b) Isomeria Óptica

c) Isomeria Óptica com um mesocomposto opticamente inativo.

8. (TFC – Inédita)

Os alcanos são pouco reativos, no entanto, podem reagir com:

I – Haletos de Alquila

II – Cloro Gasoso

III – Ácido Nítrico

a) Apenas I

b) Apenas I e II

c) Apenas II

d) Apenas II e III

e) Apenas III



9. (TFC – Inédita)

Assinale a alternativa que contém o alcano que apresenta maior temperatura de ebulição:

- a) N-hexano
- b) 2-metil-pentano
- c) 2,2-dimetil-butano
- d) 2,3-dimetil-butano
- e) Todos apresentam a mesma temperatura de ebulição.

10. (TFC – Inédita)

Os navios são cobertos por chapas de alumínio metálico que se oxidam devido ao contato com a água do mar e o oxigênio atmosférico. A respeito desse fenômeno químico, pode-se afirmar que:

- a) A velocidade da reação deve ser constante, pois a concentração do magnésio não varia.
- b) A velocidade da reação deve ser constante, porque a reação é de ordem global zero.
- c) A velocidade da reação deve diminuir com o contato, porque a concentração do oxigênio atmosférico diminui com o tempo.
- d) A velocidade da reação deve diminuir com o tempo, porque a concentração do magnésio diminui com o tempo.
- e) A velocidade da reação deve diminuir com o tempo, porque a área de contato entre os reagentes diminui com o tempo.

11. (ITA – 2018)

Considere as seguintes proposições:

- I. A propriedade básica associada ao fracionamento do petróleo é o ponto de ebulição.
- II. Em geral, no craqueamento térmico do petróleo ocorre formação de radicais livres por meio da quebra de ligação homolítica, enquanto que no craqueamento catalítico ocorre a ruptura heterolítica.
- III. Metano não é produzido na destilação fracionada do petróleo.
- IV. Indústria petroquímica é o termo utilizado para designar o ramo da indústria química que utiliza derivados de petróleo como matéria-prima para a fabricação de novos materiais, como medicamentos, fertilizantes e explosivos.
- V. Os rendimentos de derivados diretos do petróleo no processo de destilação fracionada não dependem do tipo de petróleo utilizados.

Das proposições acima são CORRETAS

- a) apenas I, II e IV.
- b) apenas I, III, IV e V.

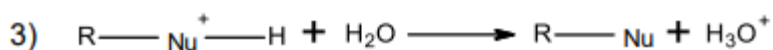
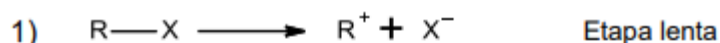


- c) apenas I, III e V.
- d) apenas II, IV e V.
- e) todas.

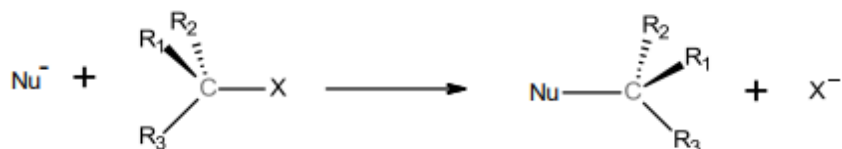
12. (IME – 2017)

As chamadas reações de substituição nucleofílica estão entre as mais importantes da Química Orgânica. Elas podem ser unimoleculares (reações SN1) ou bimoleculares (reações SN2). Os esquemas abaixo, nos quais Nu representa o nucleófilo e X o grupo de saída, ilustram de forma simplificada os mecanismos destas reações.

Reações SN₁



Reações SN₂



Considere a reação de substituição nucleofílica entre o (S)-3-bromo-3-metil-hexano e a água (em acetona).

- a) Esta reação se processa por um mecanismo SN1 ou SN2? Justifique sua resposta.
- b) Identifique, pela nomenclatura IUPAC, o(s) principal(is) produto(s) orgânico(s) desta reação.

13. (ITA – 2016)

Considere os seguintes compostos químicos que se encontram no estado líquido à temperatura de 298 K e pressão ambiente de 1 bar:

- I. 2-metil-pentano
- II. 3-metil-pentano
- III. 2,2-dimetil-butano
- IV. 2,3-dimetil-butano
- V. Hexano



Nestas condições, assinale a opção que apresenta a ordem decrescente da magnitude da pressão de vapor dos respectivos compostos.

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

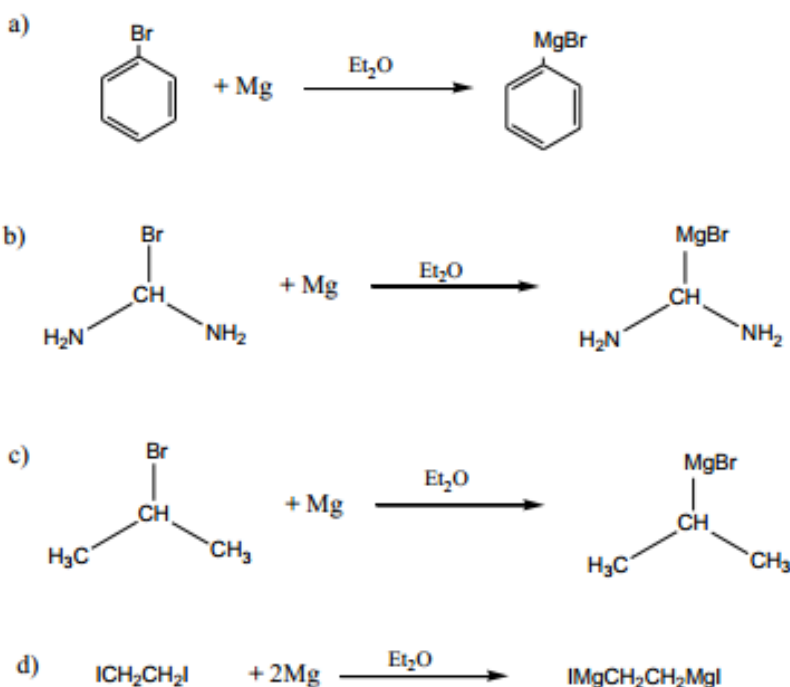
14. (TFC – Inédita)

A reação do (R)-cloreto de sec-butila com hidróxido de potássio em meio aquoso tem como produto principal o produto SN2. Determine esse produto:

- a) (R)-2-butanol
- b) (S)-2-butanol
- c) Mistura racêmica do 2-butanol.
- d) 1-butanol

15. (IME – 2015 – adaptada)

Os reagentes de Grignard são normalmente preparados pela reação de um haleto orgânico e magnésio metálico, em temperaturas não superiores a 50°C. Das quatro reações indicadas abaixo, apenas duas ocorrem realmente.

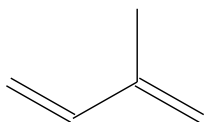


Cite os dois reagentes de Grignard que são realmente formados.



16. (IME – 2007 – 1ª Fase)

O isopreno é um composto orgânico tóxico que é utilizado como monômero para a síntese de elastômeros, através de reações de polimerização. Dada a estrutura do isopreno, qual sua nomenclatura IUPAC ?



- a) 1,3 – buteno
- b) 2 – metil – butadieno
- c) 2 – metil – buteno
- d) pentadieno
- e) 3 – metil – butadieno

17. (TFC – Inédita)

Calcule o calor de combustão do 2-metil nonano com base nos calores de combustão conhecidos:

Alcano	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)
n-Hexano	4163
n-Heptano	4817
2-metilpentano	4157

18. (TFC – Inédita)

Considere a eletrólise do metil-propanoato de sódio:

- a) Escreva os produtos dessa reação.
- b) Essa reação é mais fácil de ocorrer em meio aquoso ou em éter etílico?
- c) Com base no solvente escolhido no item anterior, os produtos da eletrólise permanecem dissolvidos?
- d) Proponha outro método para obter um alcano a partir do mesmo sal. Qual é o hidrocarboneto obtido por esse processo?

19. (ITA SP/1994)

Metano, também conhecido como gás de pântanos, pode ser:



- I. obtido por craqueamento do petróleo.
- II. obtido por hidrogenação do carvão mineral.
- III. formado por decomposição biológica em fundos de lagos.
- IV. extraído de reservas naturais, à semelhança do que acontece com o petróleo.
- V. formado na fermentação dos detritos domésticos, estocados em lixões e aterros sanitários.

Das afirmações anteriores estão CORRETAS:

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

20. (TFC – Inédita)

Um ácido A foi submetido a aquecimento com cal sodada resultando um alcano. A combustão de 2 litros desse alcano produziu 6 litros de gás carbônico, com ambos os volumes medidos nas CNTP. Determinar os ácidos que satisfazem as condições do problema.

21. (TFC – Inédita)

Sabe-se que um hidrocarboneto apresenta teor em massa de hidrogênio igual a $1/6$. Determine a sua fórmula mínima e todos os isômeros possíveis, considerando que a fórmula molecular é igual à fórmula mínima.

22. (TFC – Inédita)

A reação do iodeto de isopropil-magnésio com um iodeto de alquila opticamente ativo produziu um hidrocarboneto opticamente inativo de massa molar 128 g/mol.

- a) Determine o iodeto original.
- b) Qual é o reagente de Grignard mais simples que poderia reagir com esse iodeto, de modo a obter um hidrocarboneto quiral.

23. (TFC – Inédita)

Alguns produtos da nitração do metil-butano são opticamente ativos. Desenhe a estrutura molecular desse produto e responda às seguintes perguntas sobre o caso.

- a) Determine os produtos quirais formados e suas nomenclaturas IUPAC.
- b) Em cada um dos produtos formados, qual dos enantiômeros é formado em maior proporção: o enantiômero R ou o enantiômero S?
- c) Qual dos produtos quirais deve ser obtido em maior proporção?

24. (TFC – Inédita)



Qual é o alcano formado no aquecimento do cloreto de t-butila com sódio metálico?

25. (TFC – Inédita)

A e B são dois alcanos de seis átomos de carbono; A pode ser obtido por eletrólise de uma solução concentrada de butanoato de sódio, enquanto que B pode ser obtido com tratamento com sódio da mistura equimolar dos iodetos de alquila isômeros D e E. Sabe-se que submetendo-se apenas D ao tratamento com sódio, obtém-se A. Determine os compostos A e B.

26. (TFC – Inédita)

É possível obter um cloreto de alquila a partir da substituição nucleofílica de um dos hidrogênios do propano? Se sim, qual é o principal produto obtido?

27. (TFC – Inédita)

Deseja-se reagir o cloreto de n-propila com hidreto de sódio para obter um alcano.

- Essa reação é uma substituição nucleofílica ou eletrofílica? Se for nucleofílica, é de 1ª ou 2ª ordem?
- É preferível utilizar água ou éter etílico como solvente? Deixe claro se houver alguma reação concorrente ocorrendo em qualquer um dos dois solventes.
- É mais fácil fazer essa reação com um haleto primário ou terciário?

28. (TFC – Inédita)

Outro método de obter um alcano a partir do cloreto de alquila é a utilização de reagentes de Grignard:

- O cloreto de isopropila deve ser solúvel ou pouco solúvel em água? E em álcool etílico? E em éter?
- Escreva a reação de formação de um reagente de Grignard a partir do cloreto de isopropila.
- Essa reação deve ocorrer em água, álcool etílico ou éter etílico?
- Escreva a reação entre o cloreto de alquila e o reagente de Grignard. Determine o nome do alcano formado.

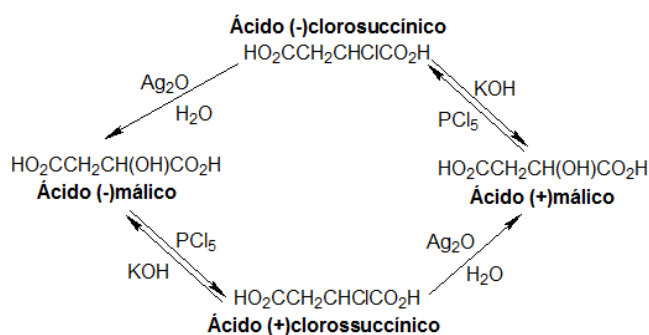
29. (ITA 2003)

Explique por que a temperatura de hidrogenação de cicloalcanos, catalisada por níquel metálico, aumenta com o aumento da quantidade de átomos de carbono presentes nos cicloalcanos.

30. (TFC – Inédita)

O fenômeno da inversão de configuração em uma reação química foi descoberto em 1896 por Paul von Walden. A prova de Walden para a inversão de configuração foi baseada no seguinte ciclo:





- a) Quais reações do ciclo de Walden são prováveis de ocorrer com inversão total de configuração e quais são prováveis de ocorrer com retenção total de configuração?
- b) Sabe-se agora que o ácido málico com uma rotação ótica negativa tem a configuração (S). Quais são as configurações dos outros compostos no ciclo de Walden?
- c) Walden também descobriu que quando o ácido (+)-málico é tratado com cloreto de tionila (em vez de PCl_5), o produto da reação é o ácido (+)-clorosuccínico. Como você pode explicar esse resultado? Essa reação segue mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$?
- d) Supondo que a reação do ácido (-)-málico com o cloreto de tionila tem a mesma estereoquímica da reação anterior, esboce um ciclo de Walden baseado no uso do cloreto de tionila em vez de PCl_5 .



5. Gabarito

1. discursiva
2. discursiva
3. Ciclopentano < Metil-butano < Etil-ciclopropano
4. discursiva
5. discursiva
6. discursiva
7. discursiva
8. D
9. A
10. E
11. A
12. a) SN1; b) (R,S)-3-metil-hexan-3-ol
13. C
14. B
15. a) e c)
16. B
17. 67373 kJ/mol
18. discursiva
19. D
20. discursiva
21. discursiva
22. discursiva
23. discursiva
24. tetrametil-butano
25. A – hexano; B – 2-metil-pentano
26. discursiva
27. discursiva
28. discursiva
29. discursiva
30. discursiva



6. Lista de Questões Comentadas

11. (ITA – 2018)

Considere as seguintes proposições:

- I. A propriedade básica associada ao fracionamento do petróleo é o ponto de ebulição.
- II. Em geral, no craqueamento térmico do petróleo ocorre formação de radicais livres por meio da quebra de ligação homolítica, enquanto que no craqueamento catalítico ocorre a ruptura heterolítica.
- III. Metano não é produzido na destilação fracionada do petróleo.
- IV. Indústria petroquímica é o termo utilizado para designar o ramo da indústria química que utiliza derivados de petróleo como matéria-prima para a fabricação de novos materiais, como medicamentos, fertilizantes e explosivos.
- V. Os rendimentos de derivados diretos do petróleo no processo de destilação fracionada não dependem do tipo de petróleo utilizados.

Das proposições acima são CORRETAS

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

Comentários

Vamos analisar as proposições.

I – A volatilidade é a característica mais importante para determinar as frações do petróleo que sobem na coluna de destilação (mais leves) e as que ficam retidas. Como a volatilidade está diretamente ligada ao ponto de ebulição, a proposição está correta.

II – Item bastante interessante. De fato, a quebra homolítica de qualquer ligação, não somente as do petróleo, sempre induz à formação de radicais livres e ocorre diante de luz e calor. Já a quebra heterolítica requer o uso de catalisadores. Proposição correta.



III – O metano corresponde à fração mais leve do petróleo. Proposição errada.

IV – Boa definição da indústria petroquímica. Proposição correta.

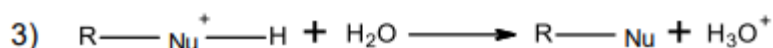
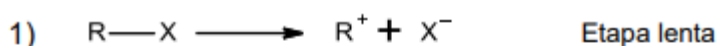
V – Certamente, o tipo de petróleo utilizado influencia nos rendimentos obtidos de seus derivados. Por exemplo, o petróleo brasileiro não é bom para a produção de gasolina, enquanto que o venezuelano é bem melhor. Vale ressaltar que o petróleo não é uma substância pura, mas sim uma mistura que apresenta diferentes teores de seus componentes nas diferentes regiões do planeta em que ele pode ser obtido. Proposição errada.

Gabarito: A

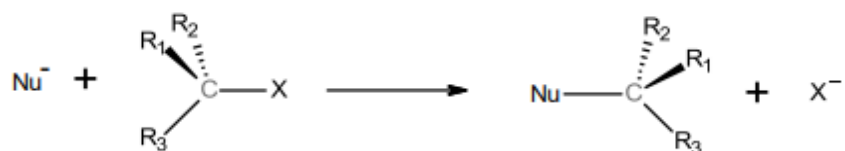
12. (IME – 2017)

As chamadas reações de substituição nucleofílica estão entre as mais importantes da Química Orgânica. Elas podem ser unimoleculares (reações SN1) ou bimoleculares (reações SN2). Os esquemas abaixo, nos quais Nu representa o nucleófilo e X o grupo de saída, ilustram de forma simplificada os mecanismos destas reações.

Reações SN₁



Reações SN₂



Considere a reação de substituição nucleofílica entre o (S)-3-bromo-3-metil-hexano e a água (em acetona).

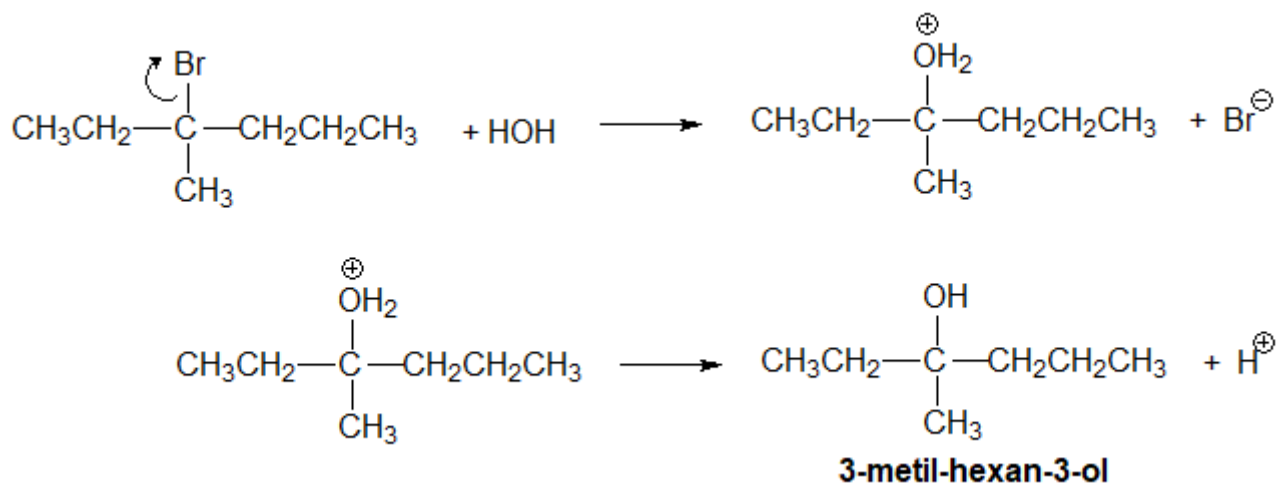
a) Esta reação se processa por um mecanismo SN1 ou SN2? Justifique sua resposta.

b) Identifique, pela nomenclatura IUPAC, o(s) principal(is) produto(s) orgânico(s) desta reação.



Comentários

A reação



- Como o (S)-3-bromo-3-metil-hexano é um haleto terciário, a reação segue o mecanismo SN1.
- Como a reação segue o mecanismo SN1, o produto formado é a mistura racêmica do 3-metil-hexan-3-ol.

Gabarito: a) SN1; b) (R,S)-3-metil-hexan-3-ol

13. (ITA – 2016)

Considere os seguintes compostos químicos que se encontram no estado líquido à temperatura de 298 K e pressão ambiente de 1 bar:

- 2-metil-pentano
- 3-metil-pentano
- 2,2-dimetil-butano
- 2,3-dimetil-butano
- Hexano

Nestas condições, assinale a opção que apresenta a ordem decrescente da magnitude da pressão de vapor dos respectivos compostos.

- I > II > III > IV > V
- II > I > V > III > IV
- III > IV > I > II > V



- d) IV > III > I > II > V
e) V > II > I > IV > III

Comentários

Todos os compostos da questão são isômeros. Portanto, possuem a mesma massa. Logo, devemos avaliar a estrutura da cadeia para decidir sobre qual terá maior pressão de vapor.

Quanto mais ramificado for o composto, menores serão as forças intermoleculares, portanto, ele será mais volátil e apresentará maior pressão de vapor.

Sendo assim, o hexano (cadeia normal) terá a menor pressão de vapor.

Gabarito: C

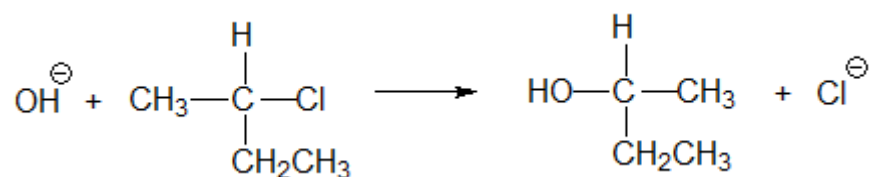
14. (TFC – Inédita)

A reação do (R)-cloreto de sec-butila com hidróxido de potássio em meio aquoso tem como produto principal o produto SN2. Determine esse produto:

- a) (R)-2-butanol
b) (S)-2-butanol
c) Mistura racêmica do 2-butanol.
d) 1-butanol

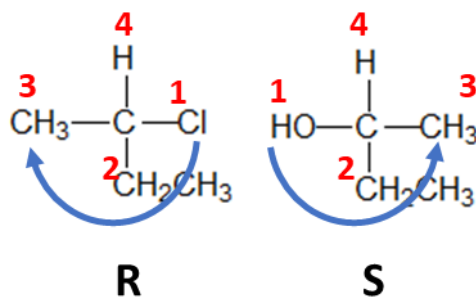
Comentários

O mecanismo SN2 ocorre com inversão total de configuração, portanto, o produto será o (S)-2-butanol.



Podemos observar a mudança de configuração entre o produto e o reagente. O reagente apresenta a configuração R, pois o sentido do giro 1-2-3 segue os ponteiros do relógio.

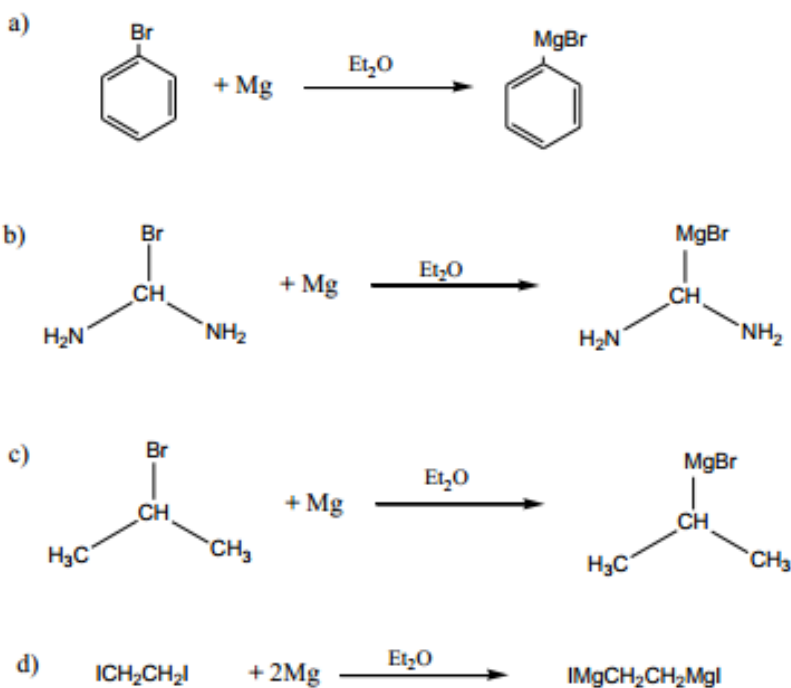




Gabarito: B

15. (IME – 2015 – adaptada)

Os reagentes de Grignard são normalmente preparados pela reação de um haleto orgânico e magnésio metálico, em temperaturas não superiores a 50°C. Das quatro reações indicadas abaixo, apenas duas ocorrem realmente.

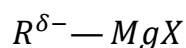


Cite os dois reagentes de Grignard que são realmente formados.

Comentários

A questão trata a produção dos importantes reagentes de Grignard a partir de haletos de alquila. É interessante observar que o composto de Grignard forma um **carbânion**, ou seja, depositam carga negativa no carbono.





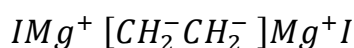
Sendo assim, para que o composto de Grignard seja estável, ele deve facilidade em distribuir essa carga negativa. Portanto, a presença de grupos removedores de elétrons na sua estrutura facilitará bastante.

E o caso da letra A), em que se apresenta o brometo de fenila. Como o grupo fenila é um poderoso removedor de elétrons, a sua presença facilita a formação de um composto de Grignard.

Na letra B), ao contrário, a molécula apresenta dois grupos doadores de elétrons, que contribuirão para concentrar ainda mais a carga negativa no carbono diretamente ligado ao magnésio. Devido a isso, o composto de Grignard em estudo deve ser mais difícil de ser formado.

Na letra C), o grupo isopropila não apresenta nenhum removedor de elétrons, mas também não apresenta nenhum grupo doador de elétrons em especial. Portanto, seguindo a regra geral, ele se forma.

A letra D) apresenta um caso interessante, em que o composto de Grignard formado teria duas cargas negativas para serem distribuídas em dois átomos de carbono.

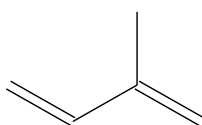


Certamente, essa situação é bastante difícil de se estabilizar, pois não é somente uma, mas duas cargas a distribuir em uma quantidade pequenas de átomos de carbono. Portanto, esse composto não se forma.

Gabarito: a) e c)

16. (IME – 2007 – 1ª Fase)

O isopreno é um composto orgânico tóxico que é utilizado como monômero para a síntese de elastômeros, através de reações de polimerização. Dada a estrutura do isopreno, qual sua nomenclatura IUPAC ?



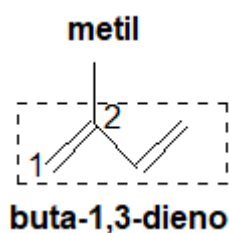
- a) 1,3 – buteno
- b) 2 – metil – butadieno



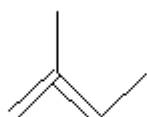
- c) 2 – metil – buteno
- d) pentadieno
- e) 3 – metil – butadieno

Comentários

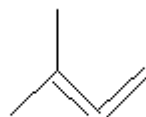
Vamos destacar a cadeia principal que, necessariamente, engloba as duas ligações pi.



O nome correto do isopreno é **2-metil-buta-1,3-dieno**, pois existe também o 2-metil-buta-1,2-dieno.



2-metil-buta-1,2-dieno



3-metil-buta-1,2-dieno

Alguns alunos, quando se deparam com essa questão, costumam apontar ainda a existência do 2-metil-buta-3,4-dieno, porém, essa é uma nomenclatura errada. A nomenclatura correta seria 3-metil-buta-1,2-dieno, pois as duplas ligações possuem prioridade na numeração.

De qualquer forma, não vamos brigar com a questão e vamos marcar a letra B.

Gabarito: B

17. (TFC – Inédita)

Calcule o calor de combustão do 2-metil nonano com base nos calores de combustão conhecidos:



Alcano	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)
n-Hexano	4163
n-Heptano	4817
2-metilpentano	4157

Comentários

O calor de combustão dos alcanos cresce por uma progressão aritmética. A cada grupo $-\text{CH}_2-$ adicionado, há um crescimento praticamente constante. Podemos calcular a razão dessa progressão aritmética a partir da diferença dos calores de combustão fornecidos para o n-heptano (7 carbonos) e n-hexano (6 carbonos).

$$r = 4817 - 4163 = 654$$

Sendo assim, o 2-metil nonano equivale ao 2-metil pentano adicionado de 4 grupos $-\text{CH}_2-$. Portanto, seu calor de combustão deve ser igual ao o 2-metil-pentano adicionado de 4 vezes o fator de crescimento por grupo $-\text{CH}_2-$.

$$\Delta H^0 = 4157 + 4.653 = 6773 \text{ kJ/mol}$$

Gabarito: 67373 kJ/mol

18. (TFC – Inédita)

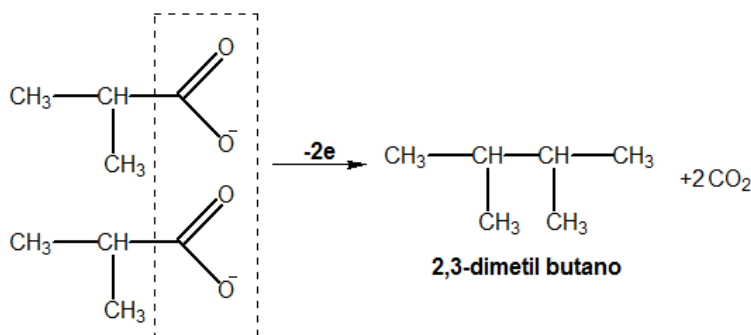
Considere a eletrólise do metil-propanoato de sódio:

- Escreva os produtos dessa reação.
- Essa reação é mais fácil de ocorrer em meio aquoso ou em éter etílico?
- Com base no solvente escolhido no item anterior, os produtos da eletrólise permanecem dissolvidos?
- Proponha outro método para obter um alcano a partir do mesmo sal. Qual é o hidrocarboneto obtido por esse processo?

Comentários

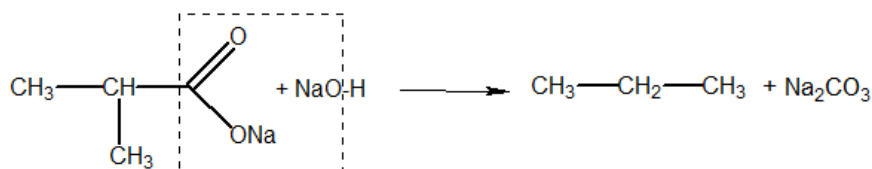


A eletrólise de sais de ácidos carboxílicos, também conhecida como Síntese de Kolbe, produz um alcano por descarboxilação.



A eletrólise deve ser realizada em meio aquoso, porque, nesse meio, é mais fácil de passar a corrente de elétrons. Como o meio da eletrólise é a água, o produto orgânico não permanece dissolvido.

Outro método para obter um alcano a partir do metil-propanoato de sódio é aquecendo-o com cal sodada (mistura de carbonato de cálcio com hidróxido de sódio), também conhecida como Síntese de Dumas. Nesse caso, obtém-se o propano, de acordo com a seguinte reação.



Gabarito: discursiva

19. (ITA SP/1994)

Metano, também conhecido como gás de pântanos, pode ser:

- I. obtido por craqueamento do petróleo.
- II. obtido por hidrogenação do carvão mineral.
- III. formado por decomposição biológica em fundos de lagos.
- IV. extraído de reservas naturais, à semelhança do que acontece com o petróleo.
- V. formado na fermentação dos detritos domésticos, estocados em lixões e aterros sanitários.

Das afirmações anteriores estão CORRETAS:

- a) apenas I e II



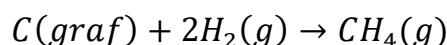
- b) apenas III e IV.
- c) apenas I, II e IV
- d) apenas I, III, IV e V.
- e) Todas.

Comentários

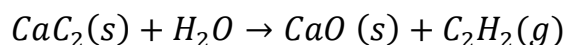
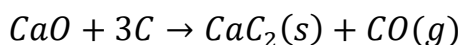
O metano (CH₄) é o principal componente do gás natural.

I – O metano pode sim ser obtido a partir da fração mais leve do petróleo. Afirmação correta.

II – Embora seja fácil e escrever a seguinte reação:



Em termos práticos, essa reação é muito difícil de acontecer. As principais reações que liberam alcanos a partir de substâncias inorgânicas acontecem com carbeto. Por exemplo, o acetileno é obtido a partir do carbeto de cálcio, que pode ser produzido com carvão com a adição de cal virgem, com a liberação de monóxido de carbono.



Portanto, a afirmação II está errada.

III – O metano pode ser liberado pelas bactérias metanogênicas, que são anaeróbicas e muito comuns em lagos e pântanos. Afirmação correta.

IV – O metano pode ser obtido diretamente a partir do gás natural. Afirmação correta.

V – Nos detritos domésticos, é também bastante comum a incidência das bactérias metanogênicas. Afirmação correta.

Gabarito: D

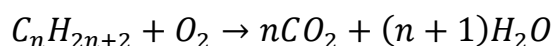
20. (TFC – Inédita)

Um ácido A foi submetido a aquecimento com cal sodada resultando um alcano. A combustão de 2 litros desse alcano produziu 6 litros de gás carbônico, com ambos os volumes medidos nas CNTP. Determinar os ácidos que satisfazem as condições do problema.

Comentários



Através da equação geral de combustão, determinamos o alcano:

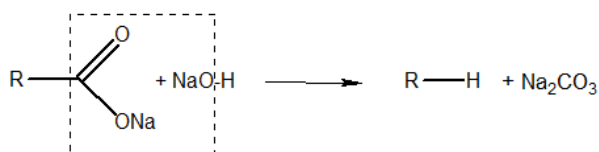


Sendo assim, podemos determinar o número de carbonos no hidrocarboneto:

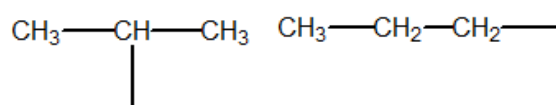
$$n = \frac{6}{2} = 3$$

Portanto, o hidrocarboneto só pode ser o propano, já que, com três carbonos, não há a possibilidade de isômeros.

A reação citada, por sua vez, é a descarboxilação de um ácido:



Sabemos que o hidrocarboneto produzido R-H é o propano, portanto existem duas possibilidades para o radical R-:



Sendo assim, o ácido A pode ser o metil-propanóico ou o butanoico.

Gabarito: discursiva

21. (TFC – Inédita)

Sabe-se que um hidrocarboneto apresenta teor em massa de hidrogênio igual a 1/6. Determine a sua fórmula mínima e todos os isômeros possíveis, considerando que a fórmula molecular é igual à fórmula mínima.

Comentários

Como o composto é um hidrocarboneto, ele possui apenas átomos de carbono e hidrogênio. Portanto, a sua fórmula é C_xH_y . O teor em massa de hidrogênio é dado por:

$$(\%H) = \frac{\text{massa de hidrogênio}}{\text{massa total}} = \frac{y \cdot 1}{x \cdot 12 + y \cdot 1} = \frac{y}{12x + y} = \frac{1}{6}$$

Vamos



$$\frac{y}{12x + y} = \frac{1}{6}$$

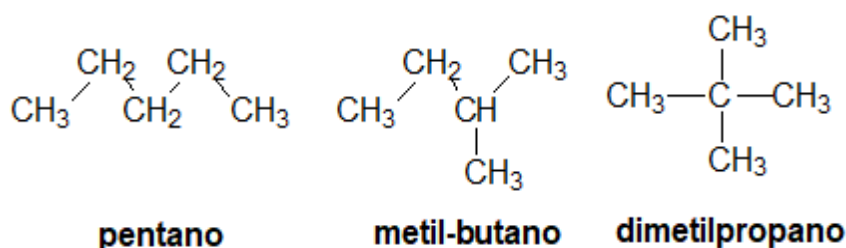
$$\frac{y}{12x} = \frac{1}{6 - 1}$$

$$\frac{y}{12x} = \frac{1}{5}$$

Portanto, a proporção molar entre x e y é:

$$\therefore \frac{y}{12} = \frac{x}{5}$$

Dessa forma, podemos fazer $x = 5$ e $y = 12$. Logo, a fórmula mínima do composto é C_5H_{12} , que é um alcano. As possibilidades com essa fórmula molecular são:



Gabarito: discursiva

22. (TFC – Inédita)

A reação do iodeto de isopropil-magnésio com um iodeto de alquila opticamente ativo produziu um hidrocarboneto opticamente inativo de massa molar 128 g/mol.

- Determine o iodeto original.
- Qual é o reagente de Grignard mais simples que poderia reagir com esse iodeto, de modo a obter um hidrocarboneto quiral.

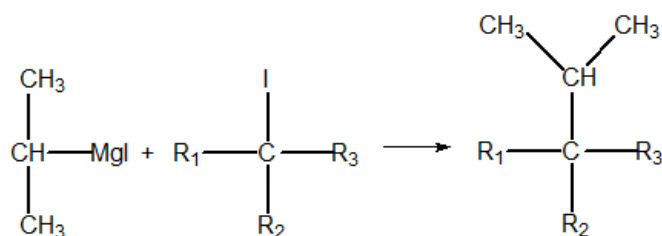
Comentários

A partir da massa molar do alcano, pode-se determinar sua fórmula molecular.

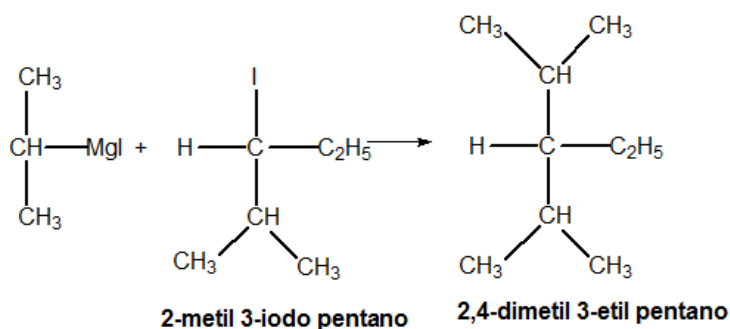
$$M = 14n + 2 = 128 \therefore n = 9$$

Portanto, o iodeto deve ter seis carbonos, pois já temos três carbonos do iodeto de isopropil-magnésio. Além disso, a reação dos dois compostos deve ser:





Como o hidrocarboneto formado é opticamente inativo, pelo menos um dos radicais incógnita deve ser o isopropil, por exemplo, R_1 . Além disso, R_2 e R_3 devem ser diferentes entre si e diferentes do isopropil. Mas, como o iodeto deve ter cinco carbonos, eles só podem ser etil e hidrogênio. Portanto o iodeto opticamente ativo e o hidrocarboneto envolvidos são:



O brometo de etil-magnésio é reagente de Grignard mais simples que poderia reagir com o 2-metil 3-iodo pentano, de modo que o produto obtido seja aquiral.

Gabarito: discursiva

23. (TFC – Inédita)

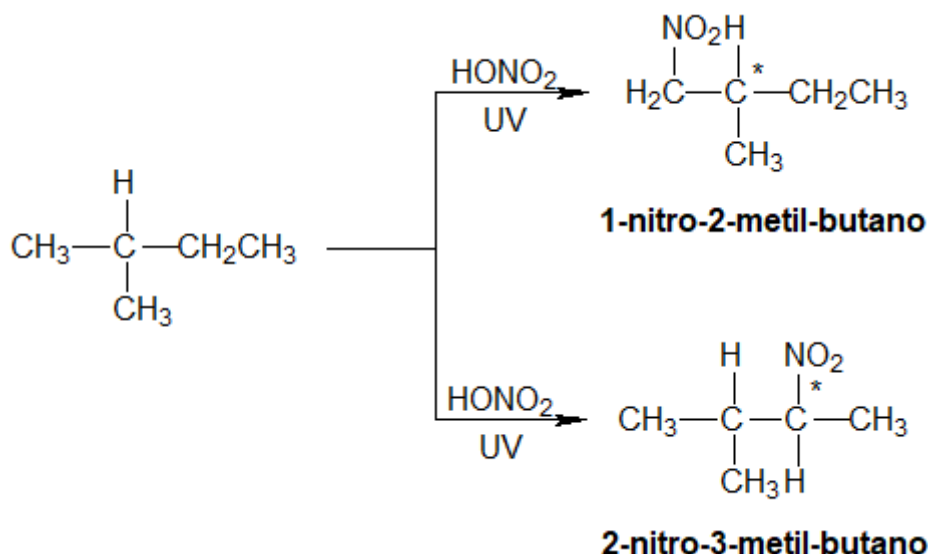
Alguns produtos da nitração do metil-butano são opticamente ativos. Desenhe a estrutura molecular desse produto e responda às seguintes perguntas sobre o caso.

- Determine os produtos quirais formados e suas nomenclaturas IUPAC.
- Em cada um dos produtos formados, qual dos enantiômeros é formado em maior proporção: o enantiômero R ou o enantiômero S?
- Qual dos produtos quirais deve ser obtido em maior proporção?

Comentários

- Considere a estrutura do metil-butano e suas reações.





Os dois compostos quirais podem ser obtidos pela nitração do metil-butano são mostrados anteriormente.

- b) Sempre que uma substância quiral é formada a partir de reagentes aquirais em meio aquiral, a substância quiral é formada na proporção de 50% de cada um dos enantiômeros.
- c) Os hidrogênios do carbono secundário são mais facilmente substituídos do que os hidrogênios dos carbonos primários. Portanto, o 3-metil-2-nitro-butano comporá o produto em maior proporção.

Gabarito: discursiva

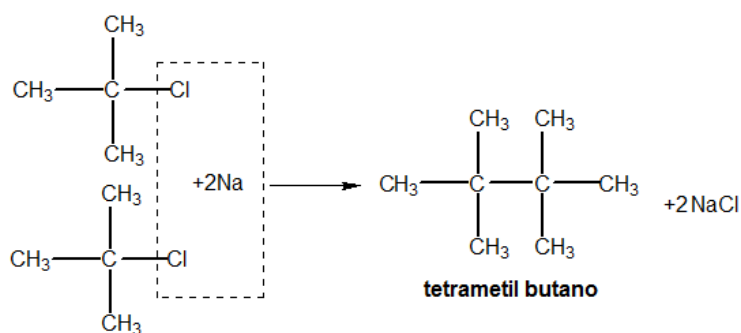
24. (TFC – Inédita)

Qual é o alcano formado no aquecimento do cloreto de t-butila com sódio metálico?

Comentários

Essa é a famosa Síntese de Wurtz.





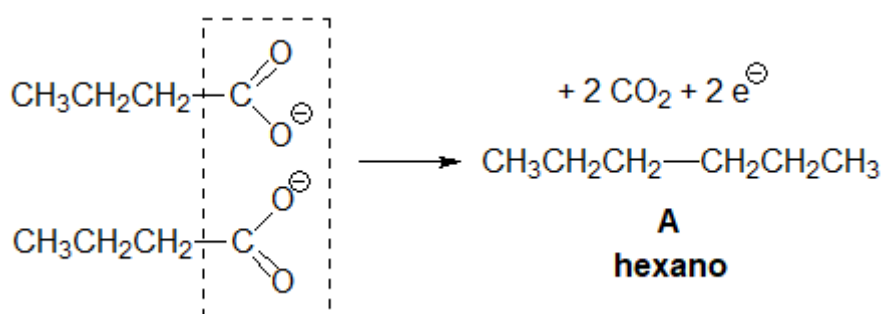
Gabarito: tetrametil-butano

25. (TFC – Inédita)

A e B são dois alcanos de seis átomos de carbono; A pode ser obtido por eletrólise de uma solução concentrada de butanoato de sódio, enquanto que B pode ser obtido com tratamento com sódio da mistura equimolar dos iodetos de alquila isômeros D e E. Sabe-se que submetendo-se apenas D ao tratamento com sódio, obtém-se A. Determine os compostos A e B.

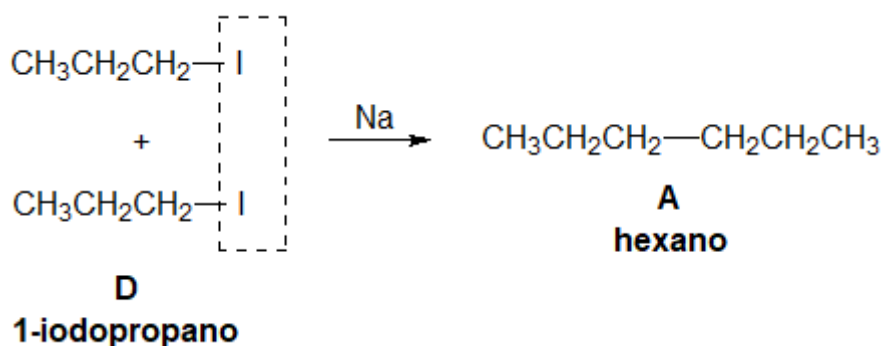
Comentários

A eletrólise da solução de butanoato de sódio libera dióxido de carbono e o hexano, conforme mostrado a seguir.

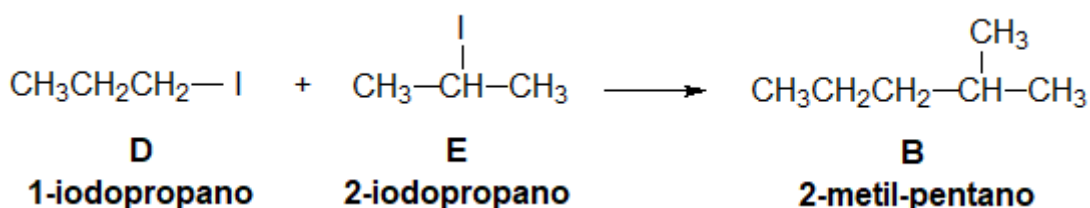


Portanto, o composto A é o hexano. O hexano também pode ser obtido a partir da Síntese de Wurtz, por meio da reação de um haleto orgânico de três carbonos com o sódio metálico. Pelo enunciado, esse haleto é o composto D.





Com três carbonos, somente existe mais um iodeto orgânico, que é o 2-iodo-propano.



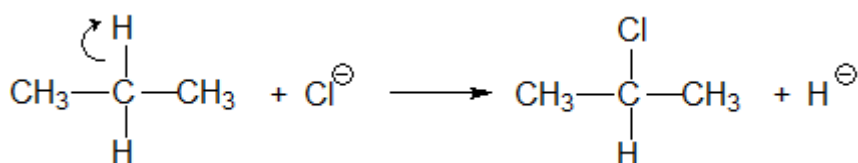
Gabarito: A – hexano; B – 2-metil-pentano

26. (TFC – Inédita)

É possível obter um cloreto de alquila a partir da substituição nucleofílica de um dos hidrogênios do propano? Se sim, qual é o principal produto obtido?

Comentários

O enunciado perguntou se a seguinte reação seria possível.



Tal reação não é possível, porque o íon hidreto (H^-) é muito mais reativo do que o íon cloreto (Cl^-). Um dos motivos para isso é que o cloro é muito mais eletronegativo, portanto, ele ficará mais facilmente na forma de íon do que o hidrogênio.

Além disso, no hidrocarboneto, o hidrogênio praticamente não tem carga, o que faz que sua reatividade seja muito baixa.

Gabarito: discursiva



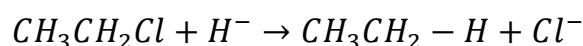
27. (TFC – Inédita)

Deseja-se reagir o cloreto de n-propila com hidreto de sódio para obter um alcano.

- Essa reação é uma substituição nucleofílica ou eletrofílica? Se for nucleofílica, é de 1ª ou 2ª ordem?
- É preferível utilizar água ou éter etílico como solvente? Deixe claro se houver alguma reação concorrente ocorrendo em qualquer um dos dois solventes.
- É mais fácil fazer essa reação com um haleto primário ou terciário?

Comentários

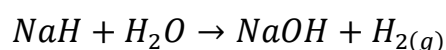
- Trata-se de uma reação de substituição nucleofílica, porque o reagente H^- tem afinidade por carga positiva, ou seja, ele doa seu par de elétrons para



Como o haleto é primário, a substituição nucleofílica deve ser de segunda ordem.

- O solvente utilizado deve ser aprótico, como o éter etílico, por duas razões:

- O solvente aprótico facilita a mobilidade dos ânions, pois não o prende com a formação de pontes de hidrogênio. Como não há formação de carbocátions, não há porque utilizar um solvente prótico.
- Em água, o hidreto se hidrolisaria com mais facilidade do que reagiria portanto a reação seria:



- Por fim, a substituição deve ser muito mais difícil em carbono terciário, porque, nesse caso, seria necessário utilizar a água como solvente. Com isso, boa parte do hidreto de sódio seria hidrolisada, portanto não seria capaz de reagir com o haleto.

Gabarito: discursiva

28. (TFC – Inédita)

Outro método de obter um alcano a partir do cloreto de alquila é a utilização de reagentes de Grignard:

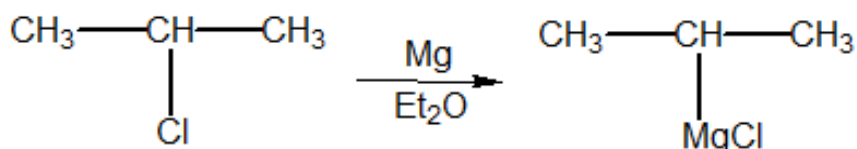
- O cloreto de isopropila deve ser solúvel ou pouco solúvel em água? E em álcool etílico? E em éter?



- b) Escreva a reação de formação de um reagente de Grignard a partir do cloreto de isopropila.
c) Essa reação deve ocorrer em água, álcool etílico ou éter etílico?
d) Escreva a reação entre o cloreto de alquila e o reagente de Grignard. Determine o nome do alceno formado.

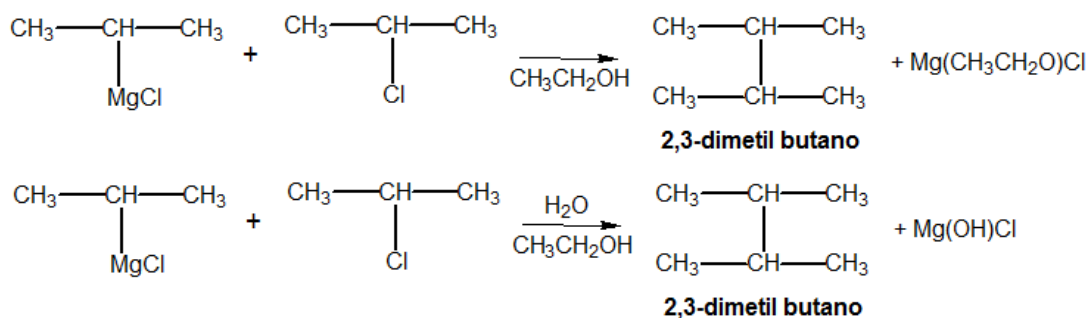
Comentários

- a) O cloreto de isopropila possui uma cadeia carbônica com uma ponta ligeiramente polar, no entanto, insuficiente para ser solúvel em água, pois não há formação de pontes de hidrogênio. Por outro lado, ele deve ser bastante solúvel tanto em álcool etílico como em éter.
b) e c) A produção do reagente de Grignard deve ser feita em éter. Caso fosse feita em água, o resultado seria a formação de hidróxido de magnésio.



Uma vez formado o reagente de Grignard, ele deve liberar um carbânion para a reação com o haleto. Isso só é possível em solventes próticos. Em água, no entanto, o cloreto de isopropila é pouco solúvel, por isso é mais interessante utilizar o álcool etílico como solvente.

É possível, ainda, utilizar como solvente uma mistura de água e álcool, pois, em água, a hidrólise do reagente de Grignard é mais fácil. O álcool serve para possibilitar a dissolução do cloreto de isopropila e é o meio onde ocorrerá a adição. As reações envolvidas são as seguintes:



Gabarito: discursiva



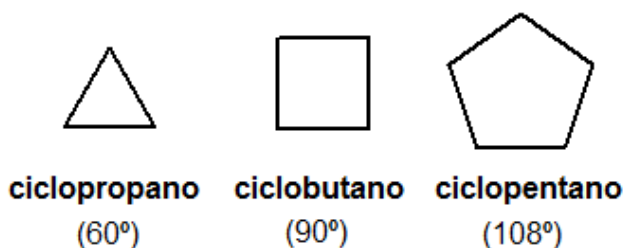
29. (ITA 2003)

Explique por que a temperatura de hidrogenação de cicloalcanos, catalisada por níquel metálico, aumenta com o aumento da quantidade de átomos de carbono presentes nos cicloalcanos.

Comentários

A temperatura de hidrogenação de cicloalcanos aumenta com o aumento de quantidade de átomos de carbono na cadeia, pois a estabilidade da cadeia cíclica está aumentando.

O ângulo normal dos carbonos com ligações simples é de $109^{\circ}28'$. No entanto, para formar o anel do ciclopropano, por exemplo, as valências devem ser entortadas ou flexionadas até o ângulo de 60° . Isso cria uma tensão nas valências e uma consequente instabilidade na molécula.

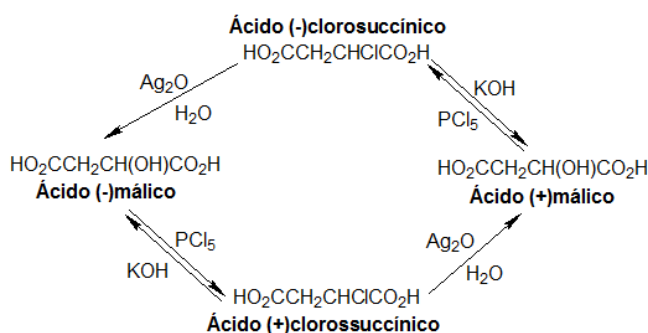


O cicloexano, por sua vez, não é uma molécula plana, mas sim admite um arranjo espacial nas formas de barco e cadeia, cujos ângulos de ligação são exatamente iguais a $109,5^{\circ}$. Por isso, esse ciclano apresenta a maior estabilidade.

Gabarito: discursiva

30. (TFC – Inédita)

O fenômeno da inversão de configuração em uma reação química foi descoberto em 1896 por Paul von Walden. A prova de Walden para a inversão de configuração foi baseada no seguinte ciclo:



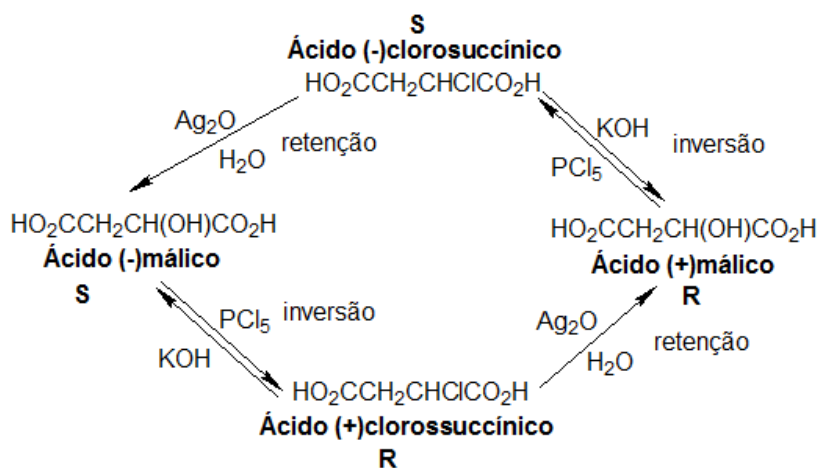
- Quais reações do ciclo de Walden são prováveis de ocorrer com inversão total de configuração e quais são prováveis de ocorrer com retenção total de configuração?
- Sabe-se agora que o ácido málico com uma rotação ótica negativa tem a configuração (S). Quais são as configurações dos outros compostos no ciclo de Walden?
- Walden também descobriu que quando o ácido (+)-málico é tratado com cloreto de tionila (em vez de PCl_5), o produto da reação é o ácido (+)-clorossuccínico. Como você pode explicar esse resultado? Essa reação segue mecanismo SN_1 ou SN_2 ?
- Supondo que a reação do ácido (-)-málico com o cloreto de tionila tem a mesma estereoquímica da reação anterior, esboce um ciclo de Walden baseado no uso do cloreto de tionila em vez de PCl_5 .

Comentários

- As reações envolvendo PCl_5 e KOH são reagentes de substituição nucleofílica, portanto, ocorrem com inversão total de configuração, seguindo o mecanismo SN_2 .

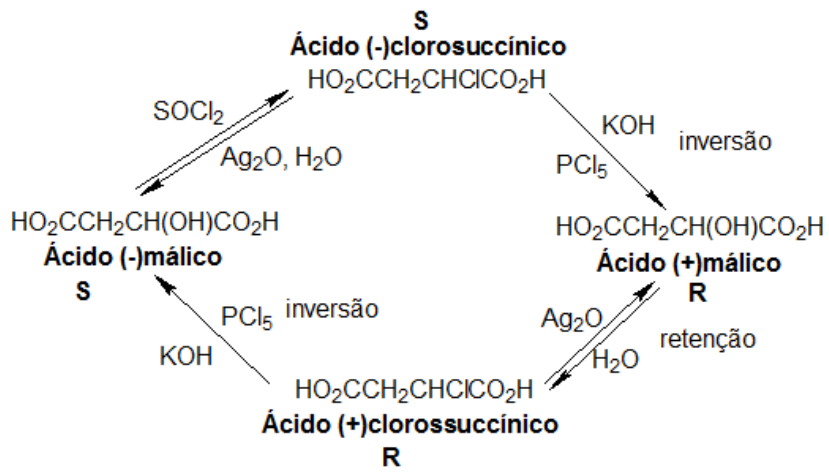
Por outro lado, a reação com o óxido de prata segue um mecanismo diferente e, por isso, acontece com retenção total de configuração.

- Com base no raciocínio anterior, podemos concluir que as configurações dos compostos são:



- A reação com o cloreto de tionila segue um mecanismo com retenção total de configuração, assim como a reação na presença de íons prata. Portanto, não pode seguir os mecanismos SN_1 (que provoca racemização) nem SN_2 (que provoca inversão total de configuração).
- Nesse caso, as reações envolvendo o cloreto de tionila ocorrem com retenção total de configuração.





Gabarito: discursiva



7. Considerações Finais



Chegamos ao final de mais uma aula, em que começamos a falar sobre Hidrocarbonetos Saturados, que é a função orgânica mais importante e mais frequente nas questões de prova.

Você precisa saber muito bem os detalhes e minúcias dessa aula. Na minha visão, é uma das mais importantes para você revisar nas proximidades de sua prova.

Não hesite em me contactar para tirar suas dúvidas, porque você está se preparando para um certame em que a matéria é cobrada em um nível muito grande de detalhes.

