

Química Orgânica II

Turma 3 – 2020.1

2301 - QUÍMICA - LICENCIATURA

2302 - QUÍMICA - BACHARELADO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA

2304 - ENGENHARIA QUÍMICA - BACHARELADO

1203 - ZOOTECNIA - BACHARELADO

Segundas-feiras:

18:30 – 20:30 h

20:40 – 22:40 h

Prof. Adilson Beatriz

Instituto de Química – INQUI - UFMS

Química Orgânica II

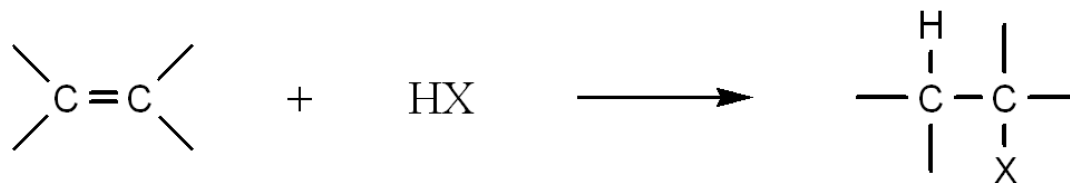
Reatividade de Compostos Orgânicos

Unidade 1 – Reatividade Química/Mecanismos de Reação

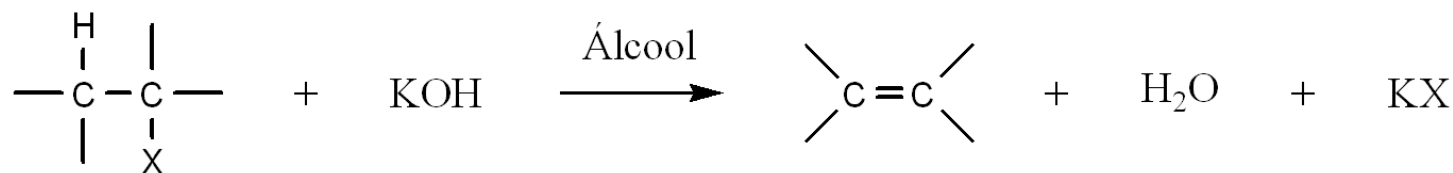
1. Tipos de reações orgânicas
2. Mecanismos de reação
3. Descrição de uma reação
4. Intermediários de reações

1. Tipos de reações orgânicas

➤ **Reações de adição:** ocorre adição de algum reagente ou parte dele ao substrato orgânico. Naturalmente, para sofrer adição o substrato tinha que ser originalmente insaturado.

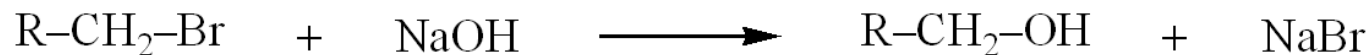


➤ **Reações de eliminação:** o contrário das reações de adição. Na eliminação, parte da molécula do substrato é removida de sua estrutura molecular e passa a constituir outras substâncias.



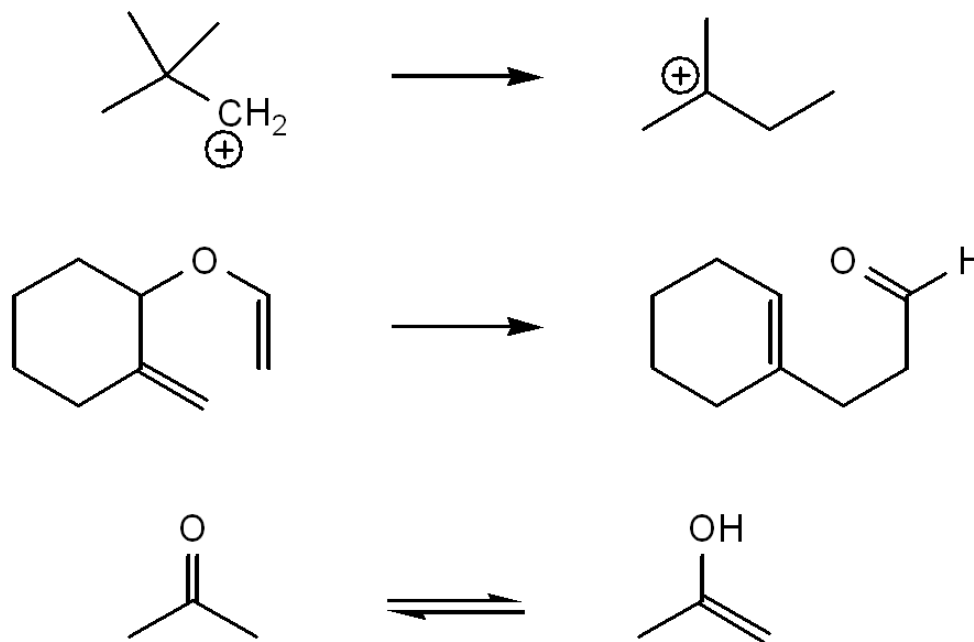
1. Tipos de reações orgânicas

➤ **Reações de substituição:** um átomo ou grupo de átomos da molécula do substrato é substituído por outro átomo ou grupo de átomos.



1. Tipos de reações orgânicas

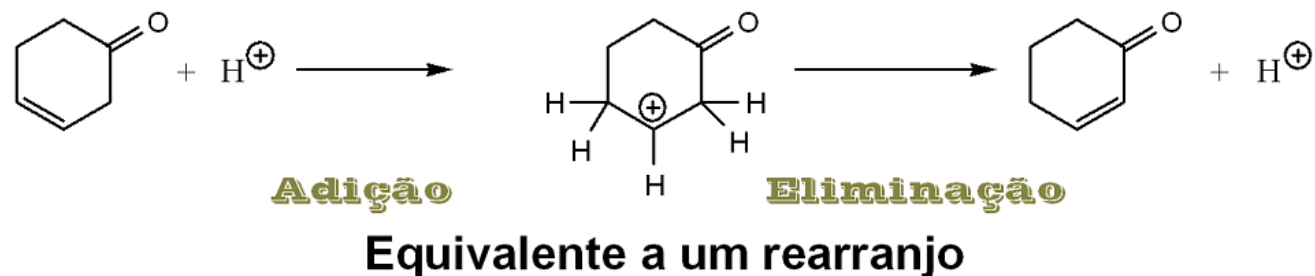
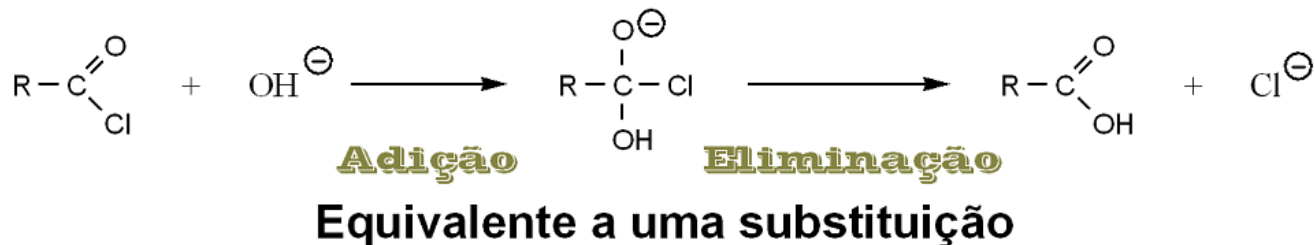
➤ **Rearranjos:** nos rearranjos, nada sai e nada entra na molécula do substrato; a modificação que ocorre é interna, alterando-se a relação entre as partes da molécula (um átomo ou grupo de átomos desliga-se de um carbono para ligar-se a outro, uma ligação múltipla migra para outra posição, etc.).



1. Tipos de reações orgânicas

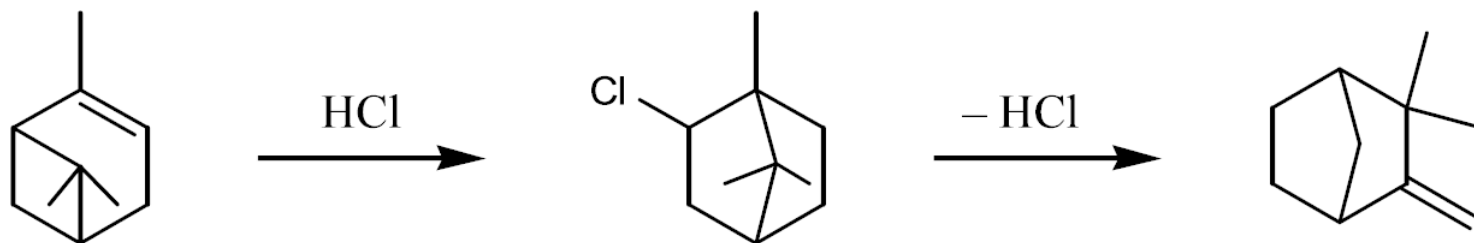
Algumas combinações adição + eliminação

Reações de adição seguida de eliminação

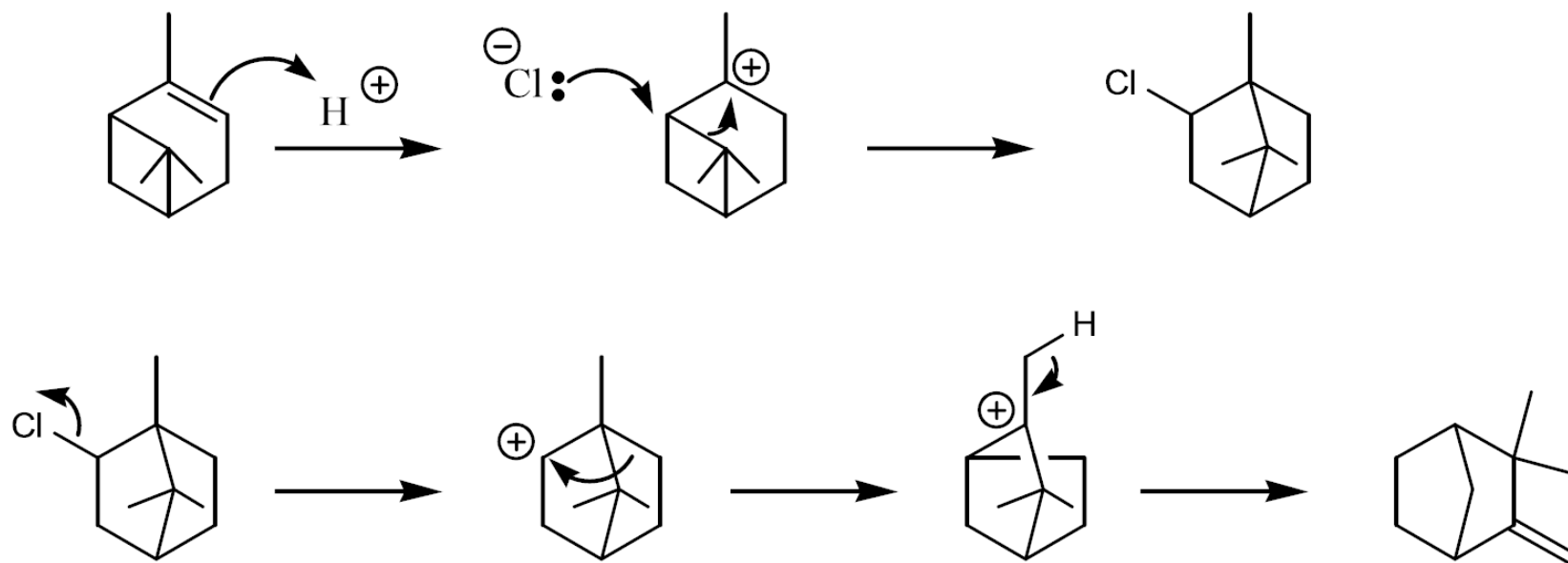


Problema 1

- Proponha mecanismos para explicar a formação dos produtos mostrados no esquema 3.1.2.



Resposta 1.

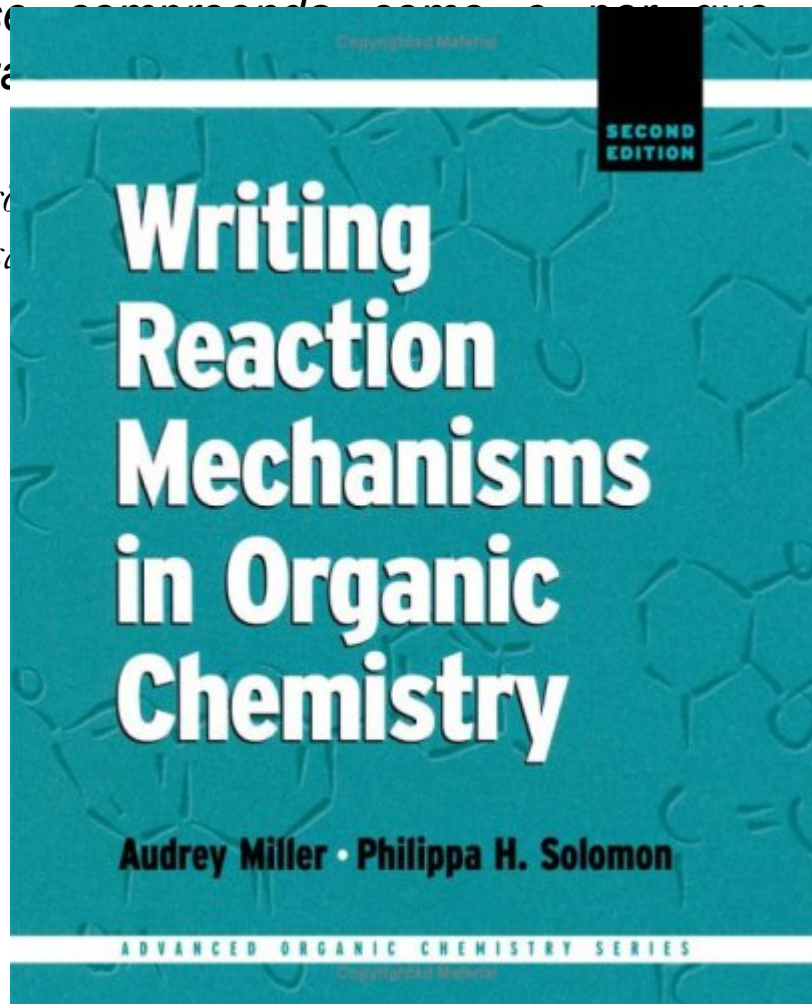


2. Mecanismos de reações orgânicas

O avanço da tecnologia depende que não só se conheça a classificação de uma reação, mas se compreenda como e por que as reações obedecem a determinadas etapas.

Mecanismos de reação convencionais são usados para explicar uma reação.

Alguns sinais e termos



2. Mecanismos de reações orgânicas

Em princípio, poderíamos reduzir todas as transformações químicas a um conjunto de apenas dois tipos de reações elementares:

- 1) Formação de uma ligação química;
- 2) Ruptura de uma ligação química

Como uma ligação química envolve, normalmente, um **par de elétrons**, cada um destes dois processos pode ocorrer de forma **homo ou hétero**. Teríamos então a **homogênese**, a **heterogênese**, a **homólise** e a **heterólise**.

Reações elementares

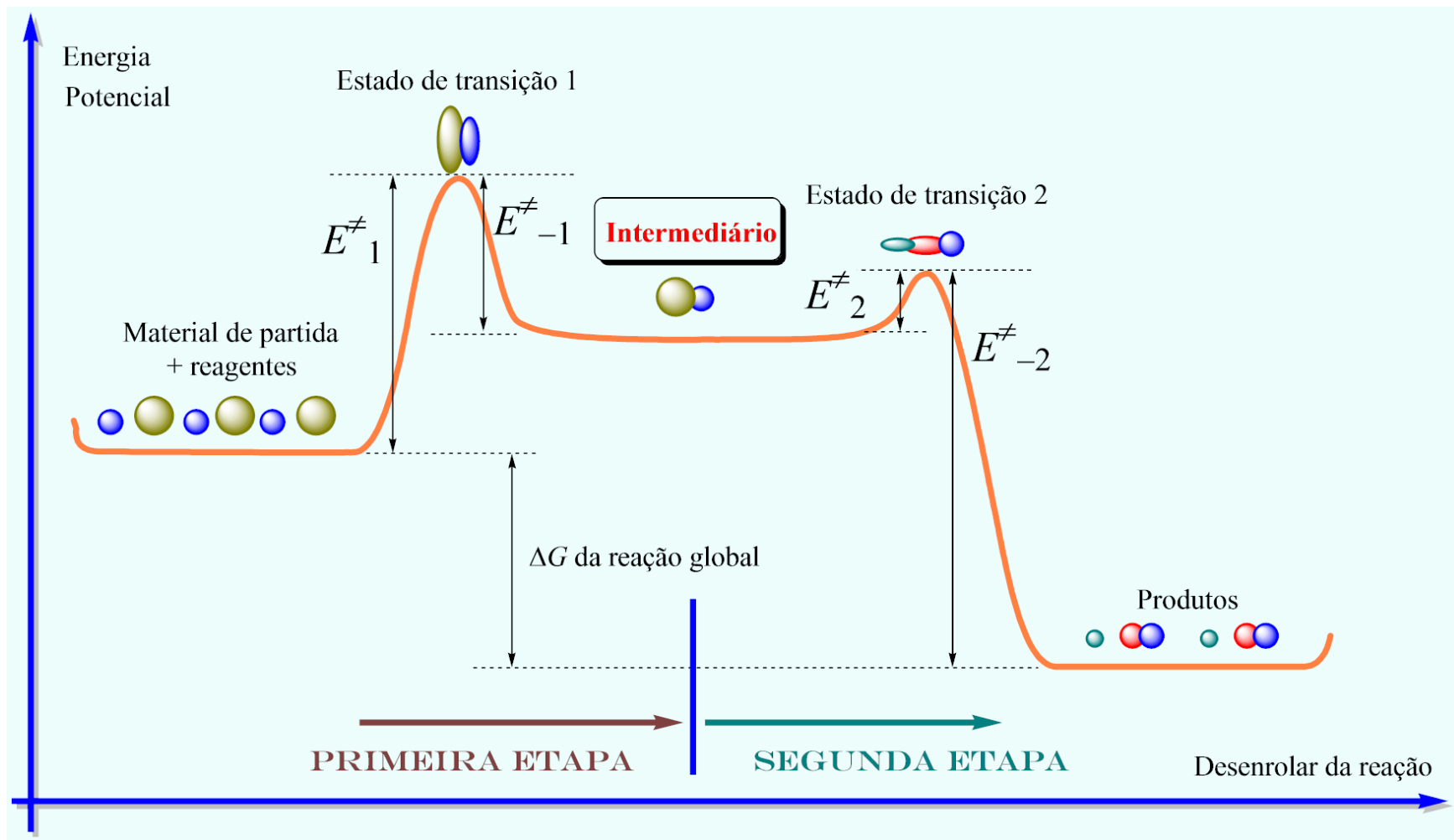
1a. **Homogênese:** cada uma das partes que se unem contribui um elétron para a formação da nova ligação química.

1b. **Heterogênese:** uma das partes que se unem fornece ambos os elétrons para a formação da nova ligação química.

1c. **Homólise:** cada uma das partes que se separam leva consigo um dos dois elétrons da ligação que se rompe.

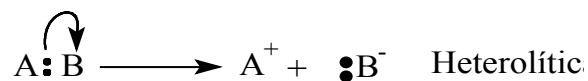
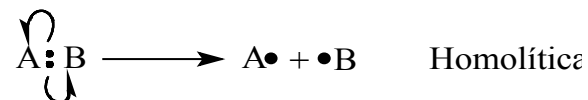
1d. **Heterólise:** uma das partes leva consigo ambos os elétrons da ligação que se rompe.

Figura 1. Diagrama de energia para uma reação de duas etapas



3. Descrição de uma reação

Mecanismos de reação: O mecanismo de reação descreve quais ligações são realizadas ou quebradas e em que ordem isso se dá.

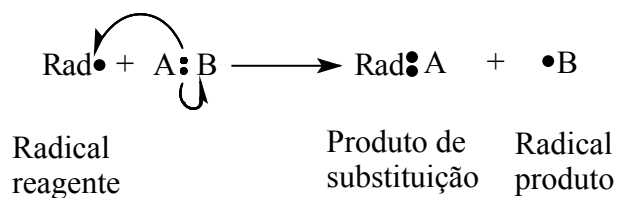


Toda reação química envolve a quebra e a formação de ligações entre os átomos. Em química orgânica as principais reações envolvem ligações covalentes.

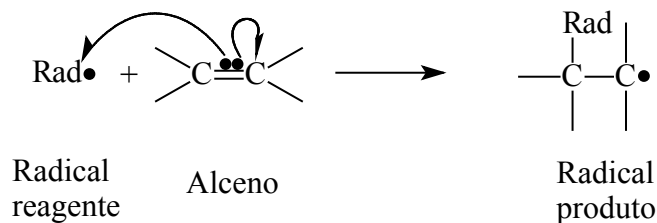


3.1. Mecanismos de reações radiculares

3.1.1. Reações de substituição via radical: substitui um átomo de uma outra molécula dando origem a um novo radical. Este novo radical formado pode reagir com outros compostos formando novos radicais e assim por diante, em uma reação contínua (reação em cadeia).

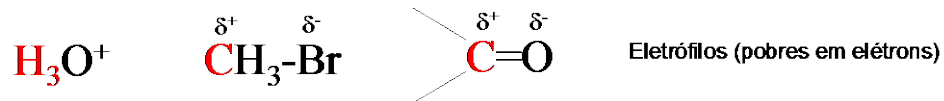


3.1.2. Reações de adição via radical: um radical liga-se a um composto (geralmente com múltiplas ligações) formando um novo radical.

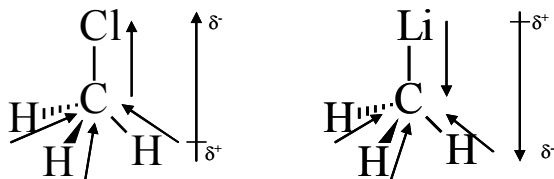


3.2. Mecanismos de reações polares

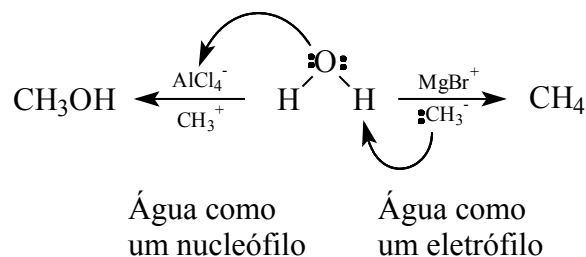
Reação polar geral:



3.2. Mecanismos de reações polares

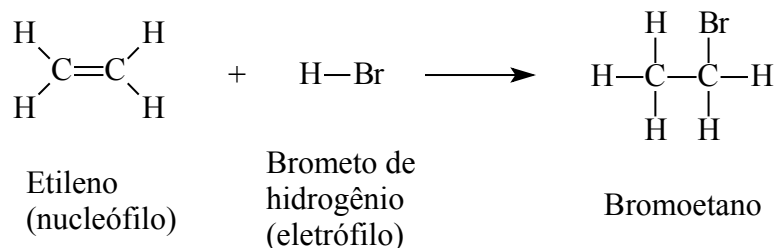


Algumas espécies podem ser tanto um nucleófilo como um eletrófilo, dependendo das circunstâncias. A água, por exemplo, atua como um nucleófilo quando doa um par de elétrons, mas age como um eletrófilo quando doa um íon H^+ .

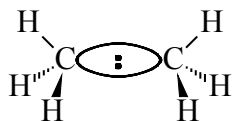


3.2. Mecanismos de reações polares

Um exemplo de reação polar: Adição do HBr ao Etileno



os elétrons da ligação π são acessíveis à aproximação de moléculas do reagente, porque eles estão localizados acima e abaixo do plano da dupla ligação em vez de estarem protegidos entre os núcleos.



Ligação sigma carbono-carbono:
Mais forte; os elétrons de ligação são menos acessíveis

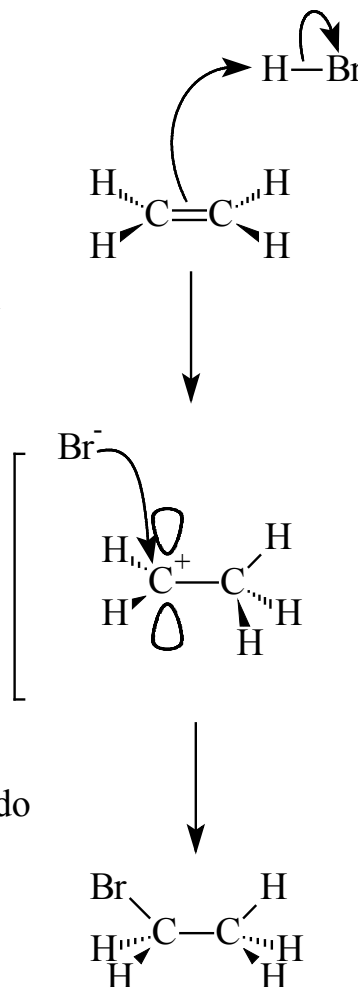


Ligação pi carbono-carbono
Mais fracas; os elétrons são mais acessíveis

3.2. Mecanismos de reações polares

Um exemplo de reação polar: Adição do HBr ao Etileno

O eletrófilo HBr é atacado pelos elétrons pi da ligação dupla, e uma nova ligação sigma C-H é formada, deixando o átomo de carbono com uma carga positiva (+) e um orbital p vazio.

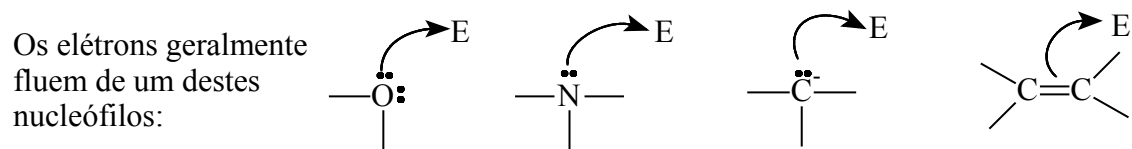


O Br^- doa um par de elétrons para o átomo de carbono carregado positivamente, formando uma ligação sigma C-Br e originando um novo produto (neutro) de adição.

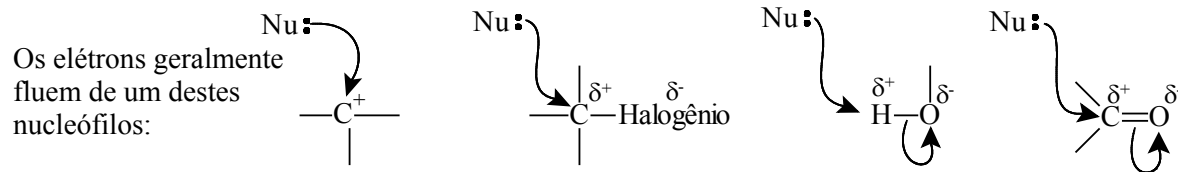
3.2.1. Uso de setas curvas em mecanismos de reações polares

Regra 1: Os elétrons se deslocam de um nucleófilo (Nu:) para um eletrófilo (E). **Setas curvas nunca indicam movimento de átomos.**

O nucleófilo deve possuir um par de elétrons disponíveis, geralmente um par de elétrons isolado ou uma ligação múltipla. Por exemplo:

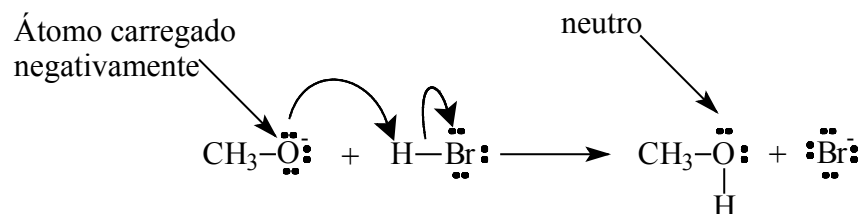


O eletrófilo pode ser capaz de aceitar o par de elétrons, geralmente ele possui um átomo com carga positiva ou um átomo polarizado positivamente no grupo funcional. Por exemplo:

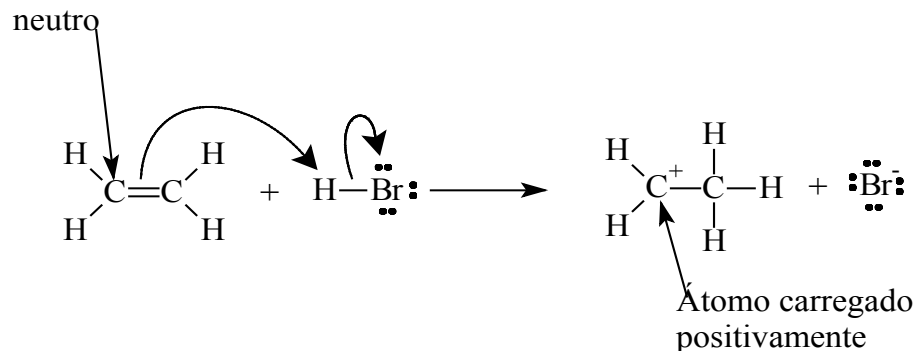


3.2. Uso de setas em mecanismos de reações polares

Regra 2: O nucleófilo pode ser tanto carregado negativamente quanto neutro. Setas curvas nunca começam ou terminam sobre cargas elétricas. Se o nucleófilo for carregado negativamente, o átomo que fornece o par de elétrons torna-se neutro. Por exemplo:

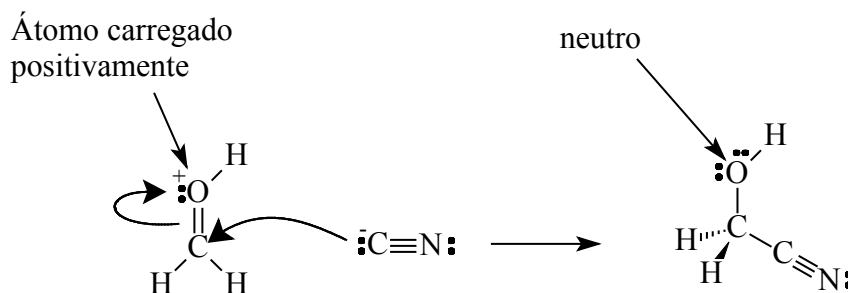


Se o nucleófilo for neutro, o átomo que doa o par de elétrons adquire uma carga positiva. Por exemplo:

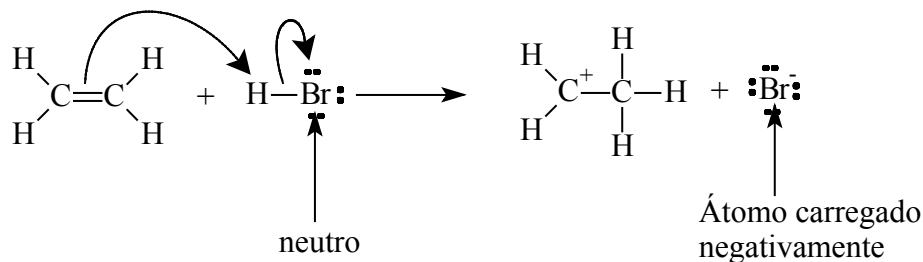


3.2. Uso de setas em mecanismos de reações polares

Regra 3: O eletrófilo pode ser tanto carregado positivamente quanto neutro. **As setas curvas nunca começam ou terminam sobre cargas elétricas.** Se o eletrófilo for carregado positivamente, o átomo que exibe essa carga torna-se neutro após aceitar um par de elétrons. Por exemplo:



Se um eletrófilo for neutro, o átomo que aceita o par de elétrons adquire uma carga negativa. No entanto, para que isso ocorra, a carga negativa deve ser estabilizada, permanecendo no átomo eletronegativo tal como o oxigênio, o nitrogênio ou o halogênio. Por exemplo:

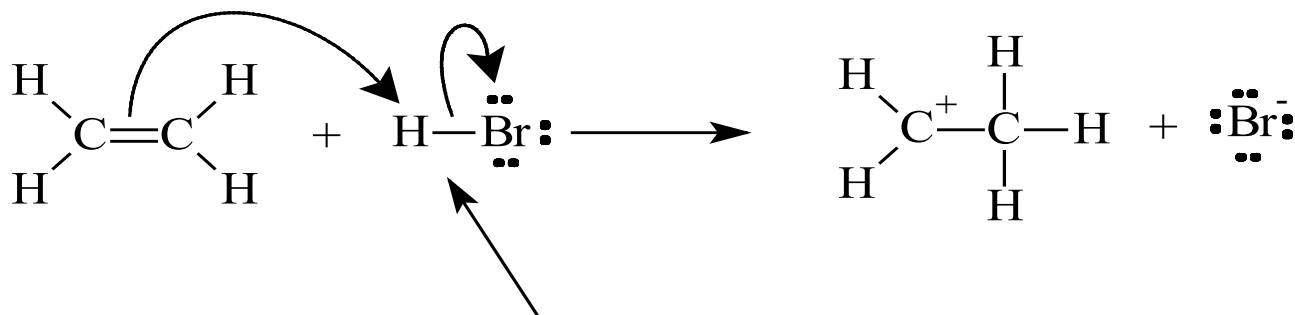


De acordo com as regras 2 e 3, a carga é conservada durante a reação. Uma carga negativa nos reagentes origina outra negativa no(s) produtos(s), e uma positiva nos reagentes origina outra positiva no(s) produto(s).

3.2. Uso de setas em mecanismos de reações polares

Regra 4: A regra do octeto deve ser seguida; se um par de elétrons vai em direção a um átomo com octeto completo então esse átomo vai perder um par de elétrons e conservar o octeto.

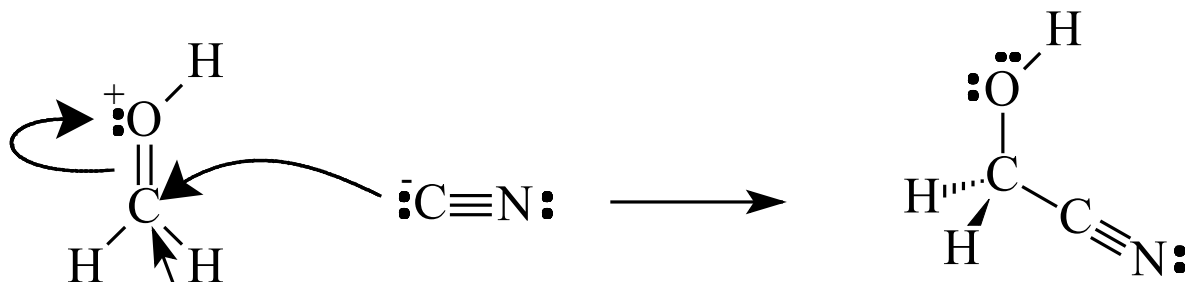
Exemplo 1: Reação de HBr com alcenos – quando os dois elétrons da ligação dupla C=C se movem em direção ao hidrogênio do HBr, dois elétrons devem deixar aquele hidrogênio:



Este hidrogênio já possui dois elétrons. Quando outro par de elétrons se desloca da ligação dupla para o hidrogênio, o par de elétrons da ligação H-Br deve sair.

3.2. Uso de setas em mecanismos de reações polares

Exemplo 2: Reação do cianeto com carbonila protonada – quando os dois elétrons do íon cianeto atacam o carbono carbonílico, dois elétrons devem deixar esse carbono.



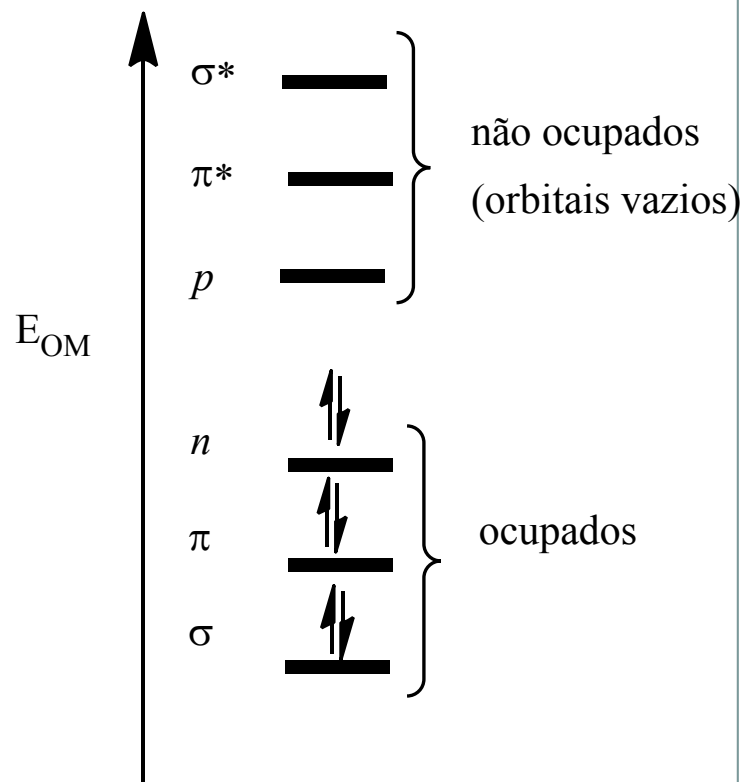
Este carbono já possui oito elétrons. Quando outro par de elétrons se desloca do íon CN⁻ para o carbono, um par de elétrons da ligação C=O deve sair.

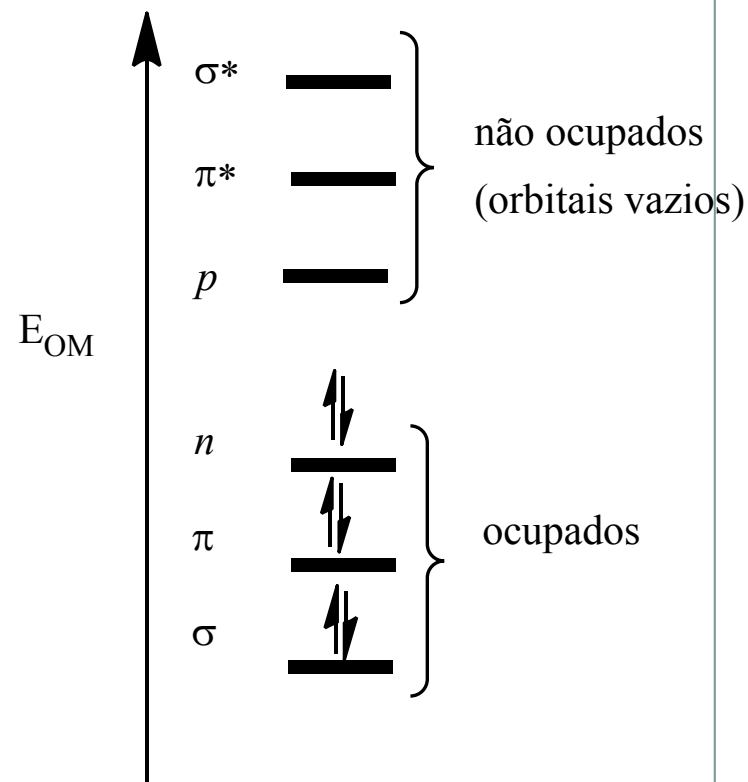
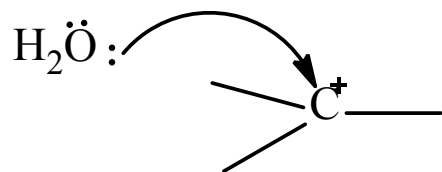
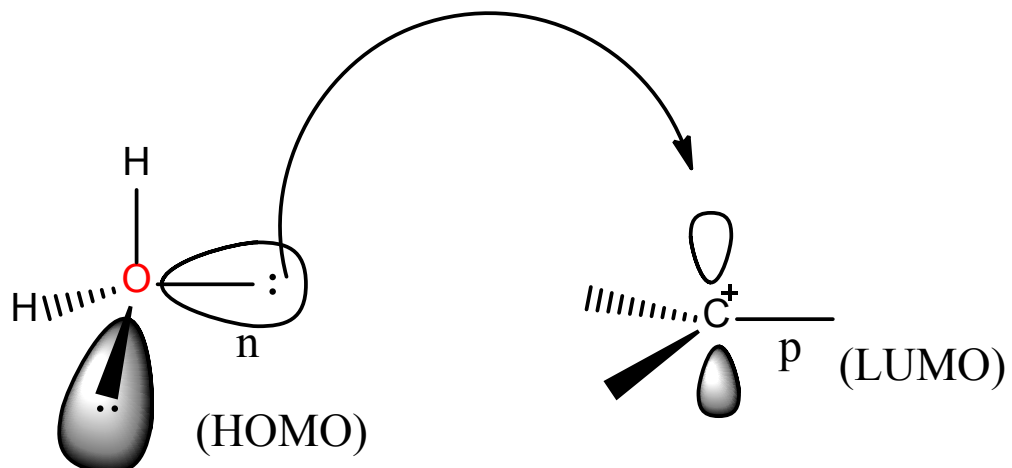
3.2. Uso de setas em mecanismos de reações polares

Resumindo: As setas começam com pares isolados, ligações pi ou sigma (HOMO) e terminam em orbitais não preenchidos (LUMO).

- Só precisa preocupar-se com os orbitais de fronteira HOMO e LUMO.
- Os elétrons em orbitais de energia mais alta são mais reativos.
- Memorize a ordem.

Nucleófilos/Basea = HOMO
Eletrófilos/ácidos = LUMO





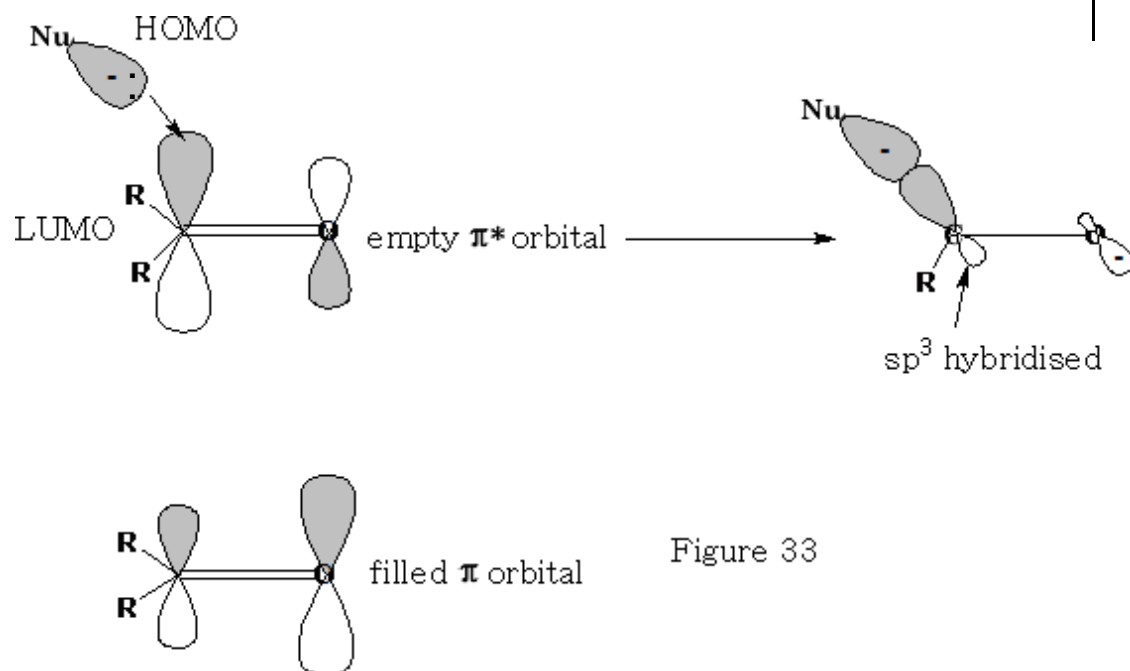
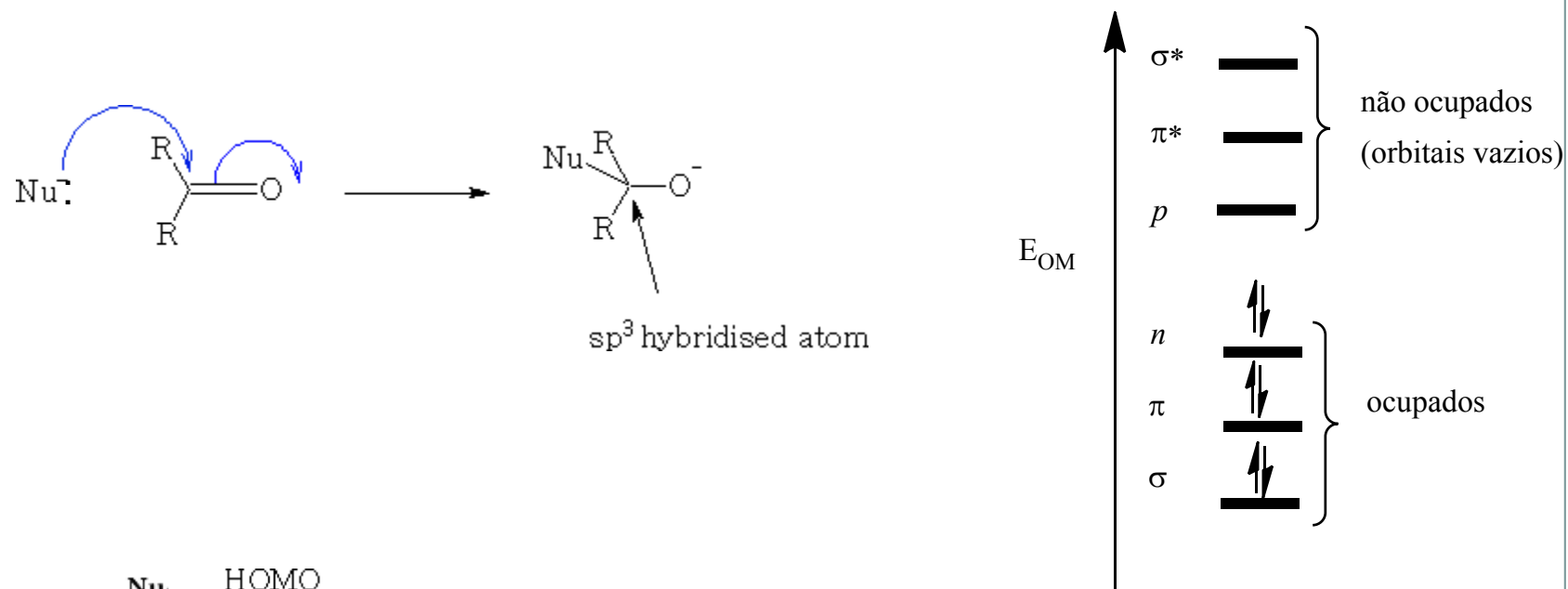
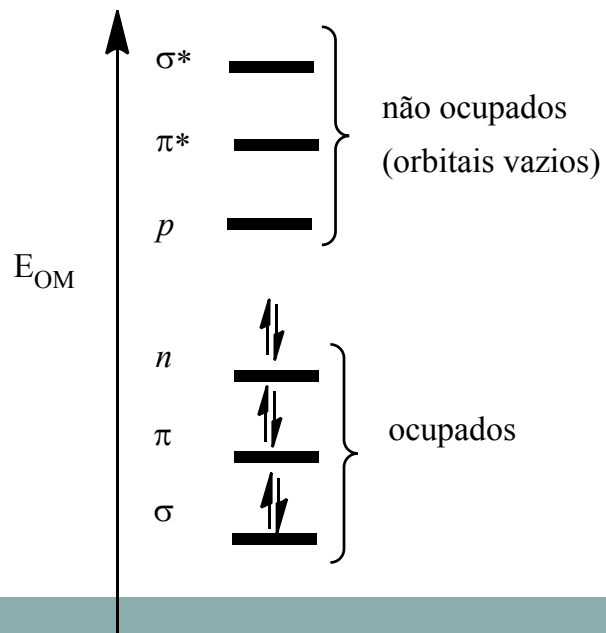
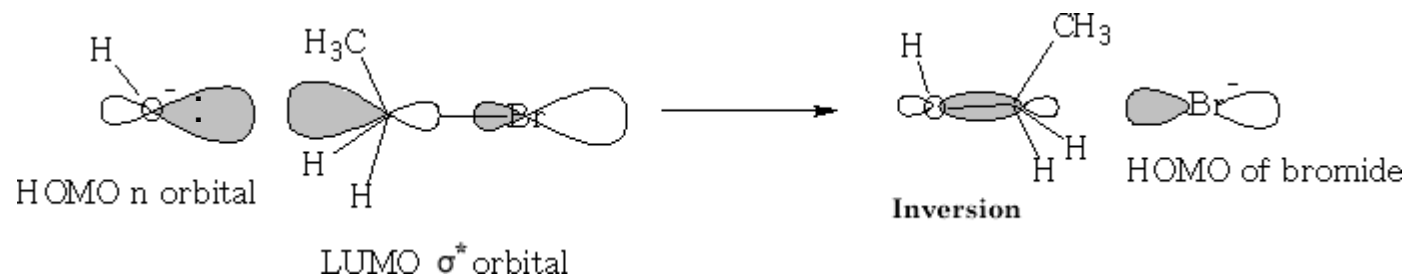
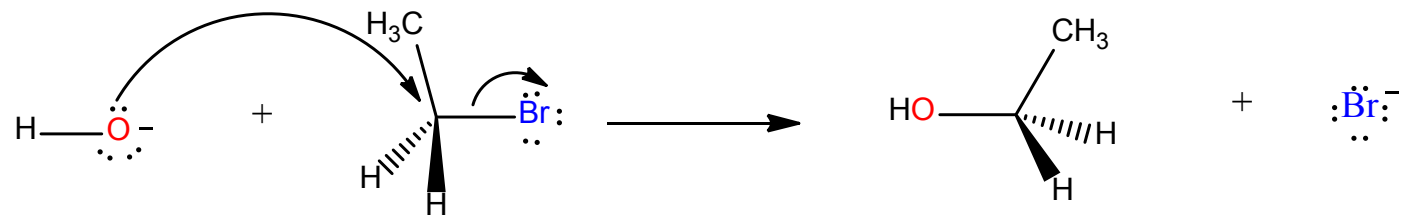
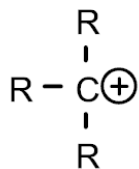


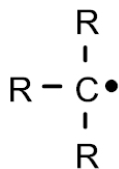
Figure 33



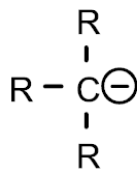
4. Intermediários de reações



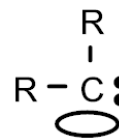
CARBOCÁTION



RADICAL



CARBÂNION



CARBENO


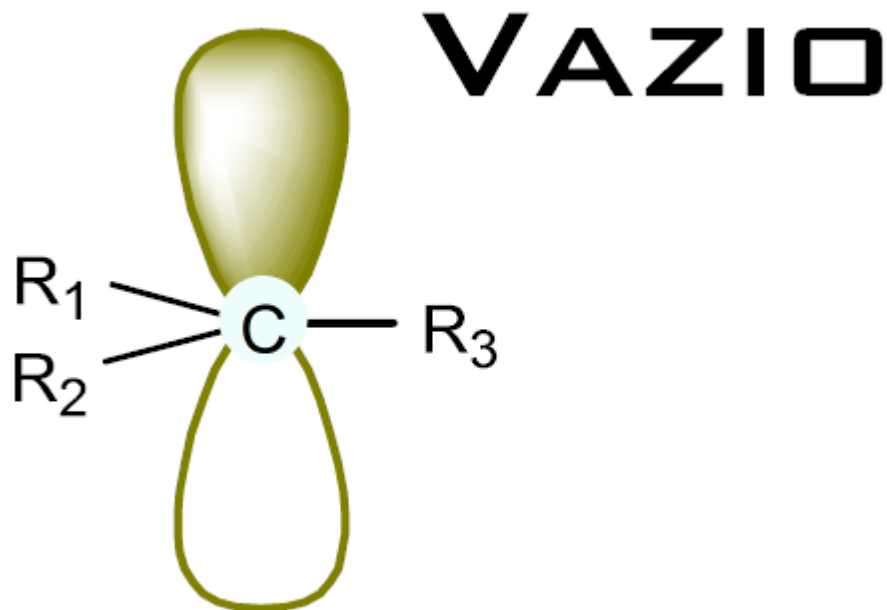
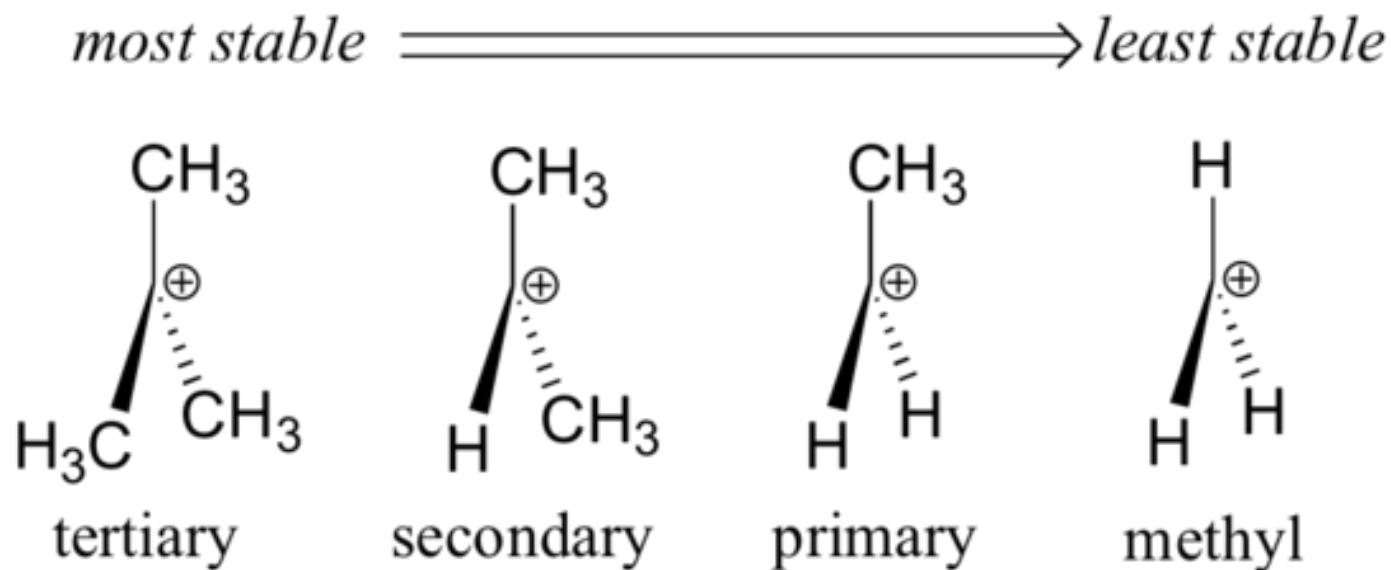
 Representa orbital vazio
R = H ou alquilo

Figura 2. Carbocátion

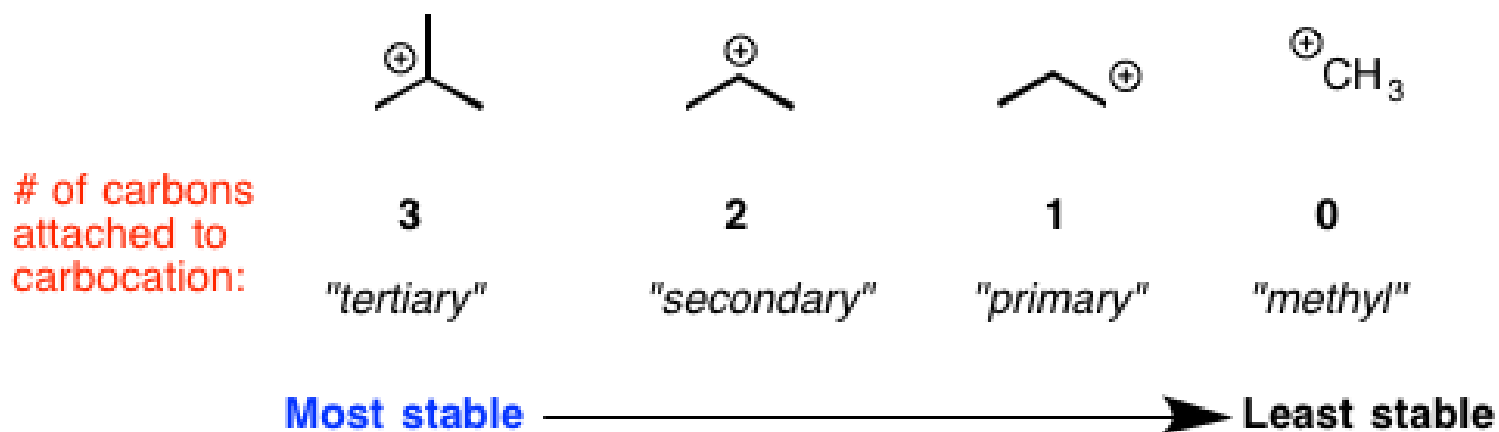


Estabilidade de Carbocátions

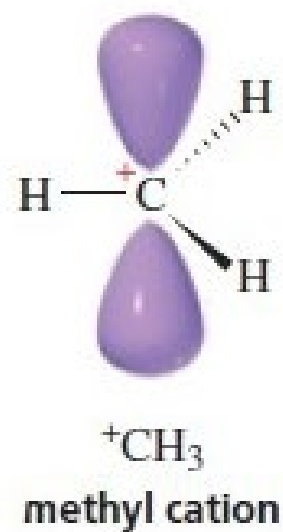
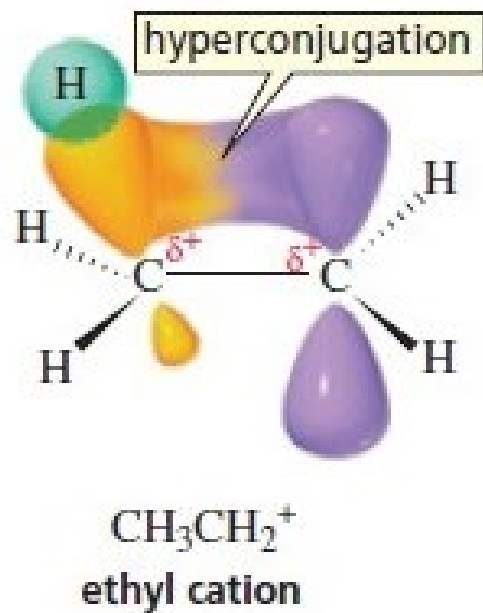


Estabilidade de Carbocátions

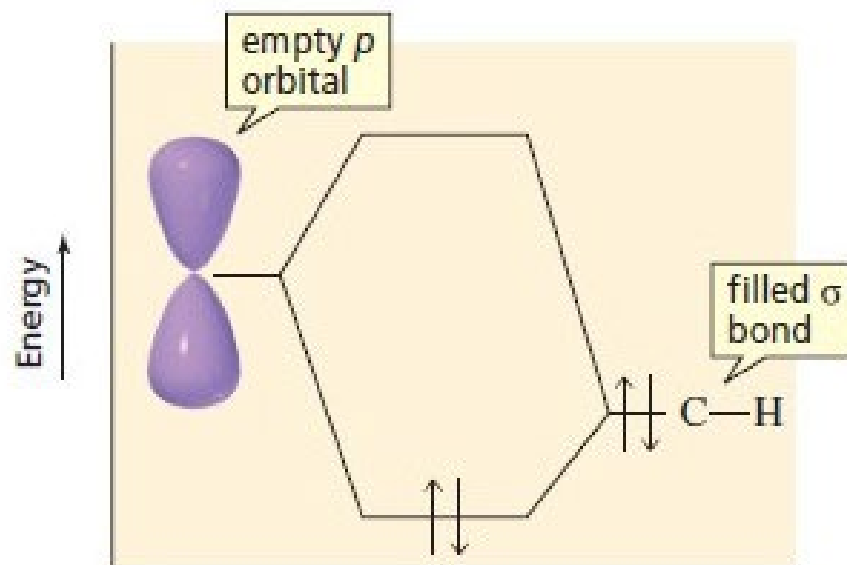
1. Increasing substitution by carbon stabilizes carbocations



Estabilidade de Carbocátions

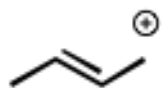


Estabilidade de Carbocátions

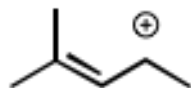
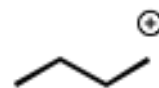


Estabilidade de Carbocátions

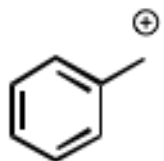
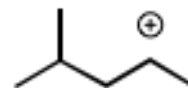
2. Adjacent carbon-carbon π bonds stabilize carbocations



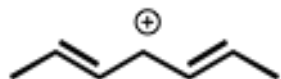
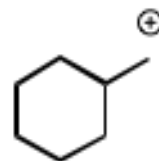
is more stable than



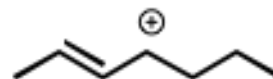
is more stable than



is more stable than



is more stable than



(note how the effect is additive)

Estabilidade de Carbocátions

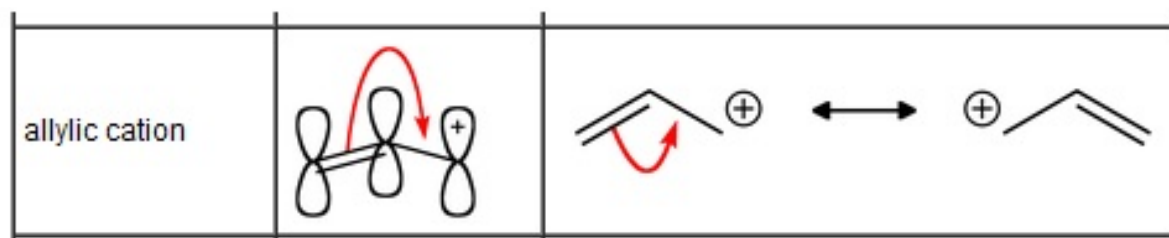
Why? Resonance.



Resonance allows for the positive charge to be distributed over multiple carbons, which is a stabilizing influence.

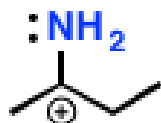


This carbocation cannot be stabilized by resonance.

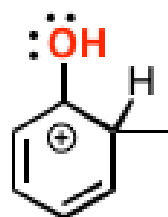


Estabilidade de Carbocátions

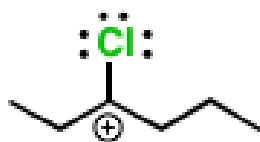
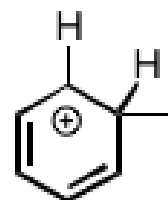
3. Adjacent atoms with lone pairs stabilize carbocations



is more stable than



is more stable than



is more stable than

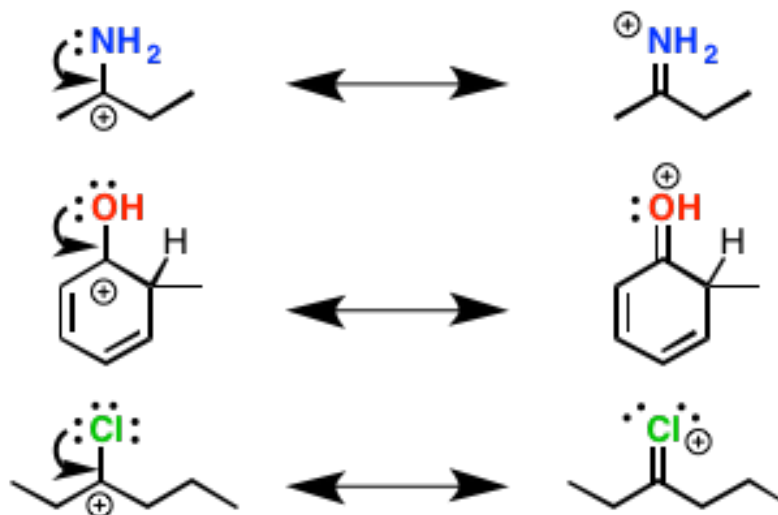


(yes - halides too!)

Estabilidade de Carbocátions

Why? Resonance (again)

Donation of a lone pair by the atom allows for formation of a new π bond, which is a stabilizing influence



Even though Cl is fairly electronegative the lone pair can still form a π bond!

Estabilidade de Carbocátions

relative stabilities of carbocations

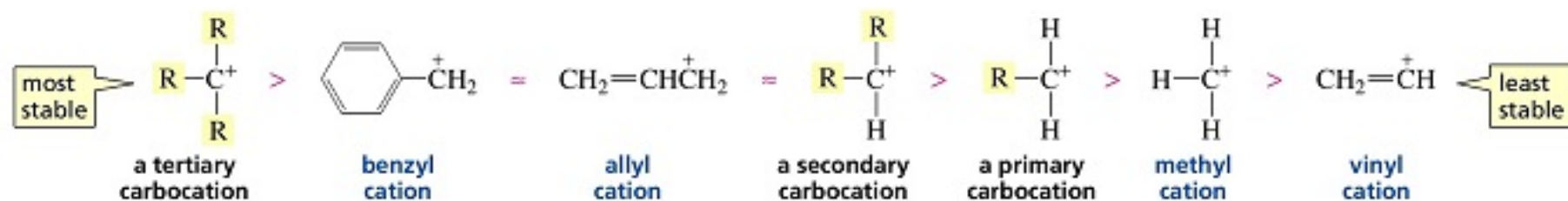
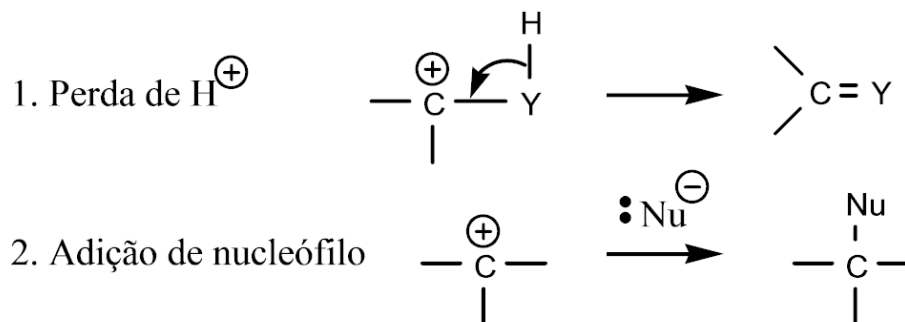
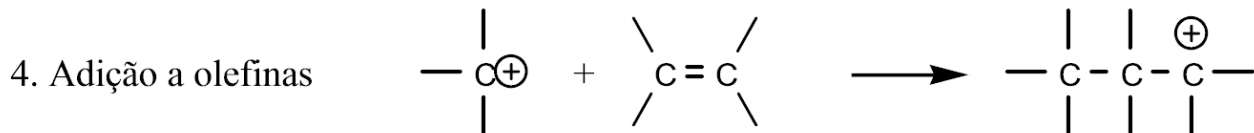
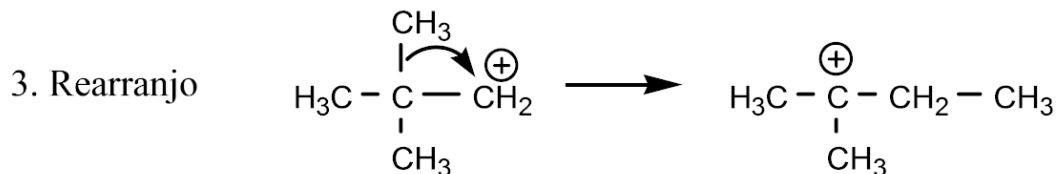


Figura 3. Reações dos carbocátions

Formando produtos estáveis



Formando outros carbocátions

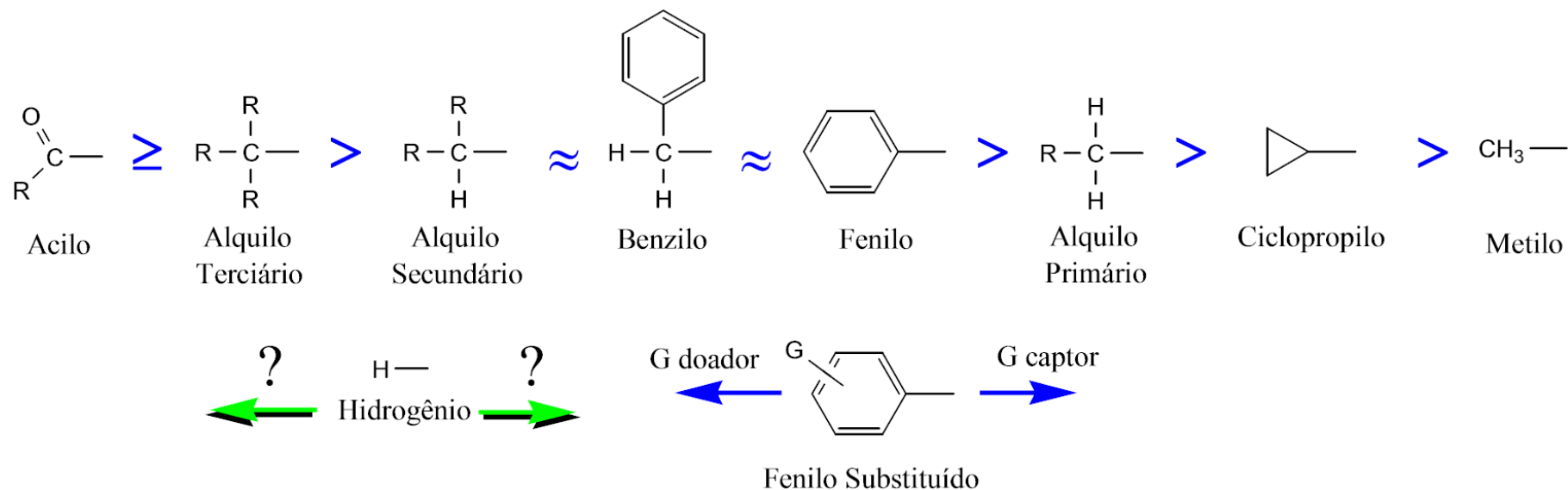


Rearranjos dos carbocátions

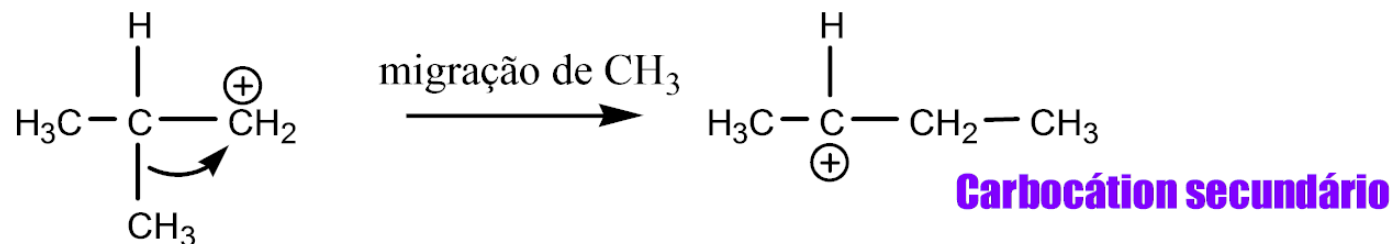
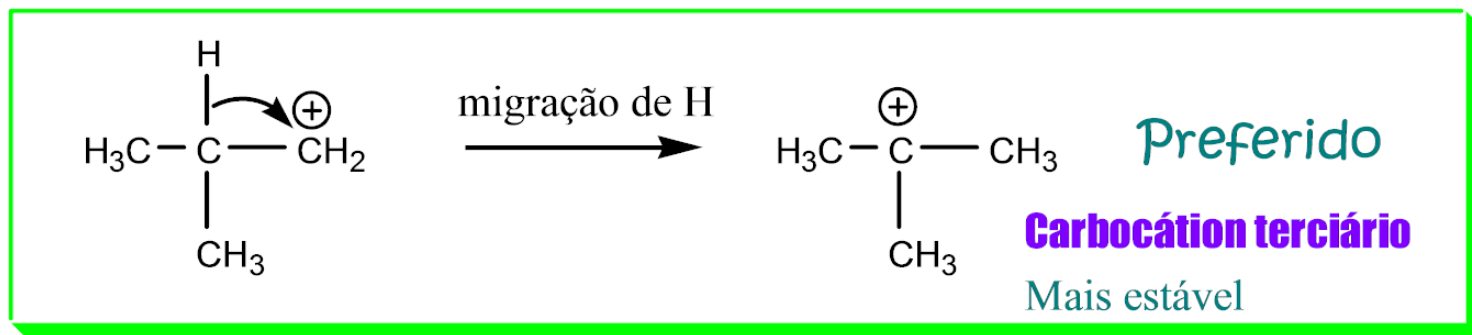
Algumas regras básicas:

1. Rearranjos de carbocátions ocorrem sempre no sentido de formar um carbocátion **mais estável**. **Se há possibilidade de formar um carbocátion bem mais estável (por exemplo, passando de primário para terciário)**, então é praticamente certo que o rearranjo ocorrerá. O julgamento da estabilidade deve incluir considerações sobre tensão de anéis, congestionamento estérico, etc. etc.
2. Os rearranjos ocorrem mais comumente por migração de grupos **entre carbonos vizinhos (migração-1,2)**. **Existem outras migrações, mas são muito raras.**
3. Alguns grupos migram com facilidade muito maior do que outros, como se pode demonstrar em grande número de experimentos. Infelizmente, porém, há muitas exceções que nos deixam inseguros. Um princípio geral é que **a aptidão migratória parece estar relacionada (mas apenas de forma aproximada) à capacidade do grupo de estabilizar uma carga positiva parcial.**

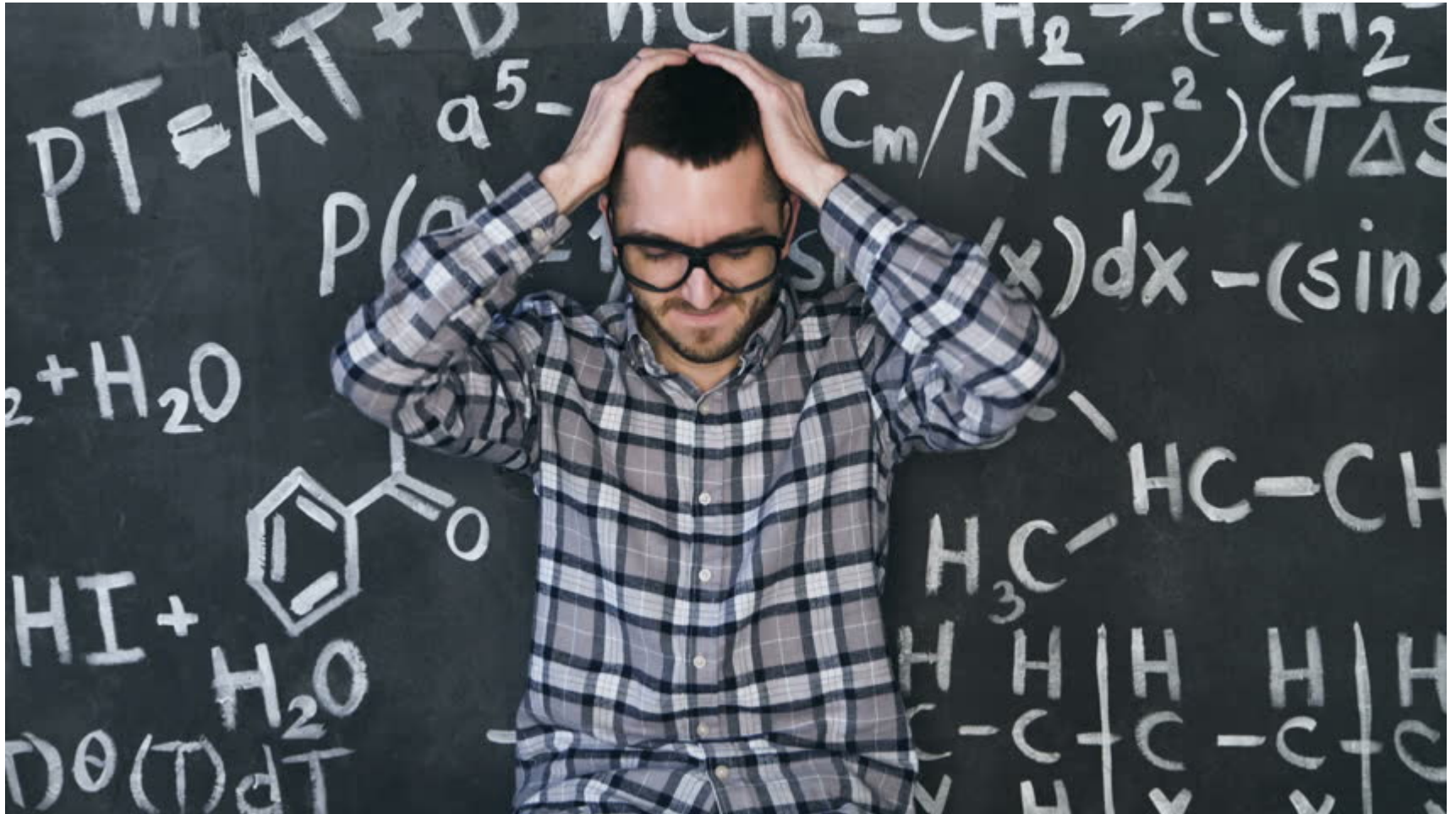
Figura 4. Aptidão migratória de vários grupos



Esquema 1. Qual grupo deve migrar?

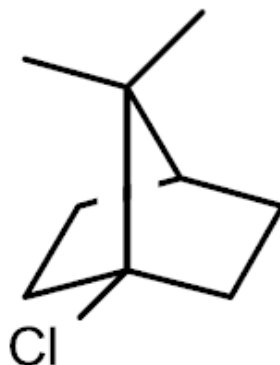


Problemas



Problema 2.

- Uma das maneiras de gerar um carbocátion é tratar um haleto de alquilo com solução alcoólica de nitrato de prata. Muitas dessas reações ocorrem rapidamente à temperatura ambiente. Quando o haleto abaixo foi aquecido a refluxo com solução alcoólica de AgNO_3 por 48 horas, no entanto, não ocorreu nenhuma reação. Explique.



Resposta 2.

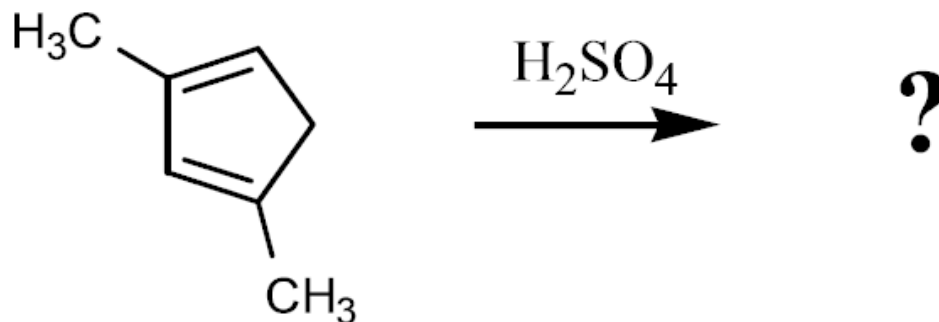
- O carbocátion que se formasse nesta reação não poderia assumir a forma planar em que os carbocátions são normalmente mais estáveis.

Problema 3

- Você sabe que são dadas 3 ordens de estabilidade dos carbocátions (incluindo diferentes espécies). Junte-as todas e faça sua própria ordem incluindo todos os tipos anteriores (metílico, primário, secundário, terciário, vinílico primário, vinílico secundário, alílico, benzílico) e incluindo também os carbocátions ciclopropilmetílicos. Faça um quadro.

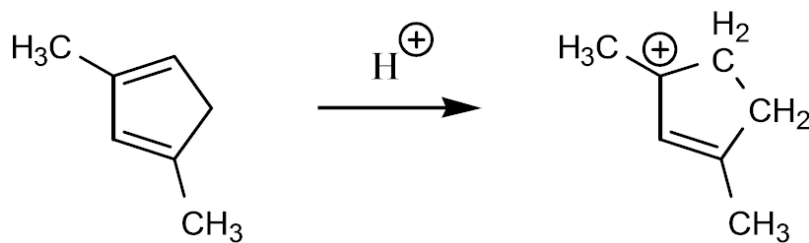
Problema 4.

- Quando 1,3-dimetilciclopenta-1,3-dieno é dissolvido em ácido sulfúrico concentrado forma-se uma solução de carbocátion estável que pode ser analisada por ressonância magnética nuclear de próton. Neste tipo de análise, os núcleos dos átomos de hidrogênio emitem sinais em frequências determinadas que dependem de sua vizinhança estrutural na molécula. Podemos dizer, de forma simplificada, que cada pico corresponde a um tipo de hidrogênio (todos os hidrogênios que correspondem a um mesmo pico têm vizinhanças estruturais idênticas). No espectro da mencionada solução de carbocátion há apenas três picos e, pela área dos picos, podemos dizer que um corresponde a 6 hidrogênios, outro a 4 hidrogênios e o terceiro pico corresponde a apenas 1 hidrogênio. Sugira uma estrutura para o carbocátion.

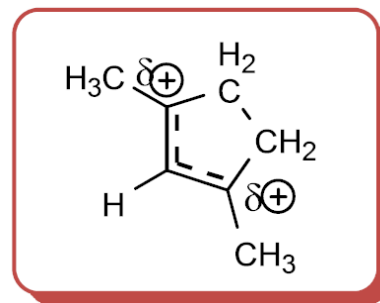
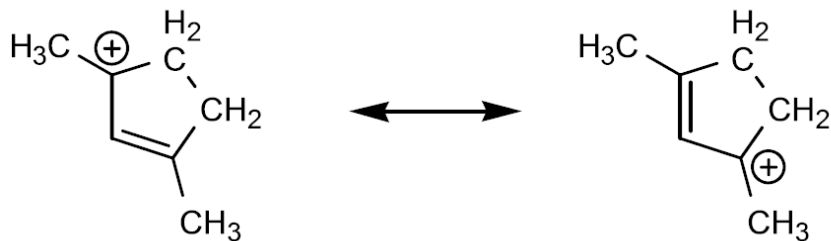


Resposta 4.

- A adição de H^+ deve ocorrer de maneira a formar o carbocátion mais estável. Há apenas uma posição para a adição de H^+ que produz um carbocátion simultaneamente alílico e terciário:

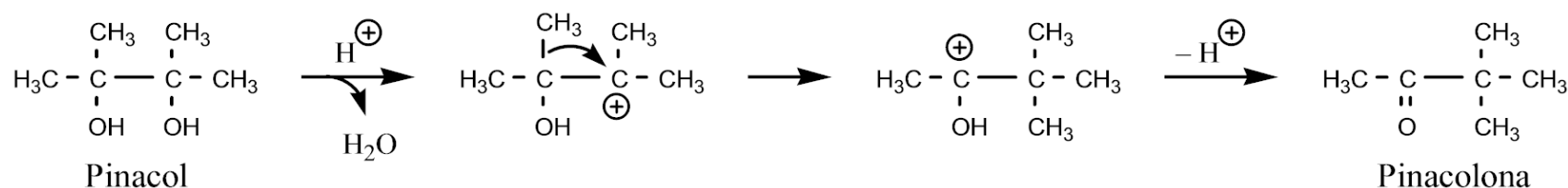


Este carbocátion, como escrito acima, teria dois grupos CH_3 diferentes e dois grupos CH_2 também diferentes um do outro. Para explicar o espectro com 6 hidrogênios de um tipo, 4 hidrogênios de outro tipo e 1 hidrogênio de um terceiro tipo, temos que admitir que as duas formas canônicas abaixo contribuem igualmente para a formação do híbrido de ressonância.



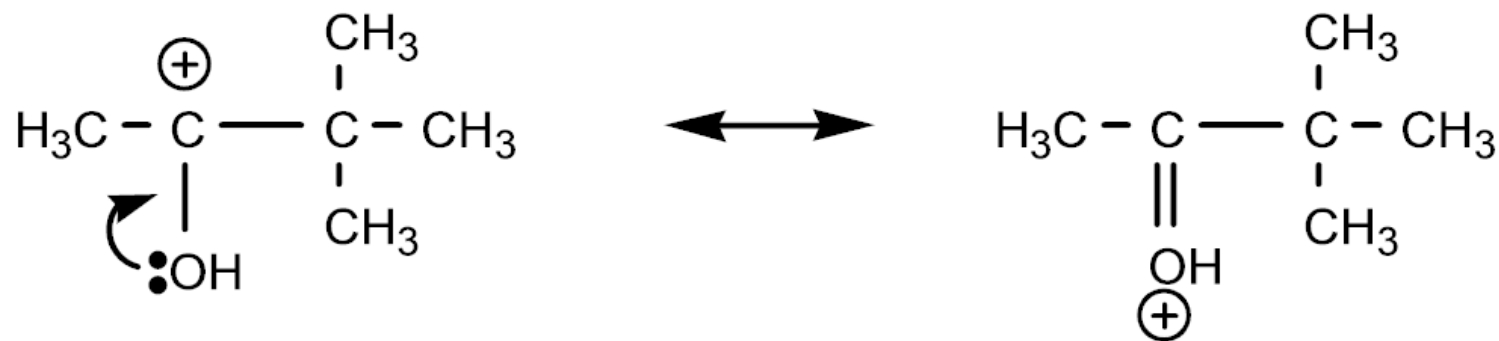
Problema 5.

- O composto pinacol, quando tratado com ácidos, pode sofrer um rearranjo dando pinacolona. Considerando que carbocátions geralmente só sofrem rearranjo para formar carbocátions mais estáveis, explique por que ocorre este rearranjo.



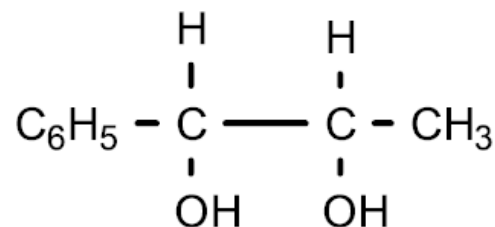
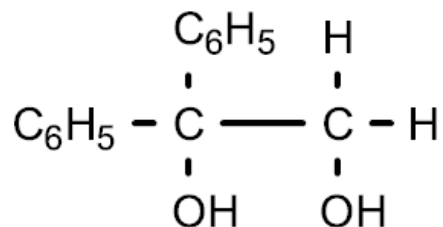
Resposta 5

- O carbocátion formado no rearranjo é mais estável do que o original por causa da ressonância com o par de elétrons do oxigênio.

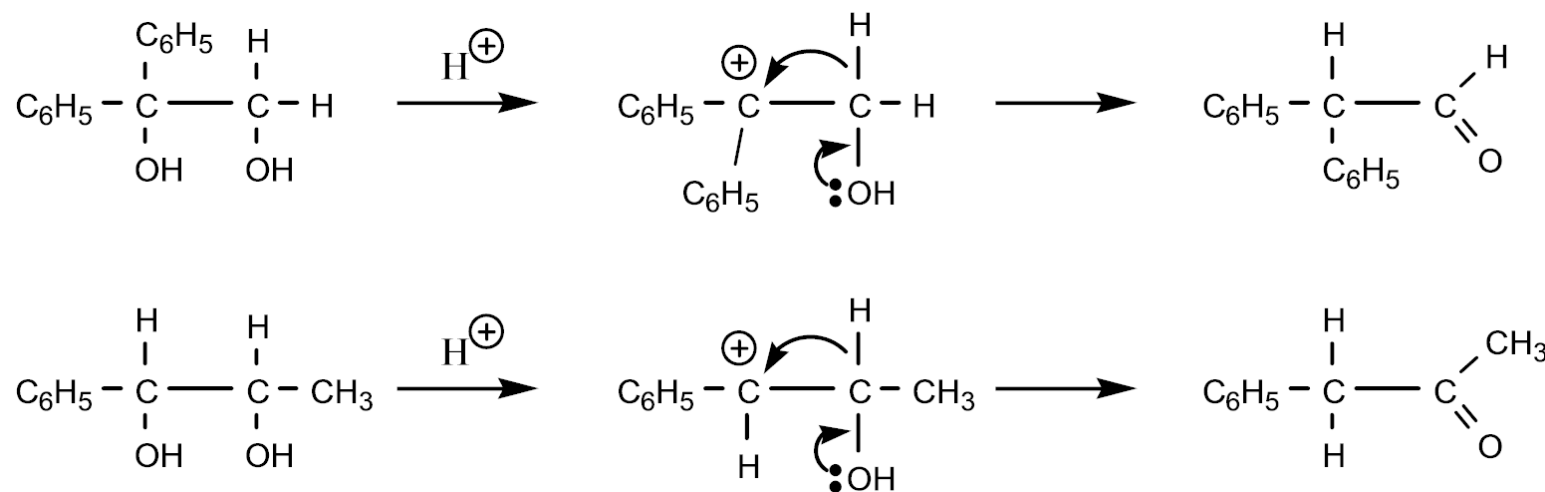


Problema 6.

- O rearranjo mostrado no problema anterior ocorre com muitos glicóis (1,2-dióis), sendo chamado de “rearranjo do pinacol” ou “rearranjo pinacol-pinacolona”. Procure prever o que acontecerá com os glicóis a seguir, se tratados com ácido. Sugestão: não se esqueça de se perguntar “qual grupo OH deverá sair?” e depois “qual grupo deverá migrar?”.

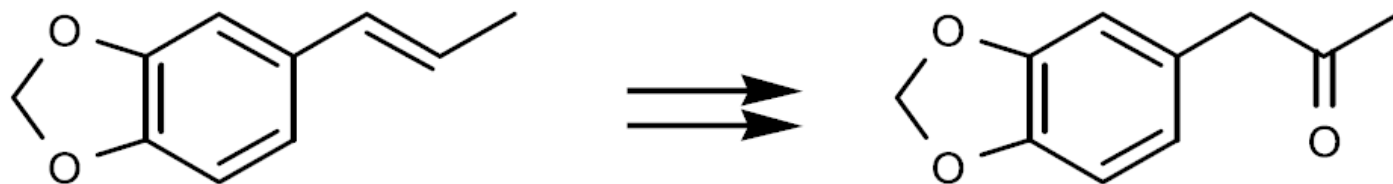


Resposta 6.



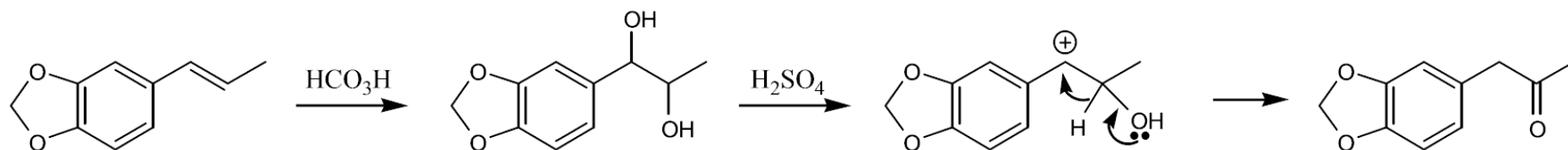
Problema 7.

- Em um projeto para preparar um medicamento a partir de um produto natural abundante, um químico precisava fazer a transformação abaixo. Sugira um método para efetuar essa transformação.



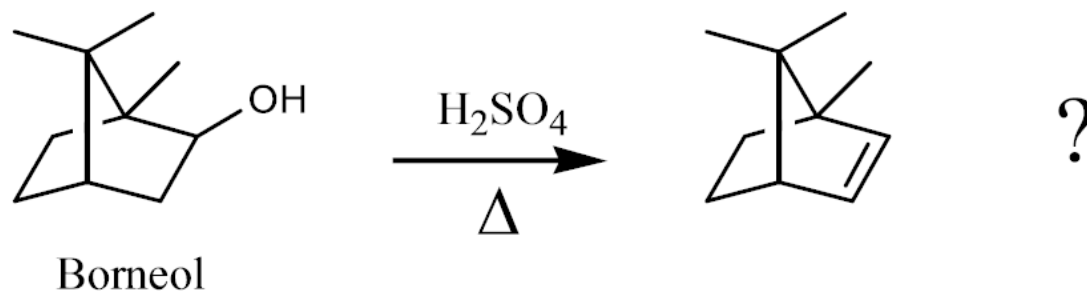
Resposta 7.

- Formação de um pinacol, e rearranjo.



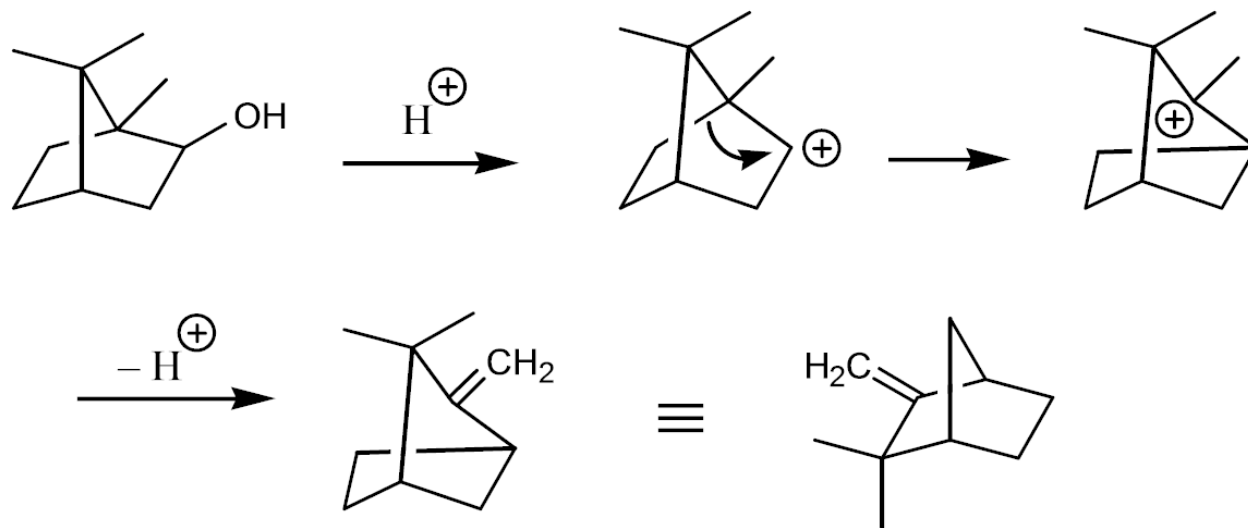
Problema 8.

- Parece-lhe razoável que um químico proponha, em um projeto de síntese, a transformação a seguir?



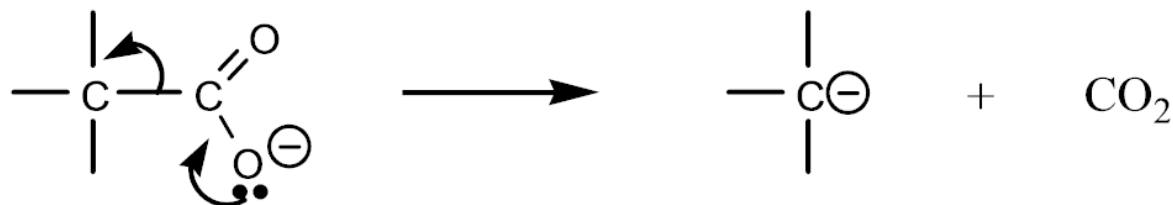
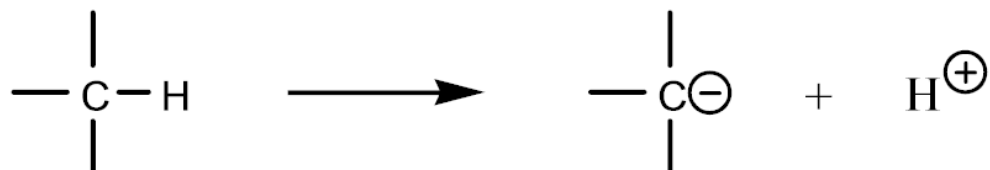
Resposta 8

- Não, não é razoável: a eliminação de álcoois por tratamento com ácido sulfúrico ocorre pelo mecanismo E1 (formação de carbocátion). Carbocátions estão sempre sujeitos a rearranjos: formar um carbocátion secundário em posição vizinha a um centro quaternário é certamente convidar a um rearranjo. De fato, nesta reação o que ocorre é:

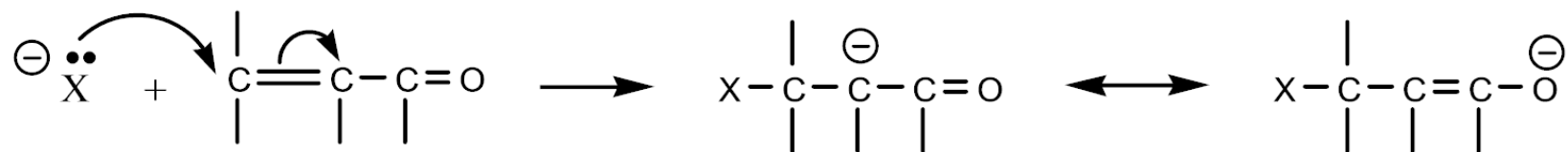


Carbânions

Esquema 2. Remoção de um grupo eletrofílico



Esquema 3. Adição de grupo negativo



Esquema 4. Metalacão redutiva

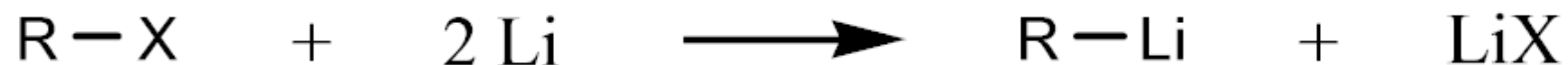
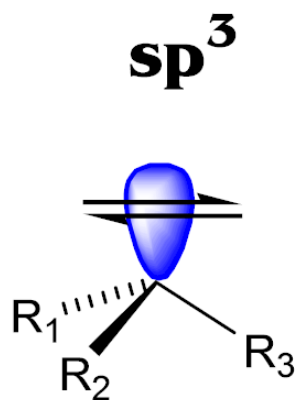
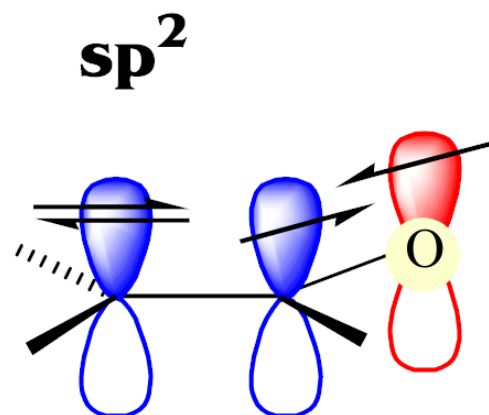


Figura 5. Carbânions



Carbânion isolado



Carbânion conjugado

Figura 5. Carbânions

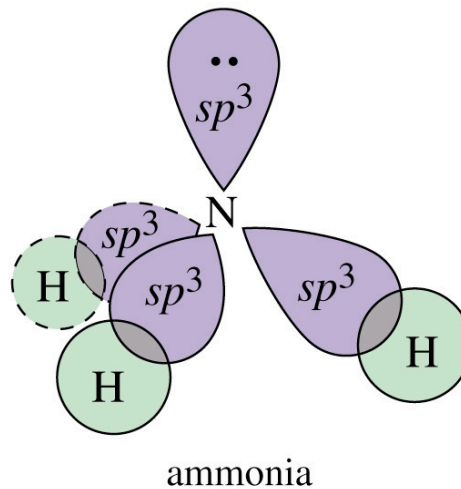
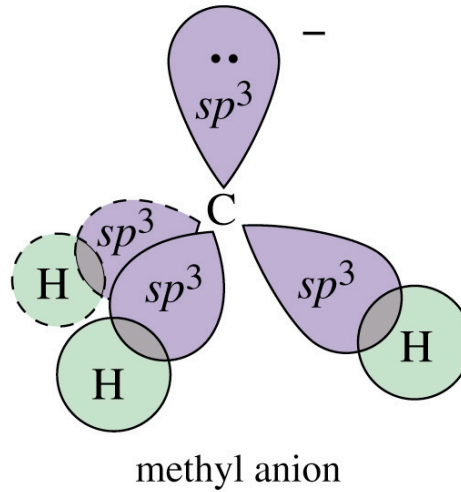
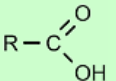
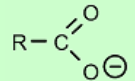
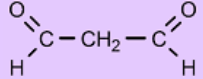
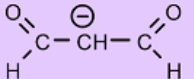
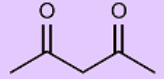
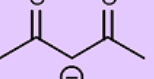
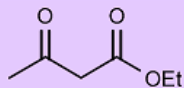
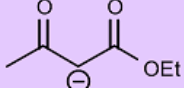
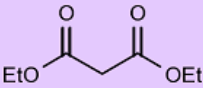
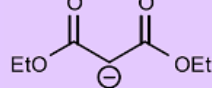
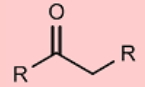
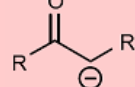
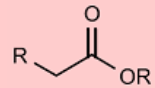
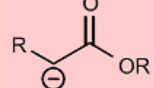
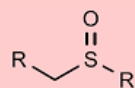
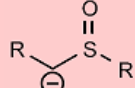
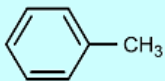
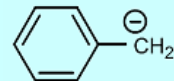

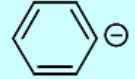


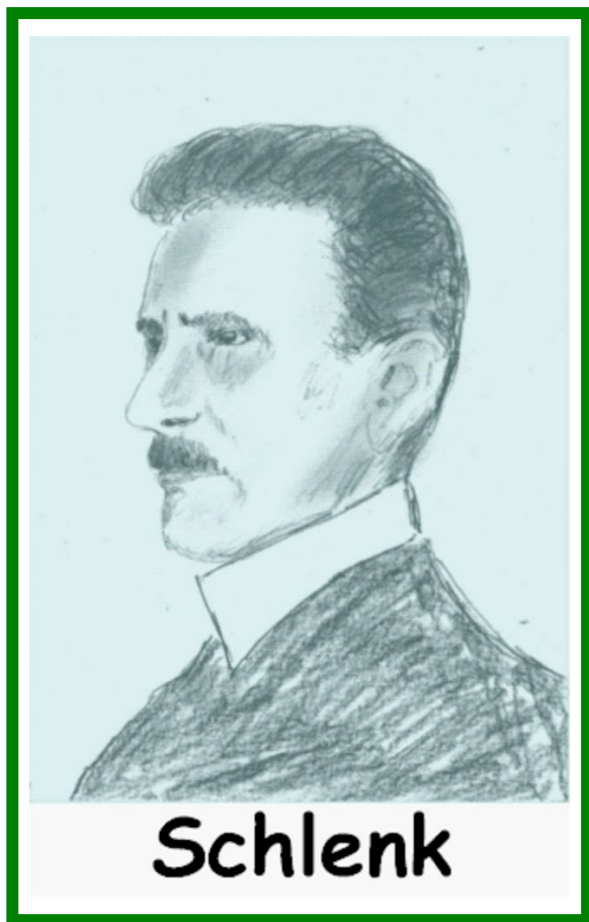


Tabela 1. Valores de pK_a relativos à água

Ácido	Base	pK_a
		4 – 5
		5
		9
		11
		13
H_2O	HO^-	15,7
		19 – 20

Ácido	Base	pK_a
		24,5
$HC \equiv CH$	$HC \equiv C^-$	25
		33,5
		35
$H_2C=CH_2$	$H_2C=CH^-$	36,5
		37
		39
CH_4	CH_3^-	40
C_2H_6	$C_2H_5^-$	42
$(CH_3)_3CH$	$(CH_3)_3C^-$	44

Schlenk



Wilhelm Johann Schlenk, 1879-1943, químico alemão. Ficou muito conhecido pelo frasco de Schlenk, um balão com uma saída lateral para se fazer vácuo ou para introduzir gás inerte, excelente para se realizar trabalhos na ausência de ar. Existe uma grande coleção de vidros de laboratório chamados de vidros de Schlenk.

Figura 6. Estabilidade relativa de carbânions

ESTABILIDADE RELATIVA DE CARBÂNIONS

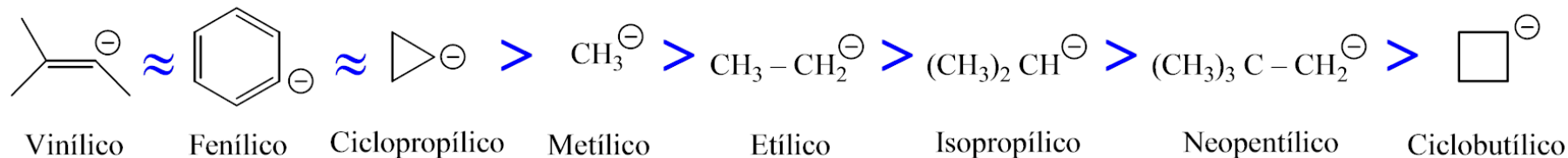
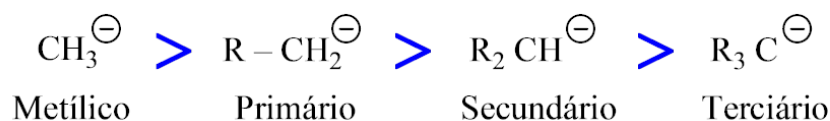


Figura 7. Estabilização por conjugação

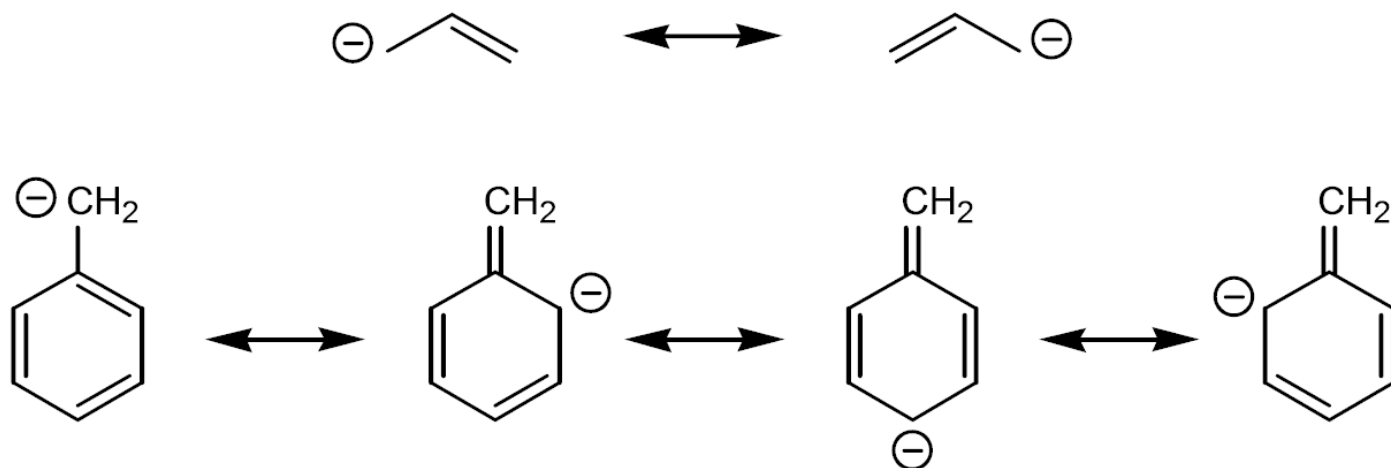


Figura 8. Estabilidade dos enolatos

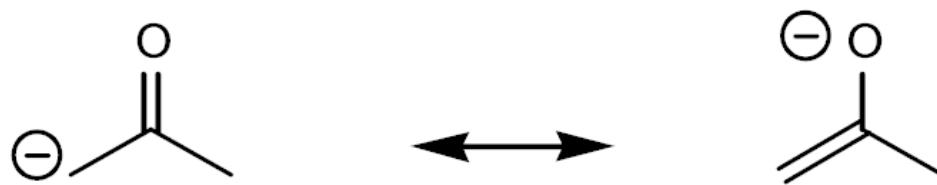


Figura 9. Enolato de um composto β -dicarbonílico

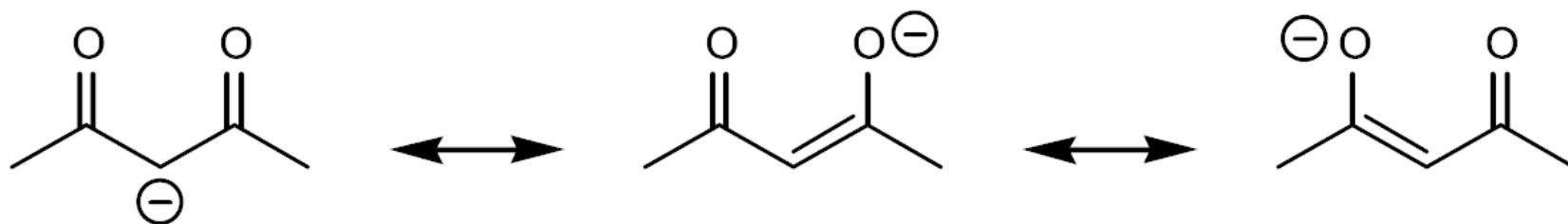
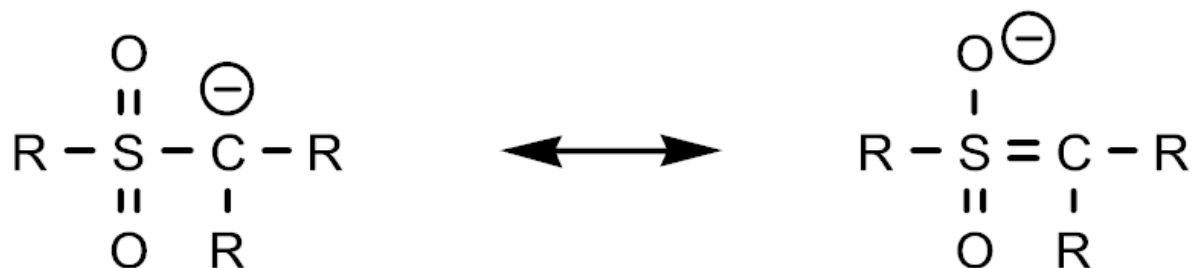


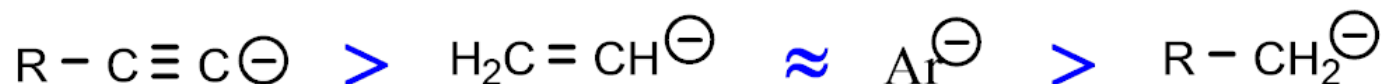
Figura 10. Conjugação com orbital d



O carbânion pode ser estabilizado por conjugação do par de elétrons com o orbital *d* de um elemento da segunda fila da tabela periódica (enxofre e fósforo são os mais comuns. Essa é a razão pela qual são relativamente estáveis os carbânions de sulfóxidos, sulfonas, fosforanas etc.

Figura 11. Ordem de estabilidade devido a caráter s

Estabilidade

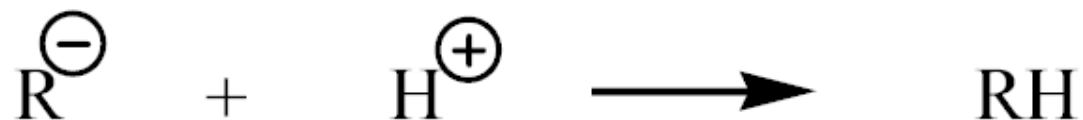


sp = “caráter s”: 50%

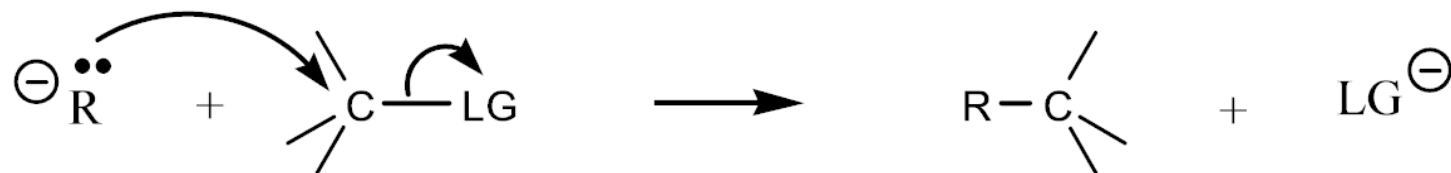
sp² = “caráter s”: 33%

sp³ = “caráter s”: 25%

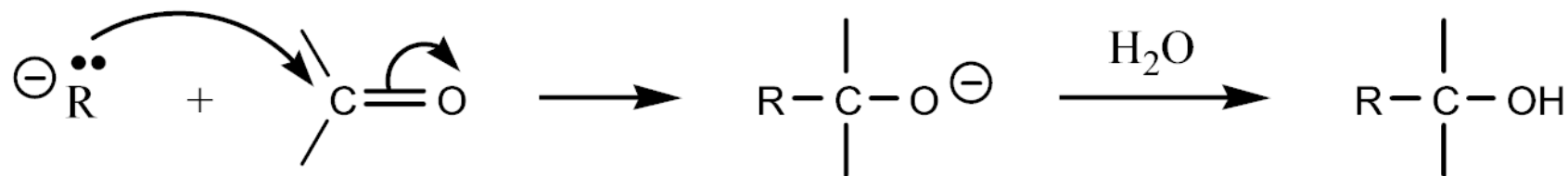
Esquema 5. Reação mais simples dos carbânions



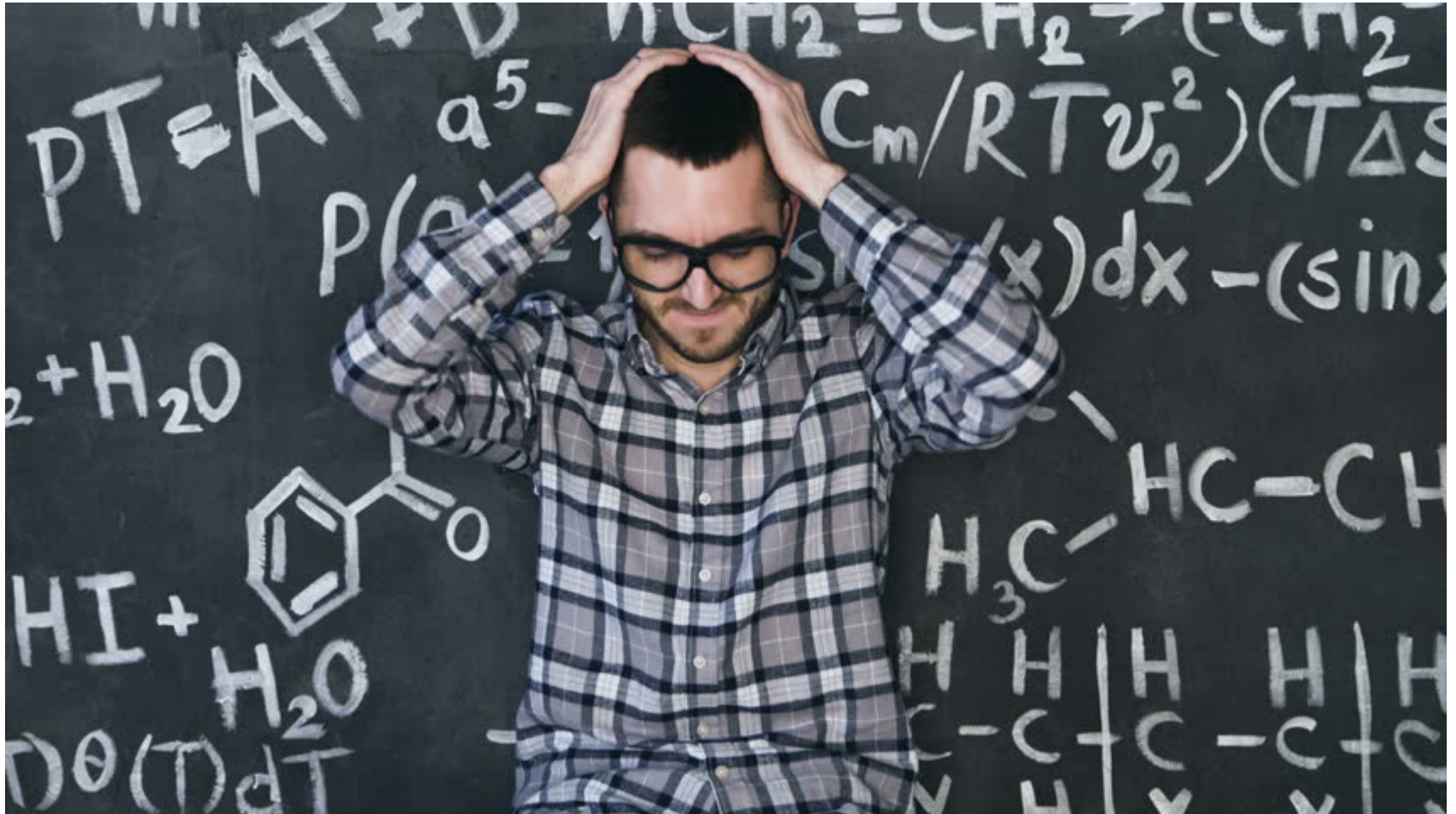
Esquema 6. Reação de substituição nucleofílica



Esquema 7. Adição a carbonilas

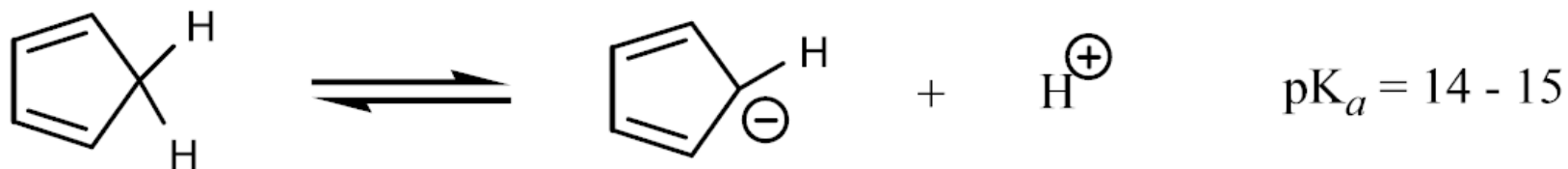


Problemas



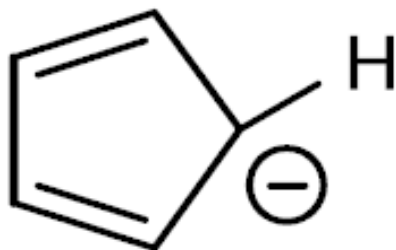
Problema 9.

- O ciclopentadieno tem acidez termodinâmica anormalmente alta para um composto que forma carbânion “alquílico” (seu pK_a é 14 – 15 em relação à água). Explique essa extraordinária acidez do ciclopentadieno.



Resposta 9

- O equilíbrio é bem deslocado pelo fato do ânion formado ser aromático (6 elétrons π , todos os carbonos do anel com hibridização sp^2).



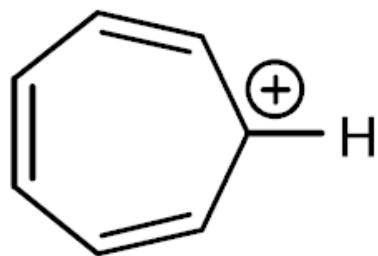
Aromático!

Problema 10.

- Você poderia sugerir um carbocátion que fosse muito estável por uma razão semelhante à utilizada para justificar a acidez do ciclopentadieno (problema anterior)?

Resposta 10.

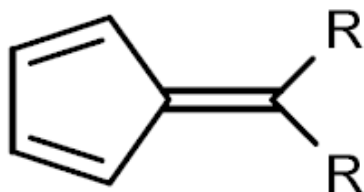
- As sugestões podem ser várias. Uma bem comum é o íon tropílio:



íon tropílio, aromático.

Problema 11.

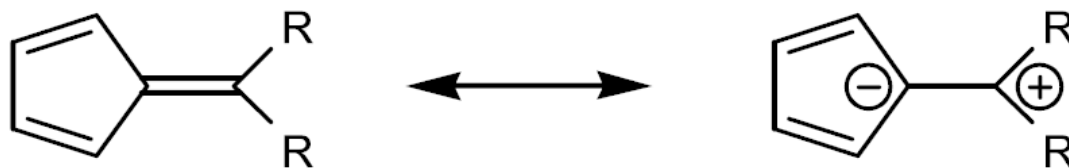
- Você saberia dizer por qual razão os fulvenos têm momentos de dipolo altos?



Um fulveno

Resposta 11.

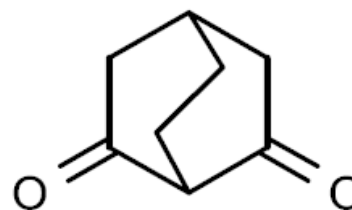
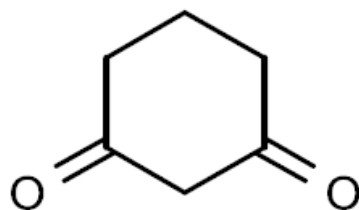
- A razão é similar à apresentada nos problemas anteriores; uma das formas canônicas é polar e é especialmente estável por ter um anel aromático.



Forma canônica aromática

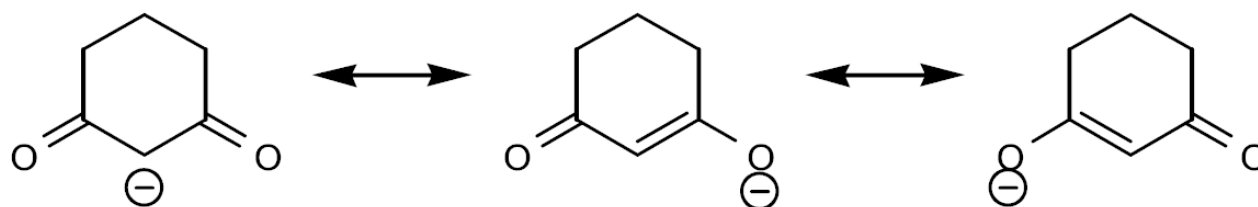
Problema 12.

- Qual dos dois compostos abaixo você acha que daria um enolato mais estável? Por quê?

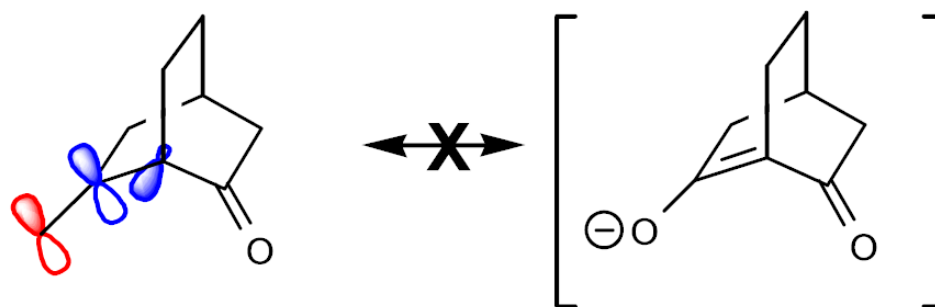


Resposta 12. (Continua)

- O enolato mais estável seria da ciclo-hexano-1,3-diona, que pode ser estabilizado por duas carbonilas:



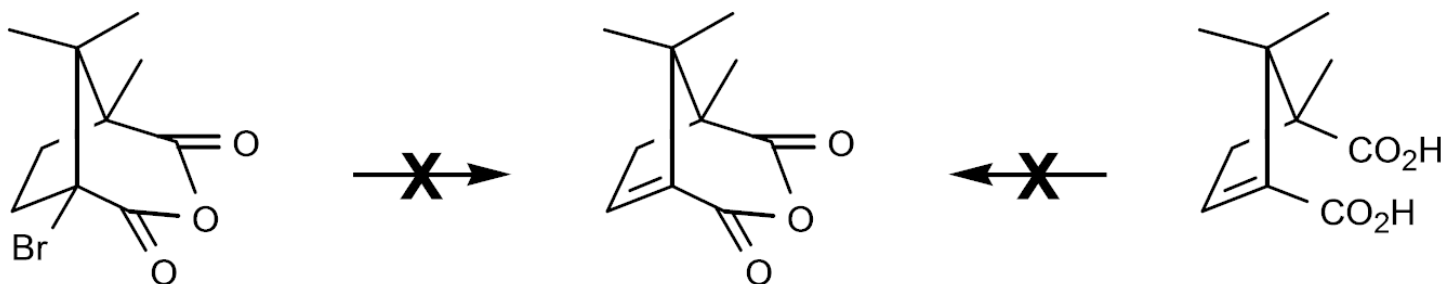
- A biciclo[2.2.2]octano-2,6-diona, por outro lado, não pode estabilizar o carbânion por conjugação, porque os orbitais que deveriam se superpor ficam perpendiculares um ao outro.



Estrutura
não possível!

Resposta 12. (Continuação 1)

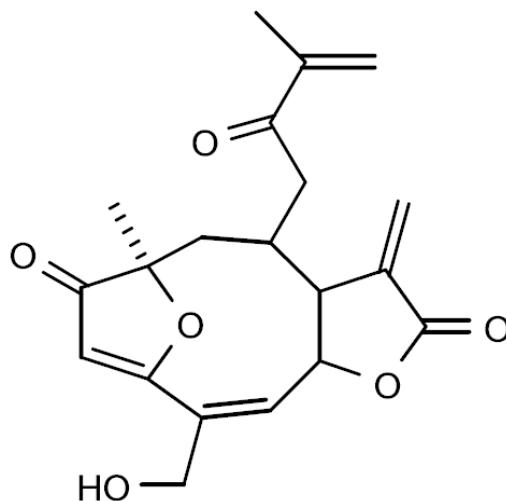
- Julius Bredt, 1855-1937, químico alemão que primeiro estabeleceu a estrutura da cânfora, notou em 1924 que não se conseguia fazer uma dupla tendo um dos carbonos sp^2 na cabeça de ponte. Ele observou, por exemplo, que não conseguia fazer nenhuma das reações abaixo.



A impossibilidade de fazer uma dupla envolvendo um carbono cabeça de ponte de um sistema bicíclico ficou conhecida como “regra de Bredt”. A explicação é que o sistema bicíclico, muito rígido, mantém o orbital em ângulo que não permite superposição com o orbital do carbono vizinho para formar a dupla.

Resposta 12. (Continuação 2)

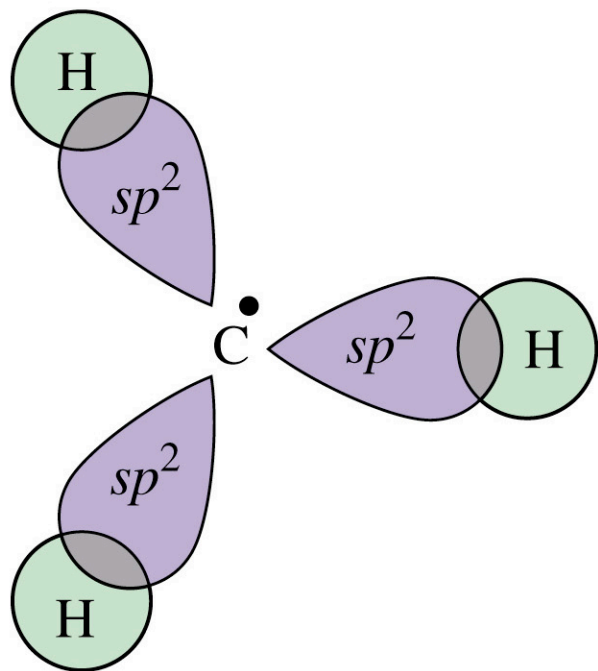
- Você deve compreender, no entanto, que a regra de Bredt só é válida para anéis relativamente pequenos. Ao aumentar o tamanho dos anéis, o sistema torna-se mais flexível e passa a ser possível fazer essas duplas. Existem até produtos naturais bem estáveis, como o goiazensolido, que contêm duplas em cabeças de ponte.



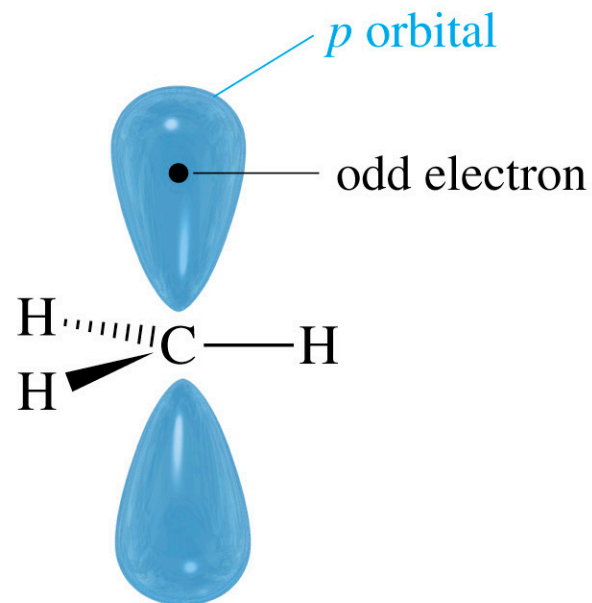
Goiazensolido

Radicais

Estrutura do átomo de carbono radical: Hibridização do tipo sp^2



top view



side view

Radicais

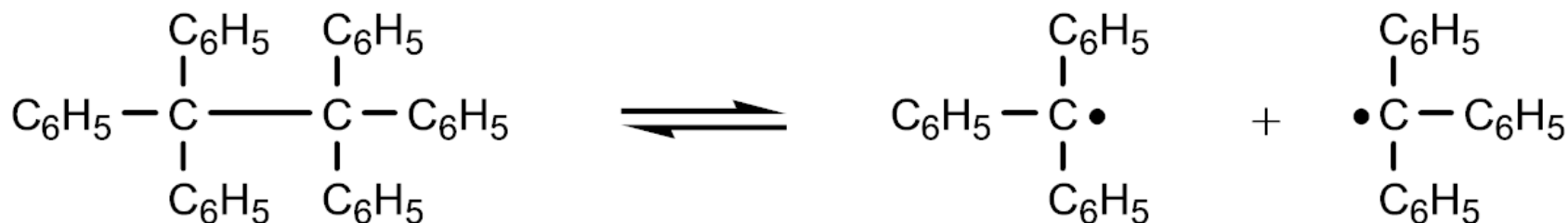
Têm grande importância em reações utilizadas na indústria. Nas reações mais comumente efetuadas em laboratório, o número de reações envolvendo radicais é bem menor do que os que envolvem carbocátions e carbânions, mas há um número significativo

A formação direta de radicais orgânicos ocorre quando a energia térmica (ou de vibração) da molécula atinge o valor da energia de dissociação da ligação C–H ou C–C. Essas energias são em torno de uns 400 kJ/mol, o que exige aquecimento bem forte, em fase gasosa, para formar radicais.

É mais comum utilizar uma radiação eletromagnética para formar radicais: radiação de 300 nm (no início da faixa do ultravioleta) tem fótons com energia ~ 400 kJ/mol. Irradiação nessas frequências pode ser usada para iniciar reações radicalares.

Algumas moléculas, no entanto, têm a energia de alguma ligação bem pequena, o que pode ocorrer por várias razões (interação estérica, tensões de variada natureza, estabilização de certos estados de transição por ressonância, etc.), de forma que a ruptura pode ocorrer em temperaturas bem inferiores. Um exemplo extremo é o do hexafeniletano, que tem uma energia de ligação C–C de apenas 46 kJ/mol: como consequência, em solução este composto existe como um equilíbrio com o radical **mesmo à temperatura ambiente!**

Esquema 8. Um exemplo extremo



Esquema 9. Formação de radicais orgânicos por ação de cloro e luz

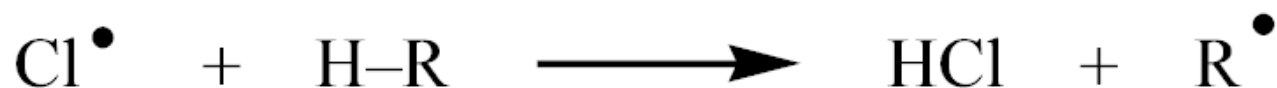
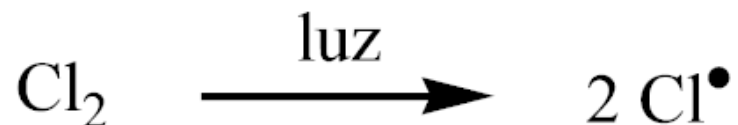
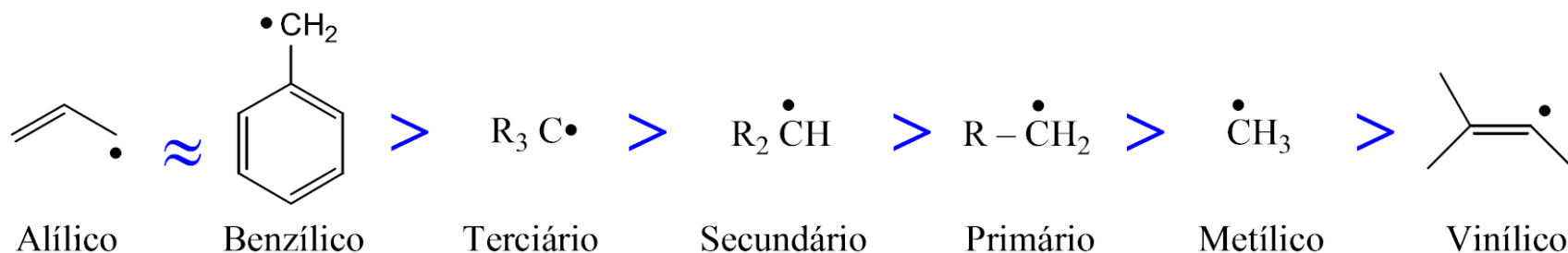


Figura 12. Estabilidade relativa dos radicais

Estabilidade dos radicais



Esquema 10. Extinção de radicais

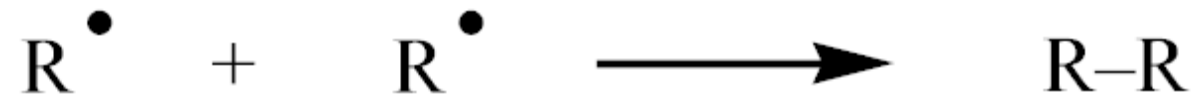
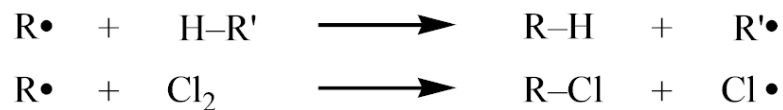
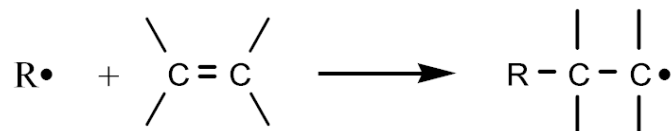


Figura 13. Reações de propagação de radicais

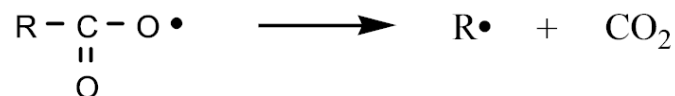
1. Abstração de um outro átomo



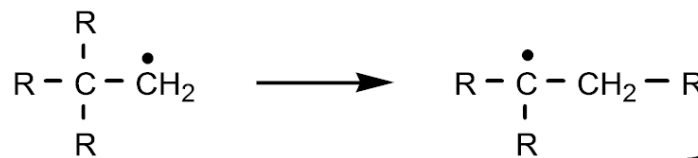
2. Adição a uma ligação múltipla



3. Decomposição

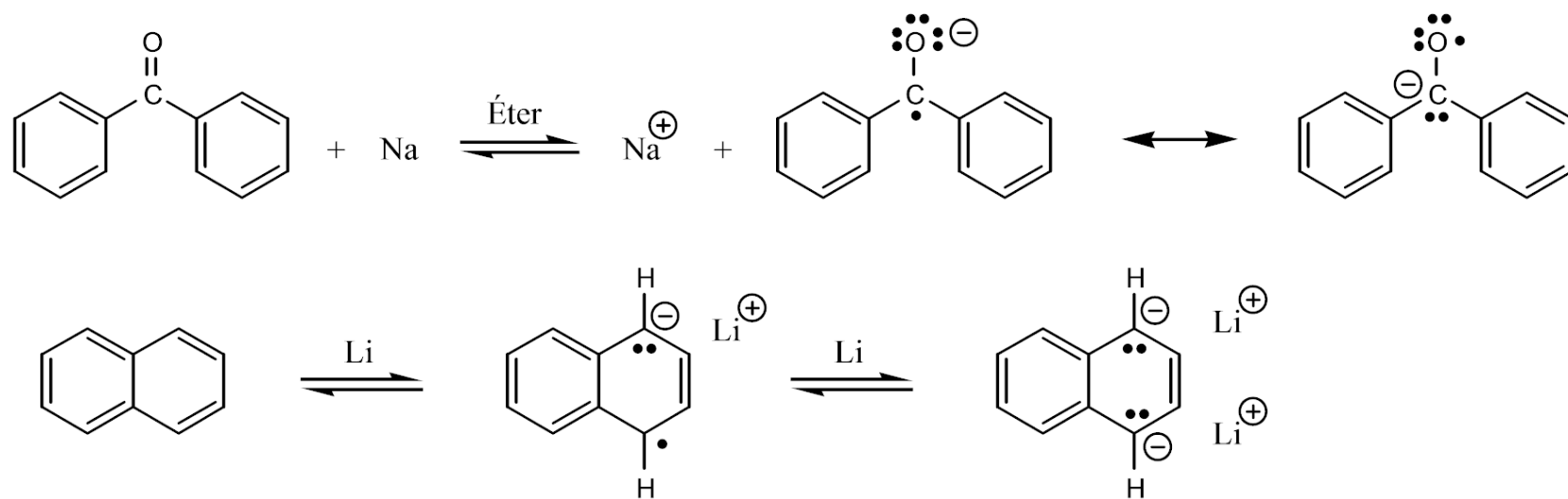


4. Rearranjo: apesar de serem *bem mais raros* do que no caso dos carbocátions, também ocorrem alguns rearranjos de radicais.



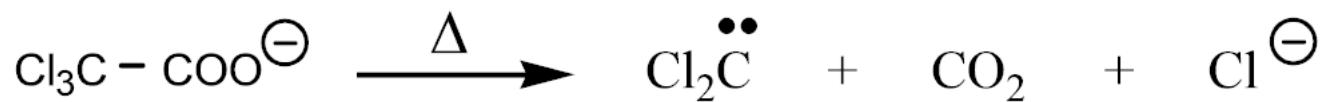
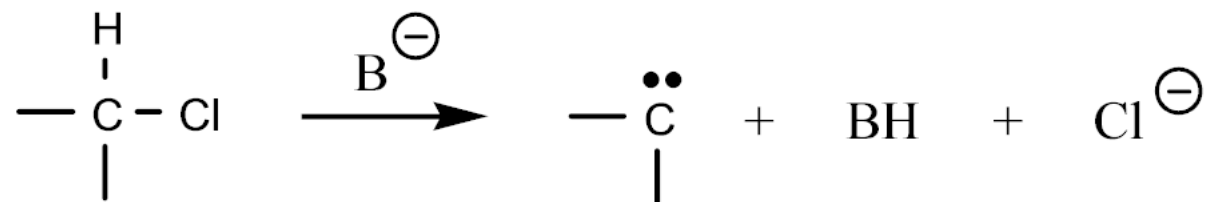
**Menos
Comuns**

Esquema 11. Ânions radicalares e diânions



Carbenos

Esquema 12. Eliminação α formando carbenos



Esquema 13. Desintegração formando carbenos

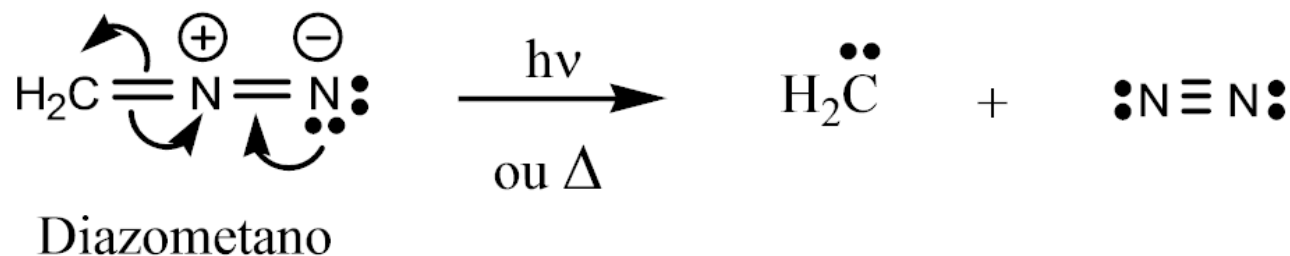
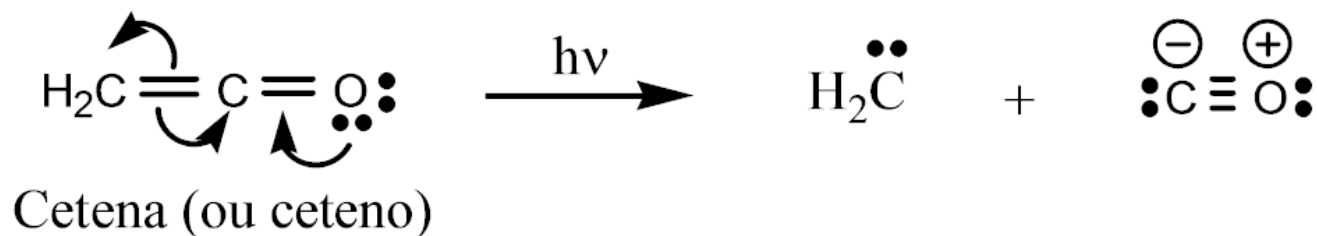
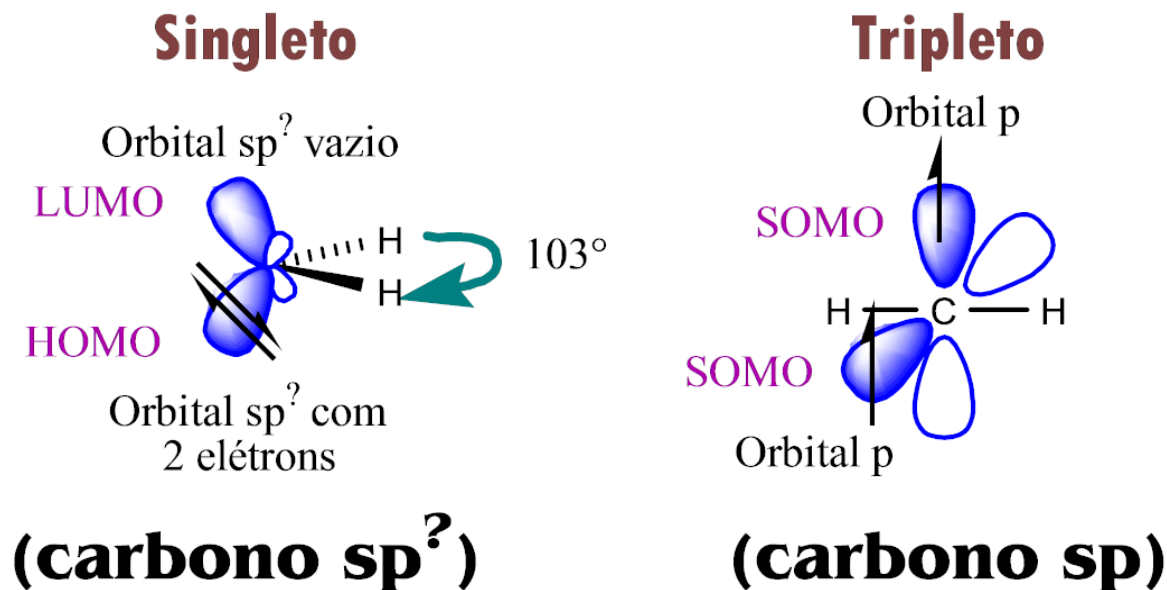


Figura 14. Estrutura dos carbenos



- O carbeno tripleto está representado aqui como sendo linear, que é a forma mais comum; carbenos envolvendo anéis aromáticos, porém, podem ter forma “dobrada”.

Singleto, Dubleto, Tripleto

Singleto, dubleto, tripleto, referem-se aqui à degenerescência (D) do estado eletrônico. A degenerescência é dada por:

$$D = 2S + 1,$$

onde S é a soma de todos os spins dos elétrons.

- **Di-radical singleto.** Um “di-radical” singleto tem dois elétrons emparelhados no mesmo orbital; um elétron tem spin $+\frac{1}{2}$ e o outro $-\frac{1}{2}$. A soma dos spins é zero, e a degenerescência é $D = (2 \times 0) + 1 = 1 \Rightarrow$ singleto.

Um estado eletrônico singleto não dá nenhum sinal no espectro de ressonância de spin eletrônico.

- **Radical simples, dubleto.** Um radical R^\cdot tem um elétron desemparelhado.; $S = \frac{1}{2}$ e $D = (2 \times \frac{1}{2}) + 1 = 2 \Rightarrow$ dubleto.

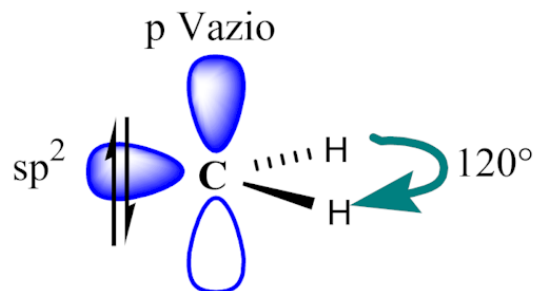
Um estado eletrônico dubleto dá uma única linha no espectro de ressonância de spin eletrônico (na ausência, claro, de desdobramentos causados pelo núcleo).

- **Di-radical tripleto.** Um di-radical tripleto tem dois elétrons desemparelhados em orbitais adjacentes degenerados, um em cada orbital. Os dois elétrons têm o mesmo spin, $+\frac{1}{2}$. $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ e $D = (2 \times 1) + 1 = 3 \Rightarrow$ tripleto.

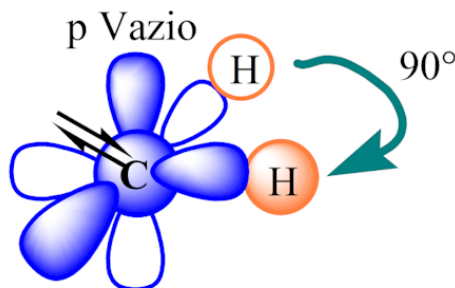
Um estado eletrônico tripleto dá duas linhas no espectro de ressonância de spin eletrônico (na ausência de desdobramentos causados pelo núcleo).

Figura 15. Dois extremos e um meio-termo

CARBENO SINGLETTO



Extremo 1



Extremo 2



Meio termo

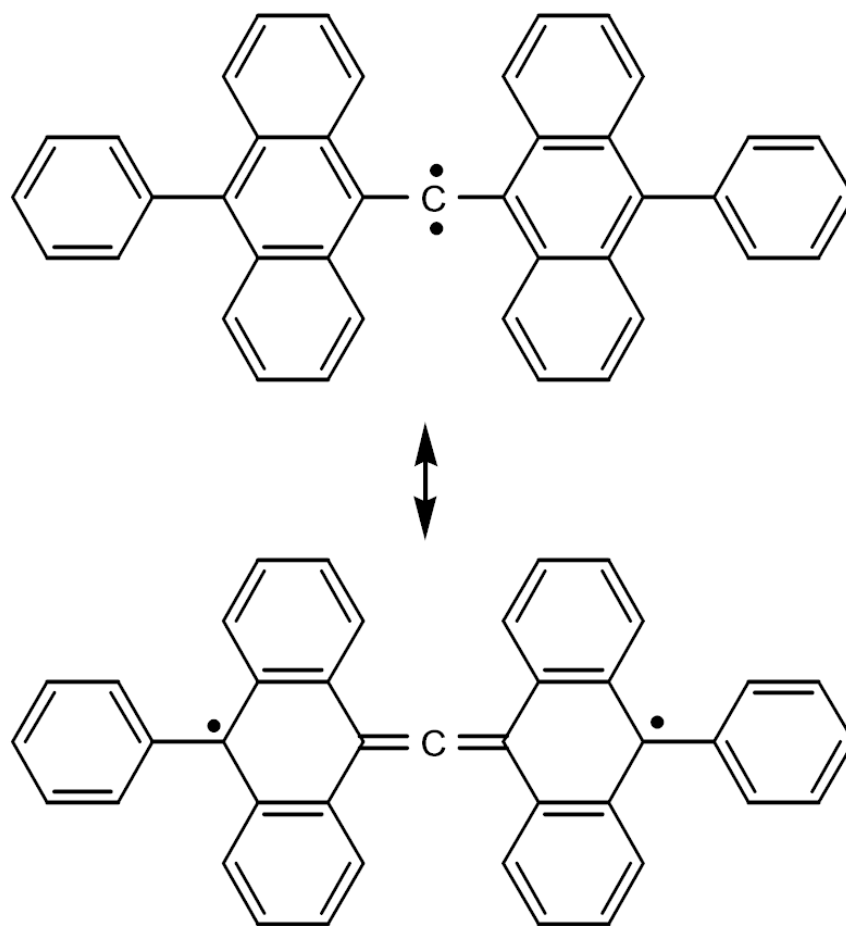
Tomiooka



O tempo de meia-vida dos carbenos é geralmente bem menor que 1 segundo. O professor Hideo Tamioka, porém, preparou em 2001 um carbeno que tem tempo de meia-vida de 19 minutos à temperatura ambiente.

[Hideo Tomioka](#), nascido em 1941, professor japonês da Universidade de Mie (Japão), executou inúmeras pesquisas sobre carbenos.

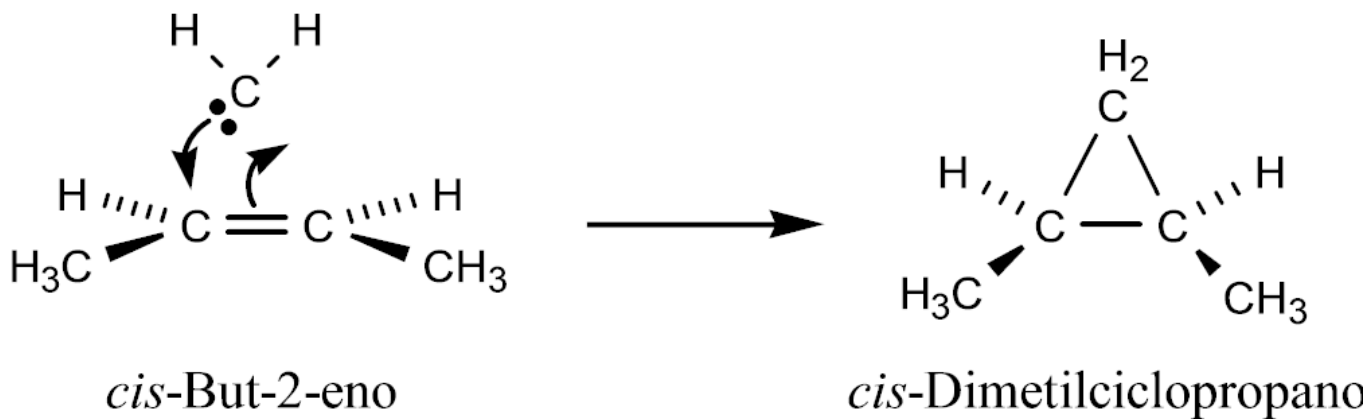
Figura 16. O carbeno extraordinariamente estável de Tomioka



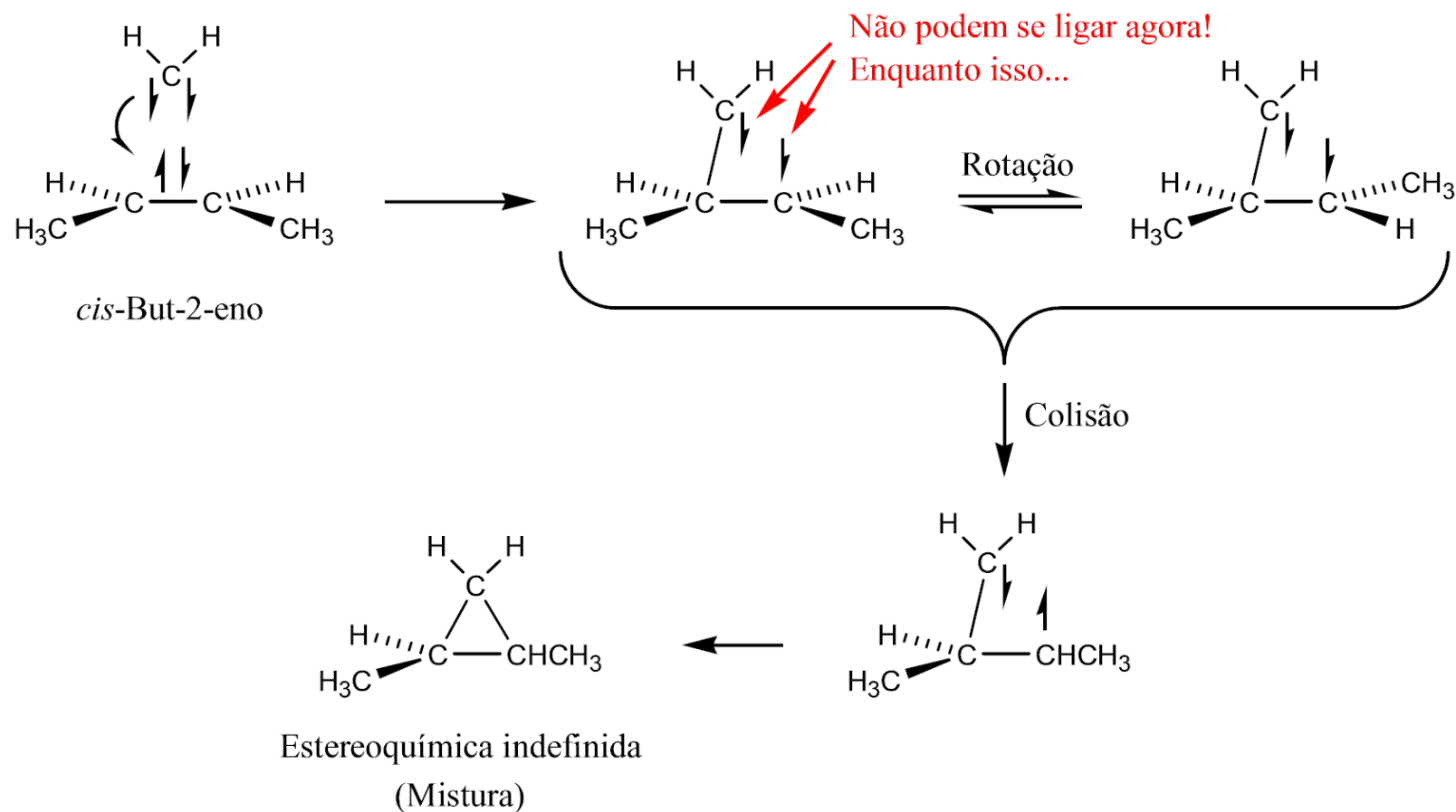
Lembrete

Carbenos são geralmente formados no estado singlete; se sobreviverem o suficiente, decaem para o estado tripleto.

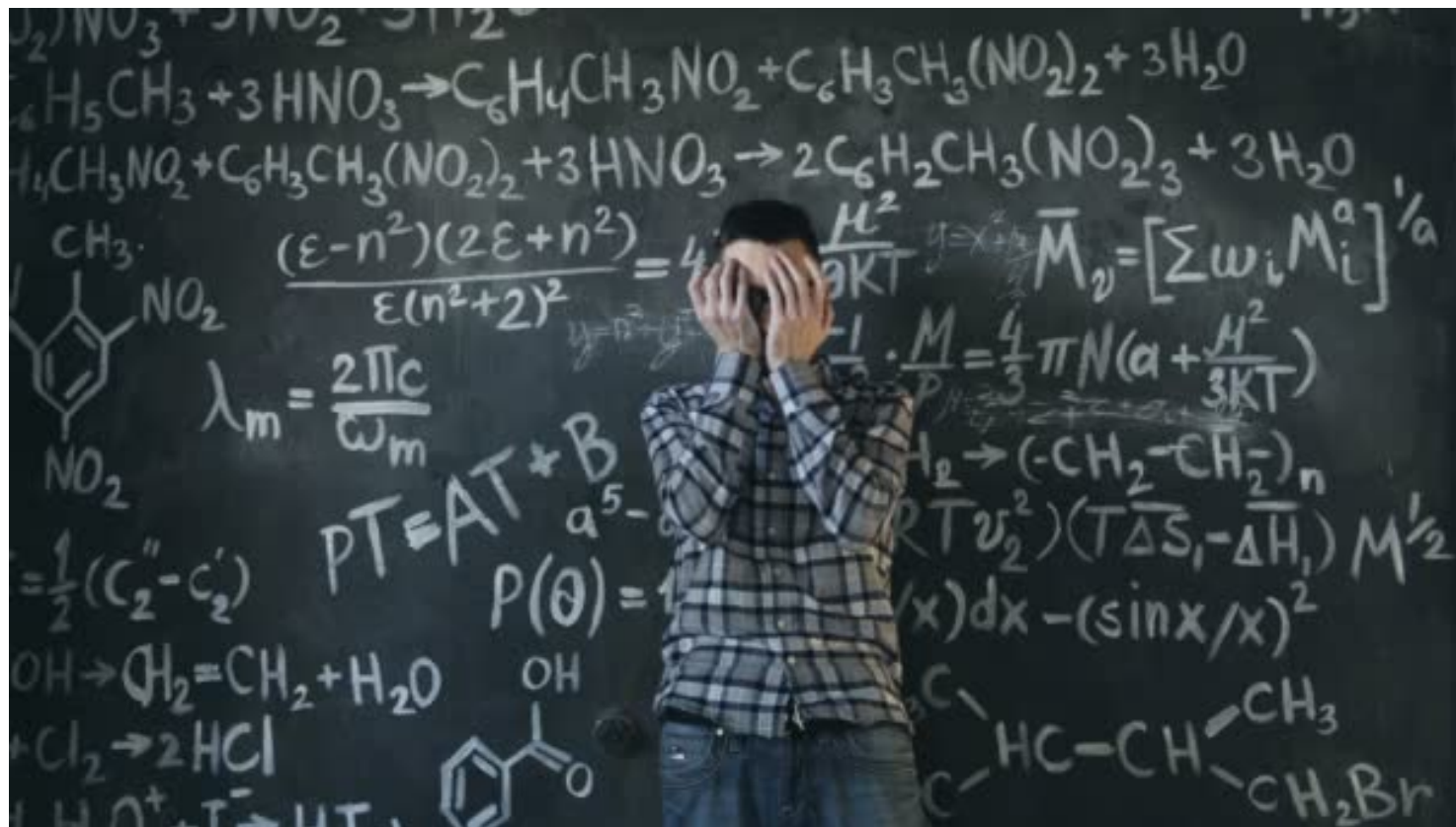
Esquema 14. Reação de carbeno singlete



Esquema 15. Reação de carbeno triplete



Mais problemas

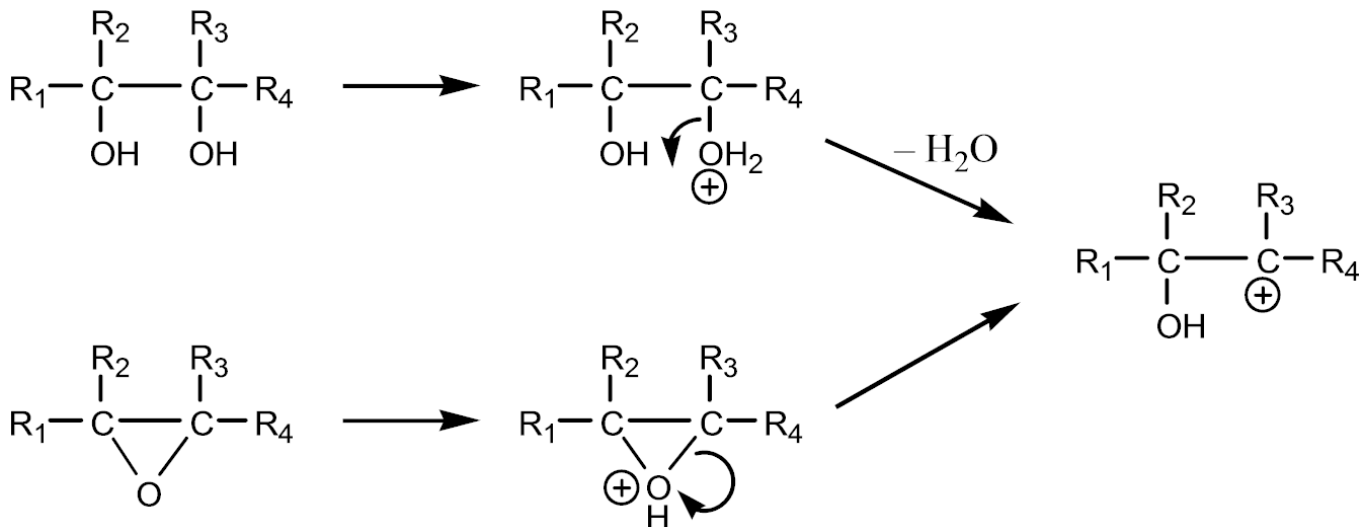


Problema 1.

- 1. Você acha que epóxidos poderiam ser usados em rearranjos em lugar de pinacóis?

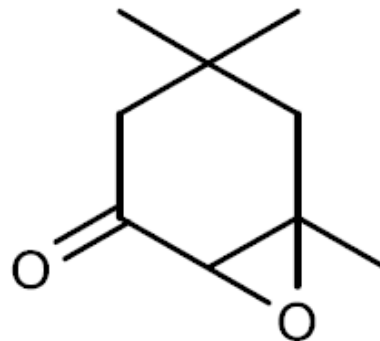
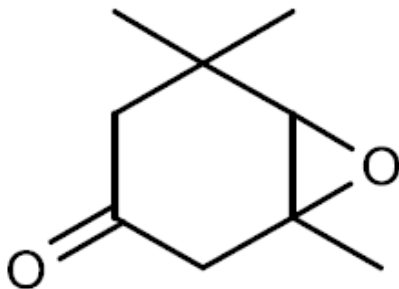
Resposta 1.

- 1. Sim, pois os epóxidos podem se abrir com grande facilidade devido à tensão do anel; o carbocátion obtido na abertura seria idêntico ao carbocátion proveniente de um pinacol, e deve estar sujeito aos mesmos rearranjos.

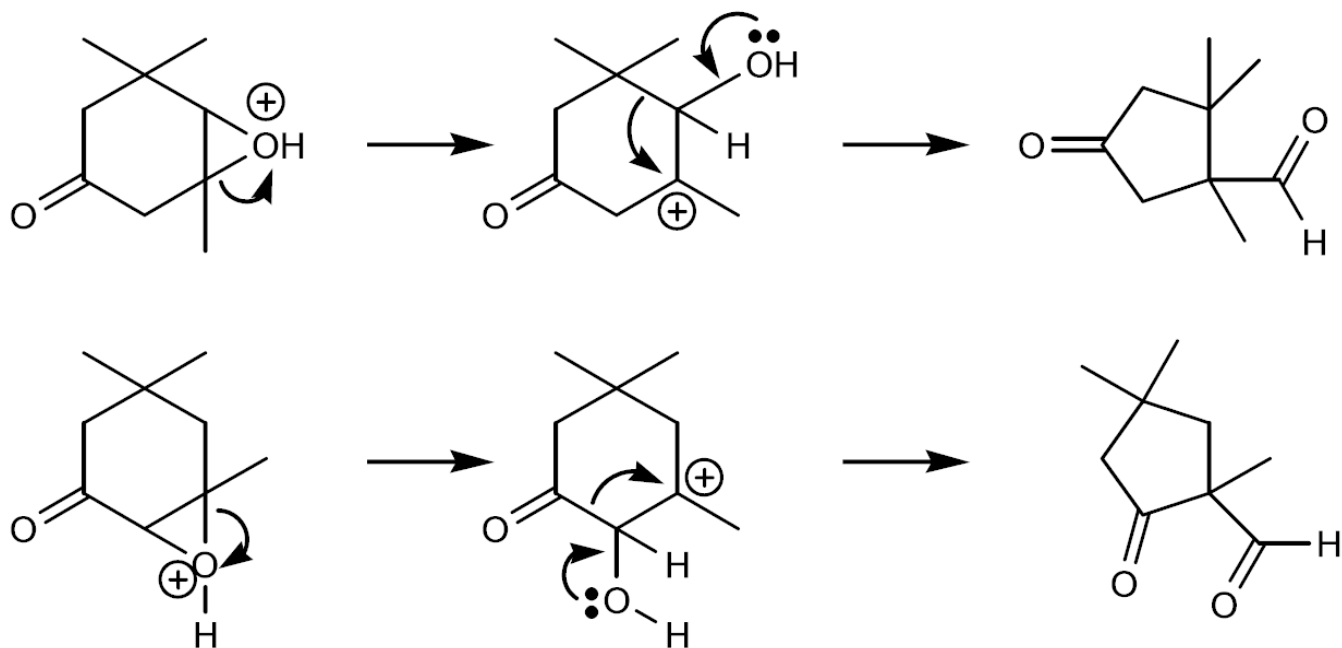


Problema 2.

- 2. Considere os dois epóxidos a seguir. (a) Qual deve ser o carbocátion formado na abertura de cada epóxido com um ácido de Lewis qualquer (use H^+ para facilitar)? (b) Qual grupo deveria migrar (em cada caso) em um rearranjo do tipo do pinacol? (c) Qual deve ser a estrutura do produto obtido em cada caso?

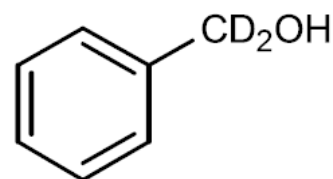
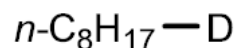
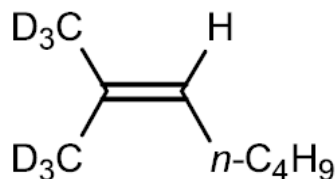
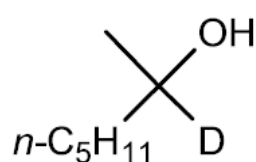


Resposta 2.

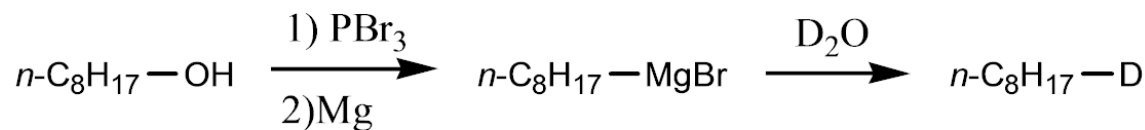
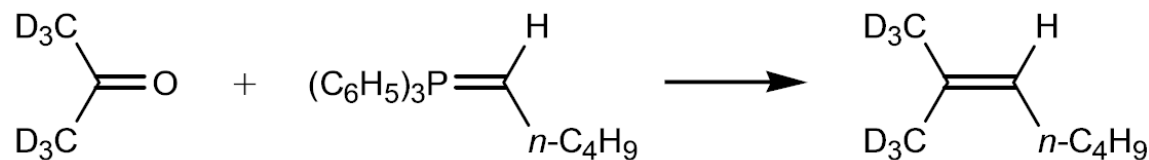
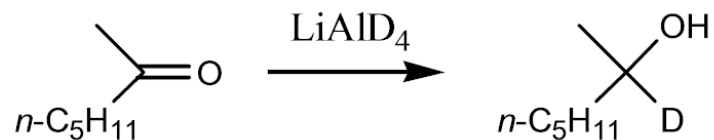


Problema 3.

- 3. Em um laboratório não especializado, normalmente não há muitas fontes de deutério. As mais comuns são D_2O , $LiAlD_4$, $(CD_3)_2CO$, etc. Imaginando que você possa dispor de qualquer hidrocarboneto, álcool ou composto carbonílico (incluindo ésteres) com 10 carbonos ou menos, proponha sínteses para os seguintes materiais marcados com deutério, que seriam necessários para certos estudos de mecanismo.

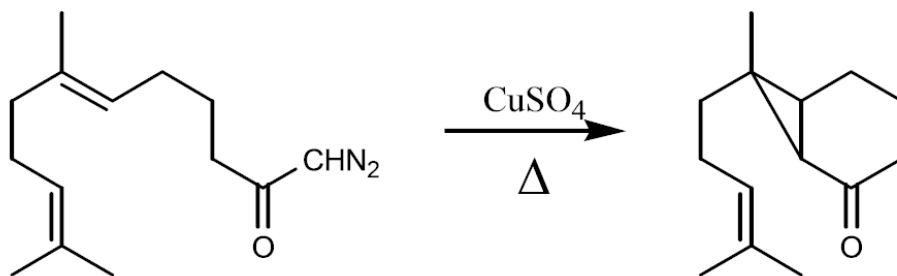
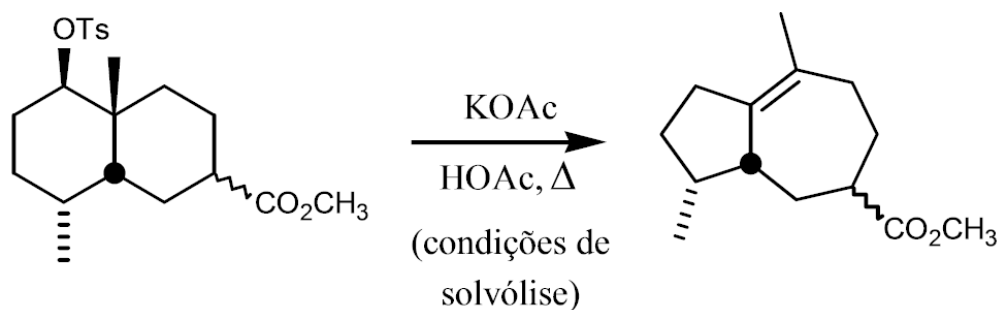
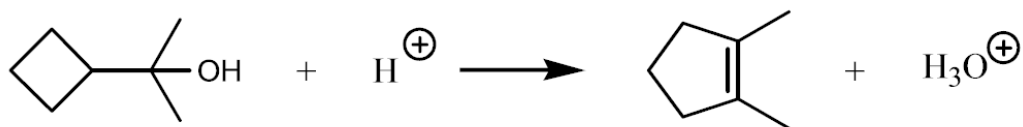


Resposta 3.

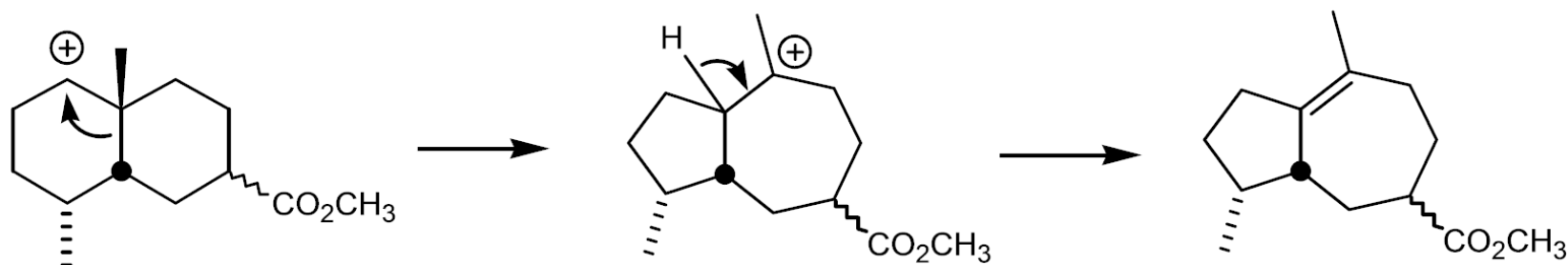
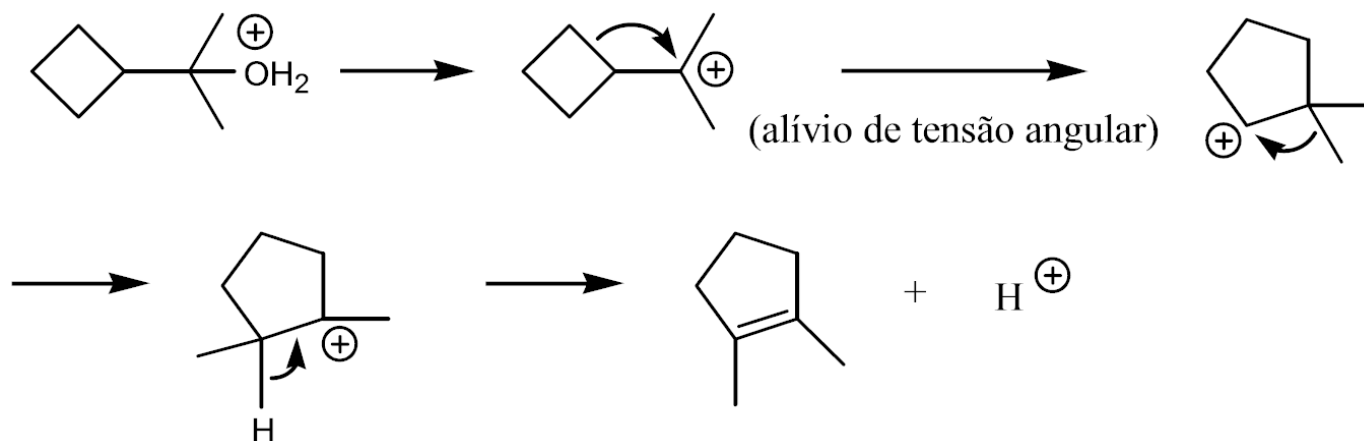


Problema 4.

- 4. Explique o que aconteceu em cada uma das reações a seguir.



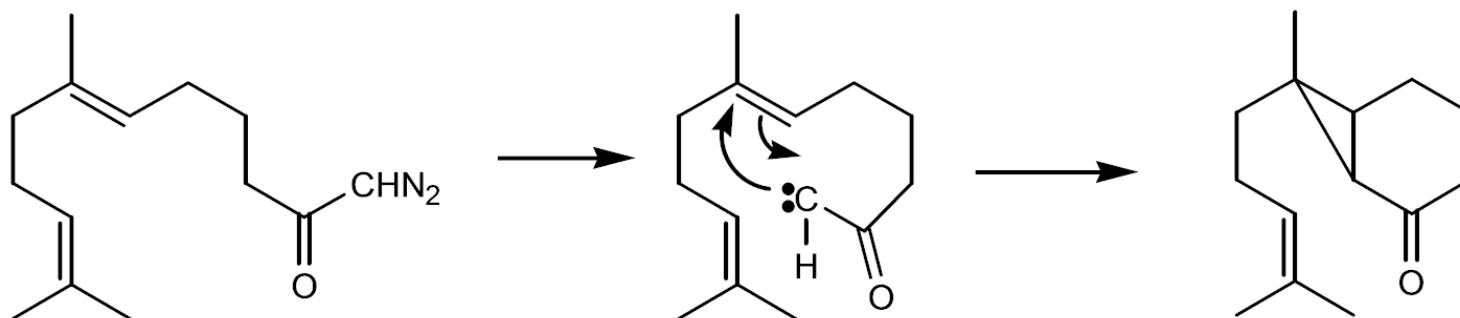
Resposta 4. (Continua)



- Observe, neste último rearranjo, como o grupo que migra mantém sua configuração.

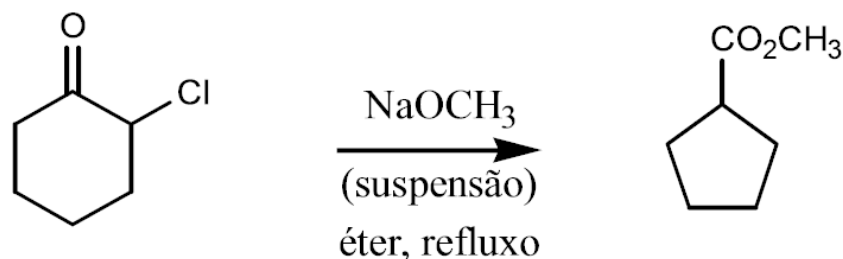
Resposta 4. (Continuação)

- No último caso, a formação de ciclopropano sugere que a diazocetona gerou um carbeno (como foi esta reação?), que se adicionou à dupla.

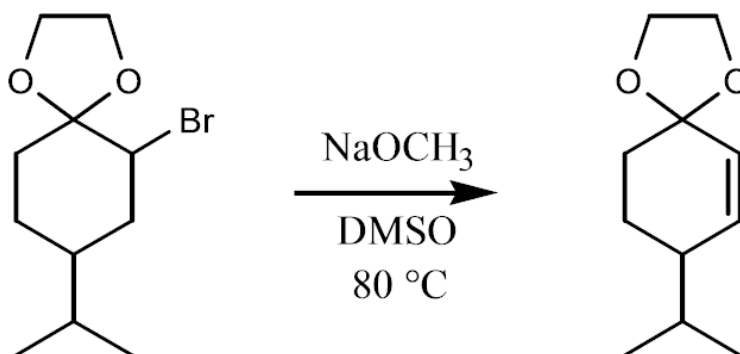


Problema 5.

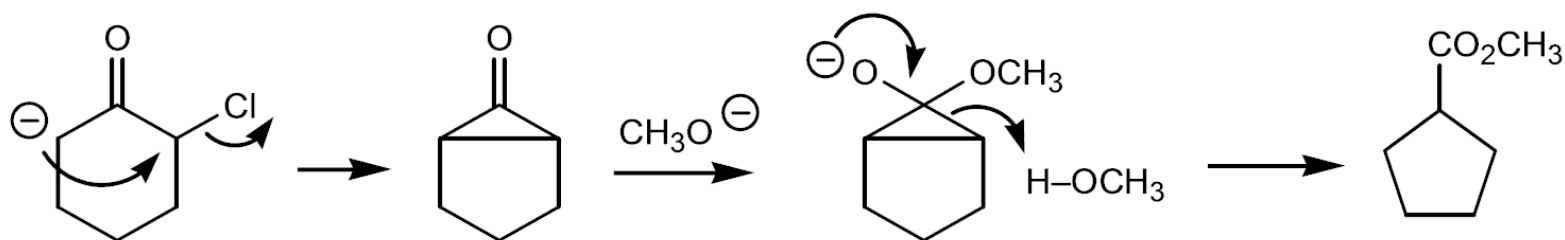
- 5. No mecanismo da reação a seguir, conhecida como “rearranjo de Favorskii”, acredita-se que esteja envolvido um carbânion (um enolato) com formação de um ciclopropano. Proponha um mecanismo.



- Aproveite para explicar por que o composto a seguir, tratado com o mesmo reagente, dá um resultado completamente diferente.



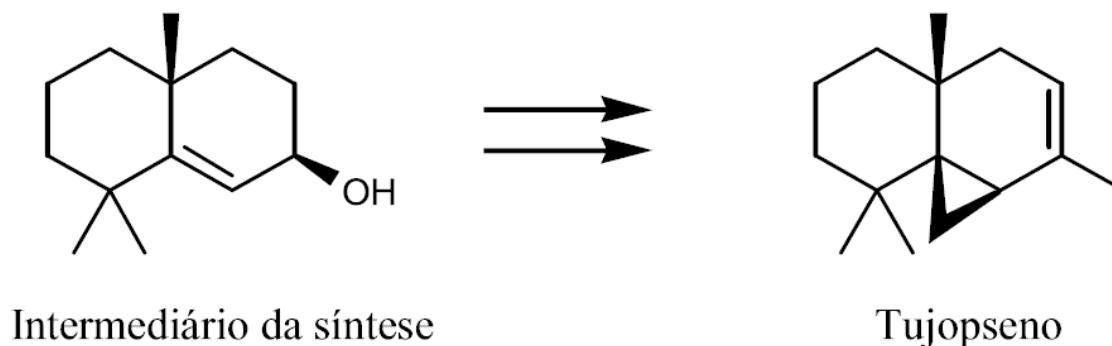
Resposta 5.



- O composto do segundo caso não tem carbonila para estabilizar, não forma carbânion (enolato).

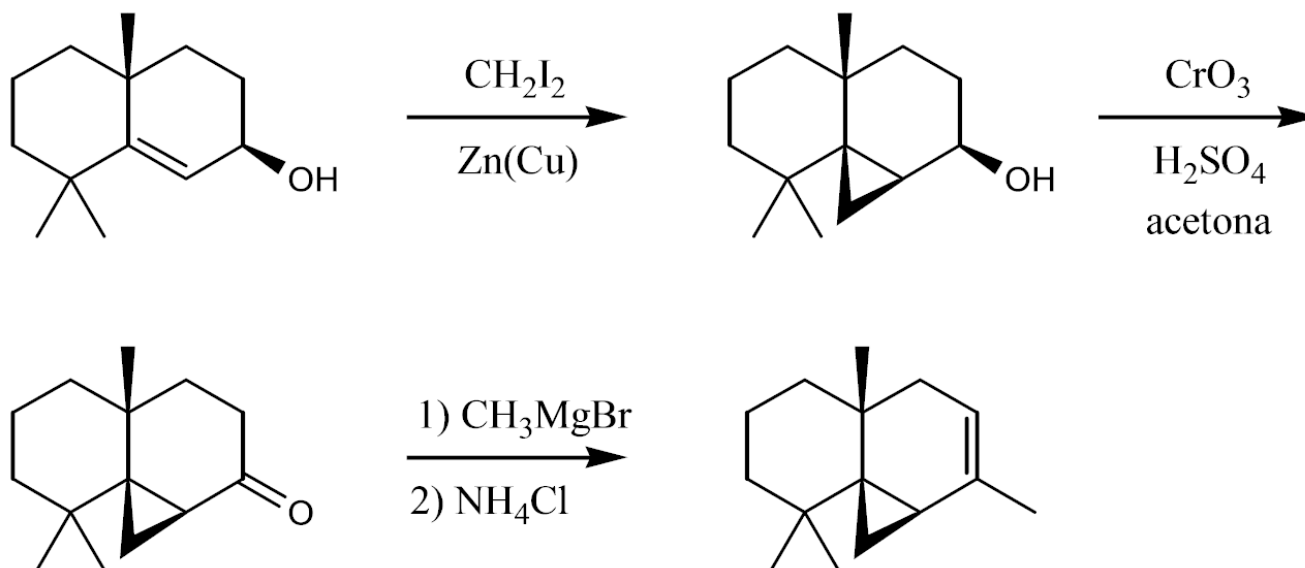
Problema 6.

- 6. Uma maneira de gerar carbeno (CH_2) é pela reação conhecida como “Simmons-Smith”, utilizando CH_2I_2 e uma liga de zinco e cobre, $\text{Zn}(\text{Cu})$. Quando se trata um álcool alílico com o reagente de Simmons-Smith, o carbeno ataca a dupla pela mesma face onde está o grupo OH . Sabendo disso, proponha um método para sintetizar o produto natural tujopseno, dispondo do intermediário mostrado abaixo.



Resposta 6.

- Dauben fez esta síntese da seguinte forma:



Apesar de parecer uma bonita síntese quando escrita assim, a reação de Simmons-Smith neste caso particular foi muito ineficiente, tendo dado um rendimento de apenas 23 %.