

REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA E ELIMINAÇÃO

META

Vivenciar na prática os mecanismos envolvidos nas reações de substituição nucleofílica e eliminação.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

ter conhecimento de nomenclatura de compostos orgânicos, natureza dos solventes, conceitos envolvidos nas reações de substituição nucleofílica e eliminação, técnicas de extração e destilação, obtenção de ponto de ebulição.

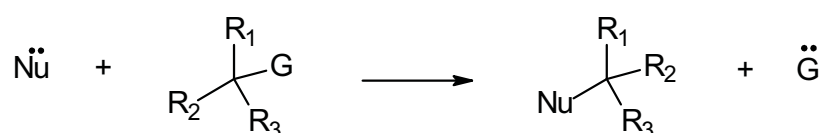


(Fontes: <http://www.brasilecola.com>)

INTRODUÇÃO

Olá, hoje você vai começar a vivenciar na prática algumas reações já bem discutidas na teoria vista no semestre anterior. Hoje nós vamos falar das Reações de Substituição Nucleofílica e Reações de Eliminação.

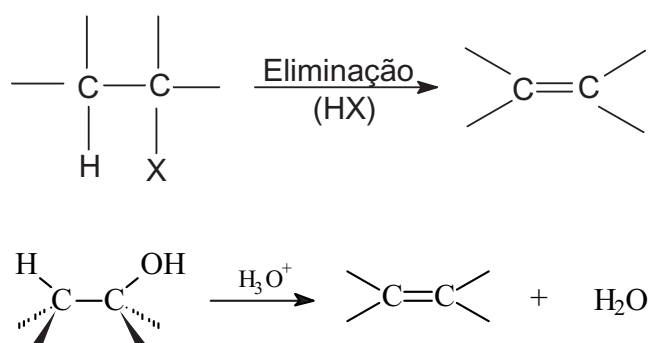
Você já deve saber que as reações de substituição nucleofílica (SN) e eliminação (E) são duas das reações mais importantes e mais estudadas em química orgânica e que a compreensão dos mecanismos envolvidos nestas reações permitiu grandes avanços para o estabelecimento da química orgânica moderna. Agora, você deve pegar o seu material didático de química dos compostos orgânicos I e fazer uma breve leitura para rever todas as etapas envolvidas nestes mecanismos. Basicamente, para a reação de SN a equação geral que representa a reação é,



Atente para o fato de que as reações de substituição nucleofílica ocorrem via dois mecanismos: Substituição Nucleofílica de Primeira Ordem (SN1) e Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem (SN2).

Você deve estar lembrado também que, assim como as reações de SN, as reações de Eliminação (E) também ocorrem via dois mecanismos, E1 e E2.

As reações de eliminação (E) nos haletos de alquila e nos álcoois são caracterizadas pela perda de ácido halogenídrico (HX) e água (H₂O), respectivamente, e produzem alcenos como produtos de eliminação. A equação geral que representa a reação de Eliminação é,



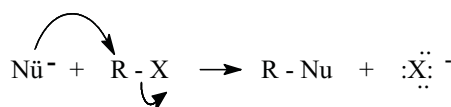
Os haletos de alquila, embora não tenham grande aplicação como produto final, eles são importantes precursores sintéticos, tanto em reações de substituição nucleofílica e eliminação, quanto no preparo de reagentes organometálicos (como os reagentes de Grignard), levando a uma grande variedade de compostos.

Supondo que já tenha feito a sua revisão, você deve estar ciente do fato que as Reações de Substituição Nucleofílica e Eliminação são descritas por dois mecanismos básicos, S_N1/S_N2 e $E1/E2$, respectivamente, e que estes mecanismos, na maioria das vezes, competem entre si no meio reacional. Portanto, para melhor compreensão desta competição, você deverá ter conhecimento sobre os fatores que influenciam estes mecanismos, tais como temperatura e natureza do solvente (nucleofilicidade, basicidade).

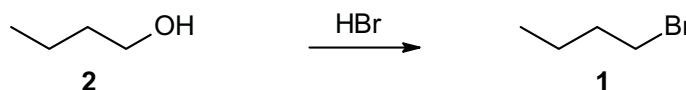
A seguir, você verá, de forma bem resumida, um esboço destes mecanismos,

(a) Reações de Substituição Nucleofílica de Segunda Ordem (S_N2): estas reações ocorrem por um mecanismo direto, onde o ataque do nucleófilo (Nu) acontece simultaneamente à saída do grupo abandonador (G), ou seja, a ligação Nu-carbono vai se formando, enquanto a ligação carbono-G vai se rompendo. É o mecanismo mais operante para substratos primários, como na preparação do brometo de n-butila 1 a partir do 1-butanol 2.

Mecanismo Geral:

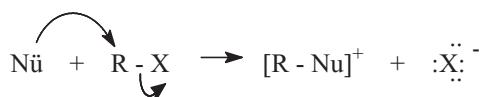


Exemplo:

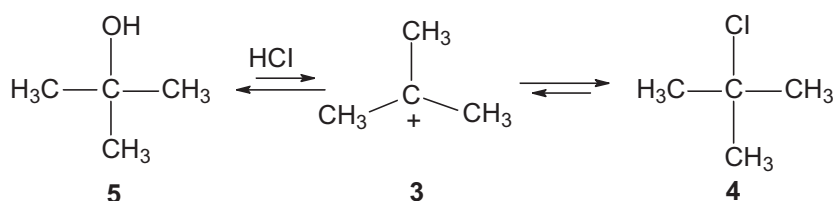


b) Reações de Substituição Nucleofílica de Primeira Ordem (S_N1): estas reações ocorrem por um mecanismo o qual se desenvolve em duas etapas e envolve a participação de um carbocátion como intermediário reativo (3). Na primeira etapa (lenta), ocorre a ruptura da ligação carbono-G, gerando o carbocátion 3; na segunda etapa (rápida), a ligação Nu-carbono é formada fornecendo o produto de substituição. Este é o mecanismo mais adequado para substratos que formam carbocátions estáveis, como na preparação do cloreto de t-butila 4 a partir do t-butanol 5.

Mecanismo Geral:



Exemplo:



É importante salientar que os mecanismos apresentados acima descrevem apenas os dois extremos de uma reação de substituição nucleofílica. Geralmente, as reações SN apresentam mecanismos intermediários, situando-se entre SN1 e SN2. Em outras palavras, na maioria das vezes, a quebra e formação de ligações não são processos independentes.

(c) Reações de Eliminação de Segunda Ordem (E2): assim como nas reações Sn2, o mecanismo da eliminação bimolecular se processa em uma única etapa.

(d) Reações de Eliminação de Primeira Ordem (E1): o mecanismo da reação unimolecular ocorre da mesma forma que na reação Sn1, ou seja, via um carbocátion.

Finalmente, no Experimento 1 você terá a oportunidade de acompanhar a preparação de um haleto de alquila por um método simples e barato, o qual envolve a reação de um álcool com o respectivo ácido halogenídrico, podendo ser HCl ou HBr. Já no Experimento 2 você verá que uma das reações mais valiosas envolvendo a ligação C-O é a reação de desidratação de álcoois na formação de alcenos. Neste caso, a ligação C-O e a ligação vizinha C-H são rompidas e uma ligação π é formada originando um alceno.

ATIVIDADES

1. Reações de Substituição Nucleofílica– Obtenção de haletos de alquila

Neste experimento será realizada a preparação do cloreto de t-butila 4, através do tratamento do t-butanol 5 com ácido clorídrico. A reação é rápida e simples, e pode ser efetuada diretamente em um funil de separação. A reação se processa segundo o mecanismo SN1, conforme apresentado anteriormente. Pequenas quantidades de isobutileno podem ser formadas durante a reação, devido às reações de eliminação competitivas sendo que, a presença de ácido sulfúrico provoca a formação de quantidades consideráveis deste alceno. Portanto, a metodologia de preparação de haletos a partir da reação entre álcoois, H₂SO₄ e um sal de bromo (NaBr, KBr) deve ser evitada.

Bom, agora que você reviu um pouco da teoria envolvida nas reações de substituição nucleofílica e eliminação, comece o seu experimento. Mãos a obra!

Procedimento

Misture em um funil de separação 5 mL de álcool t-butílico e 12 mL de ácido clorídrico concentrado. Não tampe o funil. Cuidadosamente agite a mistura do funil de separação durante um minuto; tampe o funil e inverta-o cuidadosamente. Durante a agitação do funil, abra a torneira para liberar a

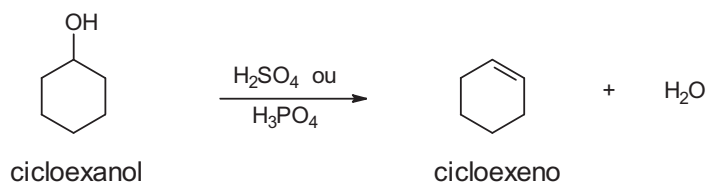


pressão. Feche a torneira, tampe o funil, agite-o várias vezes e novamente libere a pressão. Agite o funil durante dois a três minutos, abrindo-a ocasionalmente (para escape). Deixe o funil em repouso até completa separação das fases. Separe as duas fases.

A operação da etapa subsequente deve ser conduzida o mais rapidamente possível, pois o cloreto de t-butila é instável em água e em solução de bicarbonato de sódio. Lave a fase orgânica com 25 mL de água; separe as fases e descarte a fase aquosa. Em seguida, lave a fase orgânica com uma porção de 25 mL de bicarbonato de sódio a 5%. Agite o funil (sem tampa) até a completa mistura do conteúdo; tampe-o e inverta-o cuidadosamente. Deixe escapar a pressão. Agite abrindo cuidadosamente para liberar a pressão, eventualmente. Deixe separar as fases e retire a fase do bicarbonato. Lave a fase orgânica com 25 mL de água e novamente retire a fase aquosa. Transfira a fase orgânica para um erlenmeyer seco e adicione cloreto de cálcio anidro (ou Na₂SO₄ anidro). Agite ocasionalmente o haleto de alquila com o agente secante. Decante o material límpido para um frasco seco. Adicione pedras de ebulição e destile o cloreto de t-butila em aparelhagem seca, usando banho-maria. Colete o haleto em um recipiente com banho de gelo. Pese e calcule o rendimento. O ponto de ebulição do cloreto de t-butila é 49° - 51°C.

2. Obtenção do Cicloexeno a partir do Cicloexanol

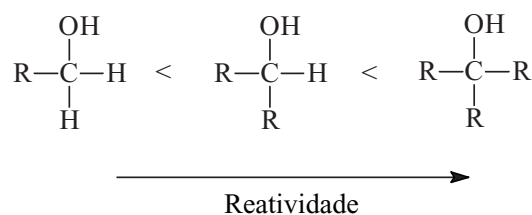
A síntese do cicloexeno a partir da desidratação do cicloexanol será investigada neste experimento. O procedimento escolhido para esta experiência envolve a catálise com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. Melhores resultados são obtidos quando o ácido fosfórico é empregado, pois o ácido sulfúrico provoca carbonização e formação de óxido de enxofre, além da possibilidade de fornecer produtos secundários através de reações de polimerização.



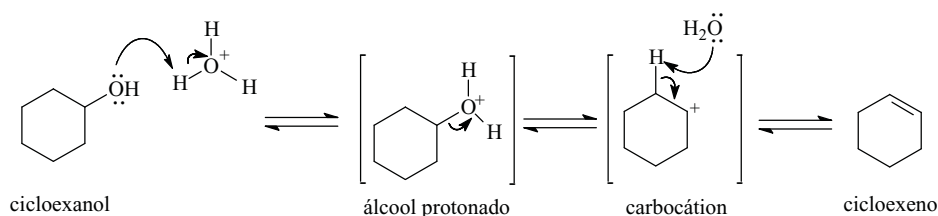
Quando uma mistura contendo cicloexanol e ácido é aquecida num equipamento de destilação simples (Figura 1), ocorre a formação de água através da reação de eliminação. Água e cicloexeno destilam pelo princípio da destilação em corrente de vapor.

Lembrete: apenas os álcoois terciários são rapidamente desidratados com ácido. Os álcoois secundários podem reagir, porém as condições são mais drásticas (75% H₂SO₄, 100 °C). Os álcoois primários são ainda menos

reativos que os álcoois secundários, sendo necessárias condições ainda mais severas (95% H₂SO₄, 150°C).



Muito bem, comece agora o seu segundo experimento de hoje. Observe e anote cada etapa da reação abaixo:



Procedimento

Em um balão de fundo redondo de 100 ml, colocar 20 g de cicloexanol ($d=0,94 \text{ g/cm}^3$) e 0,6 ml de ácido sulfúrico concentrado, adicionar 2 a 3 fragmentos de porcelana porosa e agitar bem. Ajustar o balão a um sistema de destilação simples. Aquecer o balão em uma manta, de tal modo que a temperatura não exceda a 90°C. Adaptar ao balão coletor, um banho de gelo. Parar a destilação quando restarem apenas um pouco de resíduo e o aparente odor de anidrido sulfuroso. Transferir o destilado para um pequeno funil de separação.

Adicionar ao destilado cerca de 4 mL de solução saturada de cloreto de sódio e 2 ml de solução de carbonato de sódio a 10% e agitar livremente. Deixar separar as duas camadas e escorra a camada inferior (aquosa). Despeje o cicloexeno pela boca do funil de separação para o interior de um erlenmeyer seco. Adicionar 3 a 4 g de sulfato de sódio anidro, agitar por 2-3 minutos, e deixar em repouso por 15 minutos com agitação ocasional. Filtrar o produto seco, usando papel de filtro pregueado.

Reação de Confirmação: dissolver, em um tubo de ensaio, algumas gotas de cicloexeno em CCl₄, e adicionar 1 gota de solução a 20% de bromo em CCl₄. Registrar suas observações e justificar.

COMENTÁRIOS SOBRE AS ATIVIDADES

Você deverá estar atento durante todo o experimento para observar e anotar possíveis mudanças que podem ocorrer durante uma reação química, tais como: coloração, odor, desprendimento de gás, temperatura etc.

Lembre que a ciência nasce da observação.

CONCLUSÃO

Esta aula nos deu oportunidade de vivenciarmos na prática duas das reações mais versáteis e discutidas na teoria da química orgânica, a reação de substituição nucleofílica e a eliminação. De acordo com a literatura pudemos afirmar que o mecanismo envolvido na formação do cloreto de t-butila foi o mecanismo S_N1 , uma vez que o substrato da reação, o álcool t-butílico é um substrato terciário e favorece este mecanismo. No caso da formação do cicloexeno pode ter havido uma competição dos mecanismos $E1/E2$ pelo fato do substrato, o cicloexanol, ser secundário.

RESUMO

As reações de substituição nucleofílica e eliminação são versáteis e importantes na química orgânica moderna. Embora os haletos de alquila não tenham grande aplicação enquanto produto final, eles são importantes precursores sintéticos, tanto em reações de substituição nucleofílica e eliminação, quanto no preparo de reagentes organometálicos (como os reagentes de Grignard), levando a uma grande variedade de compostos. É importante salientar que os mecanismos envolvidos nas reações de substituição nucleofílica (S_N) descrevem apenas os dois extremos da reação. Geralmente as reações S_N apresentam mecanismos intermediários, situando-se entre S_N1 e S_N2 . Em outras palavras, na maioria das vezes a quebra e formação de ligações não são processos independentes. No Experimento 1 você teve a oportunidade de acompanhar a preparação de um haleto de alquila por meio da reação de um álcool com o respectivo ácido halogenídrico. No Experimento 2 você viu uma das reações mais valiosas envolvendo a ligação C-O, reação de desidratação de um álcool na formação de alcenos. Neste caso, a ligação C-O e a ligação vizinha C-H são rompidas e uma ligação π é formada originando um alceno. Portanto, esta aula teve como objetivos principais a obtenção do cloreto de t-butila e do cicloexeno como maneira de exercitarmos na prática as reações S_N1 e $E2$, respectivamente.





PRÓXIMA AULA

Na próxima aula você verá a síntese do Ácido Acetilsalicílico (AAS)
- Aspirina

AUTOAVALIAÇÃO

Experimento 1:

1. Por que o haleto de alquila bruto deve ser cuidadosamente seco com cloreto de cálcio antes da destilação final?
2. Por que a solução de bicarbonato de sódio deve ser empregada na purificação do cloreto de t-butila? Por que não utilizar uma solução de NaOH?
3. Apresente o mecanismo de reação para a formação de um provável subproduto, o isobutileno (2-metil-1-propeno).
4. Como o 2-metil-1-propeno poderia ser removido durante o processo de purificação?
5. Água e cloreto de metileno são insolúveis. Em um tubo de ensaio, por exemplo, eles formam duas camadas. Como você poderia proceder experimentalmente para distinguir a camada aquosa da camada orgânica? Suponha que você não disponha dos valores das densidades destas duas substâncias.
6. Tanto o 2-pentanol quanto o 3-pentanol, quando tratados com HCl concentrado, produzem misturas de 2-cloropentano e 3-cloropentano. Explique estas observações, e apresente os dois mecanismos de reação envolvidos.
7. Quais os cuidados que um laboratorista deve ter ao utilizar ácidos e bases fortes, durante um procedimento experimental qualquer? E com relação aos primeiros socorros? Quais os procedimentos a serem tomados se por acaso ocorrer um acidente?

Experimento 2

1. Por que os álcoois terciários eliminam água mais facilmente, quando comparados aos álcoois primários?
2. Por que a reação do tipo E1 é favorecida por solventes polares?
3. Compare os mecanismos das reações E1 e E2 em termos de estereosseletividade.
4. Qual a necessidade de se retirar o alceno formado por destilação?
5. Apresente a reação que ocorre quando o cicloexanol é aquecido na presença de H₃PO₄, evidenciando o tipo de mecanismo envolvido.
6. Esquematize as reações de caracterização do cicloexeno.
7. Proponha outros métodos de obtenção de alcenos.
8. Como poderia ser aumentado o rendimento da reação?

9. Qual o produto formado a partir da desidratação do 2,2-dimetilcicloexanol?

REFERÊNCIAS

Marques, J. A., Borges, C. P. F., Práticas de Química Orgânica, Ed. Átomo, 2007, p. 191-193.

Solomons, T.W.G.; Craig, B. F. Química Orgânica. 8ª Ed. Vol. 1. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

Solomons, T.W. G. Química orgânica. Rio de Janeiro: LCT, 1983. v. 1.