

Universidade Virtual Africana 1

Aviso

Este documento é publicado sob as condições da *Criative commons*
[Http://en.wikipedia.org/licence/Criative_commons](http://en.wikipedia.org/licence/Criative_commons)
Atribution
<http://creativecommons.org/licences/by/2.5/>

Licença (abreviado “cc-by”). Versão 2.5

I. Módulo 7, Química orgânica 2	3
II. Cursos ou conhecimentos, pré-requisitos.....	3
III. Tempo	3
IV. Material.....	3
V. Justificativa do módulo	4
VI. Conteúdo.....	4
6.1 Vista geral	4
6.2 <i>Outline</i>	4
VII. Objectivos gerais	6
VIII. Objectivos específicos.....	6
IX. Pré-avaliação.....	7
X. Conceitos-chave (glossário).....	13
XI. Leituras obrigatórias	14
XII. Meios materiais/recursos obrigatórios.....	17
XIII. <i>Links</i> úteis	19
XIV. Actividades de Aprendizagem.....	32
XV. Síntese do módulo	51
XVI. Avaliação sumária.....	53
XVII. Referências	57
XVIII. Autor principal do módulo	58

I. Módulo 7, Química orgânica 2

Por Dr. George Mhehe, Universidade Aberta da Tanzânia,
Compostos aromáticos e cíclicos.

Figura p. 3

II. Cursos ou conhecimentos, pré-requisitos

Módulo 2, unidade 4: introdução à química orgânica;
Módulos 5 e 6: Química orgânica 1.

III. Tempo

Para cobrir este módulo serão necessárias cerca de 20 horas distribuídas do seguinte modo:

- Unidade I: 20hrs;
- Unidade II: 80hrs;
- Unidade III: 20hrs.

IV. Material

A seguir estão apresentados os materiais necessários para aprender este módulo:

- Modelos para estrutura de compostos aromáticos em CD-ROM;
- Reacções simuladas em CD/Video/DVD;
- Demonstrações *face to face* usando modelos físicos;
- Arranjos experimentais para experiências *hand on* envolvendo reacções sintéticas de compostos aromáticos;
- Textos recomendados, incluindo materiais baseados na web.

V. Justificativa do módulo

Muitos produtos naturais e muitas drogas sintéticas são parcialmente aromáticos. A hormona esteroideal estrona e o bem conhecido analgésico morfina têm componentes de anéis aromáticos benzónicos. O tranquilizante para alívio de dores de cabeça diazepam e a aspirina são exemplos de tais drogas. Componentes heterocíclicos tais como a bem conhecida quinina, contêm a estrutura quinolide. É essencial para os químicos o estudo dessas moléculas importantes que contêm estruturas de anéis aromáticos benzoides.

VI. Conteúdo

6.1 Vista geral

Este módulo lida com o conceito de aromaticidade e compostos aromáticos. Discute aquelas propriedades características dos compostos aromáticos que são baseadas no anel benzeno como unidade estrutural. A maior parte deste módulo discute, portanto, a química do benzeno e dos seus derivados.

Componentes do módulo:

- Aromaticidade;
- Benzeno e seus derivados;
- Compostos aromáticos heterocíclicos.

Compostos aromáticos e heterocíclicos:

- Unidade 1: discute as características importantes que fazem um composto ser aromático. Compostos aromáticos são moléculas cíclicas conjugadas;
- Unidade II: discute substituições electrofilicas do benzeno e os seus derivados: halogenação, nitração, sulfonação e reacções de *Friedel/Crafts*;
- Unidade III: é sobre a química do furano, tiofeno, pyrrole, e piridina como representantes dos compostos aromáticos heterocíclicos.

Fig.p.5

6.2 Outline

- Unidade I: Aromaticidade,
Conceito de aromaticidade;
Como identificar compostos aromáticos a partir da sua estrutura;
- Unidade II: Benzeno e seus derivados,
Benzeno como exemplo típico de um composto aromático,
Estrutura do benzeno,
Estabilidade do benzeno,

Reacções de substituição electrofílica aromática do benzeno e dos seus derivados,
Efeito dos substituintes na reactividade e orientação do grupo *incoming*;

- Unidade III: Compostos aromáticos heterocíclicos,
Definição de compostos heterocíclicos,
Exemplos típicos de compostos aromáticos.

Furano, tiofeno e piroide como exemplos de aromáticos mono heterocíclicos de 5 anéis.
Reacções de substituições aromáticas electrofílicas piridina e quinolina de furano tiofene e pirrole.

Figura p.6

Reacções típicas de substituição aromática electrofílica do benzeno.
Figura p.7

VII. Objectivos gerais

Os objectivos gerais deste módulo são:

- Apresentar o conceito de aromaticidade e os compostos aromáticos de forma que se identifiquem os compostos aromáticos com base na sua estrutura. A ênfase será a química do benzeno como principal representativo dos compostos aromáticos e dos seus derivados;
- Introduzir as reacções de substituição aromática electrofílica do benzeno e os seus derivados como opostos às reacções de adição. Estas incluem, nitração, halogenação, sulfonação e reacções de alquilação e de alcilação de *Friedel-Crafts*. Estas são as reacções típicas do benzeno e dos seus derivados;
- Expor a estrutura e a química dos sistemas heterocíclicos, furano, tiofeno e pirrole como heterocíclicos de anéis de cinco membros, bem como as piridinas e quinolina que são heterocíclicos de anéis de seis membros;
- Ajudar no uso das facilidades que as TICs oferecem no ensino.

VIII. Objectivos específicos

(Objectivos instrucionais)

Unidade I: Aromaticidade.

No fim desta unidade o estudante deve ser capaz de:

- (a) Definir o conceito de aromaticidade;
- (b) Identificar uma molécula aromática dada à sua estrutura;
- (c) Dar um argumento a favor da estrutura do benzeno de Kelule.

Unidade II: Benzeno e seus derivados.

No fim desta unidade o estudante deve ser capaz de:

- (a) Escrever as fórmulas estruturais de possíveis isómeros e distinguir fórmulas de isómeros das fórmulas que representam derivados do benzeno mono e di substituídos;
- (b) Numerar diferentes derivados do benzeno usando o sistema de nomenclatura IUPAC;
- (c) Escrever reacções balanceadas envolvendo reacções de substituição aromática electrofílica do benzeno e dos seus derivados;
- (d) Resolver problemas qualitativos relacionados com o efeito de diferentes substituintes presentes no anel benzeno;
- (e) Resolver exercícios envolvendo síntese de compostos orgânicos derivados do benzeno.

Unidade III: Furano, tiofeno, pirrole e piridina

No fim desta unidade o estudante deve ser capaz de:

- (a) Definir composto heterocíclico;
- (b) Identificar uma molécula aromática heterocíclica com base na sua estrutura;

- (c) Conhecer as posições preferidas para substituições aromáticas electrofílicas no furano, pirrole, piridina e tiofeno;
- (d) Predizer e nomear produtos de substituição aromática electrofílica do furano, pirrole, tiofeno e piridina.

IX. Pre-avaliação

Título da pré-avaliação

Neste módulo realizar-se-á uma avaliação de escolha múltipla para testar o que o estudante sabe sobre os conceitos do módulo em abordagem.

9.1 Justificativa

As respostas dos estudantes (correctas ou incorrectas) às questões colocadas serão uma boa indicação à sua compreensão relativamente aos conteúdos do módulo e ao que eles precisam saber e, usar para resolver os problemas.

Questões: em cada uma das questões de escolha múltipla, que se seguem, o estudante deve escolher a melhor resposta, dentre quatro opções apresentadas, A, B, C ou D.

1. Qual destes compostos não é aromático?

Fig.

2. Qual das seguintes estruturas representa uma molécula diheterocíclica?

Fig. p.10

3. Qual das seguintes opções representa a estrutura para o m-dinitrobenzeno?

Fig. p.10

4. Qual das seguintes estruturas representa o nitrobenzeno?
Fig. P.11

5. O número possível de isómeros de derivados do benzeno monosubstituídos é:
A: 2.
B: 3.
C: 1.
D: 6.

6. O número possível de isómeros de derivados do benzeno disubstituídos é:
A: 1.
B: 2.
C: 3.
D: 6.

7. Quando o nitro benzeno é substituído usando estanho (Sn) e HCl o produto obtido é:
Fig. p.11

8. A estrutura correcta para o m-xileno é:
Fig.

9. A estrutura correcta do o-etiltolueno é:
Fig. p.12

10. Qual das seguintes afirmações é a mais correcta? Furano é:
A: Uma das moléculas heterocíclicas bem conhecidas.
B: Uma molécula monoheterocíclica de anéis de cinco membros.
C: Molécula monoheterocíclica.
D: Nenhuma das afirmações acima.

11. A regra $4n + 2$ de Huckel em aromáticos é aplicável:
A: Para todos hidrocarbonetos.
B: Para todos hidrocarbonetos aromáticos.
C: Para todos compostos aromáticos.
D: Apenas os compostos aromáticos que ocorrem naturalmente.

12. Benzeno é:
A: Hidrocarboneto.
B: Hidrato de carbono.
C: Um hidrocarboneto aromático estável.
D: Um estável hidrocarboneto.

13. O nome IUPAC para a molécula,
Fig. p.12
É:

- A: Piridina.
- B: Anilina.
- C: Aminobenzeno.
- D: Benzeno amonia.

14. A substituição aromática electrofílica no furano é preferencialmente na posição:

- A: 3.
- B: 1.
- C: 2.
- D: 4.

15. A substituição aromática electrofílica na pitidina é preferencialmente na posição:

- A: 1.
- B: 3.
- C: 4.
- D: 2.

16. O nome IUPAC correcto para a molécula,

Fig. P.13

É:

- A: Ácido 1-furoico.
- B: Ácido 2-furoico.
- C: Ácido furanilcarboxil.
- D: Ácido 3-furoico.

17. A oxidação do tolueno dá:

- A: Ácido teluico.
- B: Ácido benzoico.
- C: Ácido benzeno carboxílico.
- D: Tanto a respota B como a C estão correctas.

18. Para um composto ser aromático tem que ser:

- A: Um sistema cíclico complicado com electrões $4n + 2\pi$.
- B: Uma molécula não planar conjugada.
- C: Uma molécula planar cíclica conjugada.
- D: Nenhuma das alternativas acima satisfaz plenamente.

19. Planaridade da molécula é uma condição necessária para aromaticidade.

- A: Verdade.
- B: Parcialmente verdade.
- C: Falso.
- D: Talvez seja verdade.

20. O Benzeno e os seus derivados tipicamente sofrem:

- A: Prontamente reacções de adicção.
- B: Reacções de substituição com dificuldade.

C: Prontamente reacções de adicção e de substituição.
D: Nenhuma das alternativas acima está correcta.

9.2. Soluções de respostas:

1. C.
2. C.
3. C.
4. D.
5. C.
6. C.
7. B.
8. B.
9. A.
10. B.
11. C.
12. C.
13. C.
14. C.
15. B.
16. B.
17. D.
18. D.
19. A.
20. D.

Notas para os estudantes:

Se o estudante tiver 8 ou mais itens correctos pode considerar-se que está bem, mas se tiver menos de 5 itens correctos tem que trabalhar muito para passar no curso.

9.3 Comentários pedagógicos para os estudantes

Dicas importantes:

- Hidrocarbonetos aromáticos (benzeno e outros arenos) são moléculas estáveis que dificilmente podem sofrer reacções de adicção que são típicas para outros hidrocarbonetos alifáticos insaturados (alcenos e alcinos). Se os compostos aromáticos sofrerem reacções estas serão de substituição e não de adicção.
- Os hidrocarbonetos aromáticos resistem à reacções que iriam desfazer a sua estrutura para manterem o sistema de electões $4n+2\pi$.
- A estabilidade do benzeno (e de outros arenos) tem como base o facto de este existir como sistema de estabilidade de ressonância com a sua estrutura representada como um híbrido da estrutura de Kekulé:

Fig. P.15

X. Conceitos-chave (glossário)

Aromaticidade: refere-se às propriedades do benzeno e dos seus derivados que reflectem a especial estabilidade (que resiste à reacções que poderiam quebrar a sua estrutura e assim, mantêm a sua não usual estabilidade).

Regra de Huckels $4n+ 2$: refere-se ao número de electrões π que um composto deve ter para este ser classificado como composto aromático, onde n é um dígito.

Reacção(ões) de substituição electrofílica aromática: refere-se a um tipo fundamental de reacções apresentada pelos compostos aromáticos. A reacção geral pode ser representada por:

Fig. p.17

Existe uma variedade de reacções de substituição que quase todos anéis aromáticos podem sofrer; essas incluem reacções de nitração, sulfonação, halogenação e alquilações e alcilações de *Friedel-Crafts*.

Reacção de alquilação de *Friedel-Crafts*: é uma substituição electrofílica aromática na qual um composto aromático reage com um haleto alquil em presença de um haleto de alumínio para introduzir um grupo alquil no benzeno/anel aromático.

Reacção de alcilação de *Friedel-Crafts*: é uma reacção de substituição electrofílica na qual compostos aromáticos reagem com um haleto ácido na presença de um haleto de alumínio ou haleto férrico para introduzir um grupo alcil ($\text{CH}_3\text{CO}-$) no benzeno/anel aromático.

Nitração: é uma reacção de substituição electrofílica na qual um composto aromático reage com uma mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico para introduzir um grupo nitro (NO_2) no benzeno/anel aromático.

Halogenação: é uma reacção de substituição electrofílica aromática na qual compostos aromáticos reagem com halogénios na presença de haletos de alumínio ou haleto férrico para introduzir átomos de cloro, bromo ou fluor no benzeno/anel aromático.

Sulfonação: é uma reacção de substituição aromática electrofílica na qual um composto aromático reage com ácido sulfúrico ou ácido sulfúrico/ SO_3 para introduzir o grupo ácido sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$) no anel benzeno/anel aromático.

Orientação: refere-se à posição no anel benzeno onde o grupo aderente poderia estar no repetante a um substituinte já presente no anel, isto é, se ele iria para uma posição orto/para ou para uma posição meta do presente substituinte. Exemplo:

Fig.

O grupo hidroxil no fenol é um activante orto/para.

Fig. p.18

O grupo hidroxil no fenol é um activante orto/para dirigente.

Fig. p. 18

O grupo nitro no nitrobenzeno é um desactivante meta.

Grupo activante: é um substituinte no anel benzeno cuja presença torna o anel mais reactivo do que o anel benzeno não substituído, em relação à reacção de substituição electrofílica.

Grupo desactivante: é um substituinte no anel benzeno cuja presença torna o anel menos reactivo do que o anel benzeno não substituído em relação à reacção de substituição electrofílica aromática.

Orto/para dirigente: é um substituinte no anel benzeno que direcciona um grupo aderente para a posição *orto* e *para* no anel.

Dirigente meta: é um substituinte no anel benzeno que direcciona um grupo aderente para a posição meta no anel.

Muitos grupos activantes são orto/para e muitos grupos desactivantes são meta (excepto os halogénios que são desactivantes orto/para).

XI. Leituras obrigatórias

Leitura #1

Referência completa: aromaticidade: <http://en.wikipedia.org/wiki/Aromaticity>.

6 de Setembro, 2006 veja também a imagem do screen abaixo; Aromaticidade-wikipedia, a enciclopedia livre.

Fig. p.19

Resumo: uma breve mas importante discussão sobre o conceito de aromaticidade. A discussão está centrada a volta do modelo de Kekulé para a estrutura do benzeno na qual o benzeno é considerado um híbrido de duas estruturas alternando a ligação simples e a dupla. O artigo dá de uma forma sumária as características dos compostos aromáticos.

Justificativa: o artigo ajudará o estudante a estudar as principais características dos compostos aromáticos e a melhor se preparar para responder à questões sobre aromaticidade.

Leitura #2

Referência completa: benzeno, da wikipedia, enciclopedia livre:

<http://en.wikipedia.org/wiki/benzeno> 6 de Setembro 2006.

Reacções de substituição de benzeno e de outros compostos aromáticos (veja o screen abaixo).

Fig. p.20

Resumo: o artigo lida maioritariamente com a estrutura do benzeno do ponto de vista de Kekulé segundo o qual é uma estrutura de ressonância estabilizada na qual as ligações não são nem completamente simples e nem duplas, mas intermediarias entre as duas e que o comprimento de todas as ligações são iguas/equivalentes. As reacções típicas do benzeno são também tratadas no artigo.

Justificativa: Embora o artigo não providencie uma cobertura compreensiva do benzeno e das suas reacções é suficiente para estimular mais leituras para uma compreensão mais detalhada sobre arenos e aromaticidade.

Leitura #3

Referência completa: de wikipedia, a enciclopedia livre.

Pirrole: <http://en.wikipedia.org/wiki/pyrrole>.

Furano: <http://en.wikipedia.org/wiki/furan>.

Tiofeno: <http://en.wikipedia.org/wiki/thiophene>.

Piridina: <http://en.wikipedia.org/wiki/pyridine>.

Resumo: os *links* acima dão artigos da wikipedia sobre pirrole, furano, tiofeno, e piridina, discutindo a sua química, as propriedades físicas e aplicações. Existe um bom número de direcções da web que irão conduzir o estudante para muitos outros importantes tópicos sobre essas moléculas heterocíclicas. Aconcelha-se o estudante a seguir esses *links* para ler mais sobre a química desses importantes heterocíclicos.

Justificativa: Pirole, furano e tiofeno, são três importantes aromáticos heterocíclicos que podem ser encontrados em muitos produtos naturais. Esses são sistemas aromáticos que têm reacções similares ao benzeno no sentido em que eles sofrem reacções de substituição. É por isso importante que o estudante aprenda a sua química. O estudante perceberá que furano é mais reactivo que benzeno no sentido em que o furano sofre também reacções de *Diels-Alder*. A partir desses artigos o estudante irá aprender muito sobre a química de outros compostos heterocíclicos e segurá também outros *links* sugeridos nas páginas da web.

XII. Meios materiais/recursos obrigatórios

Material #1

Benzeno: filme.

Resumo: o filme mostra a estrutura molecular do benzeno e tenta responder a importante

Pergunta: o que é que faz o benzeno se comportar de uma forma muito diferente dos outros compostos insaturados. Vemos no filme que a **resposta** é simples – a baixa reactividade do benzeno e dos seus derivados reflecte a sua estabilidade espacial. Kekulé estava errado. O assunto ficou para as teorias electrónicas sobre ligação do 20^o século providenciarem esclarecimento sobre o facto de o benzeno ser tão estável.

Justificativa: é importante que o estudante veja este filme porque ele demonstra conceitos numa forma mais intuitiva e que é mais abstracta e normalmente difícil de compreender. Sem o filme o estudante irá achar difícil visualizar as órbitas com os seus electrões localizados dentro dos seis átomos de carbono.

Material#2

Benzeno 3d: filme

Resumo: este filme interessante mostra a estrutura tridimensional do benzeno. O filme ilustra de forma completa a estrutura simétrica da molécula do benzeno. Faz a rotação das moléculas para mostrar as suas três dimensões e também a sua estrutura planar. Num certo momento dois dos seis átomos de carbono são mostrados em cores, isto não significa de forma alguma que esses dois sejam diferentes, isto apenas mostra que os seis carbonos estão igualmente ligados a outros dois carbonos e ao hidrogénio. Provavelmente os dois carbonos são mostrados a cores para que nos apercebamos que houve rotação da molécula, que de outra forma seria difícil fazer alguma distinção.

Justificativa: o filme ilustra a natureza tridimensional do carbono e, portanto isto ajuda o estudante a compreender melhor a estrutura do benzeno, as suas ligações, a sua natureza planar e também a sua simetria.

Material #3

Benzeno bromação:

Substituição electrofílica aromática: filme.

Resumo: o filme mostra o mecanismo aceitável de bromação do benzeno e os passos que ocorrem.

Passo 1: começa por mostrar o papel do ácido de Lewis AlCl_3 para activar o electrofilo Br_2 pela polarização da molécula de Br_2 .

Passo 2: é o ataque electrofílico do benzeno no bromo para formar o intermediário π -complexo.

Passo 3: o passo da disprotonação é para gerar o sistema aromático do anel benzeno. Assim o bromo benzeno é o produto desta reacção de substituição.

Justificativa: uma boa compreensão do mecanismo mostrado no filme vai ser a base para compreender todas as outras reacções de substituição electrofílica aromática tal como a sulfonação, a nitração, alquilação e alcilação. A diferença está só no electrofilo usado.

XIII. Links úteis

Link útil/importante #1

Título: Reacções de substituição electrofílica.

URL:

<http://www.chemguide.co.uk/mechanism/elsub/halogenation.html>

<http://www.chemguide.co.uk/mechanism/elsub/nitration.html>

<http://www.chemguide.co.uk/mechanism/elsub/sulphonation.html>

<http://www.chemguide.co.uk/mechanism/elsub/fcalkyl.html>

<http://www.chemguide.co.uk/mechanism/elsub/fcacyl.html>

<http://www.chemguide.co.uk/mechanism/elsub/toluene.html>

(Todos visitados a 14 de Setembro de 2006).

Fig. p.24

Fig. p. 25

Fig. p. 26

Descrição: reacções de substituição electrofílica são as principais reacções do benzeno e dos seus derivados. Isso é discutido nos artigos cujos *links* foram acima dados. A halogenação que pode ser bromação ou cloração são exemplos típicos; nitração que introduz o grupo nitro, grupo que pode ser facilmente reduzido para o grupo amino e depois usado na produção de corantes azo ou usados como derivados nitro do benzeno em pesticidas; sulfonação é também um processo importante no qual o grupo ácido sulfónico pode ser transformado em OH para obter fenol que é um grupo funcional muito importante, o próprio grupo ácido sulfónico é também importante na indústria de corantes. As reacções de alquilação e alcilação de *Fiedel-Crafts* são também discutidas. Em todas essas reacções são discutidos também os mecanismos. No final é feita a discussão das reacções de substituição do tolueno como exemplo de uma reacção que o benzeno substituído pode apresentar. Nesta vemos a possibilidade de obter isómeros derivados do tolueno. Os aspectos que podem não ter sido compreendidos a partir das leituras obrigatórias podem ser agora compreendidos a partir das discussões aqui feitas. É muito importante que o estudante estude esses artigos. **O facto de o radical ou grupo metil direccionar um radical ligante para posições 2 e 4 (as posições orto e para), o radical alquil que neste caso é o grupo metil é um dirigente orto/para.** A substituição no nitrobenzeno é também discutida. O grupo nitro direcciona um grupo ligante para a posição meta, isto é, é uma meta dirigente.

Justificativa: uma boa compreensão das reacções de substituição electrofílica contribui bastante para a compreensão da química do benzeno e dos seus derivados. Todas as reacções do benzeno seguem um padrão muito similar, mecanicamente. Esta compreensão é crucial mesmo para o entendimento de muitos processos industriais onde o benzeno e os seus derivados são usados como matérias-primas.

Link importante #2

Título: ligações no benzeno.

URL:

<http://www.chemguide.co.uk/basicorg/bonding/benzene1.html>

(Visitado a 15 de Setembro de 2006)

Fig. p.29

Descrição: este *link* discute a estrutura do benzeno e as ligações sob ponto de vista de Kekulé. A estrutura é dada como um hexagono de seis carbonos deixando de fora os hidrogénios. O artigo discute a estrutura de Kekulé em termos da sua limitação em relação à química do benzeno, à sua forma e à sua não usual estabilidade.

Justificativa: um bom artigo que discute os méritos e as falhas da proposta de Kekulé sobre a estrutura do benzeno.

O conceito de ligação no benzeno é importante, mas complexo. É por isso importante que o estudante tenha entendido o conceito a partir deste e de outros artigos.

Link importante #3

Título: Benzeno: tópicos sobre segurança e saúde.

URL: <http://www.osha.gov/SLTC/benzene> (visitado a 15 de Setembro de 2006).

Fig. p. 30

Descrição: este artigo dá informação sobre os perigos ligados à natureza do benzeno. O benzeno é prejudicial à nossa saúde porque é cancerígeno e, por isso, temos que manejar com cuidado. Temos que evitar contacto com a pele, olhos e também temos que evitar inalar o benzeno. Se por acidente ingerirmos benzeno temos que rapidamente procurar um médico.

Justificativa: é importante que o estudante saiba da natureza perigosa dos produtos químicos com os quais lida. Isto ajuda-o a saber que precauções tem que tomar em caso de ter que manejá-los. Na indústria os empregadores têm que saber desses factos para que não exponham desnecessariamente os seus trabalhadores aos efeitos maléficos do benzeno e dos seus compostos.

Link importante #4

Título: Compostos heterocíclicos.

URL:

<http://www.cem.msu.edu/%7Ereusch/VirtualText/heterocy.html>.

(Visitado a 15 de Setembro de 2006).

Fig. p.31

Descrição: a química extensiva dos heterocíclicos incluindo do pirole, furano, tiofeno etc., reacções de substituição electrofílica aromática da pirole, do furano do tiofeno são discutidas incluindo os seus mecanismos. Contém também reacções da piridina para formar derivados de piridina N- substituindo, por exemplo, clorato de N-acetilpiridina obtido a partir da reacção de piridina com acetil cloreto. Contém também outros *links* que discutem reacções de *Friedel-Crafts* do Benzeno, mas para o propósito desta unidade, o estudante deve prestar especial atenção à química da pirole, furano, tiofeno e piridina.

Justificativa: O *link* tem uma extensiva cobertura sobre a química dos compostos aromáticos heterocíclicos, cobre também compostos não aromáticos, mas para o propósito deste módulo, o estudante deve concentrar-se apenas nos sistemas aromáticos.

Importante link #5.

Título: Introdução às insecticidas; Extratos do IPM, livro sobre pesticidas, 6ª edição de George W. Ware e David M. Whitacre. Está disponível para compra *online*. Editora MeisterPro Information.

URL:

<http://www.ipmworld.umn.edu/>

(Visitado a 15 de Setembro de 2006).

Fig. p.32

Descrição: uma extensiva cobertura sobre a química dos pesticidas envolvendo derivados do benzeno como as inseticidas, aplicação típica da química do benzeno em pesticidas. Cobre organocloropesticidas como as DDT, hexaclorociclohexano HCH, organofosfatos, malato, carbamatos, dinitrofenol e estruturas pireteróides de muitas desses pesticidas são dadas. Deve dar ao estudante uma boa referência de materiais sobre a química dos pesticidas.

Justificativa: pesticidas são importantes no controlo das pestes no geral e na agricultura em particular. Muitas toneladas de colheitas agrícolas são destruídas por pestes. Por isso uma boa compreensão sobre como os pesticidas são fabricadas (a partir do benzeno e dos seus derivados) é importante para o estudante de química, de modo que tenha o senso da importância da química na nossa vida diária.

Importante *link* #6

Título: Animação de substituição electrofílica em mecanismos de nitração do benzeno.

URL:

http://www.mp-docker.demon.co.uk/as_a2/topics/arenes/electrophilic_substitution.html.

Fig. p.33

Descrição: uma boa animação que mostra claramente os passos da nitração do benzeno para formar nitrobenzeno começa com a formação do agente de nitração, o catião nítrilo (NO_2^+) (também chamado ião nitrónio) de uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Isto é seguido de um ataque do benzeno ao catião nitril para formar um intermediário instável que se decompõe para formar o produto nitrobenzeno e iões de hidrogénio H^+ .

Justificativa: os mecanismos das reacções são aspectos difíceis na química para os estudantes compreenderem. Esta animação vai ser uma boa forma de fazer os estudantes apreenderem de forma própria o conceito envolvido.

Importante *link* #7

Título: *Powerpoint* na sala de aulas: criando *slides*.

URL:

<http://www.actden.com/pp/index.htm>.

Fig. p.34

Descrição: este *link* dá uma boa lição sobre o uso do *powerpoint* como instrumento de ensino. Cobre os tópicos: encontro com *Powerpoint*, criando *slides*, fazendo mudanças, adicionando imagens e gráficos, introduzindo movimento, adicionando som, marcando o tempo e ensaiando e levando consigo. Está numa forma tutorial a que o(a) estudante professor(a) pode seguir e obter o conhecimento necessário para o/a habilitar a preparar uma apresentação usando *powerpoint*.

Justificativa: *Powerpoint* é um instrumento muito útil no ensino. Torna a apresentação interessante para o estudante. É por isso importante que aquele(a) que pretenda ensinar usando as facilidades das TICs saiba usar o *powerpoint*.

Importante *link* #8.

Título: Ligações no benzeno – SP² hibridização e deslocalização.

URL:

<http://www.chemguide.co.uk/basicorg/bonding/benzene2.html>.

Fig. p.35

Descrição: este *link* discute as ligações no benzeno com base nos conhecimentos ganhos sobre as ligações dos compostos alifáticos como o metano e eteno. Assim, o conhecimento sobre a configuração electrónica do carbono, hibridização das orbitais aparecem aqui. É por isso importante que o estudante faça uma revisão desses conceitos para poder seguir melhor a discussão. O artigo dá também outros *links* importantes que o estudante poderá seguir.

Justificativa: o conceito de ligação no benzeno é importante para poder compreender a estrutura do benzeno e a sua reactividade. É importante que isso seja estudado integralmente.

Importante *link* #9. compostos aromáticos

URL:

<http://www.chemguide.co.uk/basicorg/conventions/names3.html>.

Fig. p. 36

Descrição: o artigo dá uma boa introdução à nomenclatura dos compostos aromáticos. Dá exemplos de derivados do benzeno monosubstituídos bem como derivados disubstituídos. Dá também nomes comuns que são tradicionais, não baseados nas regras aqui discutidas. Fornece também adicionais *links* que levam a nomenclatura de outros compostos orgânicos.

Justificativa: A nomenclatura dos compostos orgânicos é um pouco complexa, é por isso importante que o estudante siga esta discussão introdutória sobre como nomear bem os compostos orgânicos para que a medida que as nomenclaturas se tornarem mais complicadas o estudante seja capaz de as acompanhar.

Importante *link* #10.

Título: Substituição electrofílica em anéis benzénicos já substituídos.

URL:

<http://www.chemguide.co.uk/mechanisms/elsub/toluene.html>;

<http://www.chemguide.co.uk/organicprops/arenes/halogenation.html>.

Fig. p.37

Descrição: discutem-se os problemas existentes quando se quer introduzir um grupo, quando já existe outro dentro do anel benzeno. Os problemas básicos são:

- Onde no anel ocorrerá a substituição e como é que o mecanismo é afectado pelo já existente grupo?
- Poderá o grupo já existente se envolver de alguma forma?

A discussão do efeito dos diferentes substituintes para a reactividade e orientação dos grupos aderentes é dada. Inclui também a discussão sobre os mecanismos das reacções de substituição electrofílica aromática.

Justificativa: este é um *site* muito bom para aprender várias coisas sobre a substituição electrofílica de aromáticos de anéis de benzeno já substituídos. Um bom estudo deste *site* e dos outros *links* aqui citados oferecerão ao estudante uma posição privilegiada na resolução bem sucedida das questões em examinação neste tópico que é de extrema importância.

XIV. Actividades de Aprendizagem

Título da actividade de aprendizagem: Natureza aromática de Benzeno.

Sumário da actividade de aprendizagem.

Unidade 1: Aromaticidade.

No fim desta unidade o estudante deverá ser capaz de:

- a) Definir o conceito de aromaticidade;
- b) Providenciar um argumento a favor da estrutura Kekulé de benzeno e mostrar como as outras possibilidades podem ser rejeitadas.

Sumário:

Compostos aromáticos agora são benzeno e moléculas relacionadas que são:

- Moléculas cíclicas conjugadas;
- Anormalmente estável e tem tendência de resistir a qualquer reacção que poderia distorcer a estrutura conjugada;
- Moléculas planas e que;
- Sofrem reacções de substituição ao invés de adição que é o típico de moléculas insaturadas.

Todas moléculas aromáticas têm $4n+2 \pi$ – electrões onde n é um número. Esta é a regra $4n+2$ de Huckel sobre aromaticidade. A estrutura e estabilidade de benzeno é discutida. A discussão principal sobre reacções de benzeno aparece na unidade II. Para melhor entender esta unidade é aconselhável usar os instrumentos de multimédia.

Palavras-chave:

Aromaticidade;
Estrutura Kekulé;
Sistema conjugado;
Estabilidade;
 $4n+2 \pi$ – electrões.

Lista de leituras relevantes:

Tirado do *Textbook Revolution- Taking the Bite out of Books*

<http://textbookrevolution.org/chemistry/>

1. *Virtual Textbook of Organic Chemistry by William Reusch*
2. *Organic Chemistry by Richard and Sally Daley*
3. *Organic Chemistry Practics Problems by William Reusch*

Lista de recursos relevantes:

1. Um computador com acesso à Internet para navegar os *links* e copiar recursos gratuitos;
2. Modelos em CD-Rom para estruturas aromáticas;
3. Modelos físicos das estruturas;
4. Recursos de multimédia como vídeo, facilidade de teleconferências, CD-Rom.

Lista de *links* relevantes:

Textbook Revolution- Taking the Bite out of Books

<http://textbookrevolution.org/chemistry/>

Descrição detalhada da actividade

Compostos aromáticos

O conceito de aromaticidade: Benzeno e aromaticidade

Introdução

Nos primórdios da química orgânica a palavra aromático era usada com a conotação de odor de substâncias de fragrâncias. Isto era verídico na altura porque muitos dos compostos químicos mais antigos eram realmente fragrâncias porque eram obtidas de recursos naturais como bálsamos, resinas ou óleos essenciais. Exemplos destes são benzaldeído (das cerejas, pêssegos e amêndoas amargas), ácido benzóico e álcool benzílico (da goma benzoina), tolueno (do bálsamo tolu) e benzeno (do alcatrão de carvão).

Fig. p. 41

Foi logo descoberto que substâncias agrupadas como aromáticas diferem da maioria dos compostos orgânicos no que concerne ao seu comportamento químico.

Nos dias de hoje usamos o termo “aromático”, não no sentido de odor ou fragrância, mas para se referir ao benzeno e aos seus análogos similares em estrutura que são muito mais estáveis do que o esperado baseado na sua formulação como trienos conjugados. A associação de aromaticidade com fragrância foi abandonada há muito tempo.

O nosso objectivo neste módulo é desenvolver uma apreciação do conceito de aromaticidade, para mostrar que compostos aromáticos exibem comportamento químico bem diferente dos compostos alifáticos que foram tratados em módulos anteriores. Hidrocarbonetos aromáticos são benzenos e compostos parecidos com benzeno no seu comportamento químico. Propriedades aromáticas de benzeno são aquelas propriedades que as distinguem de hidrocarbonetos alifáticos.

No século XIX o benzeno era mostrado como tendo a fórmula empírica CH . Recentemente a sua fórmula é mostrada como sendo C_6H_6 . Esta foi uma descoberta surpreendente. Benzeno tem um número igual de átomos de hidrogénios e átomos de carbono na sua molécula enquanto para a maioria de compostos o rácio de hidrogénio para carbono é muito maior, normalmente o dobro. Benzeno na fórmula C_6H_6 ou na fórmula comum $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$, deve consistir em moléculas altamente insaturadas. Tem um índice de deficiência de hidrogénio (também conhecido como ligação dupla equivalente) igual a quatro. Não obstante, como veremos neste módulo, benzeno e outros compostos aromáticos são caracterizados pela sua tendência de sofrer reacções de substituição características de compostos saturados em vez de reacções de adição que são típicas de compostos insaturados.

Kekulé foi o primeiro homem a reconhecer que compostos aromáticos contêm uma unidade de seis carbonos e mantêm esta unidade de seis carbonos durante a maioria das transformações químicas.

Fórmula molécula de Benzeno, número de Isómeros, e a estrutura Kekulé de benzeno.

Por causa da sua composição elementar e peso molecular, benzeno é conhecido como contendo seis átomos de carbono e seis átomos de hidrogénio. A grande questão era: como estão arrançados estes átomos? Esta foi uma questão difícil de responder por muitos anos. Nos meados do século XIX Kekulé propôs que os átomos de carbonos podiam juntar-se uns aos outros para formar cadeias. Foi em 1865 que ele ofereceu uma resposta à pergunta sobre benzeno, que aquelas cadeias de carbonos podem por vezes fechar-se para formar anéis.

Existe um número de estruturas que foram propostas e que são compatíveis com a fórmula C_6H_6 , algumas delas, cíclicas assim como acíclicas. Aqui estão alguns exemplos:

Fig. p. 42

A Seguir temos alguns aspectos de importante menção no argumento sobre a estrutura mais provável de benzeno:

Número possível de isómeros

- (i) Benzeno tem apenas um produto mono substituído C_6H_5Z . Por exemplo somente um bromo benzeno C_6H_5Br é obtido quando um átomo de hidrogénio é substituído por bromo; somente um cloro benzeno C_6H_5Cl e somente um nitro benzeno $C_6H_5NO_2$ foram feitos. Isso implica que cada hidrogénio em benzeno tem que ser equivalente a cada um dos outros desde que a substituição de qualquer um deles dê o mesmo produto. Baseando-nos nisto podemos argumentar que estrutura **E** tem que ser rejeitada porque precisaria de segurar dois derivativos de isómeros mono bromos. Estruturas similares **B** e **C** são insatisfatórias e assim rejeitadas.

Questão:

Quantos produtos de mono substituição cada estrutura **B** e **C** teria que produzir?

Neste ponto, as estruturas **A** e **B** ainda são candidatas, elas qualificam-se no critério de números de isômeros de mono substituição.

- (ii) Benzeno pode ter três produtos de di-substituição, C_6H_4YZ ou $C_6H_4Z_2$. Somente três isômeros de dibromobenzenos, $C_6H_4Br_2$, três chloronitrobenzenos, $C_6H_4ClNO_2$ foram feitos. Este facto limita ainda mais as nossas opções da estrutura de benzeno, por exemplo, a estrutura **D** agora tem que ser rejeitada porque não passa a este teste. (porquê?). Isto nos deixa apenas com **A** como uma possível estrutura de benzeno.

Questão:

Quantos produtos de disubstituição **D** produz?

Até agora parece que a estrutura **A** é consistente a este novo facto. Por exemplo, podemos esperar três derivados de dibromo como é mostrado, o 1,2, o 1,3-, e o 1,4- compostos de dibromo.

Fig. p. 43

Mas será verdade que a estrutura **A** é completamente satisfatória?

Se olharmos atentamente para a estrutura **A** vemos que dois 1,2- isômeros dibromo (**F** e **G**), diferenciando-se na posição do bromo em relação às ligações duplas devia ser possível para estrutura **A**:

P. 43

Kekulé visualizou a molécula de benzeno em termos de duas estruturas **H** e **G** entre as quais a molécula de benzeno alterna.

Consequentemente os dois 1,2- dibromobenzenos **F** e **G** estariam rapidamente em equilíbrio e assim não poderiam ser separados.

P. 44

As duas estruturas de benzeno, que se acredita estarem em rápido equilíbrio, são as que estão agora representadas pela estrutura **J**. Isto é conhecido como a ressonância estabilizada de estrutura de benzeno ou de estrutura híbrida.

P. 44

Qual destes não mostra ligações simples e duplas alternativas?

Na verdade isto está em concordância com o facto de os comprimentos das ligações para C-C em benzeno serem todas iguais e serem intermediárias entre as ligações simples e as duplas. Em que Kekulé baseou o seu raciocínio três premissas:

1. Benzeno é C_6H_6 .
2. Todos hidrogénios de benzeno são equivalentes.
3. A teoria de estrutura requer que existam quatro ligações para cada carbono.

<http://textbookrevolution.org/chemistry/>

4. *Virtual Textbook of Organic Chemistry by William Reusch*
5. *Organic Chemistry by Richard and Sally Daley*
6. *Organic Chemistry Practics Problems by William Reusch*

Avaliação formativa

Qn 1. Quais são os requisitos necessários para um composto ser aromático?

Qn 2. Um número de estruturas foi proposto como possíveis estruturas para benzeno, por exemplo, a chamada estrutura Dewar abaixo mostrada:

P. 45

Quantos produtos de monosubstituição teriam que se dar, por exemplo, se um hidrogénio fosse trocado por um bromo?

3. Os seguintes compostos A-D têm a fórmula C_6H_6 .

- (i) Para qual destes compostos a substituição de bromo produziria somente um produto monobromo?
- (ii) De que composto se podia esperar numa reacção com bromo apenas por substituição? Justifique a sua resposta apresentado argumentos convincentes.

P. 45

Exemplo de possível resposta para parte (ii): Todos compostos acima referenciados são alifáticos e têm ligações múltiplas (ligações duplas e/ou ligações triplas). Assim sendo todos são capazes de sofrer reacções de adição nas ligações múltiplas. Desta forma, a resposta é nenhum dos compostos reagiria com bromo através de substituição.

Actividades de aprendizagem

1. Leia o capítulo sobre aromaticidade em *Virtual Organic Chemistry* de William Reuch. Siga os argumentos dados na natureza de reacções de benzeno, presta especial atenção aos seguintes pontos:

- Não obstante o alto nível de insaturação de benzeno, este não sofre nenhuma reacção de adição como alcenos ou cicloalcenos;
- Um único produto de uma monosubstituição é possível para benzeno;
- Só podem haver três benzenos disubstituídas. Por exemplo, três dibromobenzenos. Desenha as estruturas dos dibromobenzenos e nomei-os usando o sistema IUPAC.

2. A estória ou história da estrutura de benzeno merece a escrita de argumentos bem justificados sobre como se chegou a tal estrutura.

O estudante deve escrever um ensaio sobre a estrutura de benzeno, começando com o facto de a sua fórmula molecular ser C_6H_6 e argumentando como se chega à estrutura Kekulé. O estudante deve, também, mostrar claramente como outras estruturas acíclicas e cíclicas não se qualificam baseando-se no número de isómeros possíveis de derivados de benzeno mono e disubstituídos. O estudante poderá discutir com um colega e depois cada um deverá escrever o ensaio sozinho e depois os estudantes irão comparar os seus apontamentos.

Esta actividade pode ser feita usando a tecnologia de *e-mail* através do envio de anexos. O estudante poderá fazer outros comentários para melhorar o seu entendimento em relação ao assunto tratado.

O estudante poderá também conversar pela Internet.

Actividade de aprendizagem # 2

Título da Actividade de Aprendizagem: Benzeno e os seus derivados

Sumário da actividade de aprendizagem

Unidade II: Benzeno e seus derivados

- (a) O estudante deve exercitar problemas relacionados com o número de isómeros possíveis para derivados de benzeno mono e dissubstituídos dos exercícios práticos do livro de William Reusch, *Organic Chemistry*.
- (b) O estudante deve nomeiar diferentes derivados de benzeno usando o sistema de nomenclatura do IUPAC.
- (c) O estudante deve desenvolver exercícios quantitativos e qualitativos sobre reacções de substituições electrofílicas aromáticas de benzeno e dos seus derivados.
- (d) O estudante deve praticar problemas relacionados com os efeitos de diferentes substituintes presentes no anel de benzeno na reactividade do anel e na orientação de grupos a entrar no anel.
- (e) O estudante deve executar experiências práticas envolvendo diferentes reactivos de substituição electrofílica dos derivados de benzeno em condições de laboratório. Para este propósito instituições de ensino abertas são encorajadas a arranjar secções práticas com outras instituições que possuam laboratórios. Esta é uma prática normalmente levada a cabo por universidades abertas como a Open University of Tanzania (OUT).
- (f) O estudante deve fazer experiências simples de reacções sintéticas envolvendo transformação de derivados de benzeno em moléculas de importância industrial como simples azo, corantes (mesmo que (e) acima).

Palavras-chave

Nomenclatura IUPAC;
Derivados de benzeno;
Substituinte;
Substituição aromática electrofílica;
Reactividade e orientação.

Lista de leituras relevantes

Textbook Revolution- Taking the Bite out of Books

<http://textbookrevolution.org/chemistry/>

1. *Virtual Textbook of Organic Chemistry by William Reusch;*
2. *Organic Chemistry by Richard and Sally Daley;*
3. *Organic Chemistry Practics Problems by William Reusch.*

Lista de recursos relevantes

Lista de *links* relevantes: http://anchem.umu.es/cgi_bin/pointer.exe?

Demonstração

Isolamento da cafeína do chá:-

Uma experiência em micro escala usando uma ou mais saquetas de chá e diclorometano limpo, extração de cafeína na água.

Descrição detalhada da actividade

Reacções de benzeno

Benzeno é um hidrocarboneto insaturado. Era de se esperar que sofresse reacções de adição típicas de compostos insaturados como a descolorização de bromo em tetracloreto de carbono, a descolorização de permanganato de potássio por oxidação, era de se esperar também que sofreria hidrogenação fácil na presença de um catalisador. Na verdade o benzeno não passa por nenhum destes processos.

Pg. 49

Surpreendentemente, o benzeno reage com o bromo, mas somente na presença de um catalisador ácido de Lewis como brometo férrico, mesmo assim, sofre uma reacção de substituição ao invés de adição.

Pg. 50

O Benzeno sofre reacções de substituição similares às do cloro na presença de (i) sal férrico;

Pg. 50

(ii) Com ácido nítrico na presença de ácido sulfúrico;

Pg. 50

(iii) Com SO_3 na presença de ácido sulfúrico e

Pg. 50

(iv) Com um haleto alquil na presença de cloreto de alumínio.

Pg. 50

As mais importantes reacções de substituição electrofílica aromática em benzeno.

Pg. 51

Vamos agora examinar as aplicações de cada um destes processos em detalhe:

Nitração do benzeno

O grupo nitro no anel aromático é um substituinte importante porque pode ser facilmente reduzido usando sal de estanho, SnCl_2 em HCl para transformar o grupo nitro em um grupo amino.

Pg. 52

Aminas primárias aromáticas são intermediários importantes na indústria de tintas. A Disazotação de aminas primárias seguida de uma junção de sal disazotado resultante de um componente de junção apropriado é o caminho para um bom número de corantes azo sintéticos. O grupo de amidos é activante, activa o anel para permitir a introdução facilitada de outros grupos ao anel, isto expande a possibilidade de ter uma variedade de derivados de benzeno substituídos e assim a possibilidade de transformar estes em uma variedade de corantes azo. Por esta razão os químicos não levam a cabo a nitração do benzeno só pelo simples facto de estarem a fazer uma experiência química, este processo tem aplicações muito práticas.

Pg. 52

Sulfonação do benzeno

Os ácidos sulfónicos aromáticos são intermediários importantes na preparação de moléculas de importância industrial como tintas e farmacêuticos. Por exemplo, o antibiótico de longa data sulfanilamida é um dos muitos medicamentos de enxofre que envolvem sulfonação no seu processo de fabrico. Como o nome demonstra, muitos destes medicamentos de enxofre são amidas de ácidos sulfónicos aromáticos, assim os precursores de medicamentos de enxofre são aminas aromáticas e ácidos sulfónicos aromáticos, compostos que se obtêm da nitração e sulfonação de benzeno ou dos seus derivados. A Sulfanilamida tem efeitos quimioterapêuticos contra muitas doenças incluindo doenças fatais em África, como a cólera. Existem agora muitos análogos de sulfanilamida que têm ainda melhores efeitos terapêuticos, mas ao fim das contas todos dependem da reacção de substituição electrofílica de benzeno e dos seus derivados.

Aqui estão alguns exemplos destes medicamentos:

Pg. 53

Reacções de derivados de benzeno substituídos

O Benzeno reage com electrofilos (que são espécies pobres em electrões) porque é rico em electrões devido ao seu fácil acesso ao sistema de electrões- π . Se o Benzeno tem um outro grupo anexo à sua reactividade mudará dependendo da natureza desse grupo. Se for um grupo rico em electrões que possa doar-los para o anel de benzeno, então o derivado de benzeno será mais reactivo à substituição aromática electrofílica do que o próprio

benzeno. Se o grupo for pobre em electrões e tiver tendência de retirar electrões do anel de benzeno, então os derivados de benzeno serão menos reactivos do que o benzeno. Os substituintes que fazem o anel de benzeno mais activo são chamados de grupos activantes ou **activadores**, e os substituintes que fazem do anel de benzeno menos reactivo são chamados de grupos desactivantes ou **desactivadores**. Os activadores normalmente têm um efeito de doar electrões ao anel por ressonância ou por indução enquanto os desactivadores têm efeito de retirar. Para além dos efeitos activadores ou desactivadores, a presença de um substituto no anel tem um segundo efeito, o de orientar um grupo a entrar para uma posição particular no anel. Os substituintes são divididos em dois grupos para este efeito, existem aqueles que direccionam os grupos a entrar para a posição orto e aqueles que os direccionam para a posição meta. Assim, temos o que se chamam **dirigentes orto-para** e **dirigentes meta**. Em excepção de alguns exemplos como os halogénios, normalmente os grupos activadores são dirigentes orto-para enquanto os grupos desactivadores são directores meta. No caso dos halogénios estes são desactivadores mas são dirigentes orto-para.

Estabilização de Benzeno

Como já havíamos visto na unidade 1, o benzeno tem um comportamento estranho quando sofre reacções de substituição em vez de adição que se podia esperar baseando-se na sua estrutura de Kekulé. O Benzeno tem uma estabilidade fora do normal, é mais estável do que aquilo que a estrutura de Kekulé sugere. Vamos considerar os seguintes pontos:

Ciclohexeno, que é um anel com seis membros contendo uma ligação dupla, pode ser hidrogenado para ciclohexano e gerar 120Kj/mole, muito parecido com o que acontece com qualquer alceno.

Pg. 54

Era de se esperar que a hidrogenação de 1,3-ciclohexadieno libertaria duas vezes mais

calor e tivesse $\Delta H^\circ = 240 \text{ Kj/mol/mol}$. Experimentalmente o resultado é -232Kj/mol que é muito próximo do resultado calculado. A diferença pode ser explicada se consideramos que os compostos com ligações duplas conjugadas são normalmente mais estáveis que ligações duplas isoladas.

Se estendermos esta lógica e considerarmos que o benzeno é 1, 3, 5-ciclohexatrieno, podemos esperar que o benzeno liberte aproximadamente três vezes mais energia que o ciclohexeno como em $(3 \times -120) = -360 \text{ Kj/mol}$. Experimentalmente, o montante de energia libertada por benzeno é surpreendentemente diferente. A reacção é exotérmica mas o montante liberado é 150Kj/mol menos que o esperado. Assim, o benzeno é hipoteticamente mais estável que 1, 3, 5-cyclohexatriene por 150Kj/mol.

A diferença entre o montante de energia libertado na prática e o montante calculado é o que se chama de estabilização de energia do composto, neste caso de benzeno. Isto é também conhecido como **energia de ressonância** ou **energia de deslocalização**. Assim, a energia de ressonância de benzeno é 150Kj/mol. É uma medida mais estabilizada de

benzeno do que se esperava na base da sua formulação como um par rapidamente interconvertido 1, 3, 5-ciclohexatrienos.

Avaliação formativa: Actividades de aprendizagem

Considere as seguintes moléculas:

O ciclopentadieno e o furano têm duas ligações duplas, mesmo assim quando ambas são sujeitas à bromação em tetracloreto de carbono o resultado é:

Pg. 56

O estudante deve explicar as observações acima demonstradas, baseando no que aprendeu.

Actividade de aprendizagem: Experiência de simulação

- a) O estudante deve executar uma experiência de simulação para mostrar a reacção de cyclohexeno com Br₂ em tetracloreto de carbono.
- b) O estudante deve executar outra experiência similar usando o mesmo método mas com o toluno ao invés de ciclohexene.

Recursos necessários:

Bromo em tetracloreto de carbono;
Ciclohexeno;
Tolueno;
Pipeta.

O objectivo desta simulação é demonstrar que os hidrocarbonetos alifáticos insaturados como ciclohexeno retiraram a cor de bromo porque sofrem reacção de adição facilmente para dar o composto dibromo onde hidrocarbonetos aromáticos insaturados como tolueno em condições idênticas não sofrem reacções de adição e a cor de bromo persiste.

Pg. 57

Actividade de aprendizagem

Título da actividade de aprendizagem: Compostos Heterocíclicos Aromáticos

Sumário da actividade de aprendizagem

Unidade III: Compostos heterocíclicos: esses são compostos aromáticos no qual um ou mais carbonos formando o anel foram trocados por um átomo hétero como O, N ou S.

Exemplos típicos de compostos aromáticos heterocíclicos:

Reacções de substituições aromáticas electrofílica de furano, tiofeno e pirrole.

Furano, thifeno, e pirrole como exemplos de anéis de 5 membros mono-hetero-cíclicos, Piridina, quinolina

Palavras-chave

Compostos aromáticos heterocíclicos;
Substituições electrofilicas aromáticas;
Átomo hetero;
Anel de 5 membros;
Mono-hetero-cíclico.

Lista de leitura relevante

<http://en.wikipedia.org/wiki/Aromaticity>

Lista de recursos relevantes

Lista de *links* relevantes

Título: Compostos heterocíclicos

URL:

<http://www.cem.msu.edu/%7Ereusch/VirtualText/heterocy.html>
(visitado no dia 15 de Setembro de 2006)

Descrição detalhada da actividade

Compostos aromáticos heterocíclicos

Definição de compostos aromáticos heterocíclicos:

Um composto heterocíclico é aquele no qual todos átomos que formam o sistema cíclico não são do mesmo tipo. Assim, o composto aromático heterocíclico é um composto aromático cíclico com uma ou mais átomos formando o anel para além de carbono. Um exemplo é piridina no qual um carbono do anel de benzeno é trocado por nitrogénio (ver a estrutura abaixo):

Pg. 59

O Benzeno e os seus derivados que foram discutidos nas unidades I e II deste módulo não são heterocíclicos porque todos átomos que formam o anel de benzeno são carbonos.

Os átomos heteros mais comuns em muitos compostos são oxigénio, nitrogénio e enxofre. Compostos aromáticos heterocíclicos são muito comuns na natureza. Alguns destes heterocíclicos naturais aparecem em moléculas complexas como a molécula de

DNA, a molécula que é responsável pelo armazenamento de informação genética e RNA, a molécula envolvida na síntese de enzimas.

Nesta unidade iremos aprender sobre moléculas heterocíclicas aromáticas simples como representantes deste grupo de compostos, iremos particularmente, estudar o furano heterocíclico com um anel de 5 membros, pirrole e tiofeno. Para o sistema de 6 membros no anel iremos estudar piridina e quinolina, um sistema de anéis juntos constituído por benzeno e por componentes pirine.

As estruturas de furano, pirrole tiofeno, piridina e quinolina estão representados na forma Kekulé.

Pg. 59

Vamos agora comparar pirrole, ambos com nitrogénio como um átomo hetero. Em pirrole o nitrogénio não tem uma ligação dupla, assim não contribui com um electrão como no caso de piridina o nitrogénio forma parte de um sistema conjugado de duplas e simples ligações (ver figura orbital para pyrrole e pyridine abaixo): O nitrogénio em pirrole contribui com o seu par único de electrões que juntos com os 4 electrões do p-orbital de carbono formam o sexteto.

Assim, a p-orbital carregando o único par conjuntamente com as p-orbitais dos 4 carbonos, cada electrão a mais para fazer os seis electrões não localizados.

As figuras orbitais de pirrole e piridina são mostradas:

Pg. 60

Avaliação formativa

1. O diagrama seguinte representa a estrutura de índole,

Pg. 61

Que anéis aromáticos do conhecimento do estudante são os componentes do sistema de anéis conjuntos no indole? Ajuda: o estudante deve lembra-se que quinolina é um sistema de anéis conjuntos de benzeno (um homo cíclico) e piridina (um heterocíclico) e a indole?

2. Observa a estrutura de furano:

Pg. 61

Furano tem duas ligações duplas com apenas quatro electrões pi. Como se explica a natureza aromática de furano baseando-se na regra de Huckel $4n+2$? Como se tem um número desejado de electrões pi?

- c) Piridina e pirrole são moléculas aromáticas. Como se explica o facto de pirrole ser menos básica que piridina? (Ajuda: o estudante deve considerar a disponibilidade do único par de electrões no nitrogénio para protonação em cada uma das moléculas)

Actividades de aprendizagem

1. o estudante deve desenhar a figura de orbital molecular de benzeno, piridina e tiofeno. Qual destes dois são similares? Explique. Como as moléculas assimilares são diferentes das moléculas similares?
2. Observa a figura de pirrolidina abaixo ilustrada:

Pg. 62

É de se esperar que pirrolidina seja mais ou menos básica que pirrole? Explica a sua resposta.

3. Se tem acesso a um laboratório faça o seguinte: Dissolva piridina, pirrole e pirrolidina em HCl em três tubos de ensaio e anote as suas observações. Claramente explique os seus resultados baseando-se na sua aprendizagem deste módulo. Esta questão é somente para os estudantes que tenham acesso a um laboratório.

XV. Síntese do módulo

Unidade 1: introduz o conceito de aromaticidade e examina as propriedades aromáticas de compostos:

Aromaticidade é a propriedade de anéis de compostos com um sistema conjugado contínuo de ligações simples e duplas.

Moléculas aromáticas são planas e têm o total de π -electroes igual à $4n+2$ electrões onde n é um número 0, 1, 2, 3... Assim sendo, moléculas tem 2, 6, 10, 14, 18, 22...etc. π -electrões para que se qualifiquem como aromáticos. Esta é a regra $4n+2$ de Huckel sobre aromaticidade.

Compostos aromáticos têm uma estabilidade fora do normal para compostos insaturados. Eles tipicamente sofrem reacções de substituições electrofílica aromáticas ao invés de reacções de adição típicas de compostos alifáticos insaturados.

Benzeno e seus derivados são exemplos típicos de compostos aromáticos.

Unidade 2: discute benzeno e seus derivados:

A fórmula de benzeno é C_6H_6 ou $(CH)_6$. Tem uma ligação dupla equivalente a 4 (é também conhecido como índice de deficiência de hidrogénio). Sendo um anel contendo 6 membros, benzeno devera ter três pares de ligações duplas como a estrutura Kekulé para satisfazer o nosso índice de deficiência de hidrogénio.

A estrutura Kekulé mostra que benzeno tem três pares de ligações duplas, mas benzeno está longe de ser um 1, 3, 5-ciclohexatrieno. Não sofre reacções de adição, o comprimento da sua ligação C-C é igual a *vis* 0.139 nm, intermediado entre ligações simples e duplas.

Pg. 64

Os ângulos das suas ligações são todos 120° .

Somente um derivado monosubstituído é possível e somente três isómeros disubstituídos são possíveis como em 1, 2- (isómero ortho), 1, 3-(isómero meta) e 1, 4-(isómero para).

Reacções típicas de benzeno são substituições electrofílicas aromáticas como bromação, nitração, sulfonação e reacções Friedel-Crafts (alquilações e acilações).

Unidade 3: Alarga o conceito de aromaticidade e discute compostos heterocíclicos com anéis de cinco membros compostos aromáticos heterocíclicos. Exemplos típicos discutidos nesta unidade são os mono-hetero-cíclicos furano, pirrole e tiofeno com

oxigénio, nitrogénio e sulfúrico como os heteroátomos respectivos; e piridina como um heterocíclico de anel de seis membros com nitrogénio como o hetero-átomo.

Heterocíclicos são componentes importantes em muitos produtos naturais e são de enorme importância para a indústria farmacêutica.

Compostos aromáticos heterocíclicos, assim como os seus similares em benzenos, têm uma estabilidade anormal e sofrem reacções de substituições aromáticas típicas ao invés de reacções de adição.

XVI. Avaliação sumária

Questões:

1. Qual dos compostos abaixo ilustrados é o menos básico? (ajuda: neste caso a basicidade é mensurada na facilidade de acesso ao único par de electrões em nitrogénio e é para protonação).

Pg. 65

2. Qual dos compostos abaixo ilustrados é o precursor mais imediato (por favor use uma frase que seja acessível a um estudante iniciante) para um corantes azo?

Pg. 65

3. Considere a reacção Friedel/Crafts das seguintes figuras:

Pgs. 65 e 66

4. Para um composto ser aromático deve ser plano porque se o composto não for plano ou pelo menos perto de ser plano:
 - a) Os seus electrões não podem formar um sexteto aromático.
 - b) As 2 p-orbitais não se sobrepõem bem e alguma conectividade entre as orbitais é perdida.
 - c) Há muita melhor sobreposição das p-orbitais.
 - d) Não pode ter $4n+2$ π -electrodos.
5. Sistemas aromáticos contêm $4n+2$ π -electrodos onde n é:
 - a) Número de átomos de carbono no anel;
 - b) Número de pares isolados de electrões na molécula;
 - c) Um número incluindo zero;
 - d) Um número.
6. Quando o benzeno sofre reacções de substituições electrofílica aromáticas como bromação a molécula de benzeno actua como:
 - a) Um electrofilo;
 - b) Um nucleofilo;
 - c) Um eléctrodo receptor;
 - d) Nenhuma das opções acima mencionadas.
7. Quando benzeno sofre nitração usando a mistura de HNO_3 e H_2SO_4 o agente de nitração nesta reacção é:
 - a) $-\text{NO}_3$;
 - b) $-\text{NO}_2^+$;
 - c) $-\text{NO}$;
 - d) $-\text{NO}_2$.

8. Na reacção de benzeno de *Friedel/Crafts* é importante ter um ácido de Lewis porque ácido de Lewis:
- Neutraliza a mistura básica de reacção;
 - Faz dos haletos alquil melhores electrofilos;
 - Polariza a ligação C-X e assim facilitando o ataque electrofilica de benzeno;
 - B e C estão ambas correctas.
9. Qual dos seguintes são todos grupos activadores electrofílicos em reacções de substituição aromática:
10. O calor de hidrogenação de 1, 3, 5, 7-ciclootetraeno (COT) é cerca de 420Kj/mol, enquanto o calor de hidrogenação de cicloocteno é cerca de 100Kj/mol/ é porque:
- COT tem características aromáticas;
 - Ambos COT e cicloocteno são aromáticos;
 - Ambos COT e cicloocteno sofrem reacções de substituição típicas;
 - Quase que cada ligação em COT comporta-se como uma dupla ligação dupla.
11. Qual das seguintes é uma afirmação correcta:
Um electrofilo é:
- Rico em densidade de electrões.
 - Deficiente em electrões.
 - Procura electrões.
 - B e C estão ambas correctas.
12. Quando benzeno sofre as suas reacções típicas comporta-se como
- Doador de eléctrodo.
 - Receptor de electrões.
 - Um electrofilo.
 - Nenhuma das opções esta correcta.
13. Qual é o produto mais provável na seguinte reacção:
Pg. 68
14. Quando anisole (metoxibenzeno) é clorinado os produtos são 65% 1, 4- produto e 34.9% 1, 2- produto. A predominância do 1, 4 produto (isómero para) sobre 1,2- produto (isómero orto) é mais provável pelo facto de:
- O grupo metoxi direcciona o grupo de cloro maioritariamente para a posição para.
 - O grupo methoxi prefere o isómero para.
 - O isómero 1,2 é menos preferido por causa da sua interferência estérica.
 - O grupo metoxi empurra electrões (por ressonância) mais para a posição para.

15. Em nitração de p-nitrotolueno o maior produto é 2,4- dinitrotolueno por causa de
- O efeito de dirigente do grupo metil.
 - O efeito dirigente nitro meta.
 - A combinação de efeitos activadores e desactivadores dos dois grupos.
 - Os efeitos dirigentes de ambos ortho e para dirigentes e a meta dirigentes.

15 X 4 valores= 60 valores

Respostas

1. B
2. C
3. D
4. B
5. C
6. B
7. B
8. D
9. C
10. D
11. D
12. A
13. C
14. C
15. D

XVII. Referencias

Pg 71

XVIII. Autor principal do modulo

Dr. George Mhehe: E-mail: glmhehe@yahoo.com

Data de nascimento: 23/04/1944

Estado marital: casado com três filhos

Histórico acadêmico: BSc. Ed., University of Sierra Leone (1973)

MSc., The Univesrity of Alberta (1976)

PhD., The University of DaresSalaam (1987)/ para pesquisa feita na Catholic University of Nijmegen, Hollanda

Dr. Mhehe foi professor da Univesidade de Dar-es-Salaam até 2004, foi chefe do departamento de química (1990-1997).

Dr. Mhehe está currentemente na Universidade Aberta da Tanzânia e coordena o programa de química.