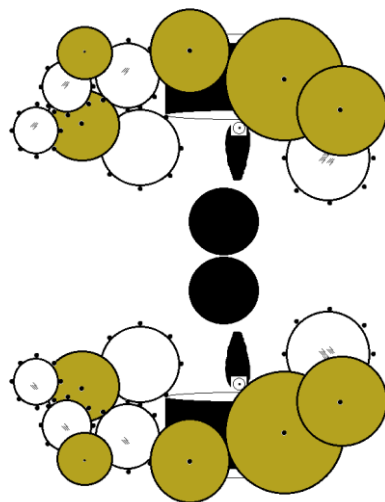


Compostos Halogenados

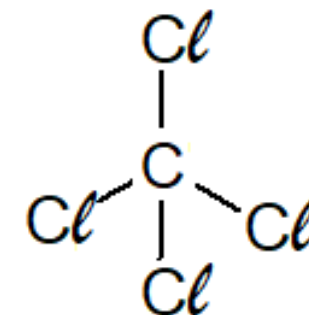
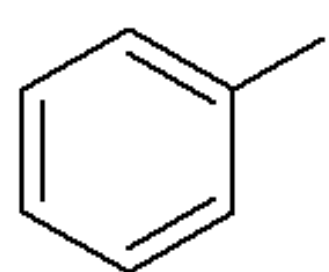
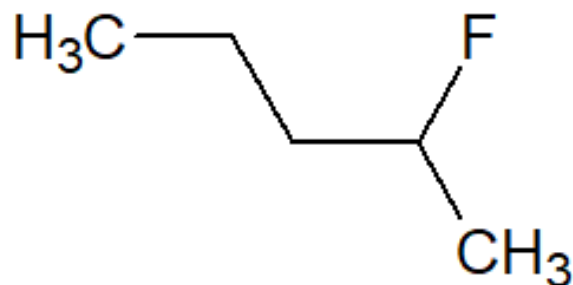
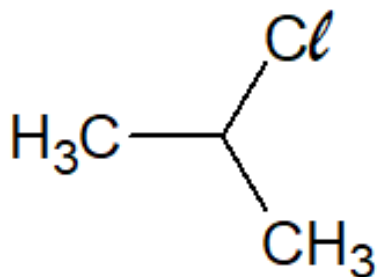
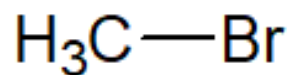
QUÍMICA ORGÂNICA



Prof. Jackson Alves

Definição: São compostos derivados dos hidrocarbonetos pela substituição de um ou mais hidrogênios por igual número de halogênios (F, Cl, Br e I)

Exemplos:



Algumas Propriedades Físicas dos Haletos Orgânicos

Pouco solúveis em água (maioria);

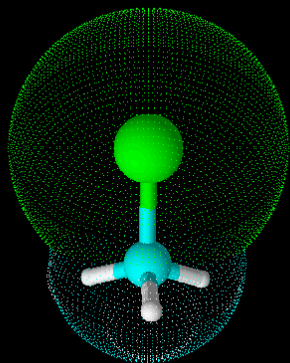
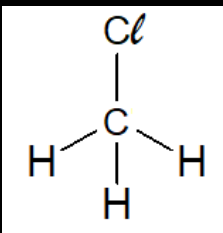
Miscíveis entre si e com outros solventes apolares;

CH_2Cl_2 , CHCl_3 e CCl_4 são usados como solventes;

CHCl_3 e CCl_4 têm toxicidade cumulativa e são carcinógenos;

Cloretos, brometos e iodetos de propila são todos líquidos e com P.E \approx aos P.E dos alcanos com peso molecular semelhante (geralmente);

As ligações C – halogênio são polares, todavia as moléculas dos halogenoalcanos não são suficientes polares para se dissolverem em água, observe a ilustração;



O “C” ligado ao halogênio é parcialmente positivo, o que o torna suscetível a reações de **substituição nucleofílica**, onde um **nucleófilo** substitui o halogênio.

Um **nucleófilo** é um reagente que busca centros de carga positiva em uma molécula. (observe a seguir...)

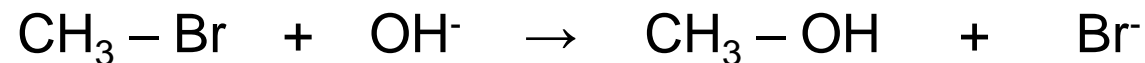
Exemplos típicos da ação de nucleófilos:

Íon hidróxido (OH⁻): sua carga negativa é atraída para regiões da molécula que têm carga parcial positiva.

água (H₂O): Um dos pares de elétrons isolados do oxigênio é atraído por regiões de carga parcial positiva.

A água atua como nucleófilo nas reações de hidrólise (nas reações em que uma ligação carbono-elemento é substituída por uma ligação carbono-oxigênio).

Ex: o bromo-metano sofre hidrólise em água produzindo metanol e íon brometo.



A massa molar influencia no P.E.

O P.E aumenta com o aumento da massa molar, o n° de halogênios e a densidade.

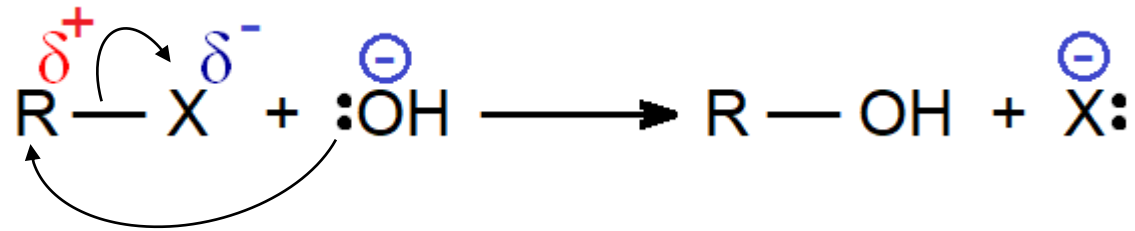
Composto	MM (g/mol)	PE (°C)	d (g/cm³)
C ₂ H ₆ F	48	- 37,6	0,82
C ₂ H ₆ Br	64,5	12,2	0,92
C ₂ H ₆ I	156	72,2	1,93
Cl-CH ₂ -CH ₂ -Cl	99	83,5	1,26
Br-CH ₂ -CH ₂ -Br	188	131,6	2,18
I-CH ₂ -CH ₂ -I	282	decompõe-se	2,6

ESTRUTURAS E REATIVIDADES

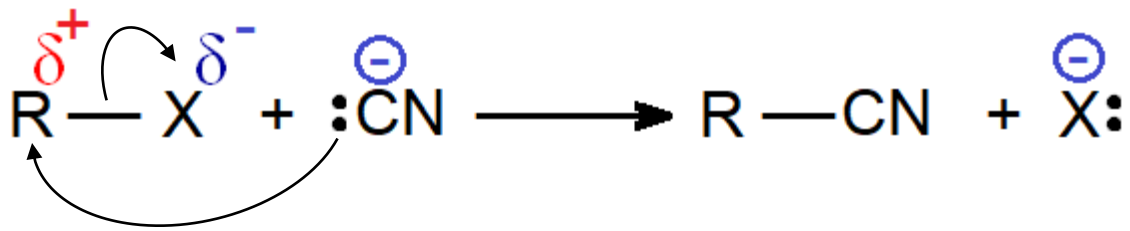
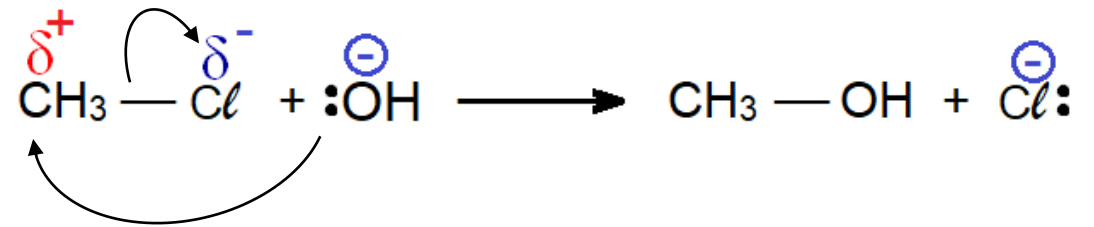
A facilidade de reação dos haletos orgânicos depende de dois fatores:

1º fator: O volume do radical R.

2º fator: O poder nucleófilo do reagente.



Ex:

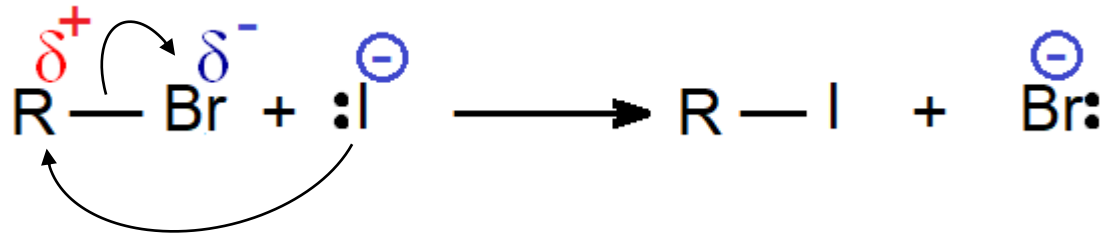


VELOCIDADE DA REAÇÃO



MECANISMO SN2

Significa que a velocidade de reação depende das concentrações de ambas as espécies químicas. Essa reação ocorre numa única etapa: O agente nucleófilo ao colidir com o substrato liga-se a ele provocando a quebra da ligação carbono-halogênio.



MECANISMO SN1

Significa que a velocidade de uma reação depende da [] de apenas um reagente (do substrato), e não depende da [] do agente nucleófilo.

Esse mecanismo ocorre em duas etapas:

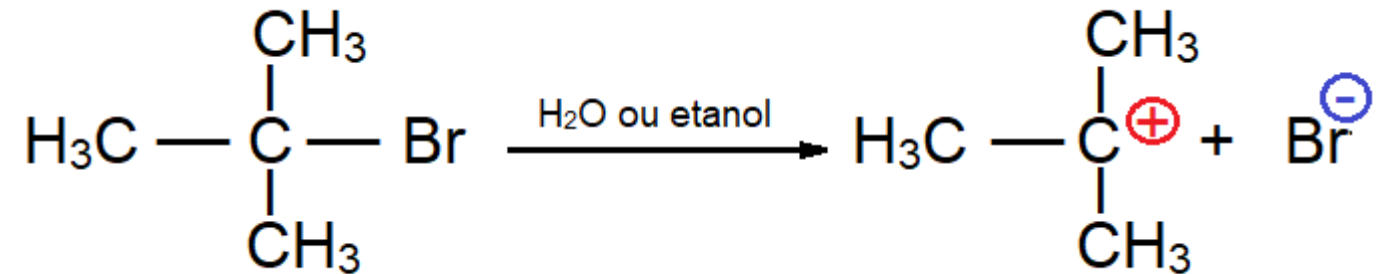
1) Dissociação do substrato (que consome uma quantidade apreciável de energia). 2) Ataque do agente nucleófilo ao carbocátion formado.

Esse tipo de mecanismo é favorecido por:

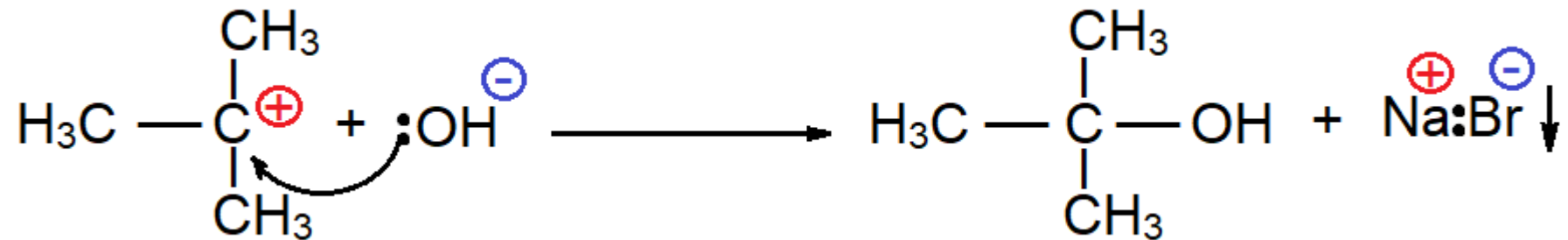
- a) Solvente polar.
- b) Formação de um carbocátion terciário.

Ex: Observe a reação do brometo de terc-butila com hidróxido de sódio (em meio a um solvente polar: água/etanol).

1ª etapa: Dissociação do substrato.



2ª etapa: Ataque do agente nucleófilo ao carbocátion.



PROCESSOS DE OBTENÇÃO

Os Derivados Halogenados (Compostos Halogenados ou Haletos Orgânicos) podem ser obtidos por diversos processos:

- 1 – Halogenação de Alcanos
- 2 – Alcenos e HX
- 3 – Álcoois e HX
- 4 – Álcoois com Cl_2SO
- 5 – Álcoois com PCl_3
- 6 – Cloretos e Iodetos com Fluoretos de sódio ou mercúrio
- 7 – Reação de Finckelstein
- 8 – Alcinos com HCl ou HBr
- 9 – Alcenos com Br ou I (dissolvidos em solventes polares)
- 10 – Descarboxilação de sais de prata
- 11 – Alcenos com $\text{Br}/\text{H}_2\text{O}_2$
- 12 – Reação com 1,2-difeniletano/ Br_2 /metanol

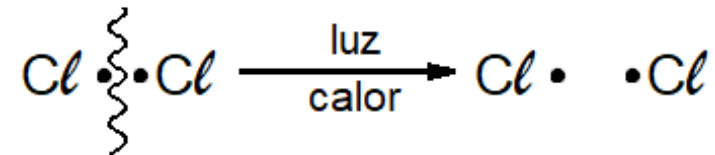
Abordaremos aqui somente os dois primeiros processos.
(sugerimos para efeito de aprofundamento, se necessário, o uso das referências bibliográficas)

PROCESSOS DE OBTENÇÃO

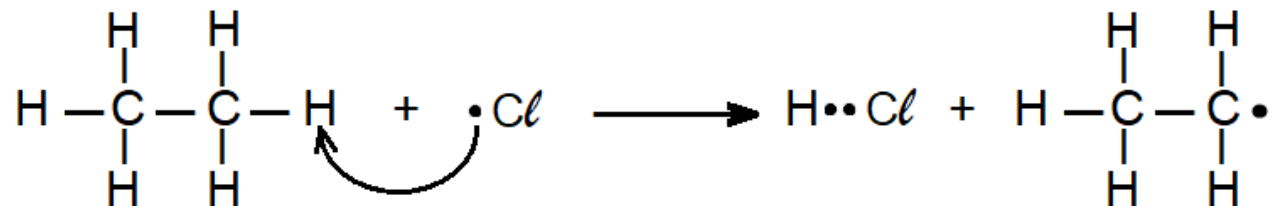
1 - HALOGENAÇÃO DE ALCANOS

Ocorre em presença de luz e calor, através de um mecanismo radicalico:

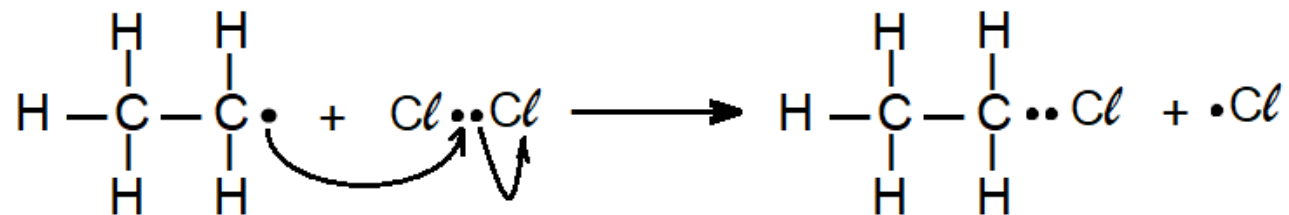
1ª etapa: Cisão homolítica, térmica/fotoquímica da molécula de Cl_2 :



2ª etapa: Ataque do radical de cloro á molécula do alcano, produzindo de um ácido halogenídrico e um radical de carbono:



3ª etapa: Reação do radical de carbono com outra molécula de Cl_2 :



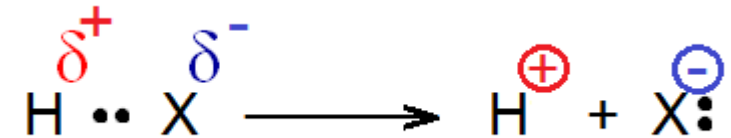
A halogenação de alcanos é possível de ocorrer em todos os carbonos. Todavia, será mais fácil de ocorrer na seguinte ordem:

C terciário > C secundário > C primário

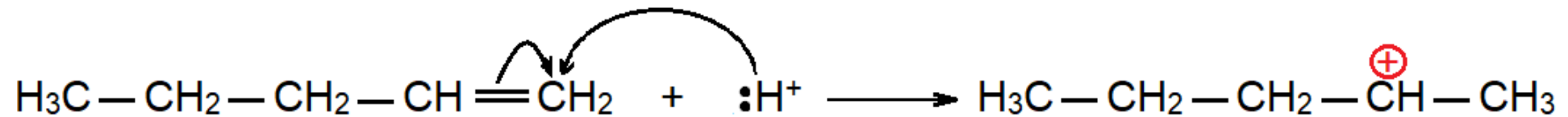
2 - ALCENOS e HX

Essas reações são feitas dissolvendo-se os compostos reagentes em álcool. Evita-se realizar o processo em fase aquosa, pois ocorrerá a produção em demasia de álcool. (três fases)

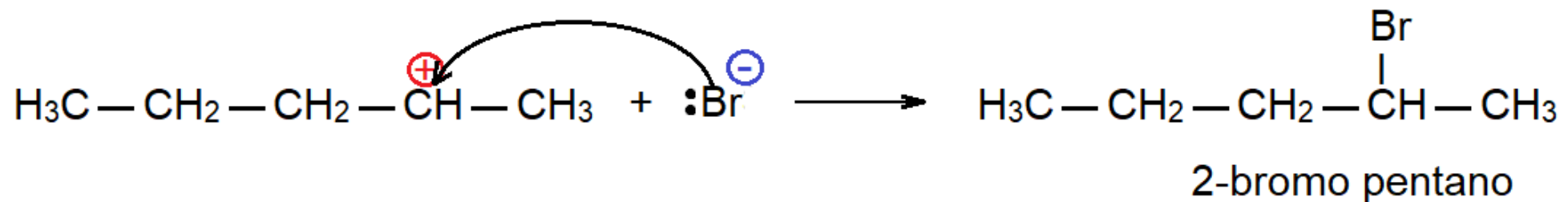
Fase 1: dissociação do HX



Fase 2: Ocorre o ataque eletrófilo do H^+ à molécula do alceno, formando um carbocátion.

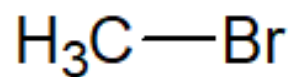


Fase 3: Adição nucleófila da base presente ao carbocátion.



Nomenclatura Oficial (IUPAC)

- Nome do halogênio seguido do nome do hidrocarboneto correspondente.



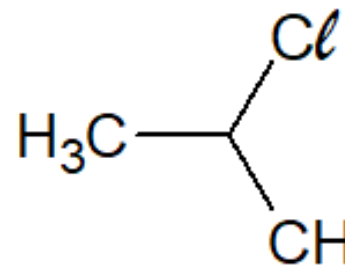
Nome do halogênio: bromo

1C: met

Lig. Simples: an

Sufixo: o

bromo - metano



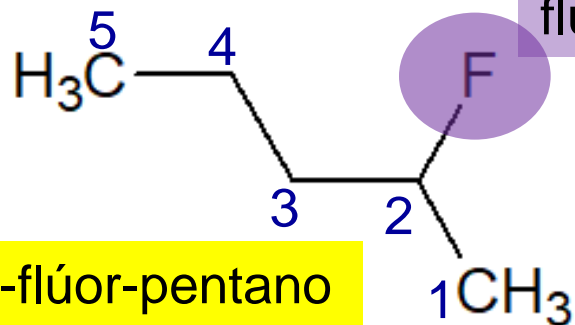
Nome do halogênio: cloro
(localizado no 2º carbono)

3C: prop

Lig. Simples: an

Sufixo: o

2-cloro-propano

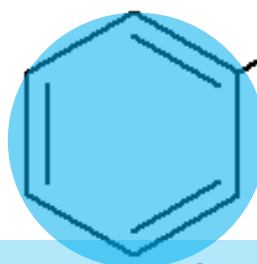


2-flúor-pentano

1CH₃

flúor

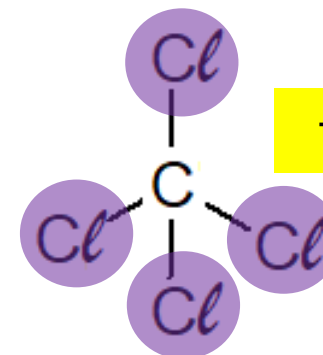
iodo



Iodo-benzeno

benzeno

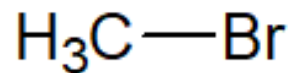
(hidrocarboneto correspondente)



tetracloro-metano

Nomenclatura usual

- Nome do halogênio (raiz da palavra) + eto de nome do grupo + a



Nome do halogênio (raiz): **brom**

+ **eto**

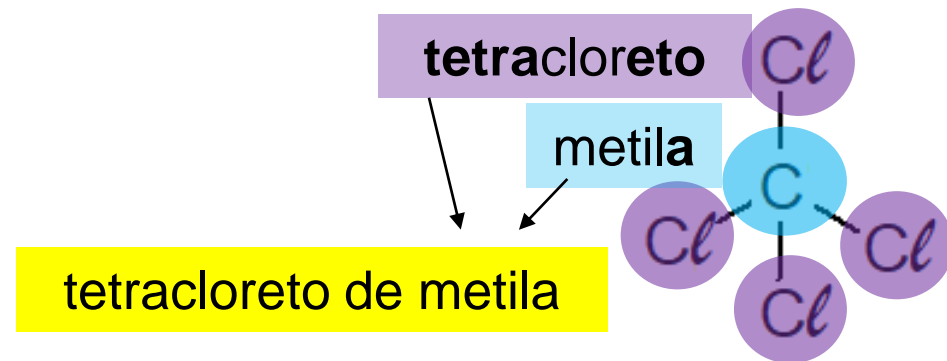
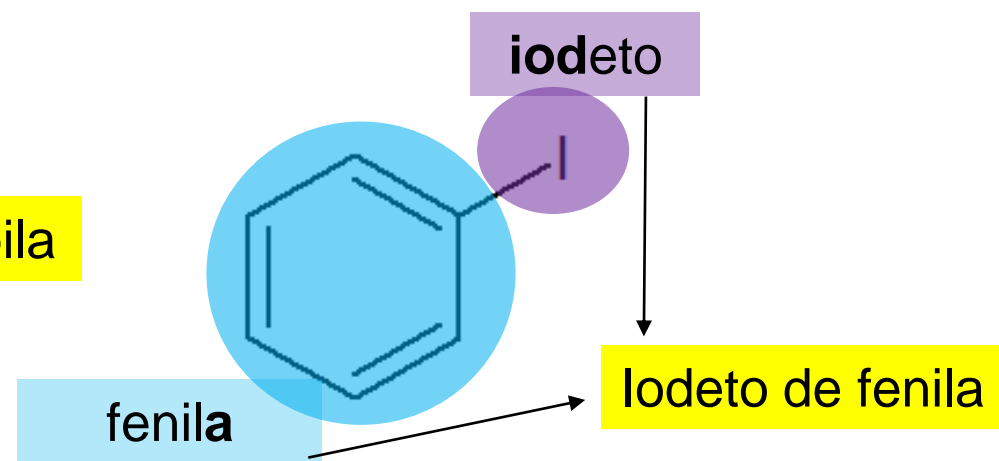
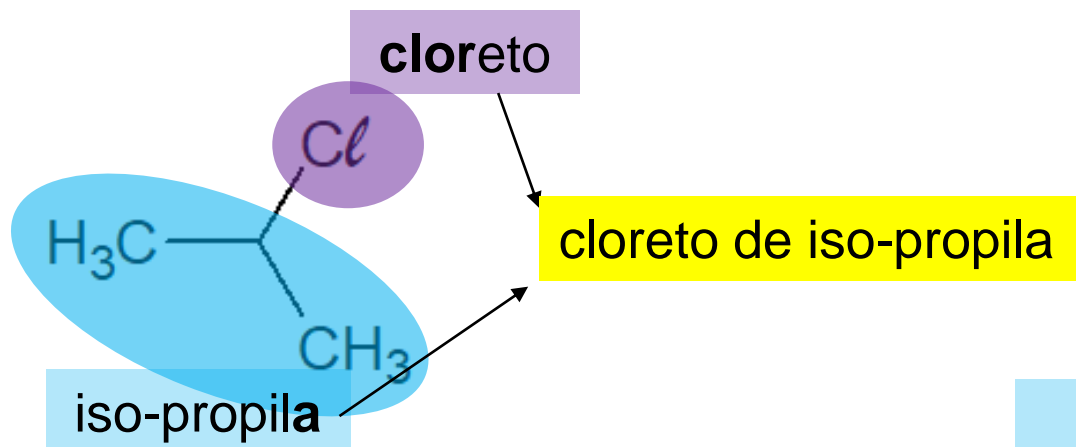
de

metil

+ **a**

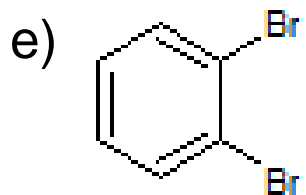
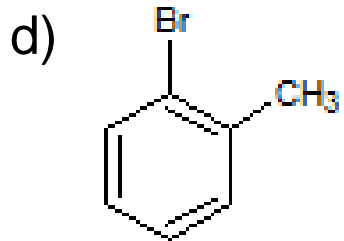
→

brometo de metila

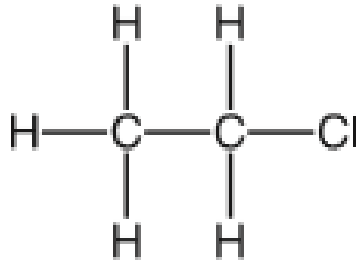


Exercícios

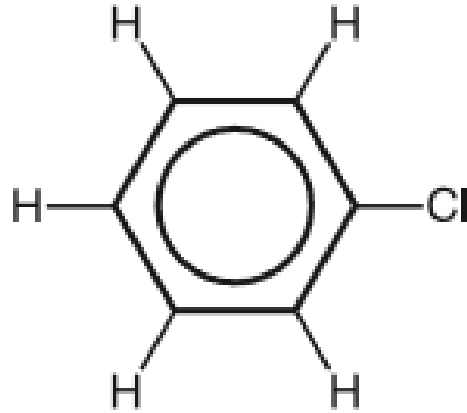
01. Dê os nomes oficiais e usuais* dos seguintes derivados halogenados:



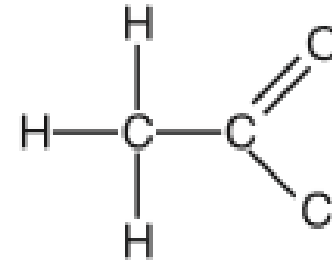
02 – (UECE) A seguir são mostradas três fórmulas estruturais, cada uma delas representando um determinado grupo de compostos orgânicos halogenados.



I



II



III

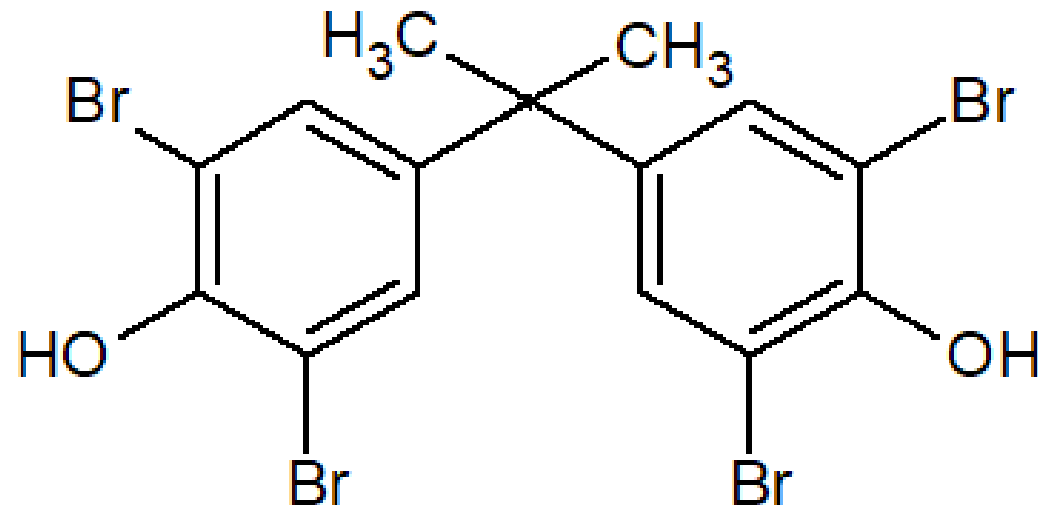
Tendo em vista os exemplos apresentados, assinale alternativa em que estejam corretos os nomes atribuídos a cada uma das três classes funcionais exemplificadas.

- a) I = halogeneto de arila; II = halogeneto de acila; III = halogeneto de alquila.
- b) I = halogeneto de acila; II = halogeneto de alquila; III = halogeneto de arila.
- c) I = halogeneto de alquila; II = halogeneto de arila; III = halogeneto de acila.
- d) I = halogeneto de alquila; II = halogeneto de acila; III = halogeneto de arila.

03 – (UECE – 2012.2) O composto tetrabromobisfenol A é usado no tratamento de pijamas de crianças. Também é usado como aditivo reativo e retardador de chama.

Pela nomenclatura IUPAC, seu nome correto é:

- A) 2,2', 6,6'-tetrabromo-4,4'-dimetildifenol.
- B) 2,2', 6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropilidenodibenzeno.
- C) 2,2', 6,6'-tetrabromo-4,4'-dimetildibenzeno.
- D) 2,2', 6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropilidenodifenol.



Tetrabromobisfenol A

04 – Sobre os Derivados Halogenados (Compostos Halogenados) Assinale (V) ou (F).

() As ligações C – halogênio são apolares.

() O composto C_2H_6I tem densidade igual a $1,93 \text{ g/cm}^3$, logo em contato com água deverá se situar na parte superior da mistura.

() A reatividade desses compostos depende do volume do grupo radical (R) e do poder nucleófilo reagente .

() Os compostos halogenados não podem ser sintetizados em laboratório.

() O composto CCl_4 é conhecido como tetracloreto de metila.

Respostas

01.

a) 1,3-dicloro-propano

b) tetracloro-metano ou tetracloreto de metila

c) 2-cloro-1,3-diflúor-propano

d) orto-bromo-metil-benzeno ou o-bromo-tolueno

e) orto-dibromo-benzeno

02. C

03. D

04. F F V F V

Referências Bibliográficas

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JOONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. Química Orgânica, 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1978.

CHANG, Raymond. Química, 11ª ed. Tradução de M. Pinho. Porto Alegre: AMGH, 2013.

GIRARD, James. Princípios de Química Ambiental. Tradução de Marcos José de Oliveira. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

McMURRY, J. Química Orgânica, 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997.

SOLOMONS, T. W. G. Química Orgânica, 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

VOGEL, A. I. Química Orgânica: Análise Orgânica Qualitativa, 3. ed. Rio de Janeiro: Ao livro técnico S.A., 1978.