

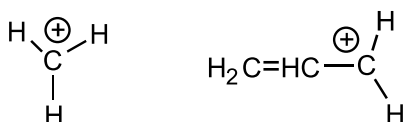
Carbocatiões

Carlos Corrêa

Corrêa, C. (2013), Revista de Ciência Elementar, 1(01):0026

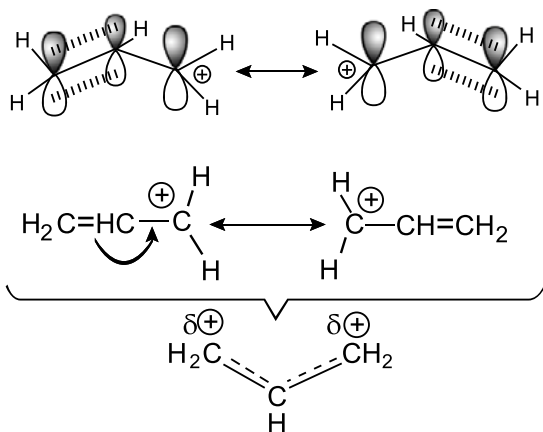
Estrutura

Os carbocatiões, intermediários reativos em muitas reações orgânicas, são catiões em que a carga positiva está associada a um ou mais átomos de carbono, como por exemplo CH_3^+ (carbocatião metilo) e $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ (carbocatião alilo):



São normalmente muito reativos, o que lhes confere uma vida bastante curta. Foi J. Stiegler, em 1899^[2], quem propôs pela primeira vez a intervenção de carbocatiões como intermediários em Química Orgânica, ideia que foi desenvolvida mais tarde por H. Meerwein^[3].

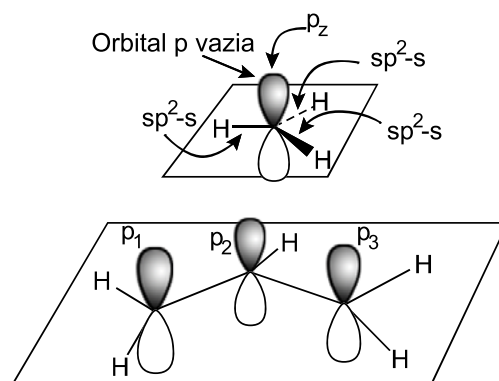
No carbocatião metilo a carga positiva está praticamente toda localizada no átomo de carbono mas no carbocatião alilo a carga está deslocalizada, o que se representa utilizando as seguintes estruturas contribuintes (ressonância):



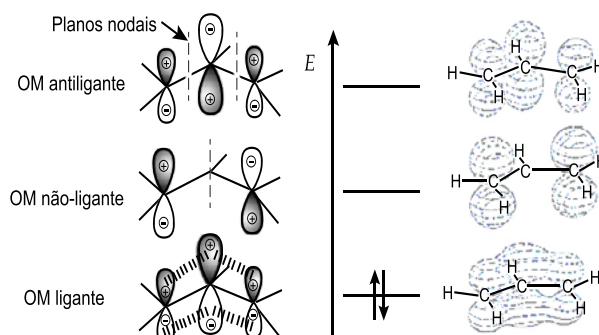
A verdadeira estrutura do carbocatião é algo parecida com a representação inserida por baixo da chave-ta e significa que na partícula não existem nem li-

gações duplas nem ligações simples, mas ligações com caráter intermédio entre duplo e simples, que se representaram por um traço tracejado sobre um traço cheio. Mostra, igualmente, que a carga positiva não está localizada num só átomo de carbono mas distribuída pelos carbonos terminais do carbocatião. Dada a simetria da partícula, as cargas δ^+ aqui são iguais a 0,5+.

A geometria em torno do átomo de carbono com carga positiva é plana, o que seria de esperar dada a repulsão dos pares eletrônicos que fazem as ligações do carbono aos três átomos adjacentes. A geometria destes dois carbocatiões está representada na figura:

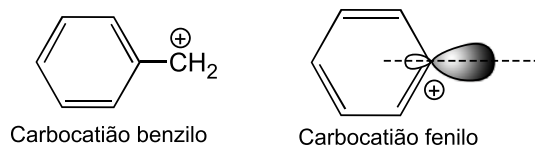


As três orbitais moleculares (OM) π do carbocatião alilo resultantes da combinação das três orbitais atômicas p são as seguintes:



A OM de menor energia está completamente preenchida e estende-se sobre todo o sistema, o que confere às ligações C-C um caráter intermédio entre ligação simples e ligação dupla (3 elétrons em cada ligação, ou seja, dois elétrons σ e um elétron π entre dois carbonos). A maior contribuição da orbital atômica p_{z2} para esta orbital molecular mostra que a densidade eletrônica é maior sobre o carbono central, ou seja, a deficiência eletrônica situa-se nos carbonos laterais (o que equivale a dizer que é neles onde existe excesso de carga positiva, como as estruturas contribuintes mostram).

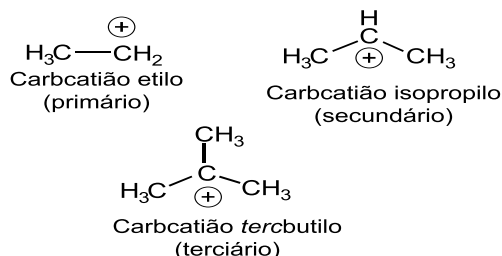
Os carbocátions podem apresentar estruturas variadas, como os carbocátions benzilo e fenilo.



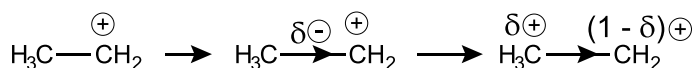
O carbocátion benzilo é estabilizado pela deslocalização da carga positiva sobre todo o sistema pois o eixo da orbital p_z do carbono fora do anel é paralela aos eixos das seis orbitais atômicas p_z combinadas no benzeno; em contraste, no carbocátion fenilo a carga encontra-se centrada no carbono pois o eixo da orbital vazia sp^2 do carbono é perpendicular aos eixos das orbitais p_z referidas.

Os carbocátions podem também ser estabilizados por dispersão da carga positiva por ação do efeito indutor e por hiperconjugação de outros átomos e grupo presentes.

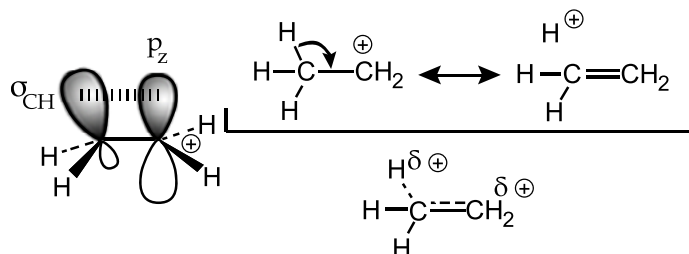
Os carbocátions terciários são mais estabilizados que os secundários e estes mais estabilizados que os primários, devido aos efeitos dos grupos alquila adjacentes.



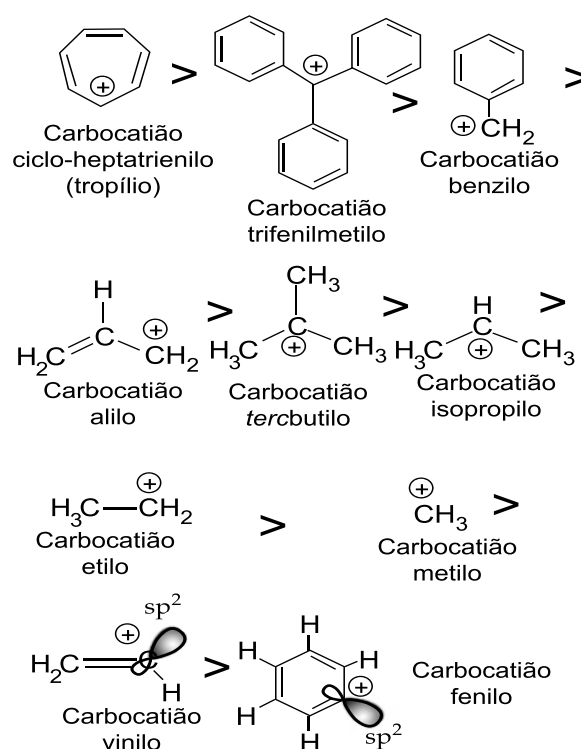
Os grupos alquila, como o metilo, dadores de carga negativa δ^- , dispersam a carga positiva sobre outros átomos (carga inicialmente localizada num só carbono), tornando o sistema mais estável.



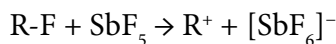
A hiperconjugação é uma estabilização resultante da interação de orbitais σ com orbitais p e π . A figura representa a hiperconjugação no carbocátion etilo e mostra que a carga positiva é dispersa sobre o sistema, a ligação C-H é enfraquecida e a ligação dupla tem caráter intermédio entre duplo e simples.



A deslocalização eletrônica (mesomerismo, ressonância), o efeito indutor e a hiperconjugação podem atuar simultaneamente e a sua importância decresce da deslocalização eletrônica até à hiperconjugação. Apresentam-se seguidamente carbocátions cuja estabilidade decresce desde o tropílio (ciclo-heptatrienilo) até ao fenilo.

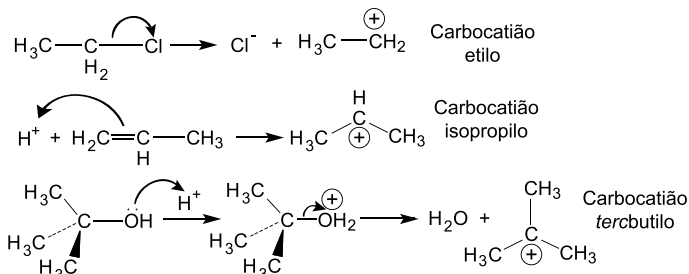


O catião tropílio forma-se rapidamente por dissolução em água de brometo correspondente, não reagindo com o solvente. Este catião, com $4n+2$ elétrons π deslocalizados sobre o anel apresenta aromaticidade e daí a sua apreciável estabilidade. O carbocátion trifenilmetilo reage com a água, mas pode ser obtido em SO_2 líquido. Em meio superácido os fluoroalcanos, R-F, são convertidos facilmente em carbocátions.

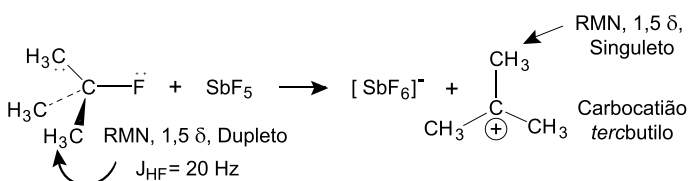


Formação de Carbocatiões

Os precursores mais vulgares de carbocatiões são os haloalcanos (por cisão heterolítica da ligação C-X), os alcenos (por adição de eletrófilos à ligação dupla) e os álcoois (por desidratação dos correspondentes iões oxónio).



A extensão da ionização dos haloalcanos depende da estabilização do carbocatião formado (da sua estabilidade), da natureza do halogéneo ($I > Br > Cl > F$) e do solvente (deve ser ionizante e ter capacidade de solvatação). Embora a existência dos carbocatiões fosse deduzida com base em particularidades nas reações em que eles participam, em 1958, Doering *et al.*,^[4] observaram pela primeira vez, por RMN, um carbocatião estável (o catião heptametilbenzenónio). Em 1963 G. Olah^[5] conseguiu detetar diretamente carbocatiões alquilo, muito mais reativos, formados a partir de fluoretos de alquilo em meio superácido (SbF_5), onde permanecem sem sofrer qualquer modificação, podendo ser observados por IV e RMN.

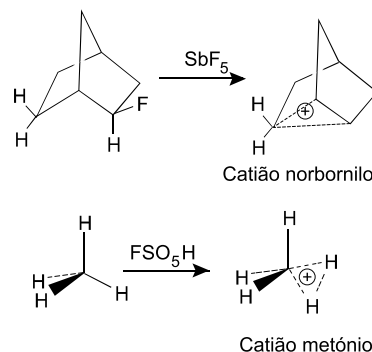


O sinal de RMN (duplete) correspondente aos grupos metilo no composto inicial, acoplados com o átomo de fluor, desapareceu completamente dando lugar a um singuleto a campo muito mais baixo correspondente aos grupos metilo do carbocatião, em que a densidade eletrónica sobre os protões foi apreciavelmente diminuída devido à proximidade da carga positiva.

Iões carbónio não-clássicos

São catiões que não podem ser representados adequadamente por uma simples estrutura de Lewis por conterem um ou mais átomos de hidrogénio e carbono formando pontes entre dois centros eletronicamente deficientes. Estes catiões apresentam áto-

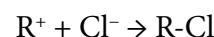
mos de carbono pentacoordenados (como no catião norbornilo) ou átomos de hidrogénio dicoordenados (como no catião metónio)^[7]. Uma das primeiras proposta da existência destes iões deve-se a Nevil, Salas e Wilson^[8], embora Winstein e Trifan^[9] tenham tido um papel importante no desenvolvimento do conceito.



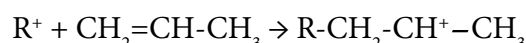
Intervenção dos carbocatiões em reações químicas

Os carbocatiões, dada a sua baixa densidade eletrónica, atacam preferentemente pontos de densidade eletrónica elevada, formando ligações à custa de dupletos eletrónicos do substrato. São eletrófilos ou ácidos de Lewis. Assim, os carbocatiões:

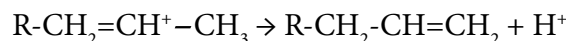
- **Reagem com iões negativos**



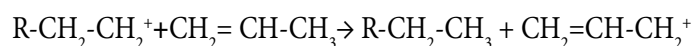
- **Adicionam a ligações múltiplas, originando novos carbocatiões:**



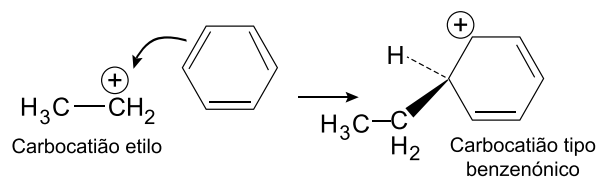
- **Eliminam protões, formando compostos insaturados (cisão β):**



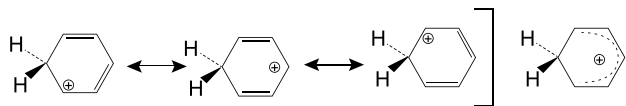
- **Removem hidreto:**



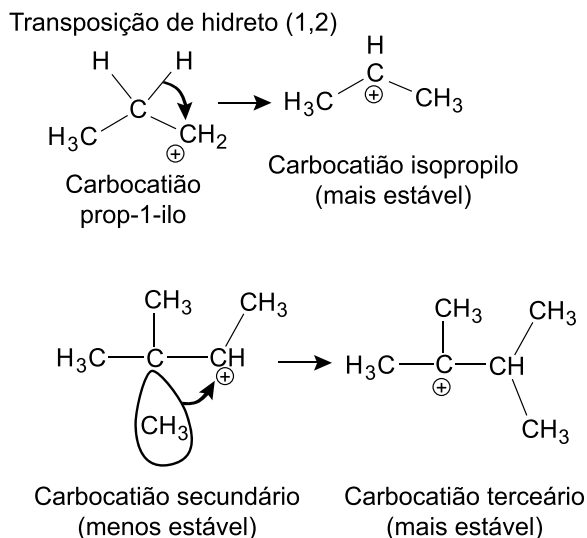
- **Adicionam ao anel aromático:**



No novo carbocatião a carga positiva está deslocalizada do anel, como sucede no carbocatião benzenónio



- **Sofrem rearranjos, transformando-se em cátions de maior estabilidade:**

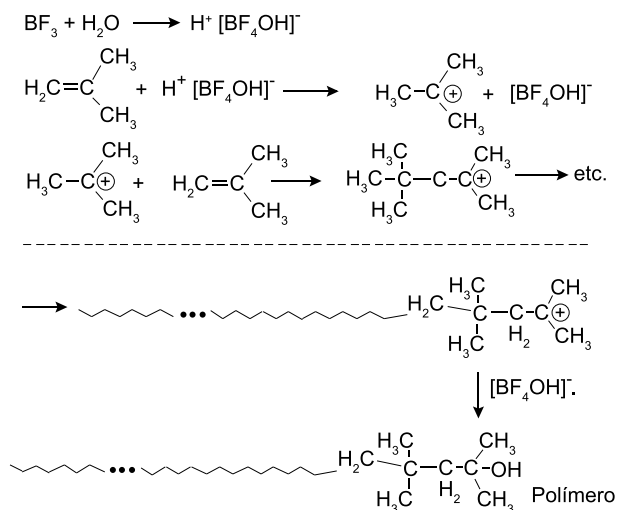


Processos industriais em que intervêm carbocátions

Os carbocátions são os intermediários mais comuns nas reações da Química Orgânica, intervindo também em importantes processos industriais, como a polimerização, a alquilação de alenos, o cracking catalítico e outros.

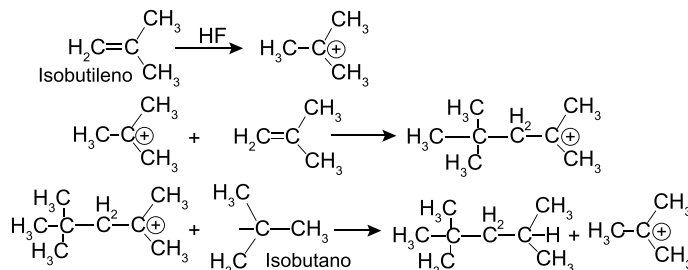
- **Polimerização catiônica**

A borracha butílica é um polímero obtido por polimerização catiônica do isobutileno iniciada por BF_3 na presença de vestígios de água, em diclorometano, a temperaturas muito baixas.



- **Alquilação de alenos**

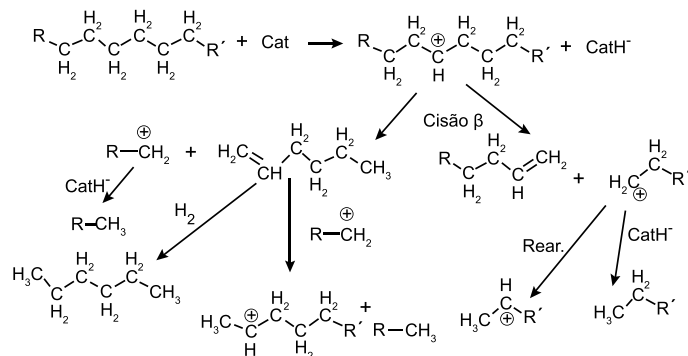
A alquilação de alenos realiza-se para obter hidrocarbonetos ramificados de elevado índice de octano, como o “isooctano” (2,2,4-trimetilpentano). Realiza-se na presença de ácidos concentrados, como HF e H_2SO_4 .



Além do “isooctano” obtêm-se alenos derivados do cátion dímero por cisão β C-H, embora em pequena percentagem.

- **Cracking catalítico^[10]**

O cracking catalítico realiza-se a temperaturas da ordem de 480-540 °C e destina-se a converter hidrocarbonetos de cadeia longa em hidrocarbonetos de menores cadeias para serem utilizados como combustíveis (gasolinas, queroseno, óleos leves e GLP). Utilizam-se catalisadores à base de sílica-alumina, contendo Ni e outros metais. Estes catalisadores ácidos removem hidreto de alcanos e adicionam prótons a alenos, originando carbocátions. Os carbocátions formados, a estas temperaturas elevadas, sofrem cisões β , originando moléculas com cadeias menores. Ocorrem, também, rearranjos que originam ramificações das cadeias. Muitas vezes o cracking catalítico realiza-se na presença de hidrogénio (hidrocracking), que reduz a quantidade de alenos produzidos e remove enxofre e azoto sob a forma de H_2S e NH_3 .



Referências

1. a) K.P.C.Vollardt e N.E.Schore, Organic Chemistry, W.H.Freeman, 1999.

- b) R. Morrison e R. Boyd, Química Orgânica, Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- c) N. L. Allinger et al, Organic Chemistry, Worth Publishers, Inc., 1971.
- d) W. H. Brown, Organic Chemistry, Saunders College Publishing, 1995.
2. J. Stiegler, Am. Chem. J., 21,101(1899).
3. H. Meerwein, Ber., 55, 250(1922).
4. W. Doering et al., Tetrahedron, 4, 178-185(1958)
5. George Andrew Olah, Prémio Nobel da Química em 1994 pela sua contribuição para a química dos carbocátions, apresenta uma interessante revisão do assunto na sua Nobel Lecture, p.156, de 8 Dez. 1994.
6. H. C. Brown e R. Schleyer, "The Non-classical Ion Problem", Plenum Press, New York, 1977.
7. E.V. Anslyn Dennis e A. Dougherty, Modern Physical Organic Chemistry, Wiley, p 55, 2006.
8. T. P. Nevil, E. de Soudas e C.L. Wilson, J. Chem. Soc., 1188 (1939).
9. S. Winstein e D.S. Trifan, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2958 (1949).
10. Doris Kolb e Kenneth E. Kolb, J. Chem. Educ., 56, 465 (1979).

Autor

Carlos Corrêa

Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Editor

Jorge Gonçalves

Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

