

Química Orgânica Aplicada a Engenharia Geológica

Aula 9

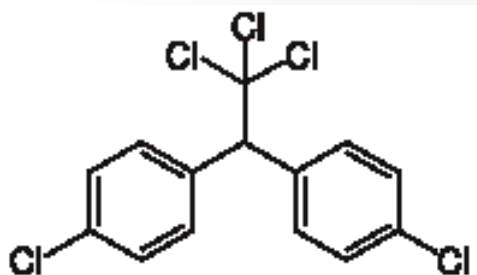
Estudo dos Haletos de alquila

1. Introdução

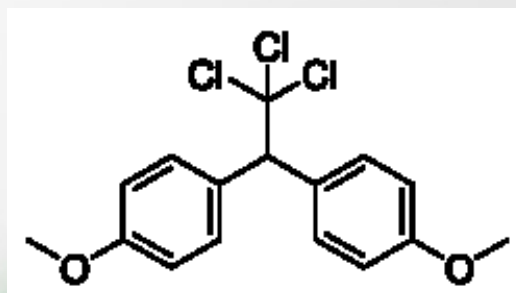
- Os haletos de alquila são compostos que possuem um halogênio ligado a um grupo alquila;
- Além da importância em síntese orgânica, os haletos de alquila também têm grande importância industrial e no cotidiano;
- O **tetracloroeto de carbono** (CCl_4), **triclorometano** (CHCl_3) e **1,1,2-tricloroetano** ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$) são empregados como solventes industriais;
- O **diclorodifluormetano** (Freon, CCl_2F_2) é utilizado em refrigerantes e também teve uso como propelente em aerossóis;
- Também são utilizados em polímeros, tais como o **teflon**, entre outros.

1. Introdução – Pesticidas Organoclorados

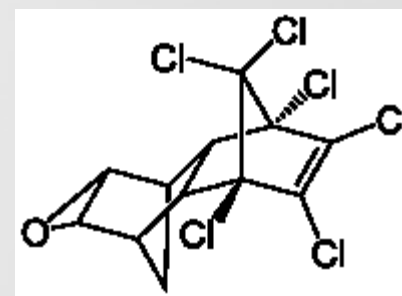
- Diversos pesticidas utilizados na agricultura também são derivados de haletos de alquila;



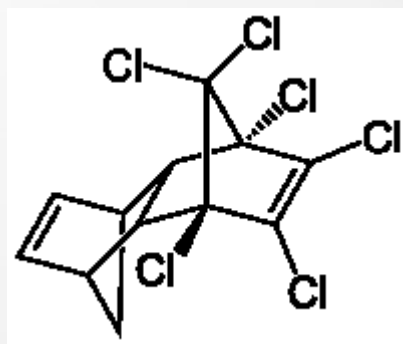
DDT



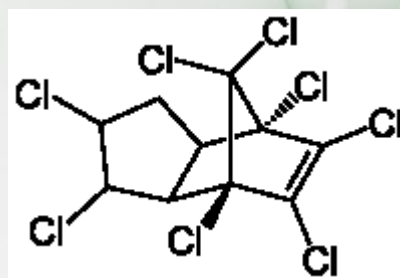
Metoxiclor



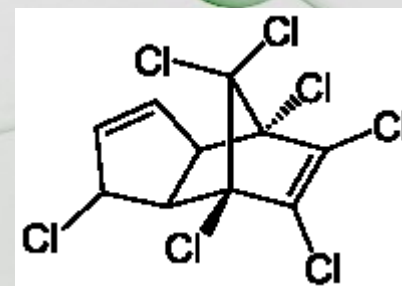
Dieldrin/Endrin



Aldrin



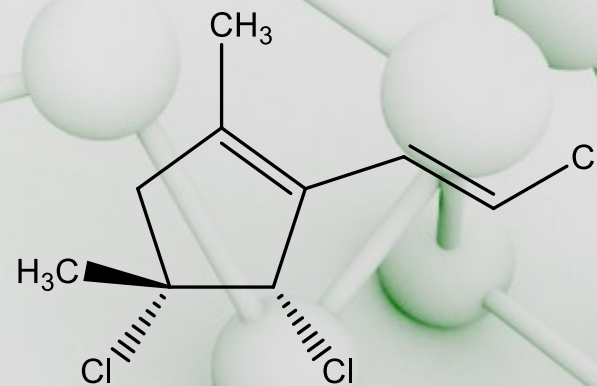
Clordane



Heptaclor

1. Introdução

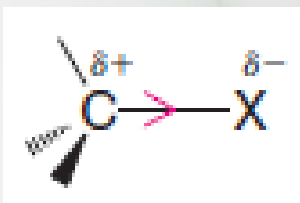
- O número de haletos de alquila naturais conhecidos ainda é pequeno (cerca de 2.600 compostos) e a maioria deles foi isolado de microorganismos marinhos;
- Alguns desses compostos são muito tóxicos;
- Também foram identificados haletos de alquila naturais com atividade biológica;
- Exemplo: **Plocameno B**, isolado da alga vermelha (*Plocamiun violaceum*), possui atividade inseticida contra larvas de mosquito, semelhante ao **DDT**:



Plocameno B

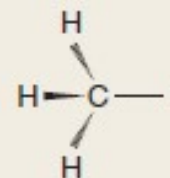
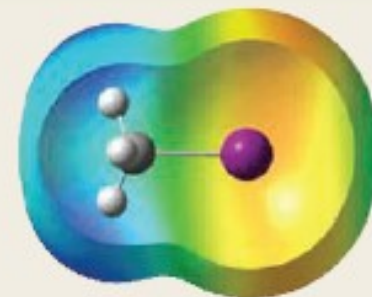
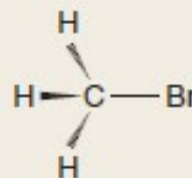
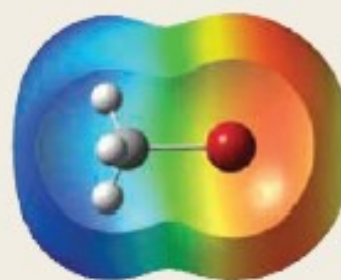
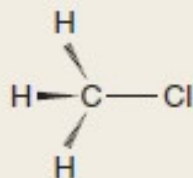
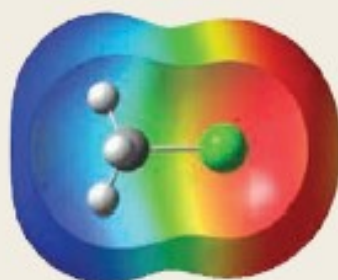
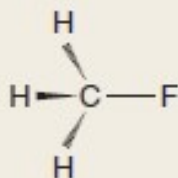
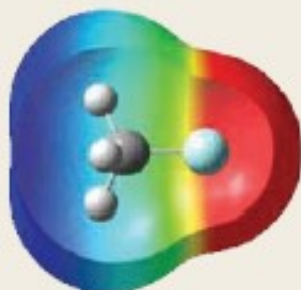
2. Propriedades Físicas e estruturais

- A ligação carbono-halogênio é formada pela sobreposição de um orbital híbrido do carbono com um orbital sp^3 do halogênio;
- O comprimento da ligação aumenta a medida que aumenta o tamanho do átomo de halogênio, assim a ligação **C-F** tem um comprimento de **1,39Å**;
- Ao passo que a ligação **C-I** tem um comprimento de 2,14Å;
- Como os halogênios são mais eletronegativos que o carbono, a ligação **C-X** é polarizada (Eletronegatividades: **C**(2,5), **F**(4,0), **Cl**(3,5), **Br**(2,8) e **I**(2,5));



2. Propriedades Físicas e estruturais

TABLE 6.1 Carbon–Halogen Bond Lengths and Bond Strengths



C—X Bond length (Å) 1.39
C—X Bond strength 472
(kJ mol⁻¹)

1.78
350

1.93
293

2.14
239

2. Propriedades Físicas e estruturais

- Mesmo sendo moléculas polarizadas, os haletos de alquila apresentam **baixa solubilidade em água**;
- Em virtude da **maior massa molar**, devido ao halogênio, os haletos de alquila apresentam **ponto de ebulição mais elevados**, comparados aos **alcanos** de mesmo **número de carbonos**;
- No caso dos **haletos de alquila com o mesmo número de carbonos**, a **temperatura de ebulição aumenta com o aumento da massa molar do halogênio**;

2. Propriedades Físicas e estruturais

- As propriedades físicas de alguns haletos orgânicos mais comuns são listadas na tabela abaixo:

TABLE 6.2 Organic Halides

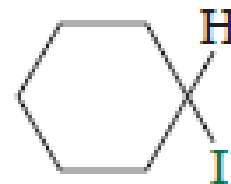
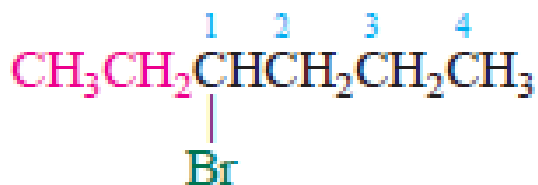
Group	Fluoride		Chloride		Bromide		Iodide	
	bp (°C)	Density ^a (g mL ⁻¹)	bp (°C)	Density ^a (g mL ⁻¹)	bp (°C)	Density ^a (g mL ⁻¹)	bp (°C)	Density ^a (g mL ⁻¹)
Methyl	-78.4	0.84 ⁻⁶⁰	-23.8	0.92 ²⁰	3.6	1.73 ⁰	42.5	2.28 ²⁰
Ethyl	-37.7	0.72 ²⁰	13.1	0.91 ¹⁵	38.4	1.46 ²⁰	72	1.95 ²⁰
Propyl	-2.5	0.78 ⁻³	46.6	0.89 ²⁰	70.8	1.35 ²⁰	102	1.74 ²⁰
Isopropyl	-9.4	0.72 ²⁰	34	0.86 ²⁰	59.4	1.31 ²⁰	89.4	1.70 ²⁰
Butyl	32	0.78 ²⁰	78.4	0.89 ²⁰	101	1.27 ²⁰	130	1.61 ²⁰
sec-Butyl	—	—	68	0.87 ²⁰	91.2	1.26 ²⁰	120	1.60 ²⁰
Isobutyl	—	—	69	0.87 ²⁰	91	1.26 ²⁰	119	1.60 ²⁰
tert-Butyl	12	0.75 ¹²	51	0.84 ²⁰	73.3	1.22 ²⁰	100 dec ^b	1.57 ⁰

^aDensities were measured at temperature (°C) indicated in superscript.

^bDecomposes is abbreviated dec.

3. Nomenclatura

- Na nomenclatura de classe funcional os grupos alquila e os haletos (fluoreto, cloreto, brometo e iodeto) são designados como palavras separadas pela preposição **de**;
- O grupo alquila se baseia cadeia carbônica contínua mais longa no carbono, que começa no carbono ao qual o halogênio está ligado;



Fluoreto de metila

Cloreto de pentila

Brometo de 1-Etilbutila

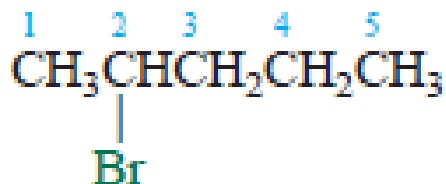
Iodeto de Cicloexila

3. Nomenclatura

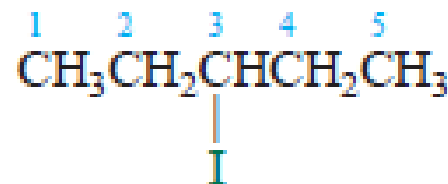
- A **nomenclatura substitutiva** dos haletos de alquila trata o halogênio como um substituinte *halo* (*fluoro-*, *cloro-*, *bromo-* ou *iodo-*) em uma cadeia de alcano;
- A cadeia carbônica é numerada na direção que fornece ao carbono substituído o menor número:



1-Fluoropentano



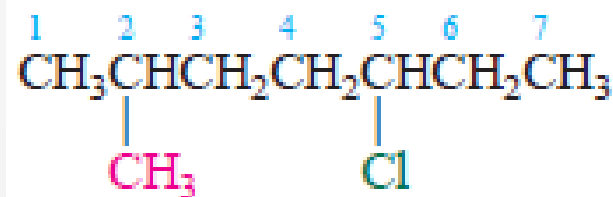
2-Bromopentano



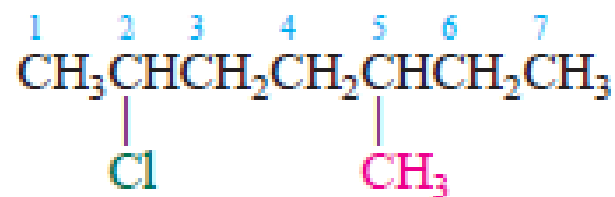
3-Iodopentano

3. Nomenclatura

- Quando a cadeia carbônica leva **um halogênio** e **um substituinte alquila**, os dois são considerados como tendo **igual importância** e a cadeia é numerada de modo a designar o menor número ao substituinte mais próximo do final da cadeia:



5-Cloro-2-metileptano



2-Cloro-5-metileptano