

ESTABILIDADE RELATIVA DE ALCENOS: ANÁLISE DOS CRITÉRIOS ENCONTRADOS NOS LIVROS TEXTOS DE GRADUAÇÃO E UMA PROPOSTA DE EXPLICAÇÃO OPERACIONAL PARA ALCENOS DISSUBSTITUÍDOS*

Silvio Cunha

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 40170-290 Salvador - BA

Recebido em 6/9/02; aceito em 10/4/03

ANALYSIS OF CRITERIA FOR RELATIVE STABILITY OF ALKENES FOUND IN UNDERGRADUATE TEXTBOOKS AND AN OPERATIONAL MODEL FOR DISUBSTITUTED ALKENES. Despite of being used as thermodynamic criterion to rank alkene stability in a number of undergraduate textbooks, the heat of hydrogenation does not describe adequately the relative stability of disubstituted alkenes. In this work, both the heat of formation and the heat of combustion were used as thermodynamic criteria to rank correctly the stability of alkenes according to the degree of alkyl substitution and also in the disubstituted series (*geminal* > *trans* > *cis*). An operational model based on molecular orbital and valence bond representations of hyperconjugation is proposed to show how this effect can explain the order of stability of this class of compounds.

Keywords: alkene stability; undergraduate organic chemistry teaching; hyperconjugation.

INTRODUÇÃO

Nos cursos de química orgânica ministrados na graduação, alguns princípios e conceitos fundamentais como ressonância, aromaticidade, hiperconjugação e efeito indutivo, entre outros, são sistematicamente empregados para explicar fatos como acidez e basicidade relativas, formação preferencial de um produto sobre outro, etc. O princípio fundamental deve ser adequadamente trabalhado para que o graduando possa empregá-lo nas suas próprias análises. Nesse ponto, ele passa a ser um instrumento que o aluno confia para tomar decisões durante o curso e ao longo de sua atividade como químico.

Em nossa prática docente verificamos, nos livros didáticos de química orgânica para a graduação¹⁻⁹, uma falha de argumentação na apresentação da ordem de estabilidade de alcenos, onde são empregados diferentes argumentos para explicar a estabilidade relativa dos alcenos em função do número de grupos alquila ligados aos carbonos da ligação dupla. Como veremos neste trabalho, a seqüência da estabilidade relativa dos alcenos dissubstituídos varia em função do critério adotado pelo autor e ocorre até que, usando o mesmo critério, diferentes autores indicam diferentes seqüências de estabilidade relativa.

Neste trabalho, analisamos os argumentos apresentados para explicar a estabilidade relativa de alcenos encontrados nos livros textos destinados à graduação e propomos uma explicação operacional para a tendência de estabilidade desta classe de moléculas.

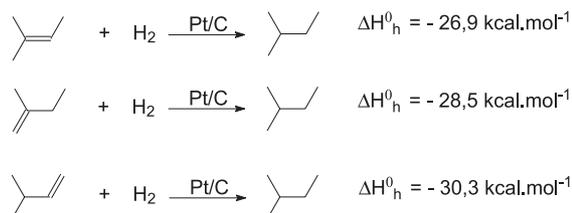
Estabilidade relativa de alcenos: as propostas dos livros textos

A Tabela 1 apresenta a ordem de estabilidade termodinâmica relativa dos alcenos, em função do grau de substituição, como encontrada numa amostra representativa de livros textos¹⁻⁹. Analisando a Tabela 1 vê-se que, quanto ao grau de substituição por grupos alquila, todos os livros concordam com a tendência apresentada, de quanto mais substituído o alceno mais estável ele é. Porém, entre os alcenos

disubstituídos há casos de completa inversão na seqüência de estabilidade: para alcenos com grupos alquila *geminais*, ora é atribuída estabilidade comparável ao alceno *cis* (Tabela 1, Entrada 1), ora superior ao *cis* (Entradas 3, 4 e 7), ora é atribuída estabilidade comparável ao alceno *trans* (Entradas 2 e 3), ora superior ao *trans* (Entrada 7). Esta não é uma situação desejável para livros textos destinados ao ensino fundamental de química orgânica, cabendo uma interferência do professor na construção da ordem e do critério adequado.

Estabilidade relativa de alcenos: análise dos critérios

Como se pode notar na Tabela 1, o calor de hidrogenação é o critério mais usado para estabelecer a estabilidade termodinâmica relativa dos alcenos. Assim, são comparados alcenos isoméricos, cuja reação de hidrogenação leva à formação do mesmo produto, e este calor de reação indica a ordem de estabilidade relativa: quanto menor a quantidade de energia liberada, mais estável é o alceno (Esquema 1). Para a série isomérica exemplificada fica evidente que quanto maior o grau de substituição por grupos alquila, maior a estabilidade do alceno. Dessa forma, formula-se esta conclusão como uma regra geral¹⁻⁹.



Esquema 1

Apesar deste critério discriminar satisfatoriamente os alcenos de diferentes graus de substituição, seu emprego contém uma contradição implícita, pois alcenos cujos produtos de hidrogenação são diferentes não podem ser diretamente comparados. Não há, nesse caso, uma mesma molécula-produto de referência para se fazer a comparação. Isto fica mais sério e evidente quando são analisados os alcenos

e-mail: silviocd@ufba.br

* Dedicado ao Prof. Miguel Fascio, agora aposentado pelo IQ-UFBA, pela sua valiosa contribuição à formação de profissionais da química na Bahia.

Tabela 1. Ordem de estabilidade relativa de alcenos descrita nos livros textos

Entrada	Ordem de Estabilidade	Critério	Livro ^a
1		calor de hidrogenação	Bruice ¹
2		calor de hidrogenação	McMurry ²
3		calor de hidrogenação	Allinger <i>et al.</i> ³
4	$R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > R_2C=CH_2$ $RHC=CHR > RHC=CH_2$	calor de hidrogenação	Morrison e Boyd ⁴
5		calor de hidrogenação	Vollhardt e Schore ⁵
6	$R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > RHC=CHR > RHC=CH_2$	calor de hidrogenação	Carey ⁶
7		calor de hidrogenação e calor de combustão	Solomons e Fryhle ⁷

^a Nos livros do Pine⁸ e do Streitwiser *et al.*⁹ não há uma seqüência explícita, como a apresentada na Tabela.

dissubstituídos, e parece ser este o motivo das diversas ordens de estabilidade encontradas na Tabela 1 para este tipo de alcano. Adicionalmente, alcenos *geminais* apresentam calores de hidrogenação que podem ser maiores ou menores que os dos correspondentes *trans* ou *cis* (por exemplo, compare os valores de ΔH_f° com os de ΔH_c° e ΔH_h° nas Entradas 2-4, Tabela 2)⁶.

Apesar de largamente empregado, o calor de hidrogenação não nos parece ser o critério mais adequado para definir a estabilidade relativa dos alcenos, porquanto o calor de hidrogenação não descreve a estabilidade de uma dada molécula, mas apenas a estabilidade de uma parte dela, e o seu emprego para estabelecer a ordem de estabilidade relativa encerra a premissa errônea de que a energia da ligação π carbono-carbono é invariável com o esqueleto molecular.

Outras grandezas termodinâmicas, tais como calores de formação e de combustão, são escassamente empregadas como critério de comparação. Entretanto, as abordagens que empregam estas grandezas parecem-nos mais realistas pois, para as moléculas dos alcenos isoméricos com diferentes graus de substituição e mesmo para os disubstituídos, a base de referência é sempre a mesma, isto é, comparam-se os vários alcenos a partir de seus elementos constituintes, quando é usado como parâmetro o calor de formação, ou a partir de igual quantidade de produtos idênticos (CO_2 e H_2O) quando a grandeza termodinâmica empregada é o calor de combustão¹⁰.

Na Tabela 2 encontram-se relacionados o calor de formação, a energia livre de formação, o calor de combustão e o calor de hidrogenação para alguns alcenos, onde fica evidenciada a concordância entre estas diversas grandezas termodinâmicas, na descrição da tendência de estabilidade termodinâmica relativa relacionada ao grau de substituição da ligação dupla por grupos alquila (tetra > tri > di > monossustituído). Entretanto, o mesmo não ocorre entre os alcenos disubstituídos, pois, por exemplo, para o 2-metilpropeno,

Tabela 2. Grandezas termodinâmicas de alguns alcenos isoméricos e homólogos^a

Entrada	Alceno	ΔH_f° ^b	ΔG_f° ^c	ΔH_c° ^d	ΔH_h° ^e
1		0,28	17,22	-607,68	-30,34
2		-1,36	16,01	-606,04	-28,57
3		-2,40	15,32	-604,99	-27,62
4		-3,34	14,57	-604,06	-28,39
5		-5,00	18,79	-754,25	—
6		-6,71	17,17	-754,74	-27,95 ^f
7		-7,59	16,58	-751,66	-27,95 ^f
8		-6,92	17,87	-752,33	-30,34
9		-8,68	15,51	-750,57	-28,49
10		-10,17	14,27	-749,08	-26,92

^aValores em kcal.mol⁻¹; ^{b,c}calor de formação e energia livre de formação para os alcenos no estado gasoso e nos seus estados padrões, respectivamente¹⁸; ^dcalor de combustão a 25 °C para os produtos no estado gasoso¹⁸; ^ecalor de hidrogenação a 82 °C, todos os alcenos no estado gasoso¹⁹; ^fvalor determinado para a mistura *cis* + *trans*¹⁹.

empregando-se o calor de hidrogenação, ter-se-ia este alceno *geminal* como menos estável que o *trans*-but-2-eno, enquanto todas as outras grandezas termodinâmicas demonstram que 2-metilpropeno é mais estável que o *cis* e o *trans*-but-2-eno (Entradas 2-4). O mesmo ocorre para outros alcenos dissustituídos (por exemplo, Entradas 6, 7 e 9). Todavia, empregando-se o calor de formação, a energia livre de formação e o calor de combustão, tem-se que a ordem de estabilidade para os alcenos dissustituídos é *geminal* > *trans* > *cis*. Dessa forma, o emprego do calor de formação ou do calor de combustão como critério de avaliação da estabilidade relativa de alcenos não só discrimina quanto ao grau de substituição como, também, nos casos de alcenos com igual grau de substituição. Os dados da Tabela 2 sugerem que o calor de hidrogenação é, mais uma vez, inadequado para determinar a ordem de estabilidade, e que o calor de formação ou o de combustão são grandezas termodinâmicas mais apropriadas para tal fim^{11,12}, sendo mais adequado empregar o calor de formação pois os calores de combustão envolvem valores numéricos elevados, o que leva a diferenças com pouca acurácia.

Origem da estabilidade relativa de alcenos

Para explicar o aumento da estabilidade termodinâmica dos alcenos à medida que o grau de substituição da ligação C=C aumenta, a hiperconjugação é um argumento largamente empregado^{1-8,13}. Em carbocátions e em estados excitados, a hiperconjugação é um fator significativo para a estabilização, mas a sua contribuição na estabilidade de moléculas neutras no estado fundamental é matéria de debate. Porém, recentemente, provas experimentais tais como valores de constantes de acoplamento, barreiras rotacionais e calores de reação têm fortalecido o seu emprego^{14,15}. O fenômeno de hiperconjugação em moléculas neutras no estado fundamental pode ser invocado como sendo o fator responsável por pequenas diferenças de energia de moléculas de alcenos isoméricos, como os do Esquema 1.

A explicação para a maior estabilidade de alcenos substituídos reside na maior contribuição de estabilização por hiperconjugação que os grupos alquila adicionais diretamente ligados à ligação dupla proporcionam, uma vez que, através da hiperconjugação, dá-se uma maior dispersão dos elétrons, originalmente restritos à ligação sigma C-H dos grupos alquilas, até os carbonos da ligação dupla¹³. Argumentos em favor da hiperconjugação como fator estabilizante de alcenos, baseados em orbitais moleculares, foram elegantemente elaborados por Pross *et al.*¹⁶ e Whangbo e Stewart¹⁴.

Estes autores demonstraram, ainda, que a interação energeticamente predominante responsável pela natureza estabilizante da hiperconjugação consiste na interação do orbital ligante da ligação C-H do grupo alquila com o orbital antiligante da ligação dupla, o que pode ser descrito tanto pela interação $\sigma_{C-H} - \pi^*_{C=C}$ quanto pela interação $\pi_{C-H} - \pi^*_{C=C}$, indicadas na Figura 1 com a representação da dispersão da nuvem eletrônica por meio da deslocalização de pares de elétrons, usando a Teoria de Ligação de Valência (TLV).

Um fator adicional à hiperconjugação para explicar a maior estabilidade dos alcenos mais substituídos por grupos alquilas foi apresentado por Whangbo e Stewart¹⁴. Empregando o método de Perturbação de Orbitais Moleculares eles demonstraram que a associação crescente de grupos alquilas com a dupla ligação é um fator estabilizante numa série isomérica de alcenos, pois assim deixam de existir interações repulsivas entre orbitais ligantes CH₂ adjacentes (de mesmo nível de energia), que dão lugar à interação também repulsiva entre orbitais ligantes CH₂ e C=C (de níveis diferentes de energia), quando se passa do but-1-eno para o but-2-eno, por exemplo. Portanto, tem-se uma menor energia de desestabilização, segundo o método de Perturbação de Orbitais Moleculares, pois os orbitais

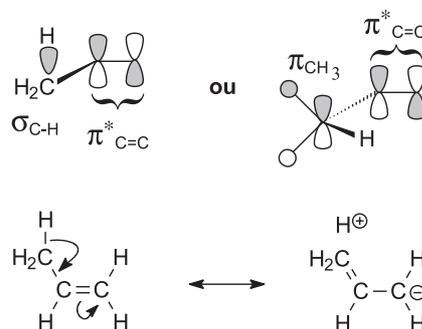
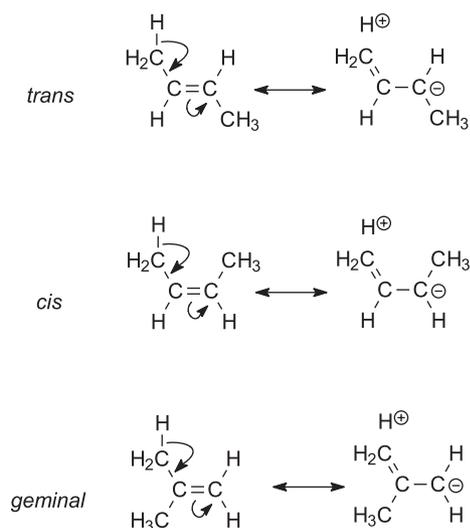


Figura 1. Representação da hiperconjugação em alcenos pelo método de orbitais moleculares ($\sigma_{C-H} - \pi^*_{C=C}$ ou $\pi_{C-H} - \pi^*_{C=C}$ acima) e pelo método de ligação de valência (abaixo)

responsáveis pela energia de desestabilização interagem menos, uma vez que são mais afastados em energia.

Estabilidade relativa de alcenos dissustituídos: uma proposta de explicação operacional

Ao se empregar o argumento da hiperconjugação como fator que explica a maior estabilidade dos alcenos mais substituídos, seria desejável, do ponto de vista didático-pedagógico, que este mesmo argumento explicasse também a ordem de estabilidade dos alcenos dissustituídos: *geminal* > *trans* > *cis*. Quando se emprega a representação da TLV para a dispersão da nuvem eletrônica nos alcenos dissustituídos tem-se a formação de uma estrutura hiperconjugativa em que a carga negativa fica localizada num átomo de carbono primário do 2-metil-propeno, enquanto no *cis* e no *trans*-but-2-eno a densidade eletrônica fica localizada num átomo de carbono secundário (Esquema 2). Como a acomodação da densidade eletrônica negativa num carbono primário é energeticamente mais favorável que em um carbono secundário, as estruturas hiperconjugativas do alceno *geminal* são mais estáveis que nos alcenos *cis* e *trans* correspondentes, o que pode ser usado para explicar a maior estabilidade dos alcenos *geminais*.



Esquema 2

Para explicar a maior estabilidade do isômero *trans* frente ao *cis*, os livros textos lançam mão apenas de argumentos estéricos que le-

vam à repulsão de van der Waals entre as metilas adjacentes no isômero *cis*. É possível incorporar também a hiperconjugação nesta argumentação¹⁷.

Apesar da representação da hiperconjugação via deslocalização de pares de elétrons da TLV ser didaticamente mais simples, ela não explicita adequadamente as razões pelas quais o isômero *trans* é mais estável que o *cis*. Nas Figuras 2 e 3 estão representados os diagramas de construção dos isômeros *cis* e *trans* por meio da associação dos orbitais dos grupos CH_3 com os orbitais da ligação dupla, e as interações resultantes entre o orbital ligante $\pi\text{-CH}_3$ e o antiligante $\pi^*\text{-C=C}$. Para o isômero *trans*, há somente interações ligantes, enquanto que, para o *cis*, a repulsão estérica entre os hidrogênios das metilas vicinais do arranjo designado como *cis*-1 favorece o arranjo designado como *cis*-2 nas Figuras 2 e 3. Neste último arranjo, a estabilização por hiperconjugação é menor que no isômero *trans*, uma vez que há interações antiligantes em *cis*-2 (Figura 3), e estas interações não ocorrem no isômero *trans*.

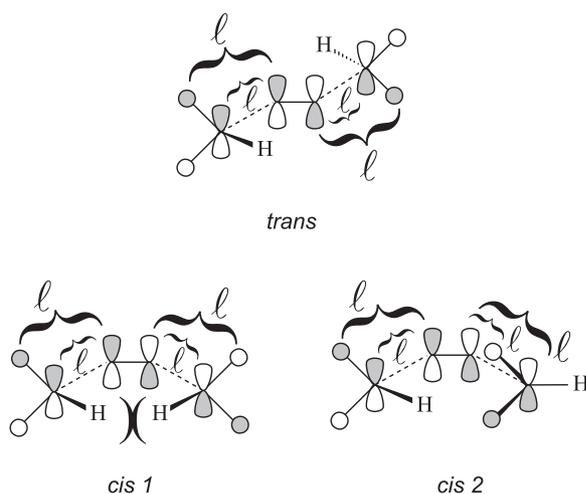


Figura 2. Diagrama de orbitais moleculares das interações ligantes (*l*) entre dois orbitais $\pi\text{-CH}_3$ e o $\pi^*\text{-C=C}$ no *cis*- e *trans*-but-2-eno

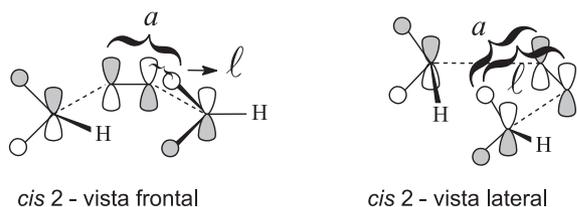


Figura 3. Diagrama de orbitais moleculares das interações ligante (*l*) e antiligante (*a*) entre um orbital $\pi\text{-CH}_3$ e o $\pi^*\text{-C=C}$ no *cis*-but-2-eno

CONCLUSÃO

O calor de formação ou o de combustão são grandezas termodinâmicas mais adequadas que o calor de hidrogenação para avaliar a estabilidade relativa de alcenos, pois refletem corretamente a ordem de estabilidade, tanto relacionada ao grau de substituição quanto em alcenos de igual grau de substituição. A hiperconjugação pode ser convenientemente empregada para explicar esta ordem de estabilidade, e uma nova proposta de representação é apresentada para discriminar os alcenos dissustituídos mediante argumentos de orbitais moleculares e do método de ligação de valência. Esta pro-

posta de explicação operacional é facilmente compreendida por alunos familiarizados com estabilidade de carbânions.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apresentado preliminarmente em um seminário do Departamento de Química Orgânica do IQ-UFBA, resultando numa frutífera discussão sobre a validade da proposta elaborada, tanto por parte dos professores do Departamento quanto por alunos de pós-graduação. Agradeço em especial a alguns colegas que gentilmente leram o manuscrito, sugerindo melhorias no estilo e na argumentação: a Profa. C. M. A. Oliveira (IQ-UFG) e, do IQ-UFBA, a Profa. N. F. Roque, o Prof. F. Andrade e o Prof. M. Fascio. Todos são, é claro, inocentes quanto aos meus desacertos.

REFERÊNCIAS

1. Bruice, P. Y.; *Organic Chemistry*, 2nd ed., Prentice Hall: New Jersey, 1998.
2. McMurry, J.; *Química Orgânica*, 4^a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.: Rio de Janeiro, 1997, vol. 1.
3. Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D. C. de; Johnson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L.; *Química Orgânica*, Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1978.
4. Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; *Organic Chemistry*, 6th ed., Prentice Hall International Inc.: New Jersey, 1992.
5. Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E.; *Organic Chemistry*, W. H. Freeman and Company: New York, 1999.
6. Carey, F. A.; *Organic Chemistry*, 2nd ed., McGraw-Hill International Ed.: New York, 1992.
7. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Organic Chemistry*, 7th ed., John Wiley & Sons Inc.: New York, 2000.
8. Pine, S. H.; *Organic Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill International Ed.: Singapore, 1987.
9. Streitwiser, A.; Heathcock, C. H.; Kosower, E. M.; *Introduction to Organic Chemistry*, 4th ed., Macmillan Publishing Company: Singapore, 1992.
10. Maskill, H.; *The Physical Basis of Organic Chemistry*, Oxford University Press: Oxford, 1985.
11. Em apenas um livro de graduação nós encontramos a menção às grandezas termodinâmicas aqui analisadas. Entretanto, a contradição entre as grandezas não é comentada, apesar de conter tabelado os calores de hidrogenação e de combustão: Fox, M. A.; Whitesell, J. K.; *Organic Chemistry*, 2nd ed., Jones and Bartlett Publishers: Boston, 1997.
12. Alguns autores usam o argumento das ligações $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ serem mais fortes que as ligações H-Csp^2 e, assim, quanto mais substituído o alceno, mais estável será a molécula. Todavia, este argumento falha para explicar qualquer ordem de estabilidade entre os alcenos dissustituídos, uma vez que neste tipo de alceno o número de ligações $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ e H-Csp^2 é o mesmo, independente do posicionamento *geminal*, *cis* ou *trans* dos substituintes, mas a estabilidade não.
13. A dispersão de elétrons é um fator de estabilização em qualquer entidade química, e em moléculas orgânicas e seus íons a dispersão dos elétrons dá-se pela deslocalização dos elétrons por meio de ressonância e hiperconjugação. Os motivos pelos quais a dispersão de elétrons leva à estabilização fogem do escopo deste trabalho, mas os argumentos são discutidos em Streitwiser Jr., A.; *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley & Sons: New York, 1961; Tostes, J. R.; Seidl, P. R.; Taft, C. A.; Lie, S. K.; Carneiro, J. W. M.; Brown, W.; Lester Jr., W. A.; *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **1996**, 388, 85, e referências aí citadas.
14. Whangbo, M.-H.; Stewart, K. R.; *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 736.
15. Alabugin, I. V.; Zeidan, T. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 3175, e referências aí citadas.
16. Pross, A.; Radon, L.; Riggs, N. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2253.
17. O fenômeno de hiperconjugação envolve um contexto bem mais amplo que o aqui discutido, estando presente mesmo em moléculas desprovidas de ligação π formal, sendo a ele atribuído a maior estabilidade da conformação alternada do etano e responsável pela barreira rotacional do mesmo: Pophristic, V.; Goodman, L.; *Nature* **2001**, 411, 565; Weinhold, F.; *Nature* **2001**, 411, 539; Schreiner, P.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 3579.
18. Perry, R. H.; Chilton, C. H.; *Manual de Engenharia Química*, 5^a ed., Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1980.
19. Skinner, H. A.; *Experimental Thermochemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1962, vol. 2.