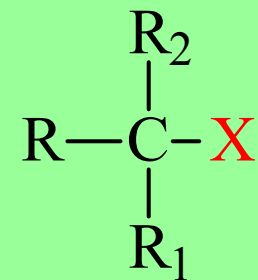
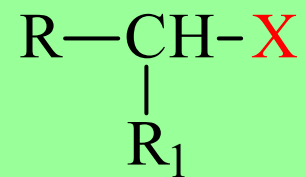


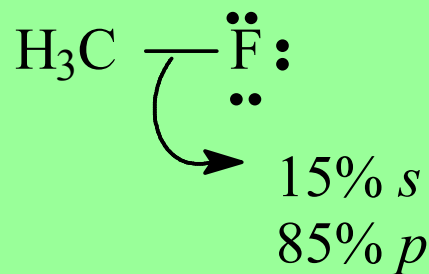
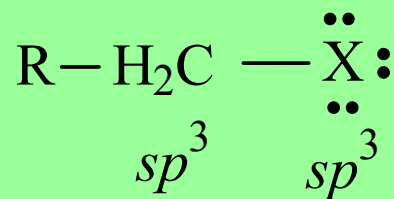
Haletos de Alquilas

Aula 10



$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br e I}$

Estrutura de Haletos de Alquilas



hidrocarbonetos

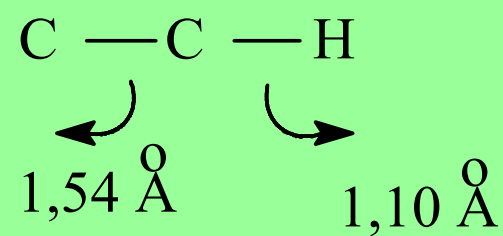


Tabela 8.1 Comprimento de ligações de haletos de metilas.

Haleta de metila	Distância C-X, Å
CH ₃ F	1,39
CH ₃ Cl	1,78
CH ₃ Br	1,93
CH ₃ I	2,14

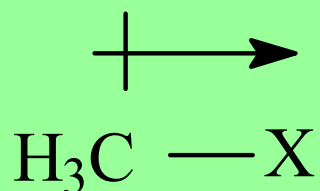
O raio de van der Waals de um grupo é o tamanho efetivo desse grupo. É definido como a metade da distância de entre dois átomos equivalentes no ponto de mínimo de energia.



Tabela 8.2 Raios de van der Waals em Å.

H	N	O	F
1,2	1,5	1,4	1,35
CH ₂	P	S	Cl
2,0	1,9	1,85	1,8
CH ₃			Br
2,0			1,95
			I
			2,15

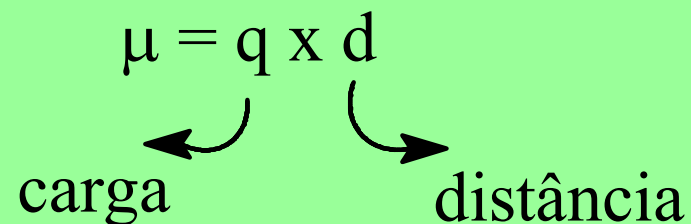
Embora as ligações carbono-halogênio nos haletos de alquilas sejam covalentes, elas têm um caráter polar em virtude dos halogênios atraírem elétrons (os elétrons possuem maior eletronegatividade). Esse desbalanço resulta em um momento de dipolo, $\mu = q \times d$.



ligação covalente polar

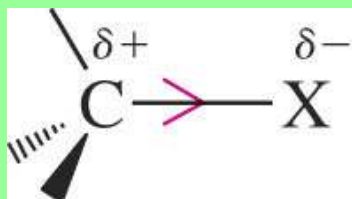
$$\mu = q \times d$$

carga distância



A polaridade da ligação carbono-halogênio dá ao carbono uma carga parcial positiva

- Nos haletos de alquila esta polaridade permite ao carbono tornar-se ativado para reações de substituição com nucleófilos



Ligações carbono-halogênio são menos polares e fracas indo do fluor para o iodo

C—X Bond length (Å)	1.39	1.78	1.93	2.14
C—X Bond strength (kJ mol ⁻¹)	472	350	293	239

Tabela 8.3. Momentos de Dipolo de haletos de metila (fase vapor)

composto	μ D
CH ₃ F	1,82
CH ₃ Cl	1,94
CH ₃ Br	1,79
CH ₃ I	1,64

1 Debye ou 1D é momento de dipolo resultante de uma carga positiva ou negativa de 10^{-10} ue separada por 10^{-8} cm (momento dipolo $\mu = e \times d$)

$$1D = 10^{-10} \text{ (ue)} \times 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-18} \text{ ue cm} \quad (\text{ue} = \text{unidade eletrostática})$$

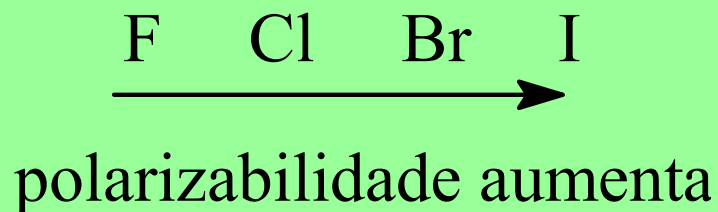
Exercício 8.1 A carga de um elétron é $4,8 \times 10^{-10}$ ue. Usando as distâncias de ligação da Tabela 8.1 calcule a fração de carga de uma carga eletrônica no final de uma ligação carbono-halogênio que daria os momentos de dipolo da Tabela 8.3. Observe que o flúor é mais eletronegativo do que cloro mas resulta num menor momento de dipolo devido a sua curta distância de ligação.

Propriedades Físicas de Haletos de Alquilas

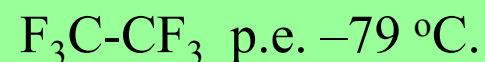
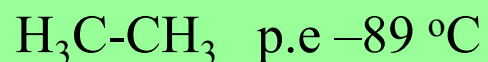
Os haletos de *n*-alquila de menor peso molecular são gases à temperatura ambiente. Começando com o fluoreto de *n*-butila, cloreto de *n*-propila, brometo de etila e iodeto de metila, os haletos de alquilas são líquidos à temperatura ambiente.

Vimos anteriormente que as atrações de van der Waals resultam da correlação mútua de movimentos eletrônicos. A habilidade de um segundo elétron em responder a tal alteração de campo é medida pela sua **polarizabilidade**. Quanto menor e mais comprimido o átomo, menor será a polarizabilidade de seus elétrons e menor a atração de van der Waals para uma dada área de contato.

Conseqüentemente,



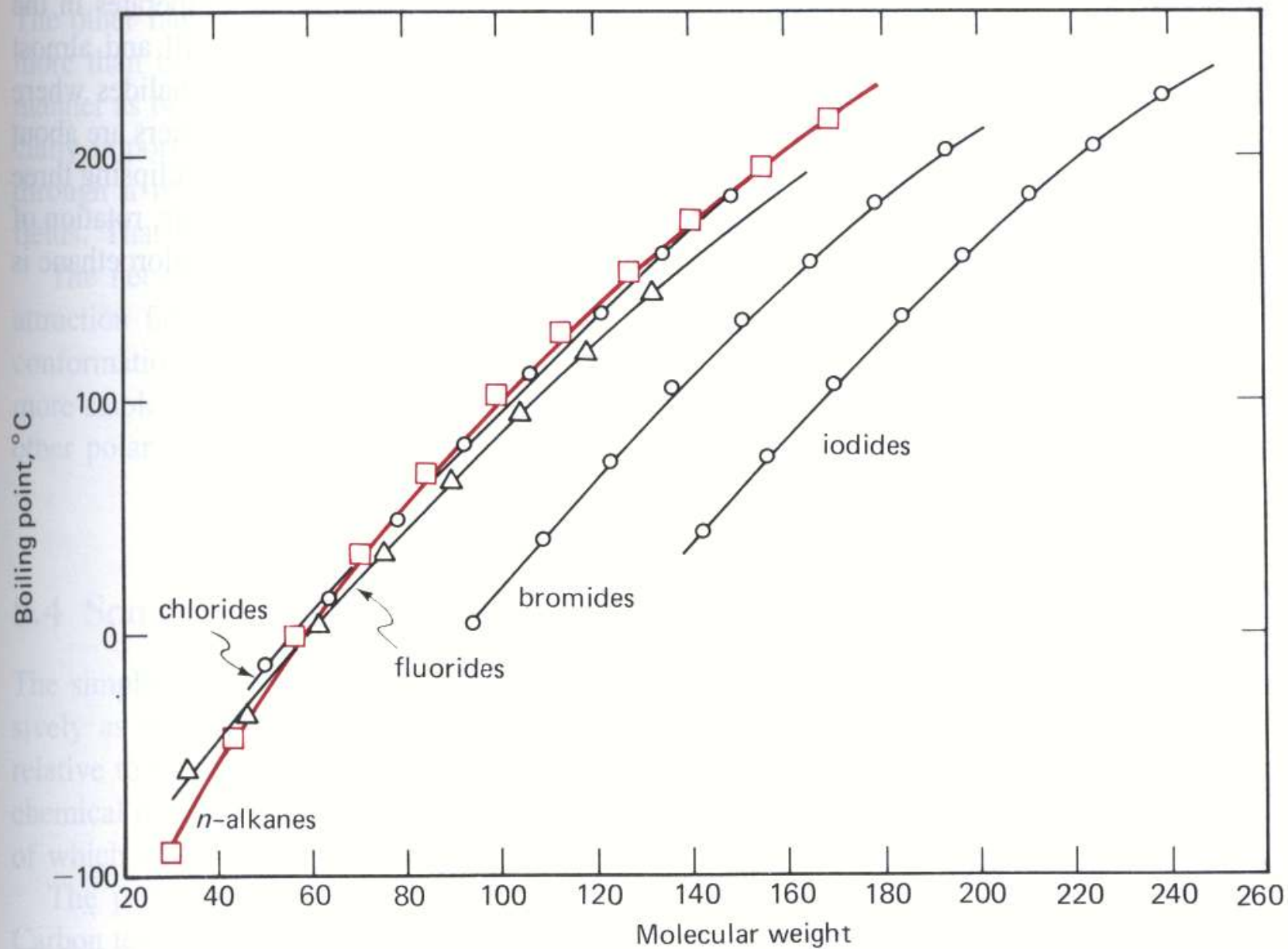
O flúor tem algumas propriedades únicas e características dos fluorocarbonos, compostos constituídos inteiramente de carbono e flúor. Os pontos de ebulição dos fluorocarbonos são muito próximos aos dos hidrocarbonetos relacionados do que poderia ser esperado a partir apenas da diferença dos pesos moleculares ou de tamanho.



Solubilidade de haletos de alquilas: insolúveis em água, mas solúveis na maioria dos solventes orgânicos.

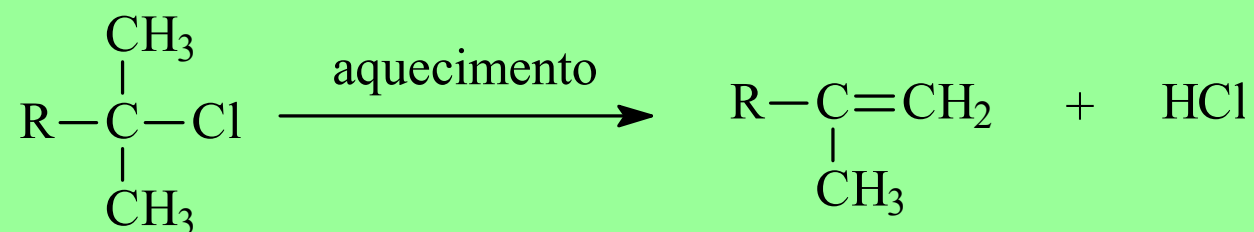
Tabela 8.4. Pontos de ebulição de haletos de alquilas (R-X) em °C.

R	X =	H	F	Cl	Br	I
CH ₃ -		-161,8	-78,4	-24,2	3,6	42,4
CH ₃ CH-		-88,6	-37,7	12,3	38,4	72,3
CH ₃ (CH ₂) ₂ -		-42,1	-2,5	46,6	71	102,5
CH ₃ (CH ₂) ₃ -		-0,5	32,5	78,4	101,6	130,5
CH ₃ (CH ₂) ₄ -		36,1	-62,8	107,8	129,6	157
(CH ₃) ₂ CH-		-42,1	-9,4	34,8	59,4	69,5
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ -		-11,7		368,8		
CH ₃ CH ₂ C(CH ₃)H-		-0,5		68,3	91,2	120
(CH ₃) ₃ C-		-11,8		50,7	73,1	Dec.



Pontos de ebulição de *n*-alcanos e haletos de *n*-alquila.

Estabilidade: monofluoroalcanos são difíceis de se manterem puros, se decompõem durante destilações formando alquenos. O clorofórmio é mantido na presença de estabilizantes como etanol, aparas de prata, etc, e se decompõem sob ação da luz. Brometos e iodetos também são sensíveis à luz, e são mantidos em frascos escuros. Haletos terciários de alto peso molecular tendem a perder HCl quando aquecidos.

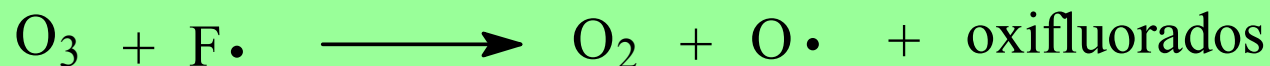


Usos de Hidrocarbonetos Halogenados

Os haletos de alquilas simples e polihaloalcanos são facilmente encontrados e são empregados como solventes. Os cloretos são mais importantes pelo baixo custo do cloro em relação ao bromo e iodo.

Os policlorometanos (CCl_4 , CHCl_3 e CH_2Cl_2) são produzidos industrialmente pela cloração do metano. Tetracloreto de carbono foi usado na lavagem a seco de tecidos e roupas. O clorofórmio já foi usado como anestésico local, mas devido à sua toxicidade teve que ser abandonado. O “haloetano” CF_3CHClBr é menos tóxico e é empregado como anestésico inalativo. O cloreto de etila (p.e. $12\text{ }^\circ\text{C}$, lança perfume) é também um anestésico local, mas também é tóxico. Entretanto, existe um anestésico gasoso não tóxico, o xenônio.

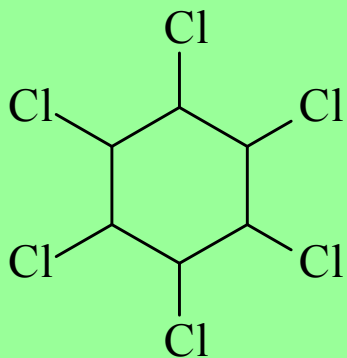
Alcanos parcialmente fluorados são muito usados como fluidos de refrigeração, e empregado em aerossóis. Tem contra o seu uso generalizado o fato de sofrerem decomposição pela luz e pelo ozônio, e portanto destroem a camada de ozônio da atmosfera.



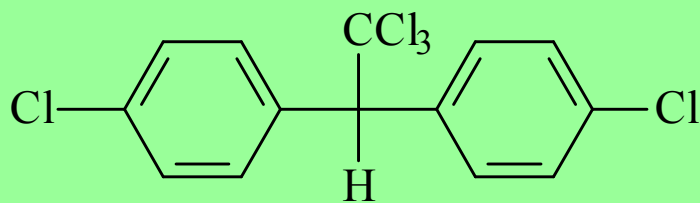
Alguns aerossóis

Composto	Nome de marca	Nome sistemático
CFCl_3	Freon 11	Triclorofluorometano
CF_2Cl_2	Freon 12	Diclodifluorometano
CF_3Cl	Freon 13	Clorotrifluorometano
CF_4	Freon 14	tetrafluorometano

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ anestésico local (p.e. 12°C)



hexaclorociclo-hexano (BHC), pesticida, muito tóxico
um dos isômeros, o lindano, foi usado para matar piolhos

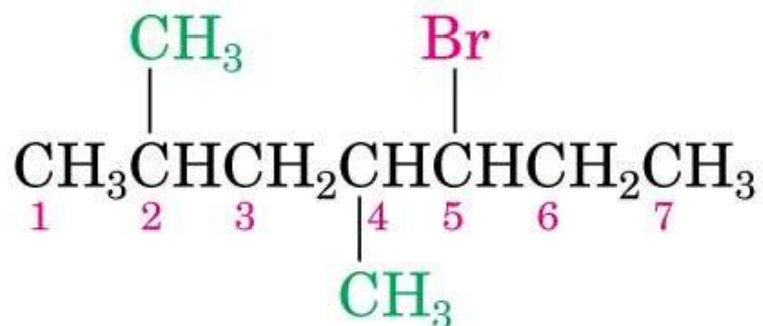


1,1,1,-tricloro-2-2-bis(*p*-clorofenil)etano
DDT, pesticida muito usado até a década
de 70, atualmente em desuso. O mosquitos
e outros transmissores da malária tornaram-se
resistentes ao DDT.

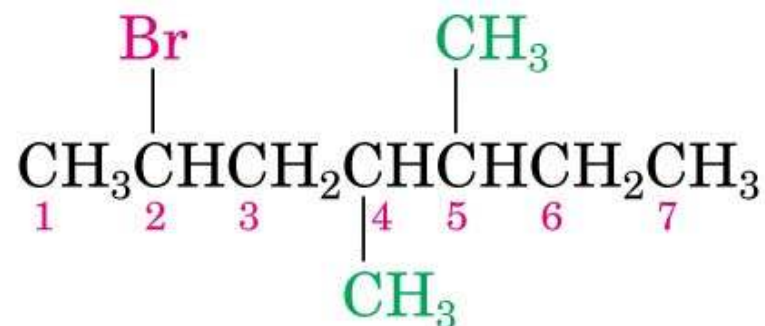
Haleto de alquila são reagentes importantes. Para a indústria, os clorados são usados quase que exclusivamente devido ao seu baixo custo. Nos laboratórios usam-se preferencialmente os brometos, pois são mais reativos. O iodeto de metila ($d = 2.28 \text{ g/mL}$, contém cobre como estabilizador) é muito usado, pois é líquido a temperatura ambiente, mais é considerado cancerígeno.

Os haleto de alquila são importantes na preparação de compostos organometálicos, como os reagentes de Grignard, os alquila-lítios, etc.

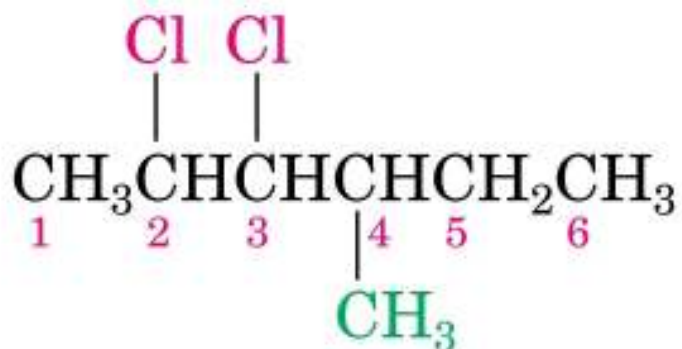
O nome é baseado na cadeia mais longa.



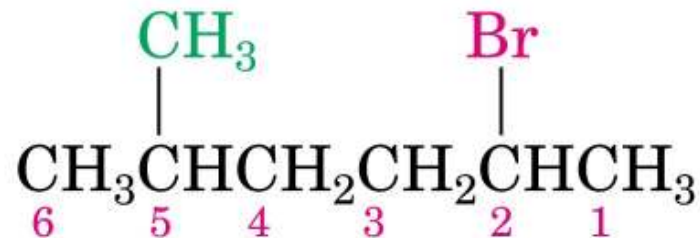
5-Bromo-2,4-dimethylheptane
© Thomson - Brooks Cole



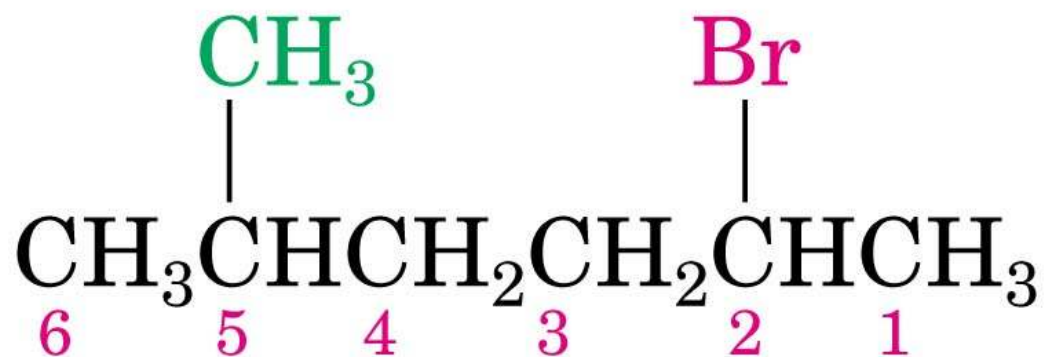
2-Bromo-4,5-dimethylheptane



2,3-Dichloro-4-methylhexane
© Thomson - Brooks Cole



2-Bromo-5-methylhexane
(NOT 5-bromo-2-methylhexane)
© Thomson - Brooks Cole



2-Bromo-5-methylhexane
(NOT 5-bromo-2-methylhexane)