

# Dificuldades na aprendizagem de um primeiro curso de Química Orgânica: A síntese orgânica \*

Maria Rosa Gomez Anton, <sup>a</sup>  
Consuelo Boticario <sup>a</sup>

## INTRODUÇÃO

Os estudantes que frequentam pela primeira vez a cadeira de Química Orgânica no currículo da licenciatura em Ciências Químicas encontram, como maior dificuldade na sua aprendizagem, a aplicação correcta da reactividade dos diferentes grupos funcionais com vista à obtenção de um determinado composto, isto é o projectar dos conhecimentos adquiridos na síntese orgânica.

Esta conclusão advém da análise dos resultados obtidos nas provas de avaliação de conhecimentos a que foram submetidos os estudantes de Química Orgânica da Universidade Nacional de Educação à Distância (U. N. E. D.).

A informação obtida com os alunos da U. N. E. D. reflecte plenamente a realidade, tendo em conta a característica muito especial que possui, como estudante, o aluno de uma Universidade à distância. O facto de estudarem sozinhos nas suas casas sem ajuda directa (salvo raras excepções) de um professor que lhes oriente os primeiros passos neste campo ou colaboração de colegas com quem possam discutir ou trocar informação, como sucede na Universidade tradicional, define mais claramente qual o aspecto da Química Orgânica que apresenta maior dificuldade de compreensão para tais alunos.

Estes utilizam como elementos de estudo Unidades Didácticas totalmente autosuficientes do ponto de vista da exposição teórica do seu conteúdo, nas quais se inclui ainda, em cada capítulo, uma série de exercícios práticos devidamente resolvidos e comentados que lhes permitem, pela sua resolução, autoavaliar o grau de aprendizagem adquirido. As informações teórica e prática são ambas completadas com uma bibliografia adicional.

As provas de avaliação de conhecimentos a que os alunos são submetidos duas vezes por ano, numa época normal (Fevereiro e Junho) e numa época especial no mês de Setembro, englobam todos os aspectos da Química Orgânica. Devem, assim, conter:

- uma pergunta de tipo teórico (A)
- uma pergunta sobre síntese orgânica, constituída por cinco alíneas (B)
- uma pergunta sobre reactividade funcional, constituída por cinco alíneas (C)
- um problema de identificação de vários compostos interrelacionados por reacções diferentes, em cuja resolução se segue a técnica do "puzzle" (D)

A título de exemplo transcrevem-se dois modelos de exercícios propostos (Fevereiro e Junho) cujo conteúdo coincide com o grau de avanço dos temas que constituem o programa completo da cadeira. Não se transcrevem as questões propostas na época especial, dada a analogia com as apresentadas.

teúdo coincide com o grau de avanço dos temas que constituem o programa completo da cadeira. Não se transcrevem as questões propostas na época especial, dada a analogia com as apresentadas.

## CHAMADA DE FEVEREIRO. 1.ª PARTE

- (A) Coloque, por ordem crescente de estabilidade, os seguintes carbocatiões: n-propilo, isopropilo, benzilo, p-metoxibenzilo e alilo. *Justifique* a sua resposta.
- (B) Proponha uma via de síntese para os seguintes compostos:
- 1) 4-metilpenteno-(2), a partir do propeno
  - 2) 4-hidroxipenteno-(2), a partir do propeno

## CHAMADA DE FEVEREIRO. 1.ª PARTE

- (A) Coloque, por ordem crescente de estabilidade, os seguintes carbocatiões: n-propilo, isopropilo, benzilo, p-metoxibenzilo e alilo. *Justifique* a sua resposta.
- (B) Proponha uma via de síntese para os seguintes compostos:
- 1) 4-metilpenteno-(2), a partir do propeno
  - 2) 4-hidroxipenteno-(2), a partir do propeno
  - 3) 4-vinilciclo-hexeno, a partir do acetileno
  - 4) m-hidroxianilina, a partir do benzeno
  - 5) ácido p-aminobenzóico, a partir do tolueno.
- (C) Indique a natureza dos produtos obtidos nas seguintes reacções:
- 1) 3R-bromopenteno-(1) com ácido bromídrico
  - 2) (Z)-buteno-(2) com permanganato de potássio diluído, a frio
  - 3) ciclo-hexeno com diazometano
  - 4) ciclopentadieno com cloreto de vinilo
  - 5) ozonólise, em condições reductoras, do produto obtido em 4).
- (D) Não se transcreve, devido à extensão do texto. Trata-se do modelo clássico "um composto A (fórmula molecular) reage com outro composto B (fórmula molecular) dando C, cuja oxidação..."

<sup>†</sup> Trabalho apresentado no 6.º Encontro Anual da SPQ, que teve lugar em Coimbra em Setembro de 1983. Tradução de Maria Matilde Marques.

<sup>a</sup> Dpto de Química General Y Macromoléculas, Facultad de Ciencias, U. N. E. D., Ciudad Universitaria s/r, MADRID-3, ESPAÑA.

Por vezes, como complemento do problema, pede-se o projecto de síntese de algum dos compostos mencionados.

#### CHAMADA DE JUNHO. 2.<sup>a</sup> PARTE

- (A) Explique detalhadamente como poderia determinar inequivocamente se a formação do álcool s-butilico, a partir do 2-bromobutano, decorre por via uni ou bimolecular.
- (B) Proponha uma via de síntese para os seguintes compostos:
- 1) 2,3-epoxibutano, a partir do acetileno
  - 2) 2-metilpropiofenona, a partir do benzeno e do propeno
  - 3) n-propilamina, a partir do ácido butírico
  - 4) 3-metilpentanol-(3), a partir do etileno
  - 5) N-metilacetamida, a partir do isobuteno
- (C) Indique a natureza dos produtos obtidos nas seguintes reacções:
- 1) 1,2-epoxipropano com metilamina
  - 2) acetaldeído e benzaldeído em meio alcalino
  - 3) brometo de benzilo e p-bromofenol em meio alcalino
  - 4) brometo de fenilmagnésio com óxido de etileno
  - 5) m-cloroanilina com nitrito de sódio e ácido clorídrico.
- (D) Problema (Não se transcreve, devido à sua extensão).

#### RESULTADOS

Os resultados obtidos pelos alunos durante o ano académico de 1981-82 estão patentes na tabela seguinte, na qual se indica em termos percentuais o número de alunos que respondeu correctamente a cada uma das questões.

CHAMADA	FEVEREIRO	JUNHO	SETEMBRO
PERGUNTA			
A	42.10	68.30	42.43
B	28.07	13.51	27.02
C	36.42	12.03	43.14
D	55.08	64.32	70.27

A maior dificuldade encontrada pelos alunos achase no *planeamento da síntese orgânica*. Como dado quantitativo parcial, de entre os resultados do conjunto, o seu significado não seria mais que anedótico. No entanto, dada a importância da Síntese Orgânica no contexto da Química Orgânica, os dados obtidos são muito graves. Qualquer que seja o caminho profissional que o estudante venha a seguir no futuro, seja no campo industrial ou, sobretudo, no da investigação, é fundamental que domine o planeamento da síntese de compostos. Consideramos necessário insistir neste tema desde o início do estudo da Química Orgânica.

Foi elaborada uma série de indicações complementares de grande simplicidade, que ajudem o aluno a ad-

quirir uma visão de conjunto da problemática que envolve a síntese de um composto.

Em primeiro lugar mostra-se que a filosofia da síntese está na obtenção da substância procurada com o maior rendimento possível, pelo que se deve rejeitar qualquer método sintético que dê lugar a produtos de reacção secundários, e com um custo mínimo, tanto económico como de tempo utilizado para o conseguir. Não nos ocupamos nesta disciplina do primeiro aspecto mas sim do segundo. Devem procurar-se as soluções mais imediatas que for possível para obter o composto desejado a partir dos reagentes disponíveis. Assim, de entre várias alternativas sintéticas será escolhida aquela que se desenvolver com menos número de passos intermédios.

Depois deste esclarecimento, indica-se a estratégia a seguir:

1 — Escrevem-se as fórmulas do composto de partida (P) e do composto que se vai sintetizar (Q), separados por uma seta no sentido do desenvolvimento da reacção.

2 — Analisa-se o esqueleto hidrocarbonado de ambos os compostos, procurando relações entre o número de átomos de carbono de um e outro, linearidade, ramificações, ...

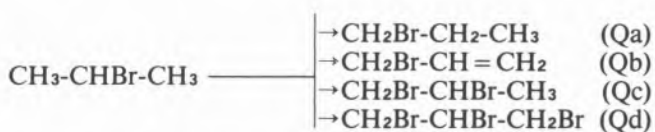
3 — Analisa-se a diferença de funcionalidade entre ambos os compostos.

4 — Neste momento deve começar-se a esboçar uma linha de actuação:

4a — Se o número de átomos de carbono de P coincide com o de Q, o problema reduz-se a modificar a funcionalidade de P até obter a de Q.

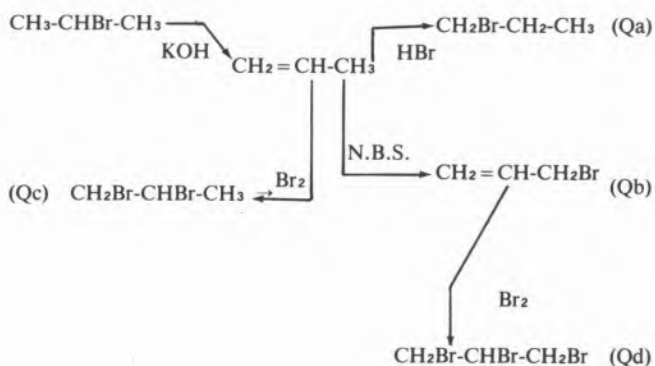
Vejamos um exemplo:

Sintetizar separadamente 1-bromopropano, 1,2-dibromopropano, 1,2,3-tribromopropano, e 3-bromopropeno a partir de 2-bromopropano (P).



Recorda-se, aos alunos que têm a tentação de propor a síntese de Qc e Qd por reacção directa do composto P com o bromo, que a halogenação de alcanos decorre por via radicalar, dando lugar a misturas de compostos de separação laboriosa e de que se obtém a substância procurada com rendimentos baixos.

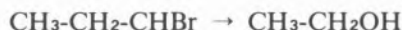
A síntese de todos os produtos indica-se no esquema seguinte.



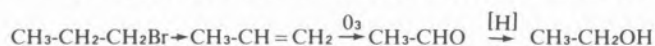
4b — O número de átomos de carbono de P não coincide com o de Q.

4.b.1 — Se o número de átomos de carbono de Q é menor que o de P, o problema reduz-se a fragmentar P numa posição que origine o fragmento de átomos de carbono adequado para a estrutura de Q e, depois, a funcionalizar Q devidamente. Os métodos mais usuais de fragmentação de cadeias são oxidações, ozonólise, descarboxilação, etc.

Como conseguir esta transformação?



Tendo em conta as indicações anteriores faríamos:

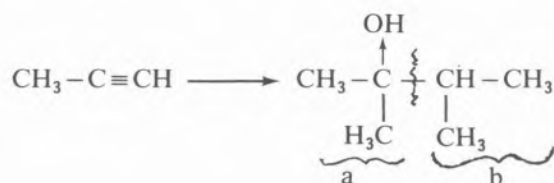


4.b.2 — Se o número de átomos de carbono de Q é maior que o de P:

4.b.2.a — N.º de átomos de carbono de Q = n × N.º de átomos de carbono de P (n = 2, 3, etc.)

Analisa-se a relação entre a estrutura e a funcionalidade de ambas as moléculas. Fragmenta-se mentalmente a molécula Q, em grupos coincidentes com o número de átomos de carbono de P, decidindo se:

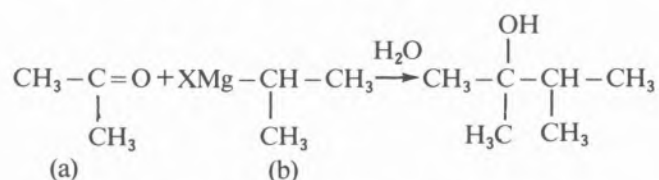
- 1 — deve manter-se o grupo funcional inicial de P, fazendo esta molécula reagir consigo própria (reação de Wurtz, condensação aldólica, etc.) ou se
- 2 — deve modificar-se o grupo funcional inicial, fazendo a molécula reagir com ou através de produtos modificados. Exemplo: sintetizar o 2,3-dimetilbutanol-(2) a partir do propino.



Fragmentamos mentalmente a molécula pela ligação C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (observe-se, aliás, que C<sub>2</sub> está funcionalizado. Trata-se de uma posição apropriada para efectuar ligações C-C). Resultam dois fragmentos, a e b, de três átomos de carbono cada um, tal como P.

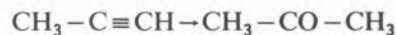
O átomo de carbono 2, pelo qual se efectuou a ligação, possui a função álcool que pode ter sido originada mediante uma síntese de Grignard com um composto de magnésio, também de três átomos de carbono, por sua vez derivado de P.

Reconstruindo os factos temos:

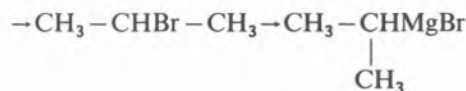


O problema deslocou-se agora para o caso 4a, síntese dos fragmentos a e b a partir de P.

- a — Síntese de uma cetona a partir de um alcino  
— Adição de água em meio ácido, em presença de sais mercúrios.



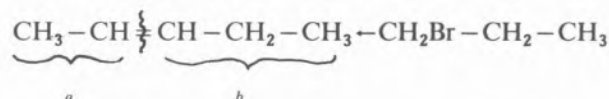
- b — Síntese de um composto de Grignard a partir de um alcino — através do derivado mono-halogenado e sua posterior reacção com magnésio. Por sua vez, o derivado mono-halogenado obtém-se a partir da olefina resultante da redução parcial do alcino.



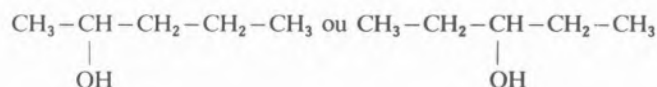
4.b.2.b — Se N.º de átomos de carbono de Q ≠ n N.º de átomos de carbono de P (n = 2, 3, ... etc.), temos duas alternativas diferentes: que a síntese de Q se faça a partir de um único composto inicial (P) ou que possa utilizar-se P com qualquer outro composto orgânico.

Esta última alternativa é muito simples.

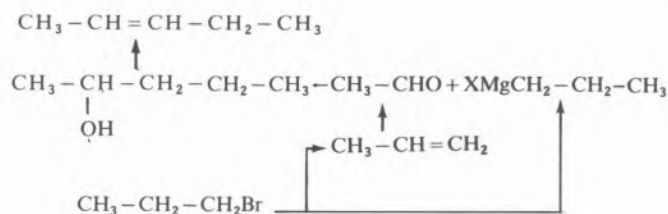
Basta procurar as moléculas de funcionalidade adequada para obter Q. Vejamos um exemplo da primeira: Obtenção de penteno-(2) a partir de 1-bromopropano como único composto orgânico.



Fragmentamos mentalmente a molécula pela ligação dupla. Aparecem dois fragmentos, a e b. A ligação dupla pôde formar-se por desidratação ou desidrohalogenação, sendo a primeira mais provável.



Qual dos dois alcoóis é o precursor de Q? Os alcoóis provêm de um composto carbonílico por reacção de Grignard, sendo mais provável que se trate do primeiro. Com efeito, o composto carbonílico que o originou — acetaldeído — provém de uma fragmentação, por ozonólise, do propeno, por sua vez derivado de P por desidrohalogenação. Reconstituindo o processo:



Uma vez que os alunos sabem como modificar o esqueleto hidrocarbonado seguindo as orientações anteriores, presume-se que a obtenção de funcionalidade adequada do composto Q não terá para eles grande dificuldade.