



QUI055 – Química Orgânica II

Módulo 1 – Química de alcenos e alcinos

Prof. Lucas Raposo Carvalho

Módulo 1. Química de alcenos e alcinos

Tópicos principais:

1. Breve revisão de reações de substituição (**S_N1** e **S_N2**);
2. Síntese de alcenos: desidroalogenação de haletos de alquila e desidratação de álcoois (**E1** e **E2**);
3. Síntese de alcinos: desidroalogenação de dialetos vicinais;
4. Reações de **hidrogenação catalítica**.

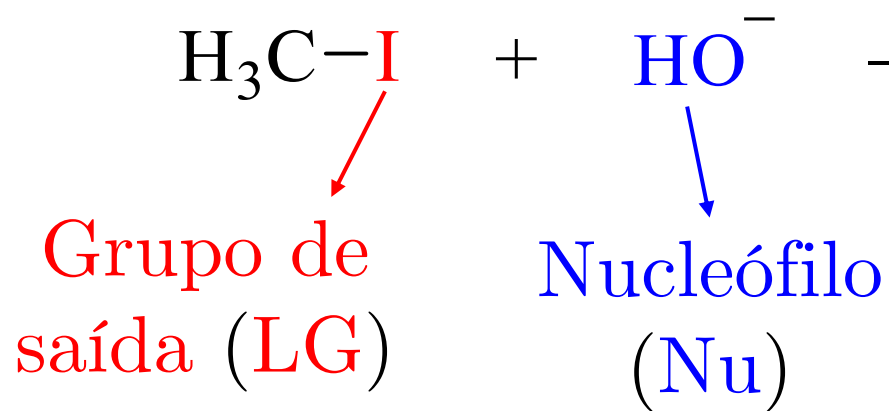
Módulo 1. Química de alcenos e alcinos

Bibliografia:

1. **S_N1 e S_N2:** Cap. 6 (Solomons e Clayden), Cap. 5 (Fleming) e Cap. 11 (Anslyn);
2. **E1, E2 e alcinos:** Cap. 7 (Solomons), Cap. 17 (Clayden), Cap. 5 (Fleming) e Cap. 10 (Anslyn);
3. **Hidrogenação catalítica:** Cap. 7 (Solomons), Cap. 23 (Clayden), Sec. 8.8 (Anslyn).

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

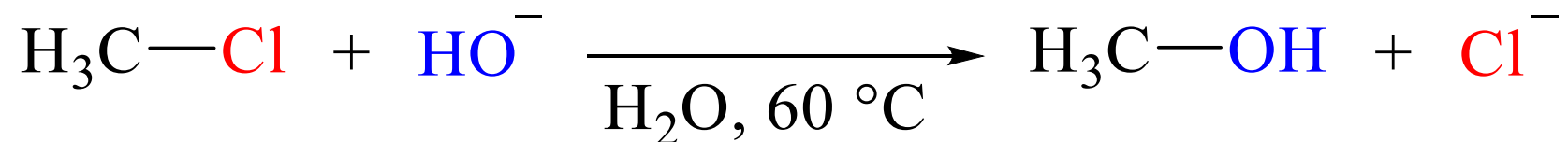
Reações que envolvem a substituição de um grupo abandonador (LG – *Leaving group*) por um nucleófilo.



Mecanismo de substituição pode ser **unimolecular** (S_N1) ou **bimolecular** (S_N2).

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

- Substituição nucleofílica bimolecular (S_N2)



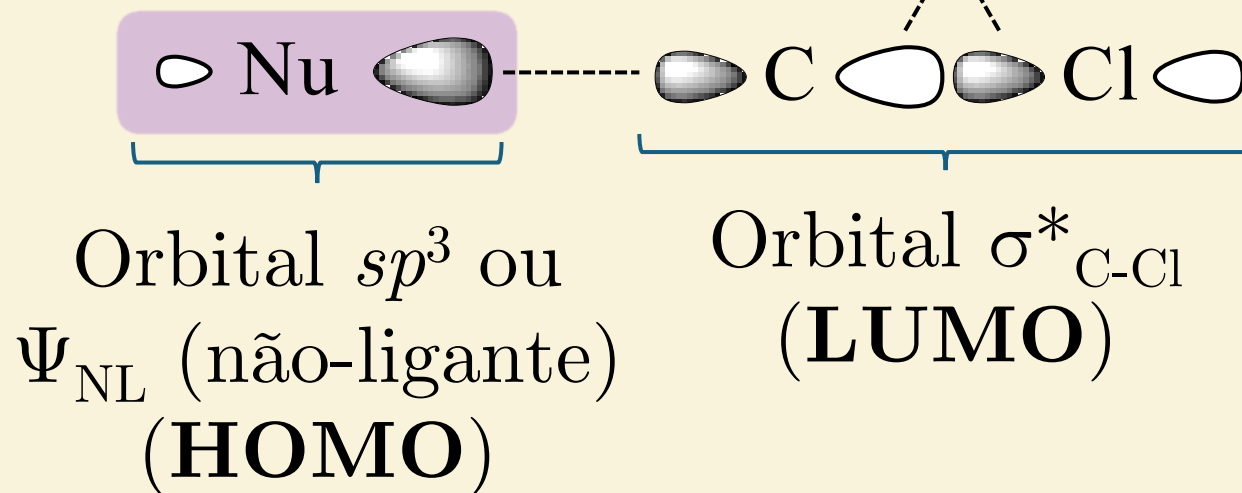
Lei de velocidade de reação: $v = k [\text{H}_3\text{CCl}] [\text{OH}^-]$

Tanto o **substrato** quanto o **nucleófilo** participam da etapa lenta e determinante da velocidade da reação (*rate determining step*, RDS) e compõem o estado de transição (*transition state*, TS) dessa etapa.

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

Mecanismo

Aproximação por **trás**:
interação 100 % **ligante**

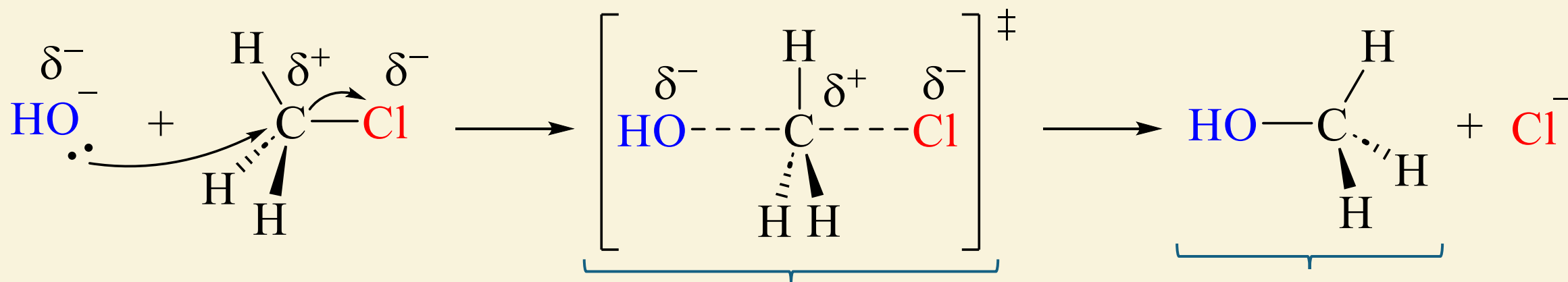


Aproximação pelo **meio**:
interações **ligantes** e **antiligantes**

Interação
HOMO – LUMO

Interação leva à diminuição da ordem de ligação (OL) para zero, promovendo a quebra da ligação C–Cl.

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)



Mecanismo
concertado (*quebra e
formação de ligações
em um única etapa*)

TS *bipirâmide
trigonal* com δ^- nas
posições apicais

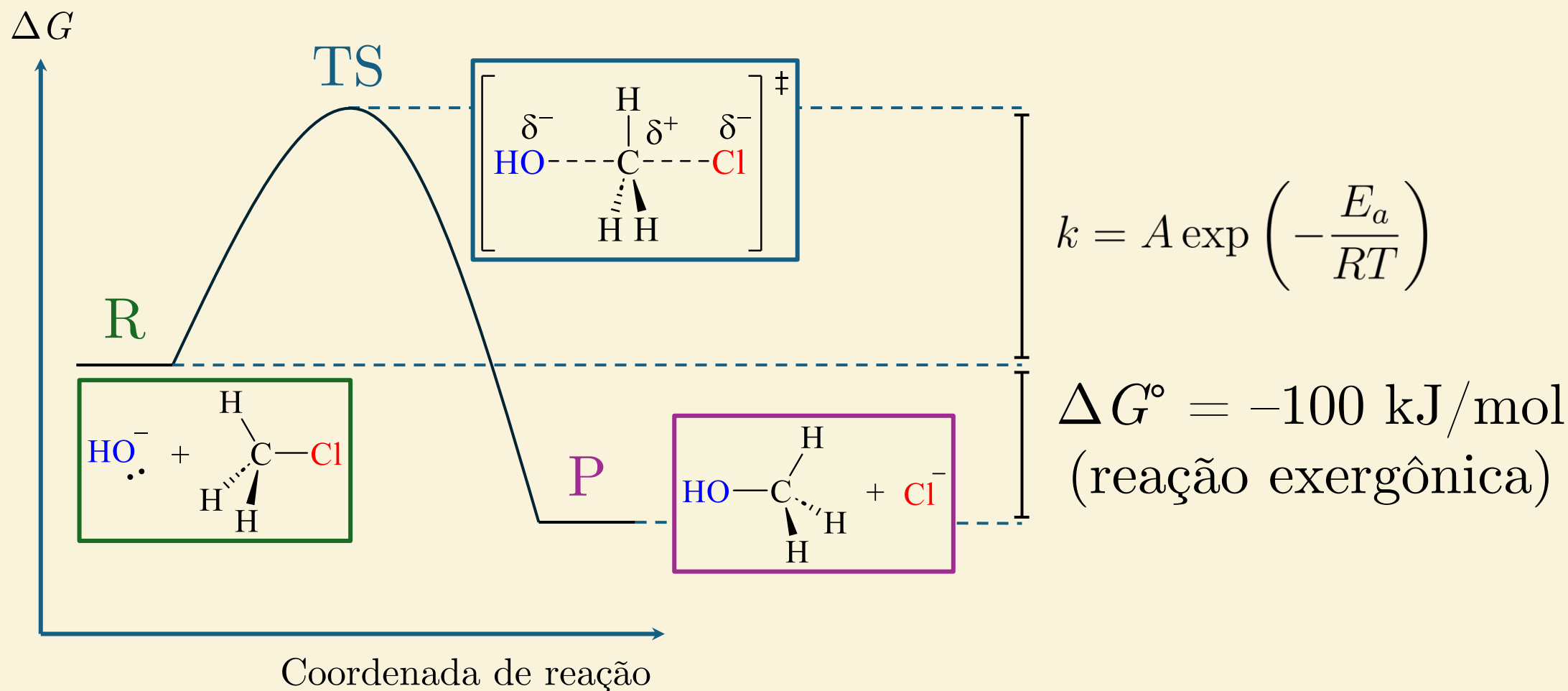
Produto com
**inversão de
configuração**
(evidência exp.)

¹ A adaga dupla (\ddagger) é usada como símbolo de estado de transição (TS).

² Mecanismo interativo e 3D: <https://www.chemtube3d.com/nucleophilic-substitution-at-saturated-carbon-a-simple-sn2-reaction/>

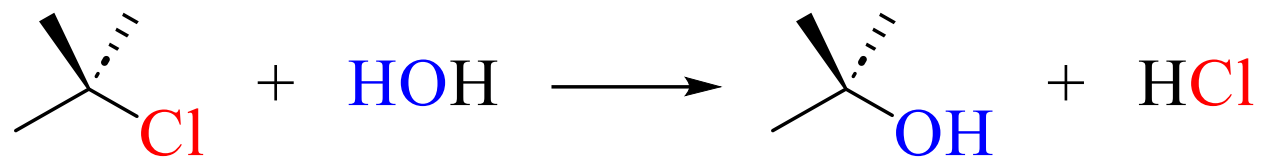
1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

Mecanismo – Gráfico de energia



1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

- Substituição nucleofílica unimolecular (S_N1)



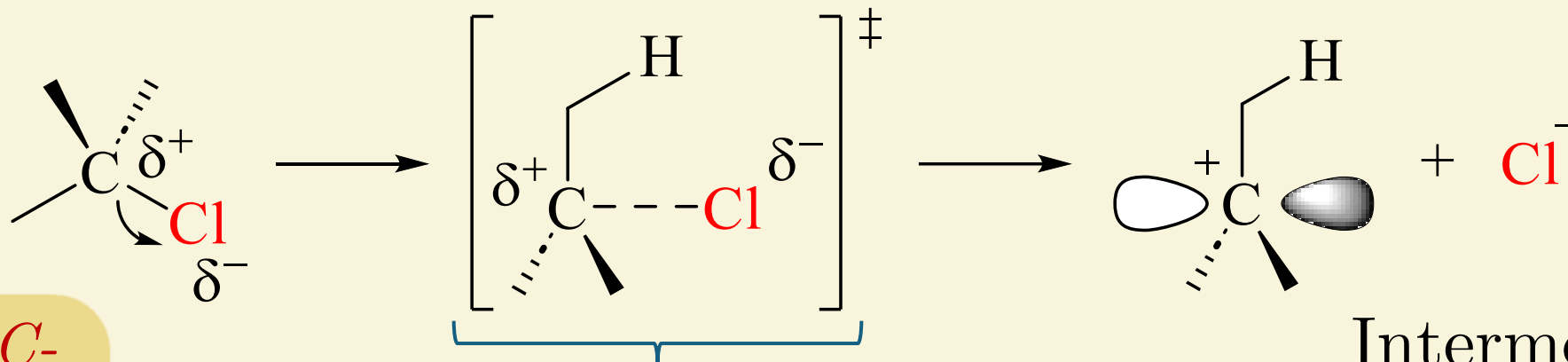
Lei de velocidade de reação: $v = k [(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}]$

Apenas o **substrato** participa da etapa lenta (RDS) e está presente no TS dessa etapa. Ao contrário da S_N2, a S_N1 **não** possui mecanismo concertado e forma um **intermediário**.

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

Mecanismo

1. Formação do intermediário carbocatiônico



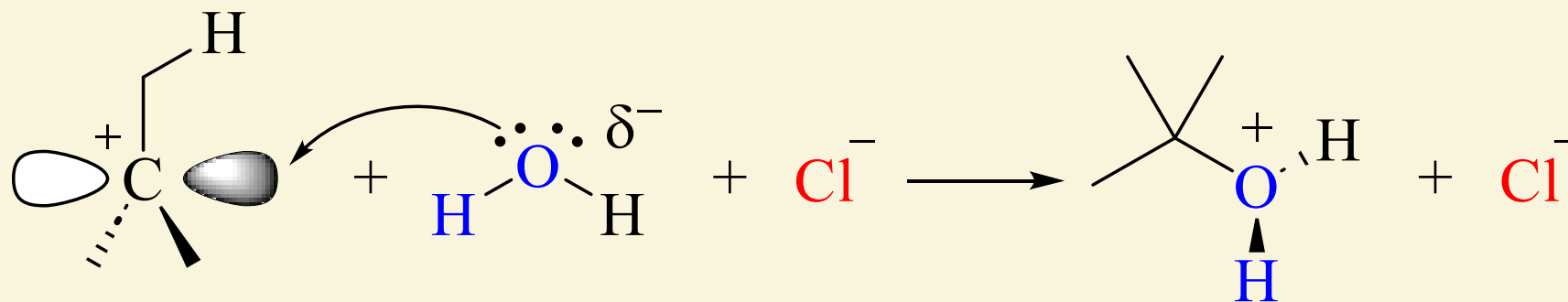
Ligação C-Cl mais longa que 1° e 2°!

TS com alto caráter de **carbocátion** e estabilizado por **hiperconjugação** ($\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \sigma_{\text{C-Cl}}^*$)

Intermediário carbocatiônico

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

2. Ataque nucleofílico do solvente ao carbocátion



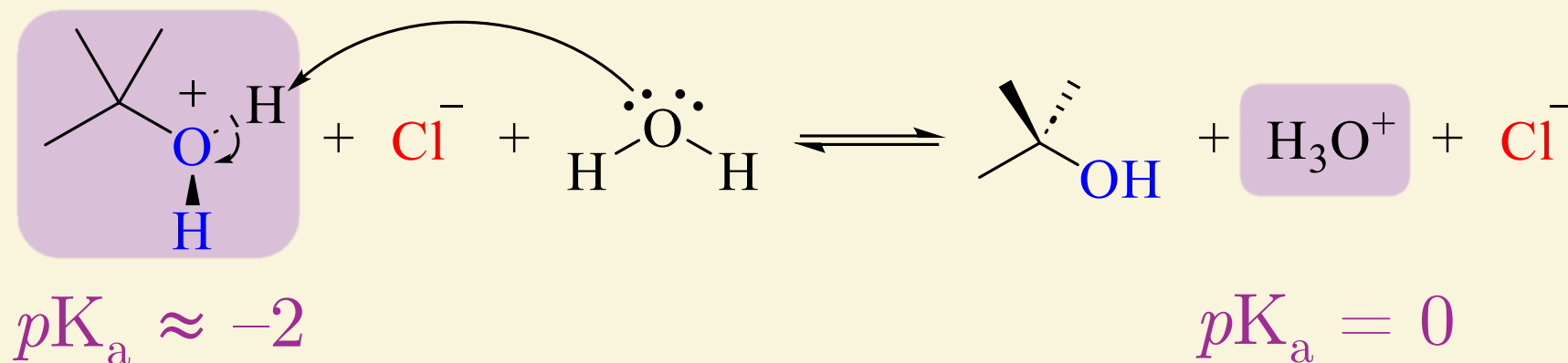
Ataque do átomo de oxigênio da água ao orbital p vazio do carbocátion

Formação de um álcool protonado (cátion *terc*-butiloxônio)

$[H_2O] \gg [Cl^-] !$
(*Efeito de concentração*)

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

3. Reação ácido-base para formação de espécies menos reativas:

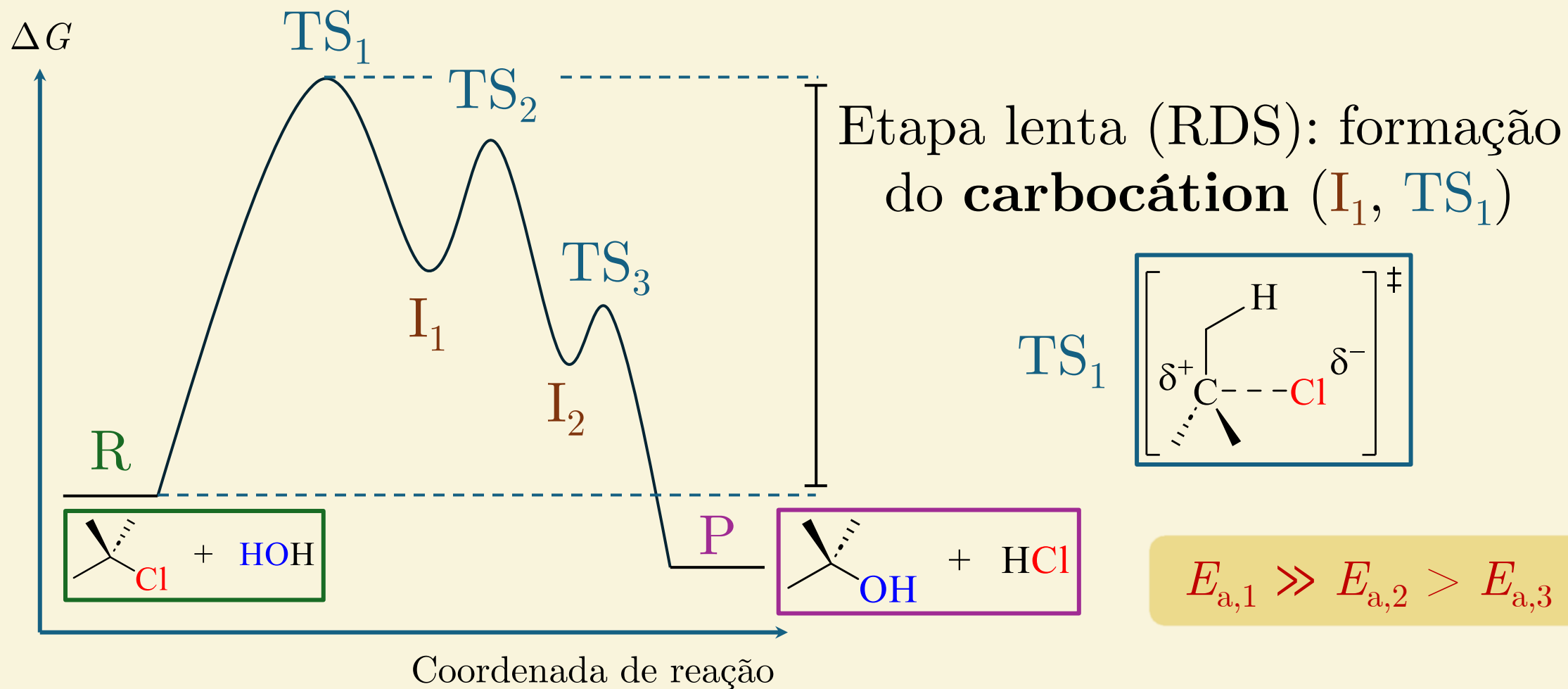


A reação S_N1 ocorre na presença de nucleófilos fracos (neutros), formando espécies carregadas positivamente.

A formação de H_3O^+ e Cl^- é favorável ao invés de H_2O e HCl ($pK_a = 0$ e $pK_a = -8$).

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

Mecanismo – Gráfico de energia



1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

Aspectos particulares da S_N1 e S_N2 :

- i. A reatividade do **eletrófilo** (substrato) impacta na E_a da S_N1 e S_N2 , enquanto a do **nucleófilo** (reagente), apenas na da S_N2 ;
- ii. Reações de S_N2 ocorrem com **inversão de configuração** sendo, portanto, **estereoespecíficas**;

Reações *estereoespecíficas*
formam **apenas um**
estereoisômero a partir de **um**
determinado estereoisômero.

Reações *estereoseletivas*
formam uma mistura de
estereoisômeros na qual **um** é
favorecido.

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

- iii. Reações de S_N1 ocorrem com formação de uma **mistura racêmica** (*racemato*) – *i.e.*, 50 % de cada estereoisômero –, pois ambas as faces do carbocátion são igualmente reativas;
- iv. As reações S_N2 são **concertadas** e não formam **intermediários**, enquanto as S_N1 formam intermediários **carbocatiônicos**. Além disso, fatores que estabilizem carbocátions irão diminuir a energia do TS de reações S_N1 e aumentarão sua velocidade;

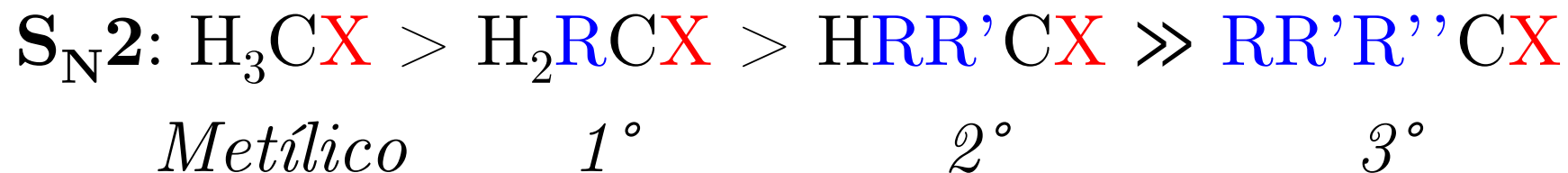
A formação de **pares iônicos íntimos** (*contact ion pairs*) entre o carbocátion incipiente e o grupo de saída em muitas condições faz com que uma das faces do carbocátion fique, efetivamente, bloqueada para ataque nucleofílico, favorecendo o produto com **inversão** de configuração (S_N2). Isso é amplamente visto em condições reacionais nas quais a **difusão** do contra-íon é dificultada – *e.g.*, solventes polares próticos, possuindo alta constante dielétrica, ϵ . Alguns artigos relevantes são:

1. DALE, J. **Journal of Chemical Education**. 75, 1482, 1998. DOI: 10.1021/ed075p1482
2. OKUNO, Y. **The Journal of Physical Chemistry A**. 103, 190, 1999. DOI: 10.1021/jp983795t

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

- v. Reações do tipo S_N2 possuem alta componente **orbitalar**, necessitando de condições específicas para a sobreposição de orbitais. S_N1 possui alta componente **eletrostática**;
- vi. Fatores que afetam $v(S_N1) \times v(S_N2)$:

- **Estrutura do substrato:**



O aumento da substituição no átomo de carbono aumenta o **impedimento estérico** e dificulta a aproximação do nucleófilo e a sobreposição efetiva dos orbitais HOMO e LUMO.

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

vi. Fatores que afetam $v(\text{S}_{\text{N}}1) \times v(\text{S}_{\text{N}}2)$:

- Estrutura do substrato:



Outros substratos de interesse são os que produzem carbocátions **alílicos** e **benzílicos**, estabilizados por conjugação $\pi \rightarrow 2p$. A ordem geral é o contrário da observada para a S_N2 pela estabilização do TS com alto caráter de carbocation.

A interdependência da estabilidade do TS e do intermediário pode ser racionalizada pelo postulado de Hammond-Leffler (HAMMOND, G. S. **Journal of the American Chemical Society**. 77, 334, 1955. DOI: 10.1021/ja01607a027), que estabelece que a interconversão estrutural entre dois estados com **energias próximas** ocorrerá por uma **pequena** reorganização de suas estruturas moleculares. Em outras palavras, um TS de energia mais próxima ao produto da etapa (TS *tardio*) *tende* a ser estruturalmente similar a esse produto. Alternativamente, um TS de energia mais próxima ao reagente da etapa (TS *precoce*) *tende* a ser estruturalmente similar ao reagente.

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

vi. Fatores que afetam $v(S_N1) \times v(S_N2)$:

- **Concentração/força do nucleófilo**

Afeta apenas reações do tipo S_N2 . Nessas, quanto mais forte o nucleófilo, mais rápida a reação.

De modo geral, nucleófilos **carregados** – *e.g.*, HO^- , HS^- e H_2N^- – são mais fortes que seus respectivos ácidos conjugados – *e.g.*, H_2O , H_2S e NH_3 –, por possuírem orbitais HOMO com energia mais alta.

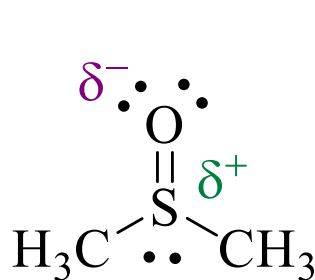
A teoria de ácidos e bases de Pearson (*Hard and Soft (Lewis) Acids and Bases*, **HSAB**) é útil para racionalizar a força de nucleófilos para cada eletrófilo.

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

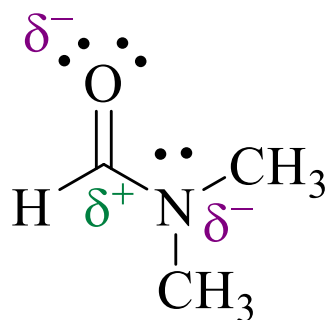
vi. Fatores que afetam $v(S_N1) \times v(S_N2)$:

- **Solvente**

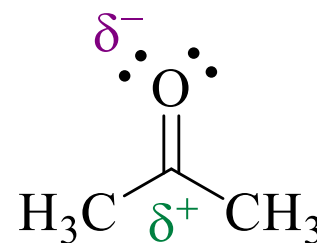
Solventes polares **apróticos** – *e.g.*, DMSO, DMF, acetona e acetonitrila – favorecem reações S_N2 e **próticos** – *e.g.*, H_2O , MeOH, EtOH – favorecem mecanismos S_N1 .



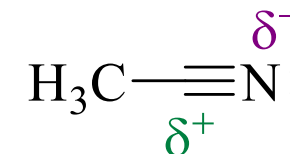
Dimetil-
sulfóxido
(DMSO)



N,N-dimetil-
formamida
(DMF)



Propanona
(acetona)

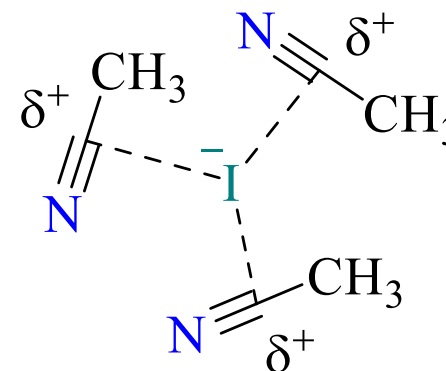
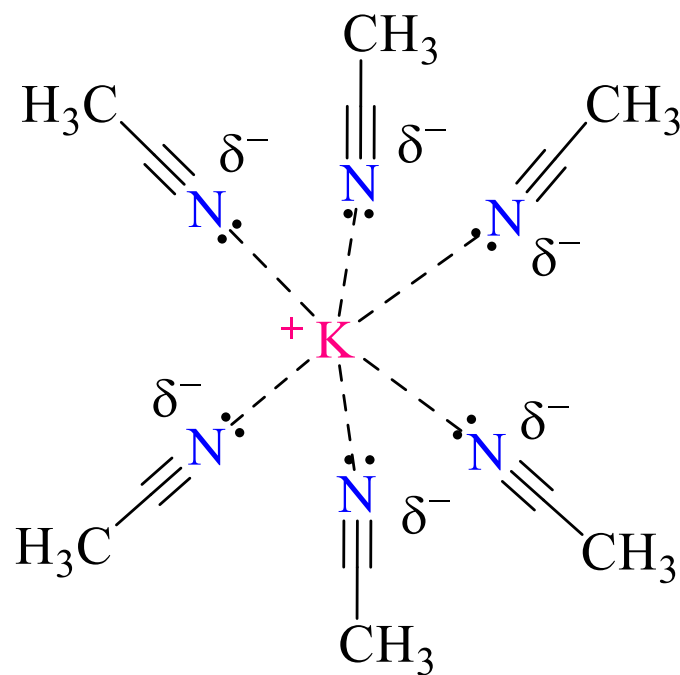


Acetonitrila
(ACN)

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

Solventes polares **próticos** solvatam cargas positivas e negativas com a mesma eficiência. Solventes polares **apróticos** solvatam cargas positivas melhor do que cargas negativas.

Parte negativa (δ^-) do solvente é mais acessível na 1ª camada de solvatação



Parte positiva (δ^+) é menos acessível e, quanto maior o ânion, pior a solvatação

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

Como reações de S_N2 dependem da força do nucleófilo, solventes polares **apróticos** tendem a solvatar pouco ânions e torná-los mais nucleofílicos, favorecendo tais reações em detrimento de S_N1 .

Outro fator importante é a presença de átomos de hidrogênio capazes de fazer ligações de hidrogênio (LH). Dessa forma, o TS de reações S_N1 é estabilizado pelas LHs do solvente com o grupo abandonador.

Então, solventes polares **próticos** não só *aumentam* a velocidade de reações S_N1 , como *diminuem* de S_N2 .

1. Reações de substituição nucleofílica (S_N1 e S_N2)

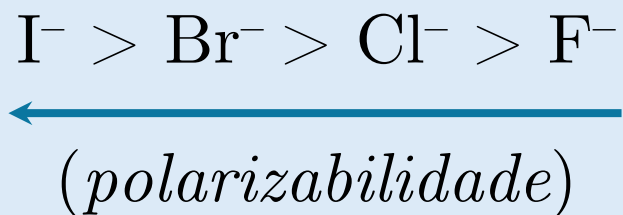
vi. Fatores que afetam $v(S_N1) \times v(S_N2)$:

- **Grupo abandonador**

Fator crítico comum a ambos os mecanismos. De forma geral, grupos de saída bons são **bases fracas**, estáveis em solução e menos nucleofílicos que o reagente utilizado (S_N2).

Bases fortes, como HO^- e RO^- , podem sair na presença de meio **básico**.

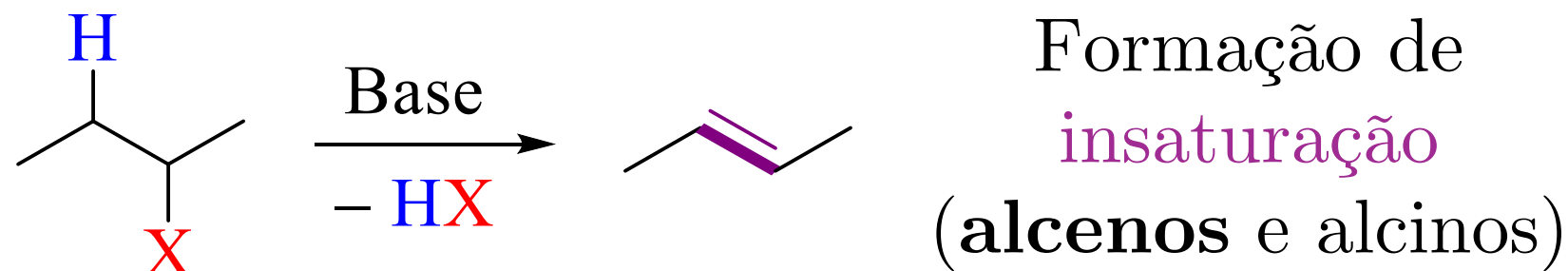
Halogênios:



R^- e H^- são bases muito fortes ($pK_a\text{H} \approx 45$ e 36) e não atuam como LGs.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Reações de eliminação envolvem a **abstração** de um H por uma **base** e a subsequente expulsão do LG, sendo um método clássico para **sintetizar alcenos**.

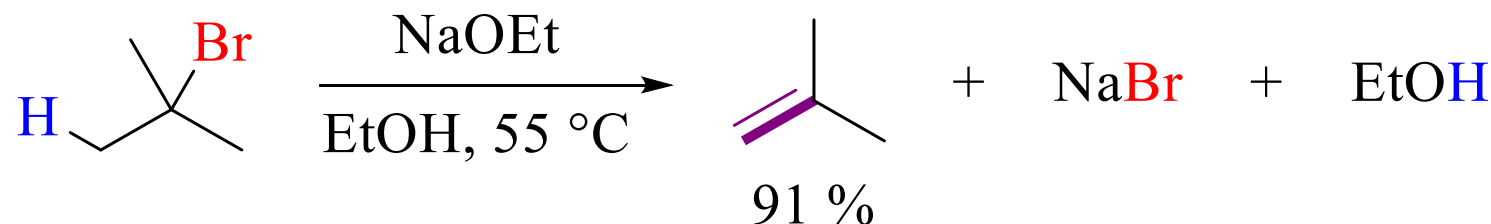
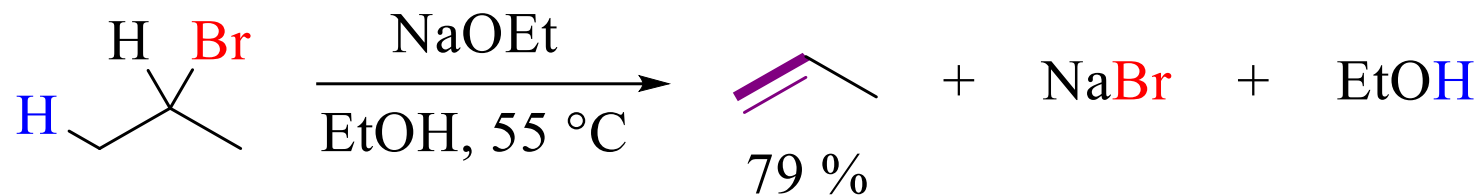


Condições reacionais podem favorecer E1 *ou* E2.

Existem dois métodos principais de produção de alcenos que envolvam reações de eliminação: **desidroalogenação** de haletos de alquila e **desidratação** de álcoois.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Na **desidroalogenação**, um haleto de alquila (RX) produz um alceno na presença de uma **base forte**, muitas vezes volumosa, à altas temperaturas.



NaOEt/NaOMe:
Etóxido/Metóxido
de sódio

KOtBu ou *t*BuOK:
tert-Butóxido de
potássio

¹ Me (metil) = $-\text{CH}_3$, Et (etil) = $-\text{C}_2\text{H}_5$, Pr (propil) = $-\text{C}_3\text{H}_7$, Bu (butil) = $-\text{C}_4\text{H}_9$.

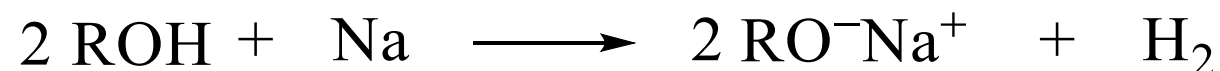
² Normalmente, apenas o(s) reagente(s) é(são) mostrado(s) acima da seta, enquanto solvente(s) e temperatura são mostrados abaixo. Além disso, apenas o produto majoritário costuma ser mostrado, com o rendimento, em %, abaixo.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Bases comumente usadas incluem KOH dissolvido em etanol (KOH/EtOH) e, de forma mais preponderante, **alcóxidos** dissolvidos nas suas respectivas bases conjugadas (NaOEt/EtOH e *t*BuOK/*t*BuOH).

Warning:
This video contains dangerous activities. Recreate the activity shown at your own risk.

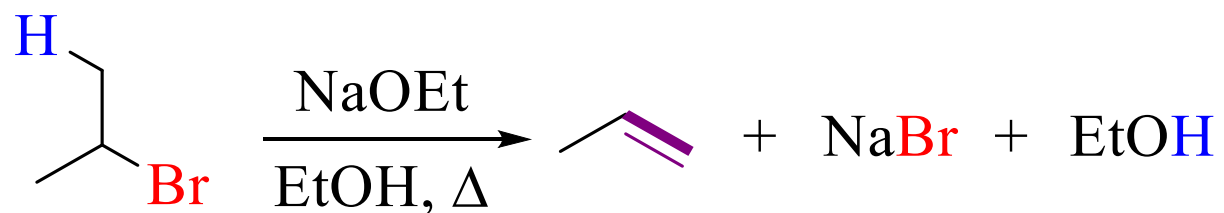
NaOMe é disponível comercialmente na forma de pó e na forma de solução metanólica do sal, feito a partir de MeOH e Na metálico.



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

O mecanismo de uma eliminação pode ser do tipo E1 ou E2.

- Reação de eliminação bimolecular (E2):

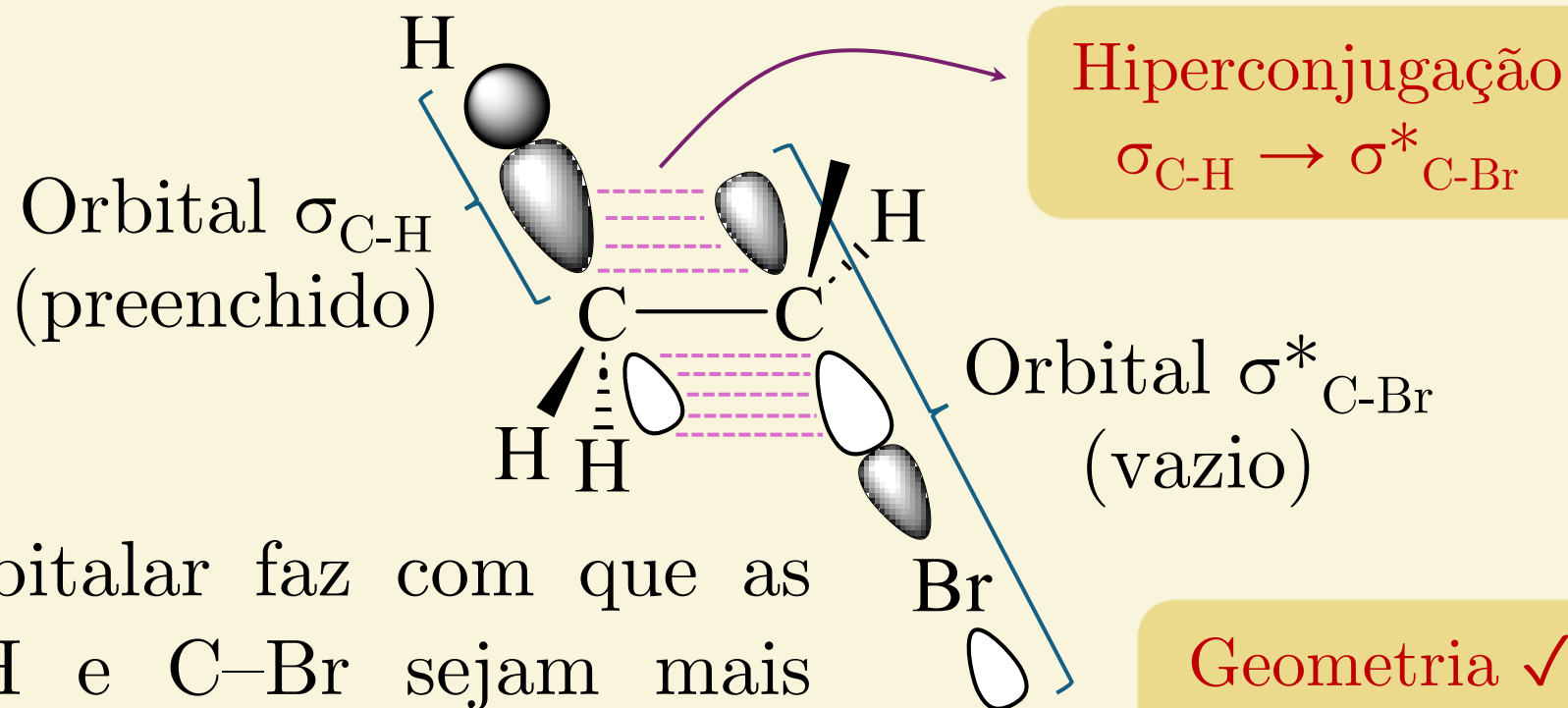


Lei de velocidade de reação: $v = k [\text{H}_3\text{CCHBrCH}_3] [\text{EtO}^-]$ Similar à $\text{S}_{\text{N}}2$!

A concentração do haleto de alquila e da base utilizada são importantes para a velocidade da reação e ambas as espécies compõem o TS da RDS.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Mecanismo

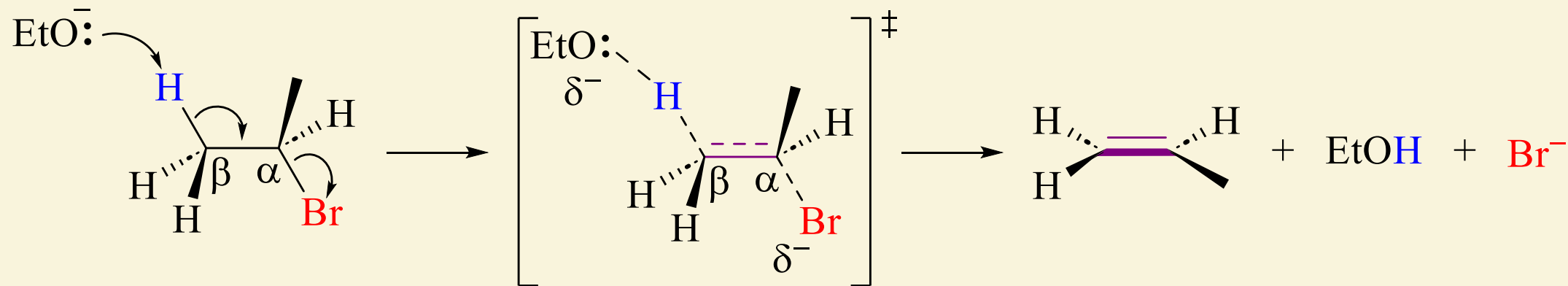


Interação orbitalar faz com que as ligações C–H e C–Br sejam mais longas fracas que o normal e a C–C, mais forte e com caráter de C=C.

Geometria ✓
Energia ✓

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Quando a base se aproxima da ligação C–H na posição β , a hiperconjugação se torna mais eficaz e ambas as ligações se quebram com a formação **concertada** da ligação C=C.



Hibridação:
 $2 \times sp^3 \rightarrow 2 \times sp^2$

TS com quebra das
ligações C–H e C–Br e
formação da C=C

Não há formação
de intermediário!

¹ É importante ressaltar que uma reação **concertada** não é, necessariamente, uma reação **sincronizada**. Ou seja, embora as ligações sejam quebradas e formadas em uma única etapa, o grau de formação e quebra não é o mesmo, necessariamente, ao longo do tempo.

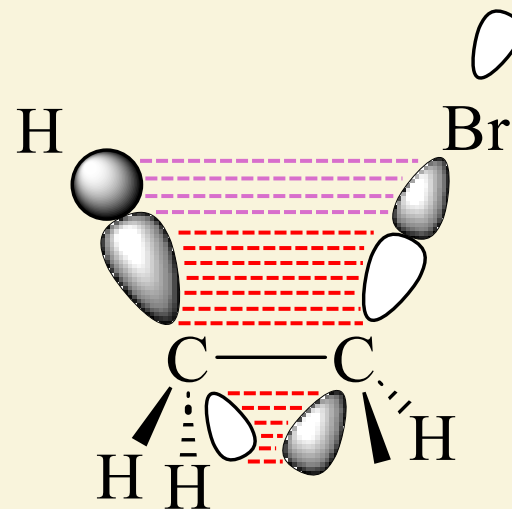
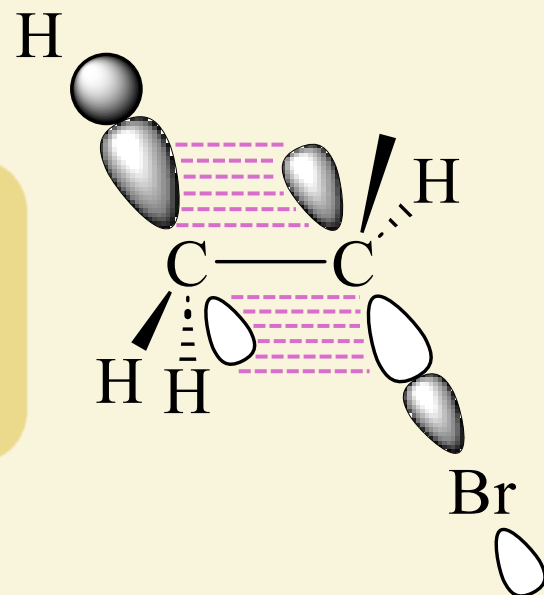
² Mecanismo 3D disponível em: <https://www.chemtube3d.com/elimination-e2-stereoisomers/>

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

O ângulo diedro entre as ligações C–H e C–X é, preferencialmente, $\varphi = 180^\circ$ – *i.e.*, as ligações são dispostas *anti*-coplanarmente.

1. A sobreposição orbitalar é mais eficiente na conformação *anti*.

Anti-coplanar:
Interações
ligantes



Syn-coplanar:
Interações
ligantes e
antiligantes

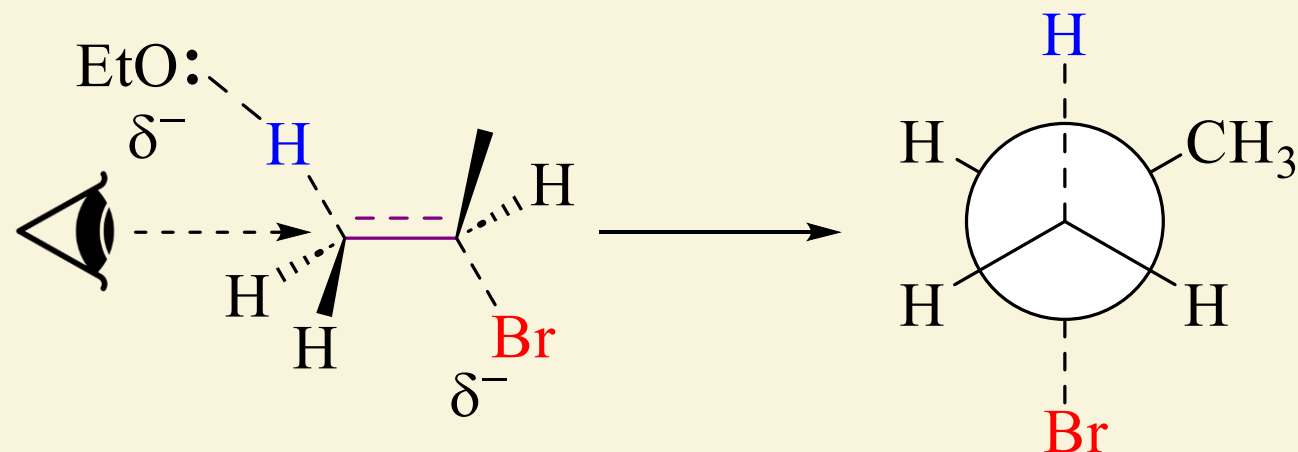
¹ Materiais escritos usam tanto **anti-coplanar** quanto **anti-periplanar**. Todavia, o prefixo “*peri*” indica “quase” e uma conformação *anti*-periplanar possui ângulo diedro maior que $+150^\circ$ e menor que -150° . Como o intuito é mostrar que as ligações possuem ângulo diedro 180° , optou-se por dizer que são anticoplanares. Uma discussão do uso dos termos é dada por Kane e Hersh (KANE, S.; HERSH, W. H. **Journal of Chemical Education**. 77, 1366, 2000. DOI: 10.1021/ed077p1366).

² O comportamento dos orbitais em uma reação E2 é analisado em: <https://www.ch.ic.ac.uk/rzepa/blog/?p=6205>

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

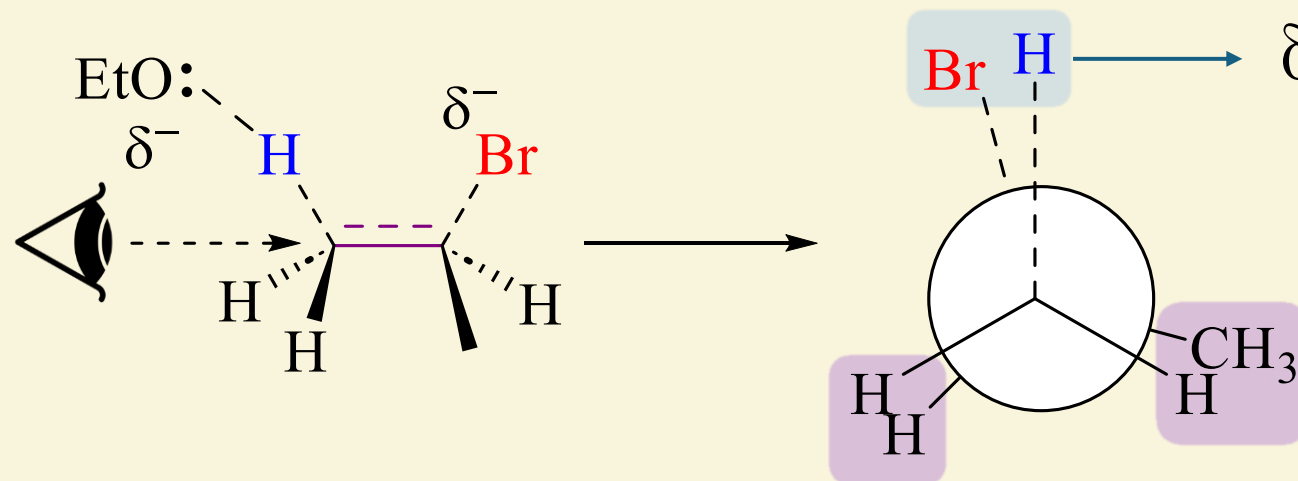
2. A conformação *anti* garante menor tensão estérica e menor separação de cargas de mesmo sinal no TS.

Conformação
anti-coplanar



Substituintes
alternados

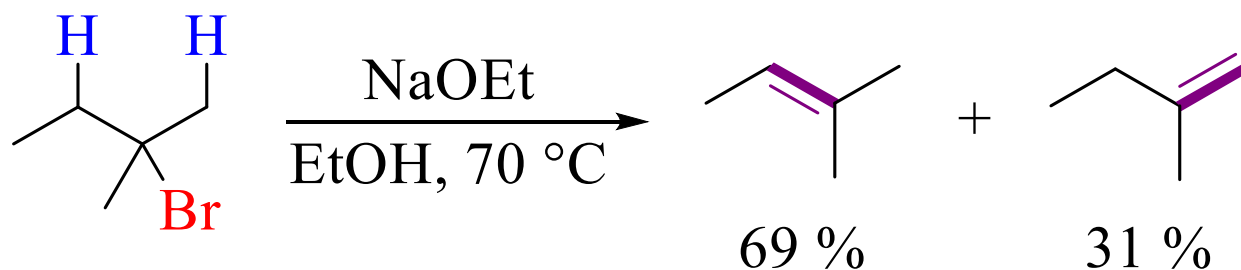
Conformação
syn-coplanar



Substituintes
eclipsados

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Quando dois regioisômeros podem ser formados em uma reação de eliminação E2, bases **pequenas** tendem a formar o alceno *mais substituído* mais rápido, gerando maiores rendimentos.



Regra de Zaitsev (Saytzeff): Quando duas ou mais olefinas podem ser produzidas por eliminação, o alceno mais estável termodinamicamente irá predominar.

¹ Essa regra foi desenvolvida pelo químico russo Alexander Zaytsev cujo sobrenome pode ser escrito de várias formas – *e.g.*, Zaytsev, Zaitsev, Saytzeff e Saytsev –, oriundas da transliteração.

² O enunciado mostrado aqui é o atual e mais condizente com o que se sabe do mecanismo. O enunciado antigo diz que o hidrogênio-β a ser abstraído em uma desidroalogenação é aquele ligado ao carbono com o menor número de hidrogênios.

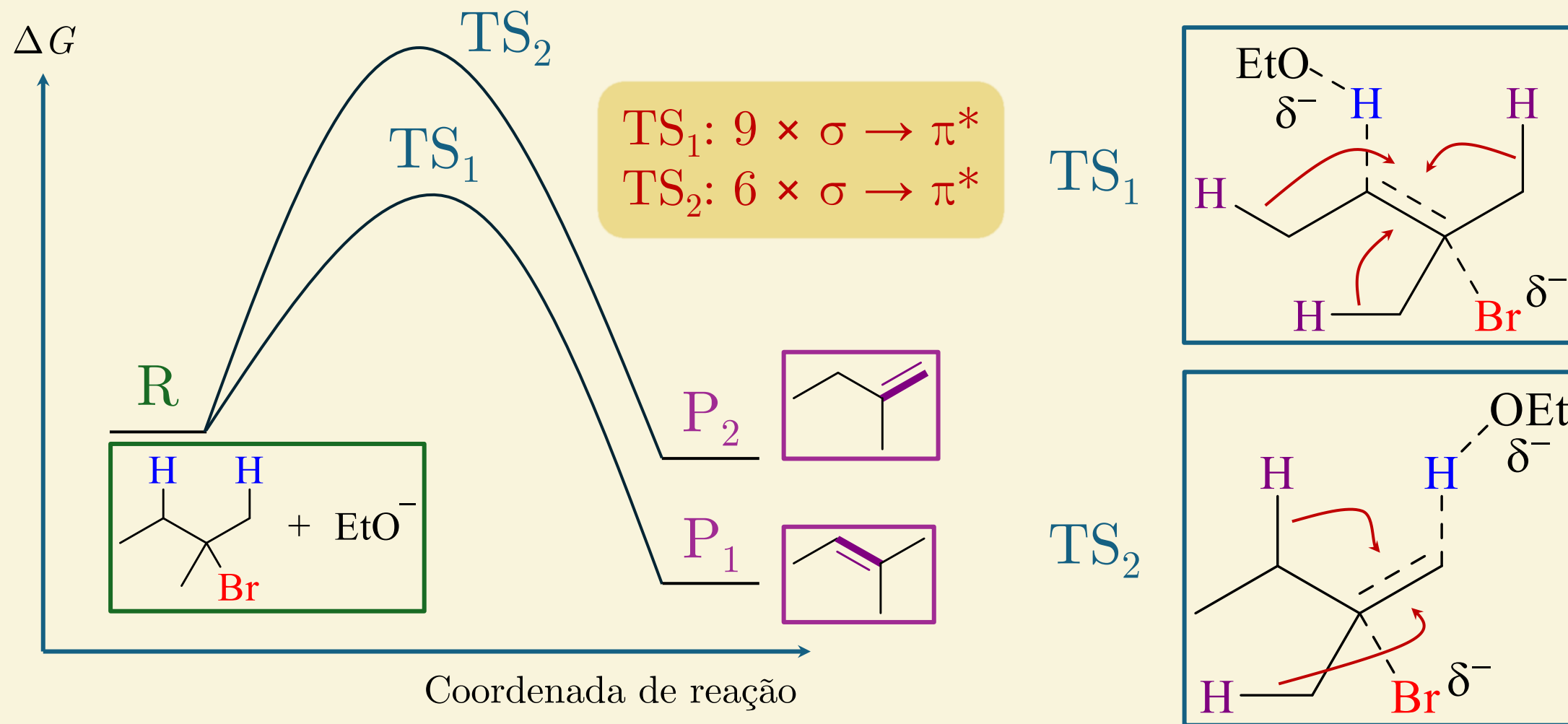
2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Alcenos mais substituídos por grupos doadores de densidade eletrônica por hiperconjugação $\sigma \rightarrow \pi^*$ – *e.g.*, grupos alquil – são mais estáveis. Além disso, o TS de reações E2 possui a ligação C–C com alto caráter de C=C. Então, efeitos que estabilizam o **alceno** também estabilizam o TS.

Logo, pode-se considerar que o alceno produzido em maior quantidade na E2 com bases **pequenas** é o produto *cinético* da reação – *i.e.*, formado pelo TS de menor energia – e o *termodinâmico* – *i.e.*, com o menor valor de ΔG .

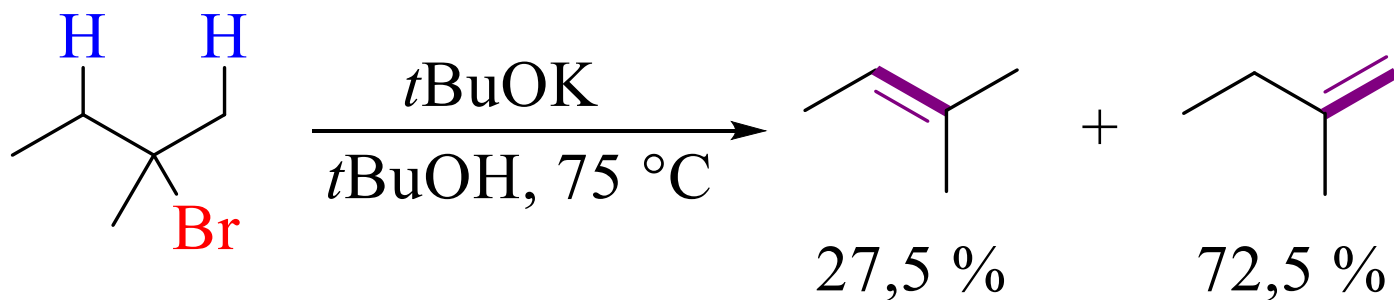
2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Mecanismo – Gráfico de energia

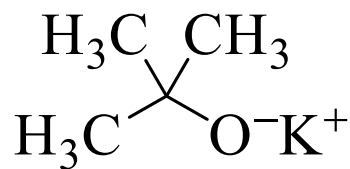


2. Reações de eliminação (E1 e E2)

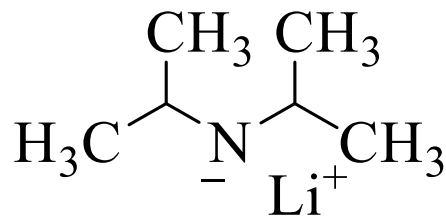
A formação do alceno **menos** substituído pode ser estimulada utilizando bases **volumosas** – *e.g.*, $t\text{BuOK}$, LDA e KOCEt_3 . Os alcenos obtidos nessas condições seguem a **regra de Hofmann**.



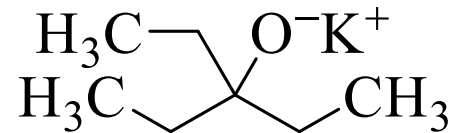
Exemplos
de bases
fortes e
volumosas



$t\text{BuOK}$
 $pK_a\text{H} = 17,0$



LDA
 $pK_a\text{H} = 35,7$



KOCEt_3
 $pK_a\text{H} = 15,4$

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

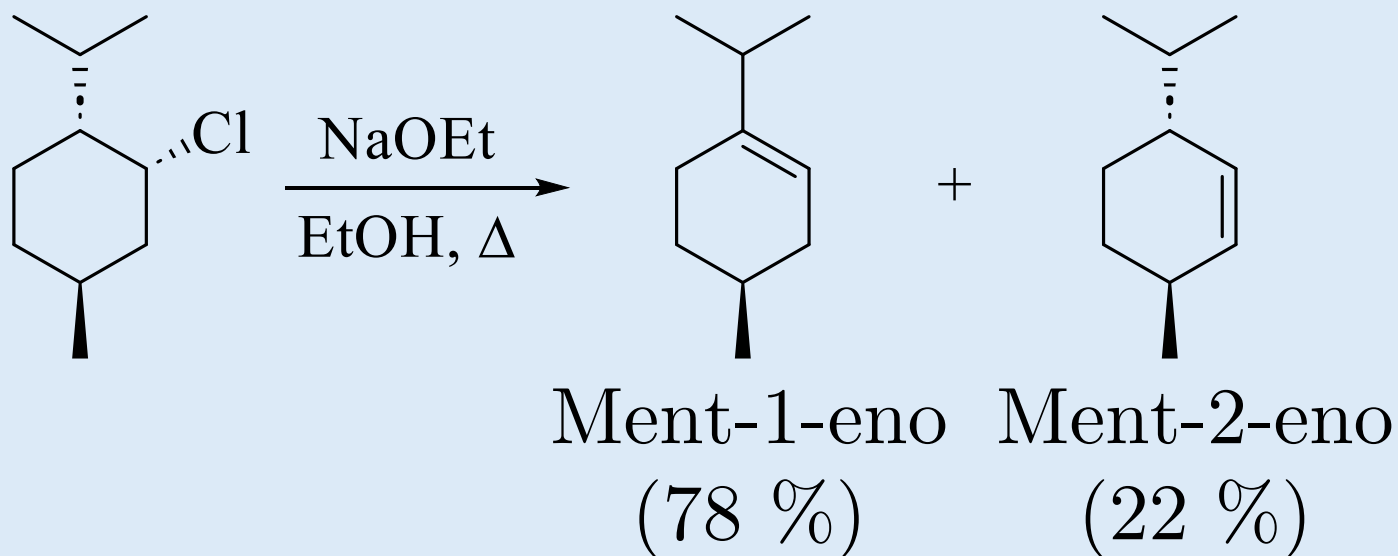
Bases **fortes** e **volumosas** possuem um impedimento estérico considerável quando comparadas com bases menores. Sendo assim, é mais provável que ocorra um choque efetivo entre o sítio básico e um átomo de hidrogênio **menos impedido** (*efeito probabilístico*).

Além disso, quanto mais volumosa for a base e quanto mais impedido for o carbono ligado ao LG, maior o impedimento estérico resultante e maior a seletividade para o produto de **Hofmann**.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Exercícios

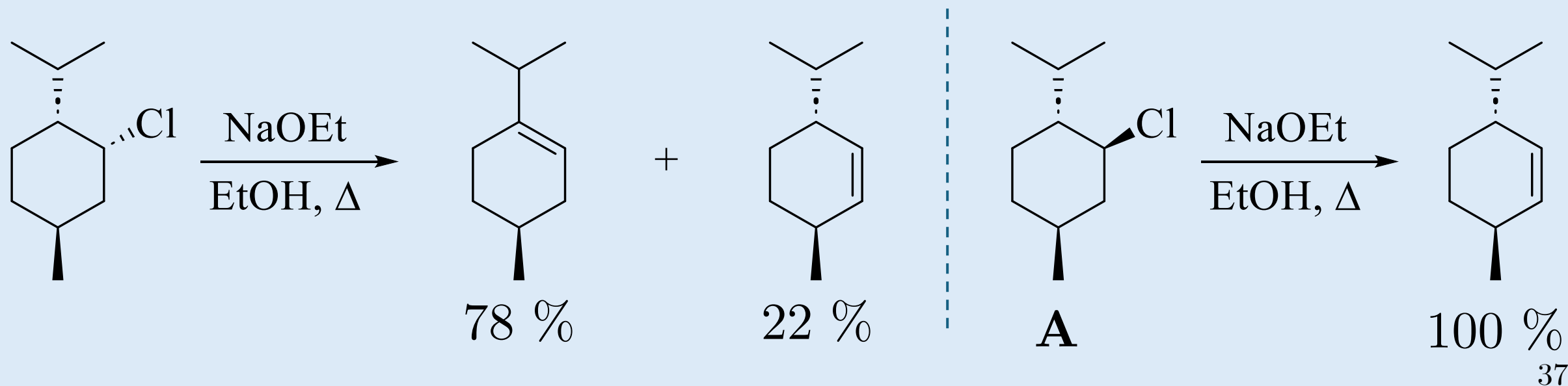
1. A reação do cloreto de neomentila com uma solução etanólica de etóxido de sódio sob aquecimento gerou uma mistura. O ment-1-eno foi obtido com 78 % de rendimento e o ment-2-eno, com 22 %. Mostre a formação dos produtos e justifique a seletividade.



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Exercícios

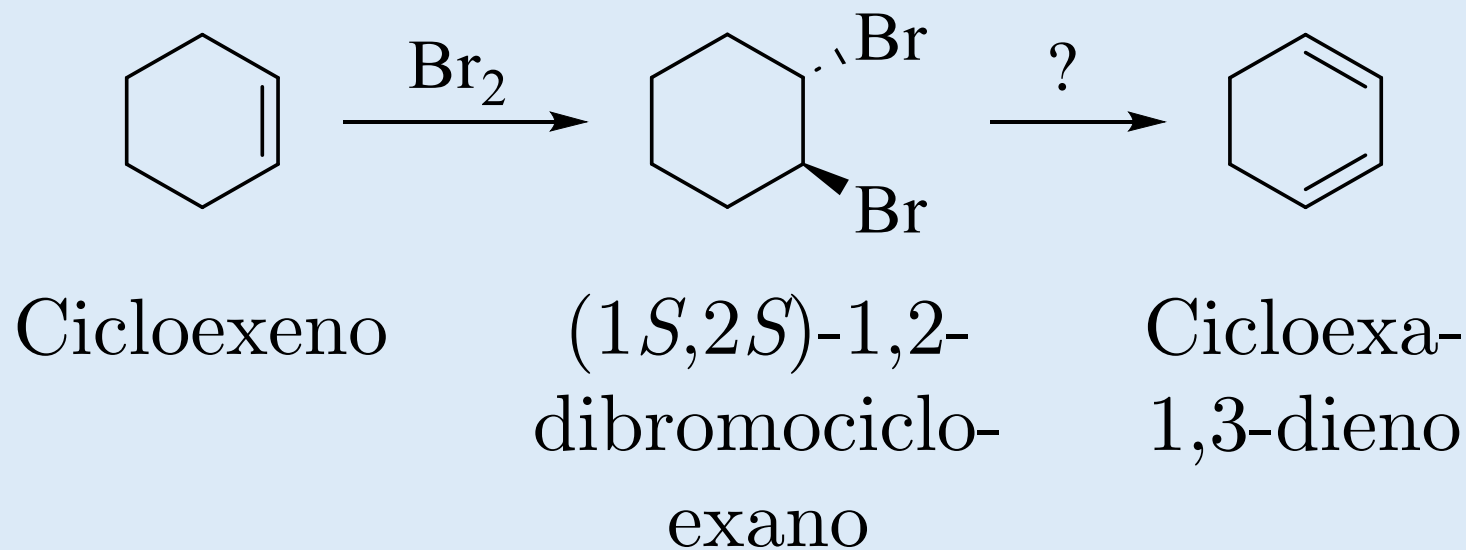
2. Enquanto a reação de eliminação com o cloreto de neomentila gera dois isômeros na proporção 1:3, a mesma reação com seu diastereoisômero **A** gera apenas um produto e a reação é 250 vezes mais lenta. Justifique essas observações.



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

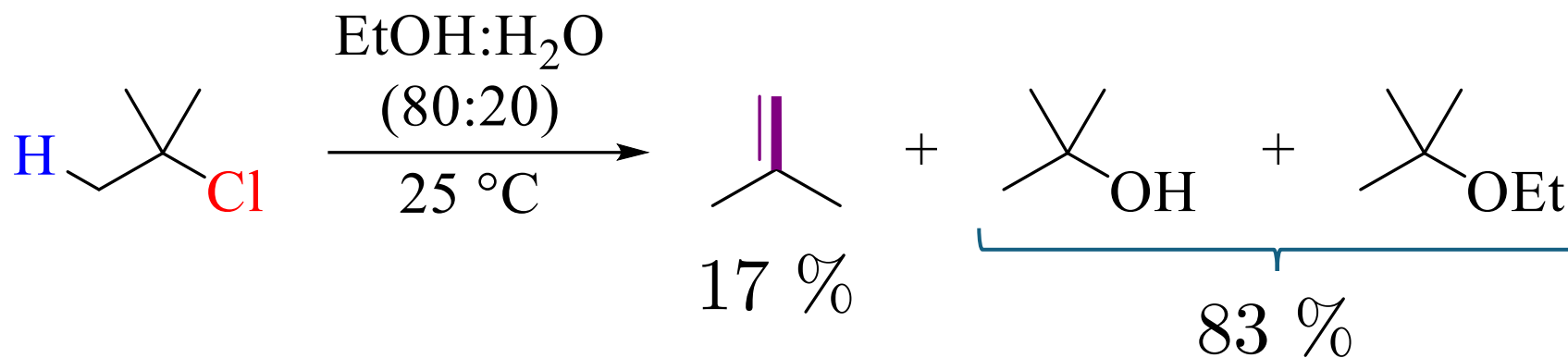
Exercícios

3. A reação do cicloexeno com um equivalente molar de Br_2 gera o (1*S*,2*S*)-1,2-dibromocicloexano. Mostre as condições ideais para que esse reagente seja transformado no cicloexa-1,3-dieno.



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

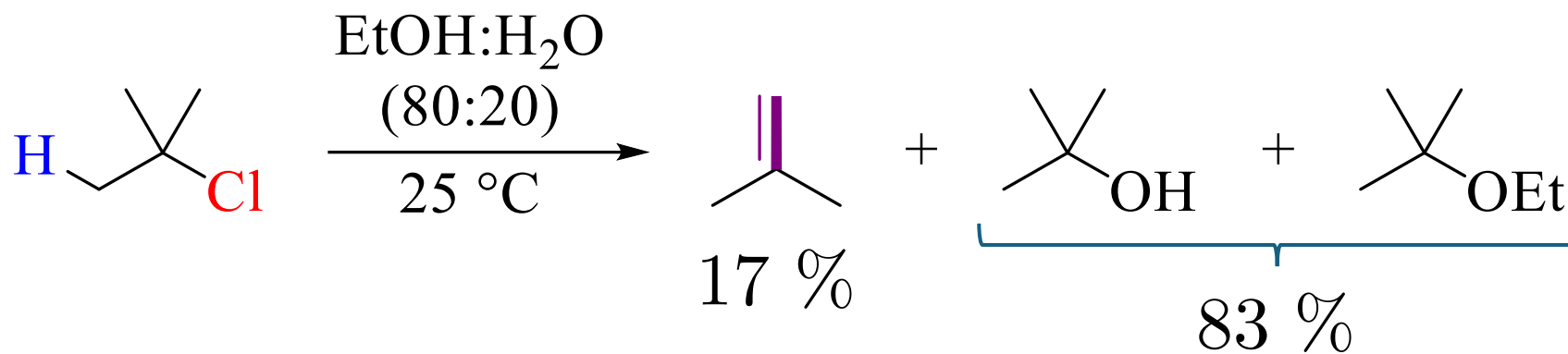
- Reação de eliminação unimolecular (E1):



Lei de velocidade de reação: $v = k [(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}]$ Igual à S_N1!

Na presença de uma mistura etanol:água à baixas temperaturas, o cloreto de *tert*-butila (*t*BuCl) resultou em uma **mistura** de produtos de substituição (provavelmente S_N1) e eliminação, com preferência para os produtos de S_N.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

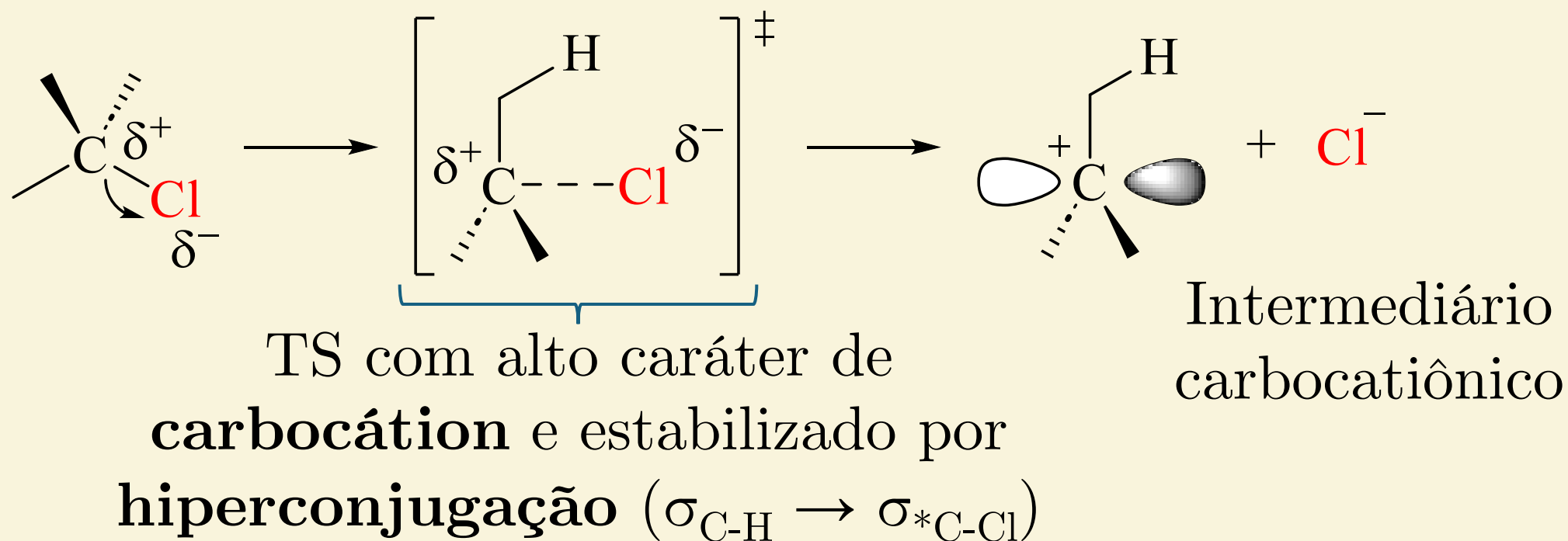


Levando em conta os resultado experimentais – *i.e.*, lei de velocidade idêntica ao observado para a S_N1 – e considerando a complexa mistura de produtos, não seria improvável considerar que ambas as reações de S_N1 e E1 possuam a mesma RDS – *i.e.*, formação de um intermediário carbocatiônico.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

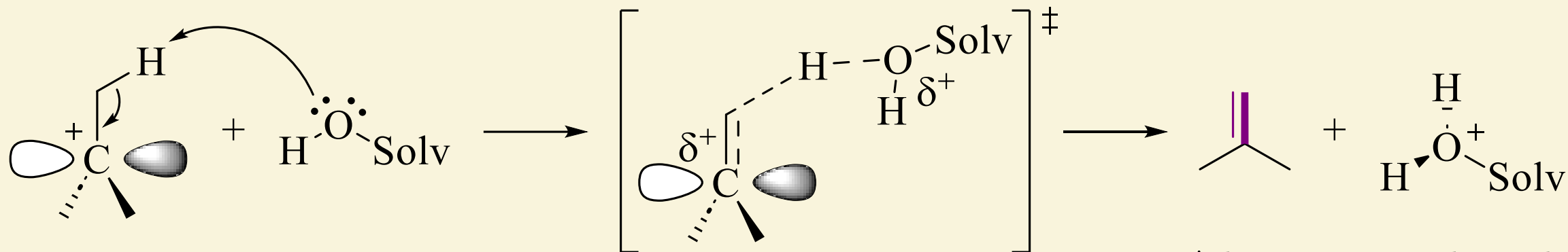
Mecanismo

1. Formação do intermediário carbocatiônico



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

2. Abstração de um hidrogênio- β pelo solvente e formação da $C=C$



Efeitos
hiperconjugativos
estabilizam tanto a
ligação $C=C$
incipiente (TS)
quanto a do produto

TS com a ligação
 $C-C$ com alto
caráter de $C=C$
($2p_C + \sigma_{C-H}$ se
tornando π_{C-C})

Alceno + álcool
protonado (cátion
oxônio)

**Contra-íon do
solvente
protonado: Cl^- !**

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Além do mecanismo de reações E1 ser muito similar ao da S_N1 – diferenciando-se apenas pela abstração do hidrogênio- β ao invés do ataque nucleofílico ao carbocátion – o *gráfico de energia* de ambos também é muito similar.

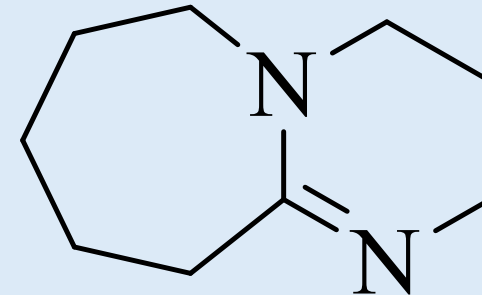
Dessa forma, condições reacionais que favoreçam S_N1 **sempre** apresentarão *competição* com E1, e vice-versa. Além disso, os intermediários carbocatiônicos formados estão sujeitos à **rearranjos** intramoleculares para formarem espécies mais estáveis.

Então, é experimentalmente mais interessante favorecer condições de E2 ao invés de E1.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Condições que favorecem reações do tipo E2:

- Uso de *substratos impedidos* estericamente – *i.e.*, haletos de alquila secundários ou, preferencialmente, **terciários** – para que reações do tipo S_N2 sejam dificultadas;
- Para haletos **primários**, bases **volumosas** – *e.g.*, *t*BuOK, LDA, KOCEt₃ e DBU – *podem* aumentar o rendimento de produtos de eliminação. Todavia, produtos de S_N2 ainda dominarão na maioria dos casos;



1,8-Diazabicyclo[5.4.0]
undec-7-eno (DBU)
 $pK_aH = 13,5$

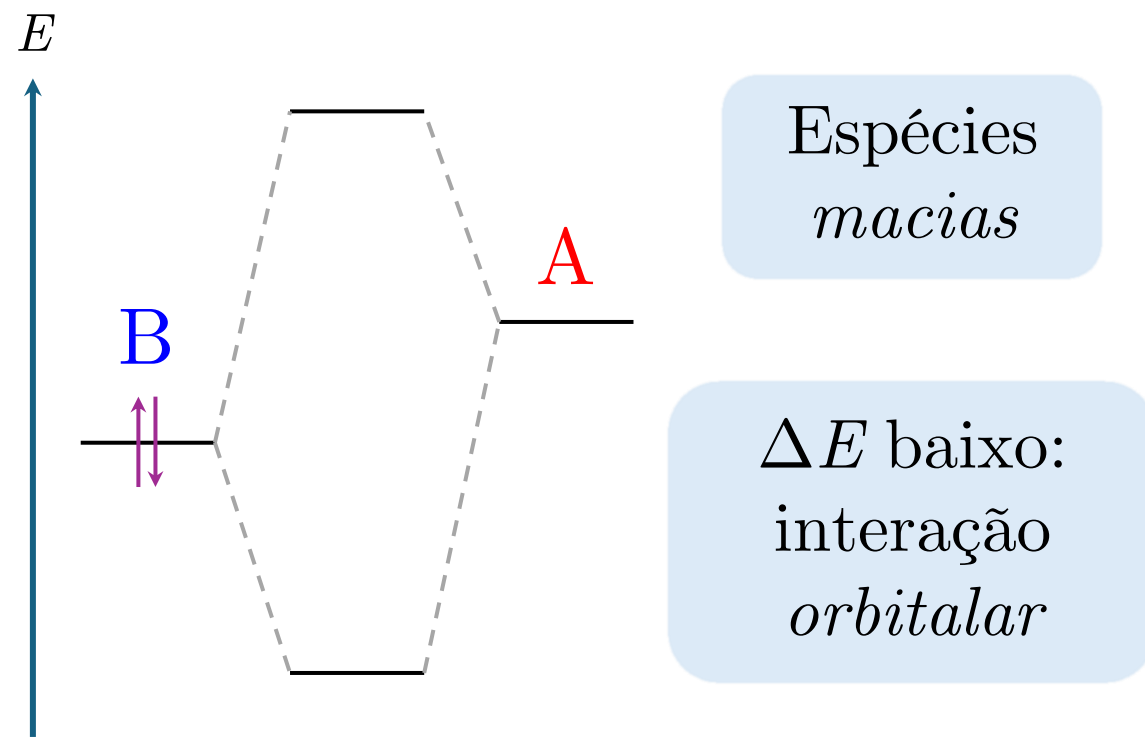
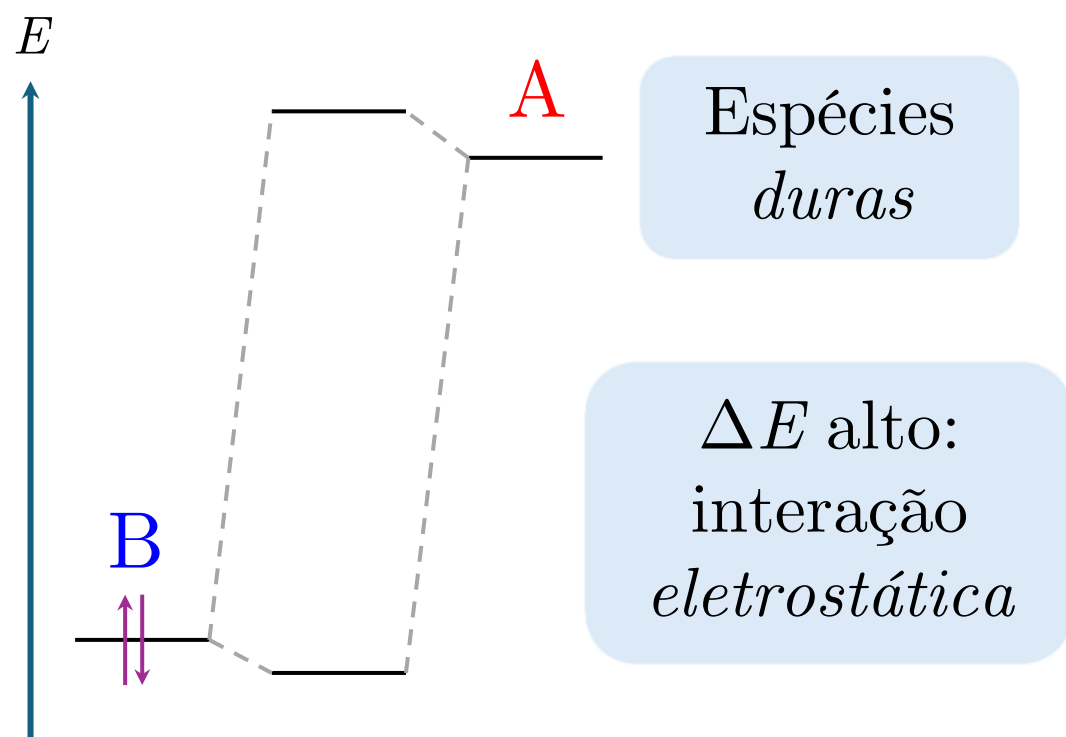
2. Reações de eliminação (E1 e E2)

- c. Bases **fortes** e **não-polarizáveis** – *i.e.*, pouco nucleofílicas –, como os alcóxidos, favorecem E2 e desfavorecem E1/S_N1 e S_N2. Por serem bases mais fortes que seus ácidos conjugados, favorecem mecanismos bimoleculares. Além disso, por serem espécies **duras**, favorecem a interação com átomos de hidrogênio e de carbono.

Teoria HSAB: Espécies **duras** – *i.e.*, pequenas, carregadas e pouco polarizáveis – tendem a reagir com espécies **duras**. Por outro lado, espécies **macias** – *i.e.*, grandes e polarizáveis – tendem a reagir com espécies **macias**.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

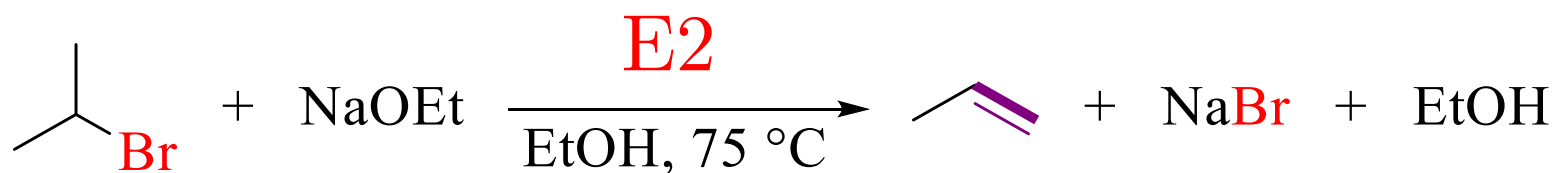
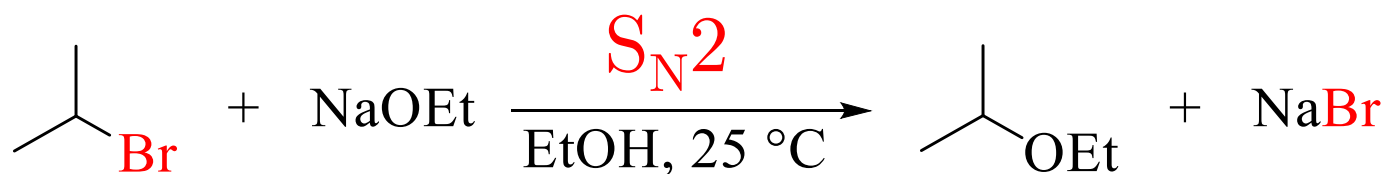
A teoria **HSAB** se baseia na diferença de energia dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) do **Á**cido e da **B**ase.



Para mais detalhes da teoria HSAB, os artigos do próprio Ralph G. Pearson são recomendados: PEARSON, R. G. **Journal of Chemical Education**. 45, 549, 1968. DOI: 10.1021/ed045p581. PEARSON, R. G. **Journal of Chemical Education**. 45, 643, 1968. DOI: 10.1021/ed045p643. PEARSON, R. G. **Journal of the American Chemical Society**. 85, 3533, 1963. DOI: 10.1021/ja00905a001

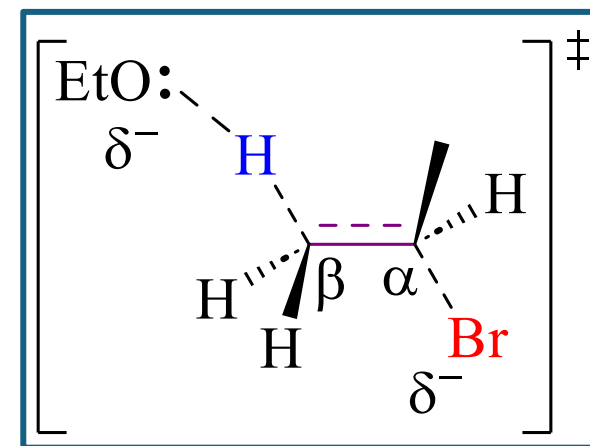
2. Reações de eliminação (E1 e E2)

- d. O uso **altas temperaturas** favorece reações de E (E1 ou E2), pois (i) são mais *entropicamente* favorecidas comparadas às S_N e (ii) o TS de reações de reações do tipo E2 possui mais ligações sendo quebradas e formadas que do tipo S_N2 .



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

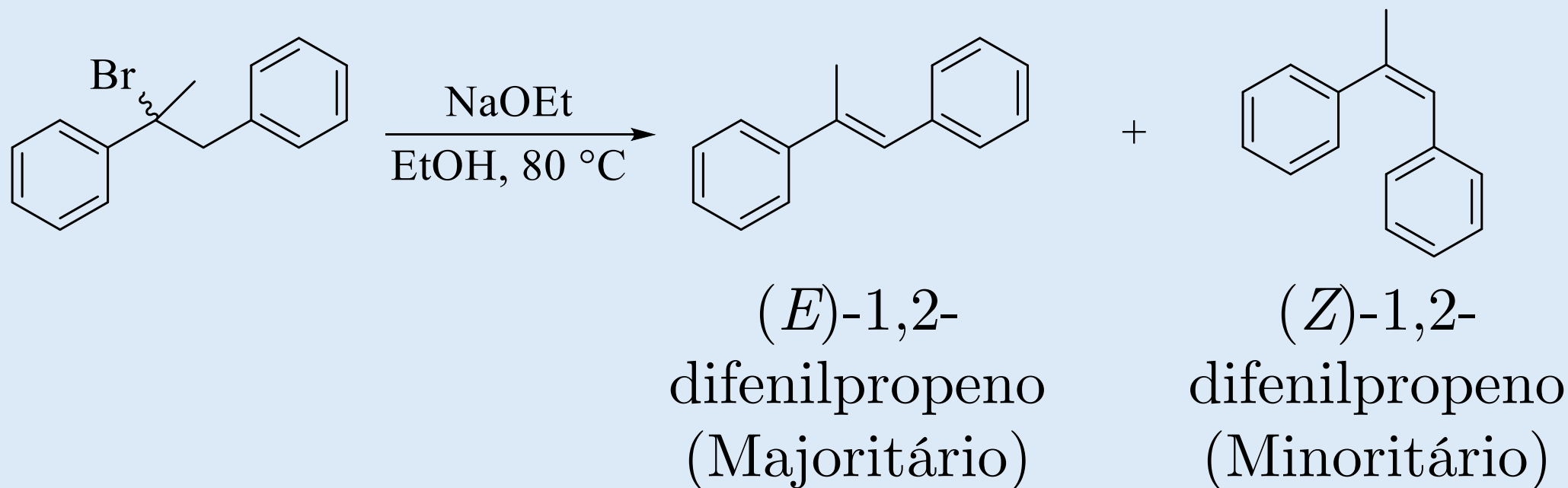
TS (E2)



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Exercícios

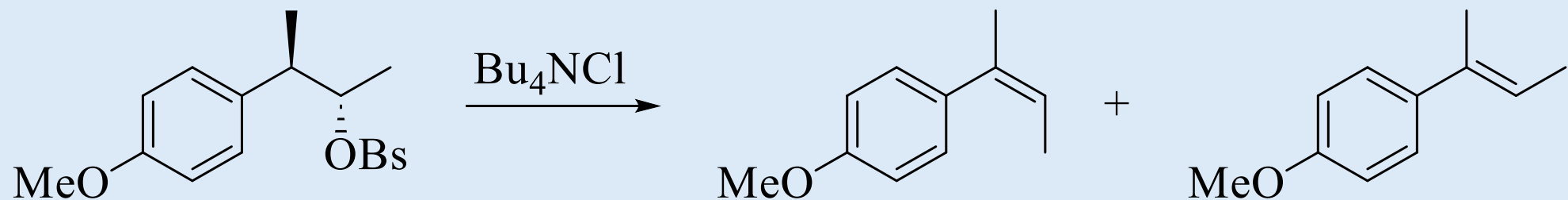
4. A reação do (2*R*)- ou (2*S*)-2-bromo-1,2-difenilpropano com NaOEt em EtOH à 80 °C produz o (*E*)-1,2-difenilpropeno majoritariamente. Justifique a formação majoritária do estereoisômero *E* ao invés do *Z*.



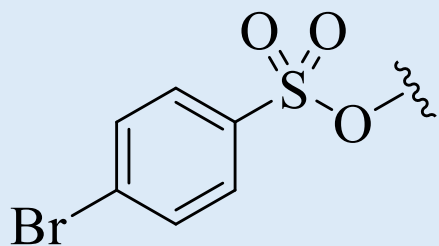
2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Exercícios

5. O composto com o grupo de saída OBs (brosilato) mostrado abaixo, quando reage com a base fraca Bu_4NCl (cloreto de tetrabutilamônio), forma o (*E*)-2-(4-metoxifenil)-but-2-eno majoritariamente. Justifique os dados experimentais.



OBs =



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

- Competição entre reações de S_N e E

Como todos os **nucleófilos** são **bases** em potencial e vice-versa, é lógico pensar que reações de substituição irão competir com as de eliminação. De fato, a avaliação de qual mecanismo irá ocorrer é importante e crucial para entender/prever os produtos formados.

A avaliação do caminho provável que um determinado conjunto de substrato e reagentes irá seguir depende de alguns parâmetros, como (i) o substrato, (ii) o nucleófilo/base, (iii) a temperatura e (iv) o solvente.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

i. Substrato

A primeira coisa a se fazer é determinar se o substrato é *metílico*, *primário*, *secundário* ou *terciário*.

- Se o substrato for *metílico*, não há hidrogênios- β e, portanto, não haverá E1 ou E2. Devido ao carbono ser desimpedido, o mecanismo favorecido será S_N2 . Reações S_N1 dificilmente ocorrerão pois o carbocátion será muito instável.
- Se o substrato for *primário*, o mecanismo favorecido ainda será S_N2 . Todavia, o uso de bases **volumosas** – *e.g.*, *t*BuOK, LDA, DBU – pode gerar produtos competitivos de eliminação (E2).

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

É importante lembrar que fluoretos de alquila (RF) dificilmente farão reações de S_N ou E, devido à força da ligação C–F e da baixa polarizabilidade do ânion fluoreto (F^-).

- Se o substrato for *terciário*, reações do tipo S_N2 serão desfavorecidas devido ao grande impedimento estérico no átomo de carbono e provavelmente não ocorrerão. A decisão entre S_N1 , E1 e E2 fica mais difícil e dependerá das outras variáveis.

Base **forte**: E2

Base **fraca** e Δ : E1

Base **fraca** e
nucleofílica, sem Δ : S_N1

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

- Como substratos *secundários* não estão muito nem pouco impedidos, todas as reações são possíveis. Ou seja, o mecanismo preferencial irá depender de outras variáveis.

Base **forte**: E2

Nucleófilo **forte**: S_N2

Base **fraca** e Δ : E1

Nucleófilo **fraco**: S_N1

A teoria HSAB é útil na identificação de bases fortes (espécies duras) e nucleófilos fortes (espécies macias). Outro modo de identificação é com base no pK_a (> 14 : E2 e < 14 : S_N2).

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

ii. O nucleófilo/base

A análise cuidadosa do caráter nucleofílico/básico do reagente e de seu impedimento estérico é, muitas vezes, o fator determinante para resolver ambiguidades entre S_N e E após a análise do substrato.

- É importante saber que o substrato sempre irá reagir com o nucleófilo/base mais **forte** dos presentes no meio. Além disso, uma base *carregada negativamente* é sempre mais forte que seu ácido conjugado e um nucleófilo *carregado negativamente* é sempre mais forte que seu ácido conjugado.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

- De modo geral, reações *bimoleculares* (S_N2 e E2) tendem a ocorrer com nucleófilos/bases **fortes** e reações *unimoleculares* (S_N1 e E1), com nucleófilos/bases **fracas**.

Reações *bimoleculares* (S_N2 e E2) são de primeira ordem em relação ao reagente (nucleófilo/base). Então, a concentração e força dessas espécies modula a velocidade de reações S_N2 e E2.

Reações *unimoleculares* (S_N1 e E1) envolvem a formação de um **carbocátion**, facilitada pela presença de solventes polares próticos – *e.g.*, H_2O , $MeOH$, $EtOH$. Esses solventes solubilizam bem ânions, *desfavorecendo* reações S_N2 e E2, e são nucleófilos/bases fracas.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

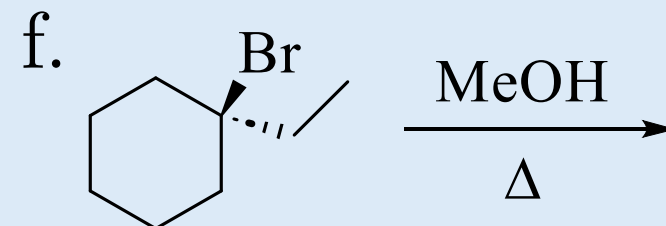
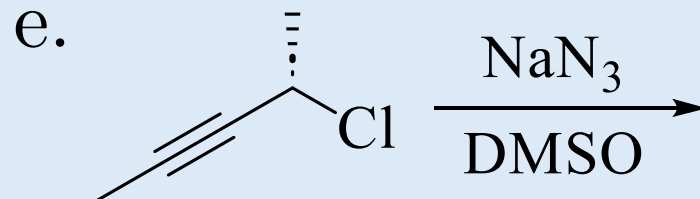
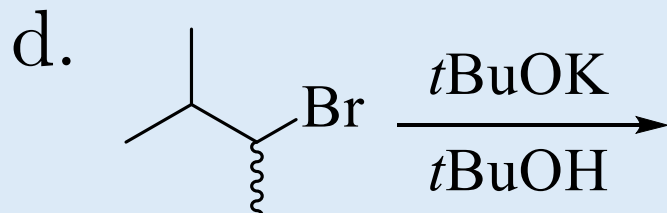
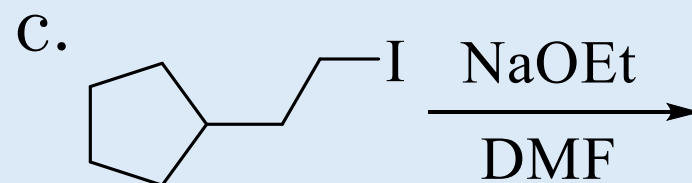
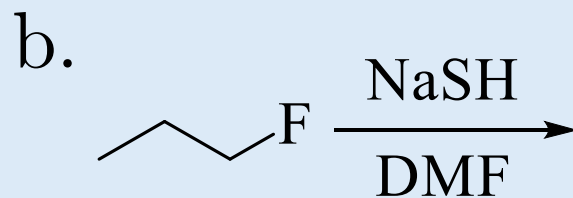
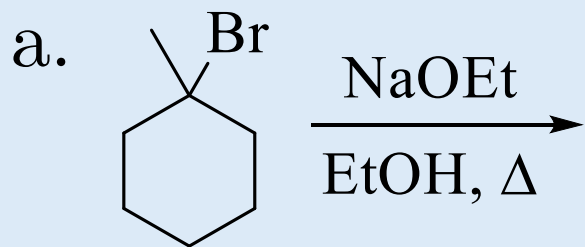
- Dessa forma, pode-se correlacionar a estrutura de alguns substratos com diferentes tipos de nucleófilos.

	Substrato <i>primário</i>	Substrato <i>secundário</i>	Substrato <i>terciário</i>
Nucleófilo/base fraco(a) (H ₂ O, MeOH)	S _N 2	S _N 1 + E1 (Δ)	S _N 1 + E1 (Δ)
Nucleófilo forte (I ⁻ , HS ⁻)	S _N 2	S _N 2	S _N 1 + E1 (Δ) (pouco usual)
Base forte (RO ⁻)	S _N 2	E2 (Zaitsev)	E2 (Zaitsev)
Base forte e volumosa (<i>t</i> BuO ⁻ , LDA, DBU)	S _N 2 + E2 (Δ) (exceto <i>metílico</i>)	E2 (Hofmann)	E2 (Hofmann)

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Exercícios

6. Identifique (i) os substratos como *primário*, *secundário* ou *terciário*, (ii) o nucleófilo/base como *forte* ou *fraco* e (iii) identifique o mecanismo mais provável.



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

iii. A temperatura

A presença de aquecimento – denotado pela temperatura utilizada ou pelo delta maiúsculo, Δ – em uma reação pode ser o fator determinante para decidir se será uma S_N ou uma E.

As situações que mais fazem uso da temperatura como fator determinante são (i) substratos *terciários* na presença de nucleófilos/bases fracas (S_N1 ou E1), (ii) substratos *secundários* na presença de nucleófilos/bases fortes (S_N2 ou E2) e (iii) substratos *primários* na presença de bases fortes e volumosas (S_N2 ou E2).

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

- O aquecimento **tende** a aumentar a porcentagem de produtos de E1/E2, pois as reações de eliminação são *entropicamente favorecidas* ($\Delta S > 0$) e o aumento da temperatura torna o ΔG mais negativo e a reação, mais espontânea.

iv. O solvente

A escolha do solvente – *i.e.*, polar **prótico** ou **aprótico** – pode ser um fator determinante para *algumas* reações de S_N ou E.

- De modo geral, solventes polares **próticos** são altamente ionizantes e costumam ser usados em reações S_N1 e E1, atuando também como nucleófilos ou bases, respectivamente.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

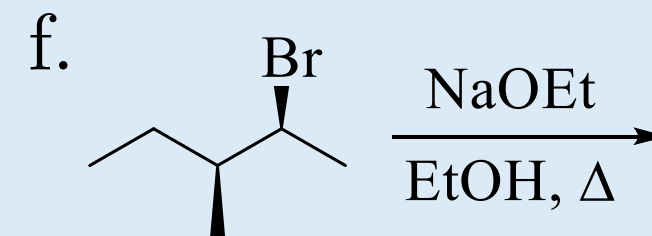
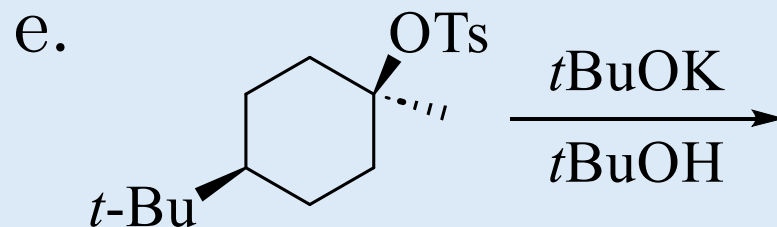
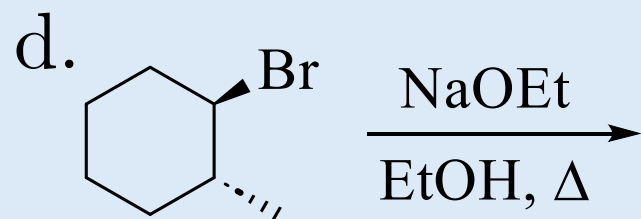
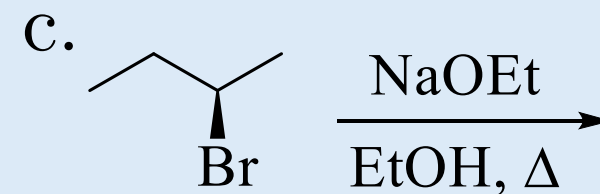
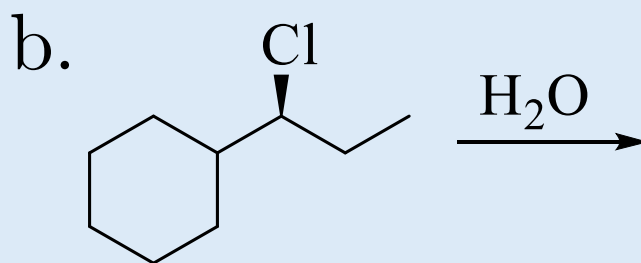
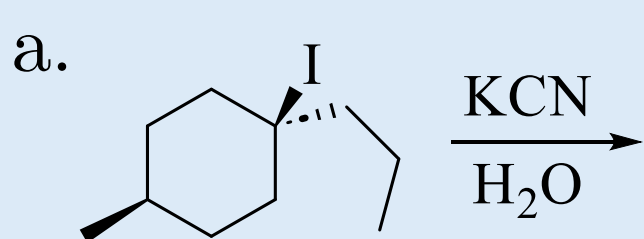
- Solventes polares **apróticos**, por outro lado, são menos eficazes em solvatar ânions e favorecem reações do tipo S_N2.
- Reações do tipo E2 também dependam da concentração e força da base. Então, solventes **apróticos** também deveriam aumentar a velocidade dessas reações. Isso poderia ser mais um fator para determinar se substratos *secundários* na presença de bases **fortes** irão reagir por S_N2 ou E2. Porém, a literatura mostra que os produtos são, predominantemente, **E2**.

Artigos que mostram a preferência geral pela formação de produtos oriundos de E2 para haletos secundários na presença de bases fortes incluem (i) o estudo conduzido por Dhar, Hughes e Ingold (DHAR, M. L. *et al.* **Journal of the Chemical Society**. 2058, 1948. DOI: 10.1039/JR9480002058) e (ii) o estudo conduzido por Schlosser e Tarchini (SCHLOSSER, M.; TARCHINI, C. **Helvetica Chimica Acta**. 60, 3060, 1977. DOI: 10.1002/hlca.19770600858). Por fim, uma ótima publicação sobre a competição entre S_N e E é uma revisão feita por Streitwieser (STREITWIESER JR., A. **Chemical Reviews**. 56, 571, 1956. DOI: 10.1021/cr50010a001).

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

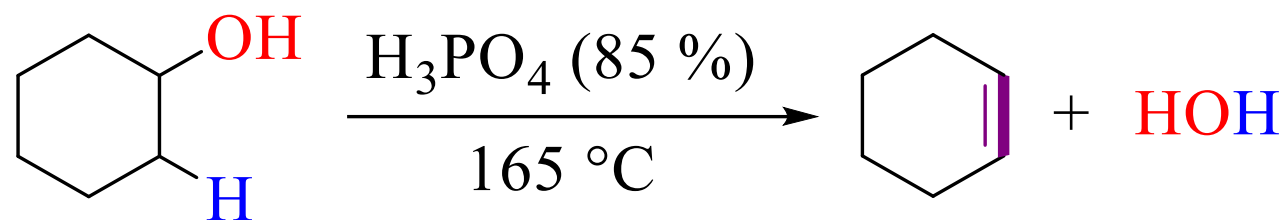
Exercícios

7. Para cada reação, determine se o mecanismo será S_N1 , S_N2 , E1 ou E2 e desenhando o produto majoritário.



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Na **desidratação**, um álcool (ROH) é aquecido na presença de um ácido de concentração variada para formar um alceno.



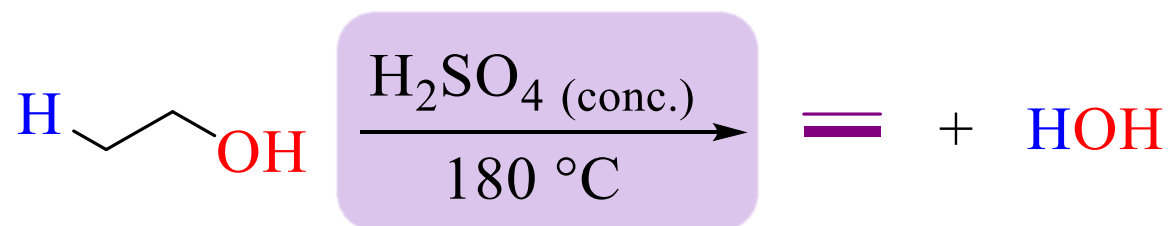
Esse método de produção de alcenos é muito empregado em álcoois *secundários* e, especialmente, *terciários*, sendo que vários aspectos de reações de eliminação vistos anteriormente se aplicam para esse tipo de reação.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

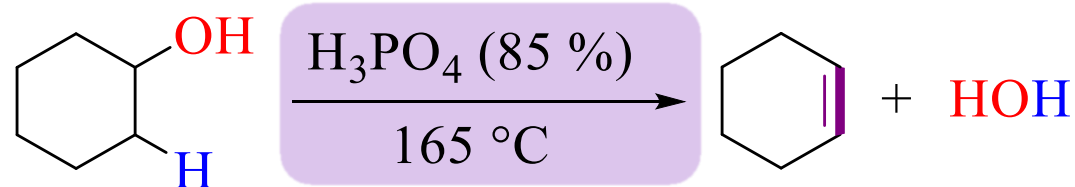
1. É interessante observar que o grupo hidroxil ($-\text{OH}$) está atuando como LG nesse caso. Isso contrasta com os exemplos vistos anteriormente, nos quais o ânion hidróxido (HO^-) era considerado um LG ruim. Porém, esse substituinte é **protonado** antes de ser eliminado na desidratação;
2. Como as desidratações usam nucleófilos/bases **fracas** (ácidos) e **aquecimento**, o mecanismo tenderá a ser **E1**. Porém, álcoois *primários* serão desidratados por um mecanismo **E2** ou sofrerão *rearranjos*;

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

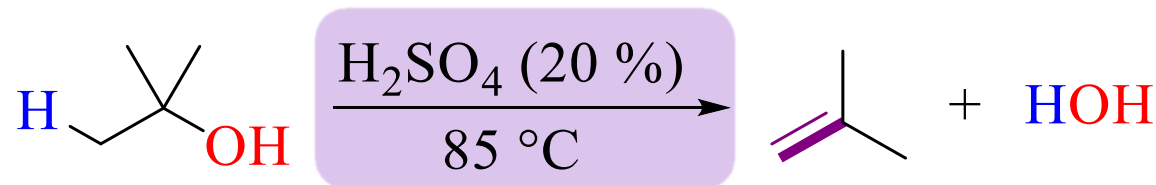
3. Dessa forma, as condições empregadas nas reações de desidratação são condizentes com a facilidade com a qual a reação irá ocorrer;



Álcool *primário*: desidratação por **E2** e base **fraca** (lento)



Álcool *secundário*: desidratação por **E1** e base **fraca** (rápido)



Álcool *terciário*: desidratação por **E1** e base **fraca** (ótimo)

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

4. Como a reação de substratos *secundários* ocorre com a formação de um carbocátion *secundário*, **rearranjos** são comuns, levando à espécies mais estáveis.

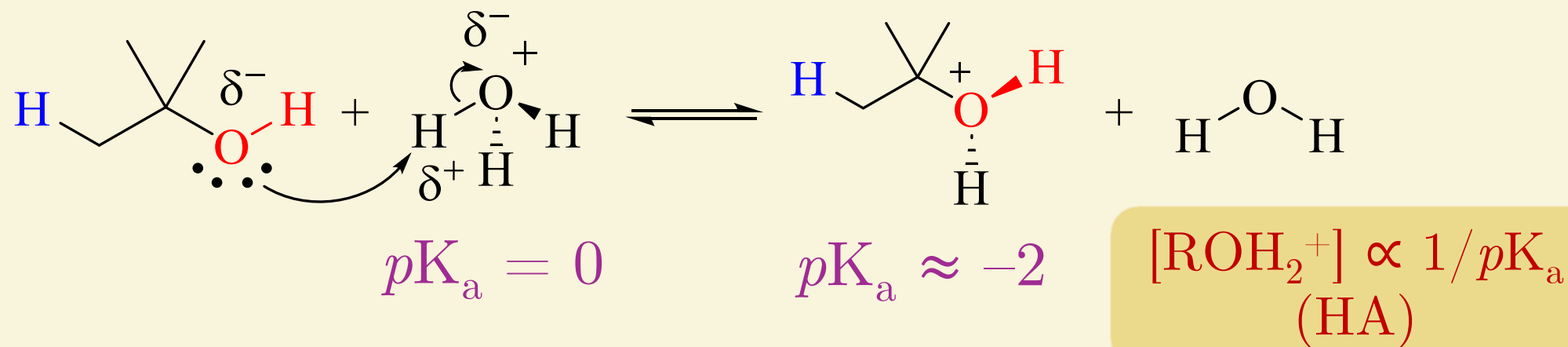
Esses rearranjos, assim como aqueles observados para reações S_N1 , tendem a acontecer quando há a possibilidade da formação de um **carbocátion mais estável** que o formado inicialmente. Eles ocorrem por uma *reação pericíclica*, na qual o orbital σ vizinho ao orbital $2p$ vazio do carbocátion sofrerá uma migração (1,2).

Trata-se do *rearranjo de Wagner-Meerwein*, muito comum em sistemas carbocatiônicos e outros similares. Eles podem ser descritos como um rearranjo sigmatrópico – uma reação que envolve a movimentação de uma ligação σ com a subsequente reorganização de um sistema π de forma intramolecular – do tipo (1,2) – *i.e.*, a ligação σ na posição 1 irá ser rearranjada para a posição 2. Esse tipo de reação será abordado com mais aprofundamento na Química Orgânica III. Dada a importância desse rearranjo, ele é amplamente estudado, como pode se observar nos trabalhos de Hanson (HANSON, J. R. **Comprehensive Organic Synthesis**. 3, 705, 1991. DOI: 10.1016/B978-0-08-052349-1.00077-9) e Pachau e Lyngdoh (PACHUAU, Z.; LYNGDOH, R. H. D. **Journal of Chemical Sciences**. 116, 83, 2004. DOI: 10.1007/BF02708200).

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Mecanismo

1. Protonação do álcool pela espécie ácida (HA ou H₃O⁺):

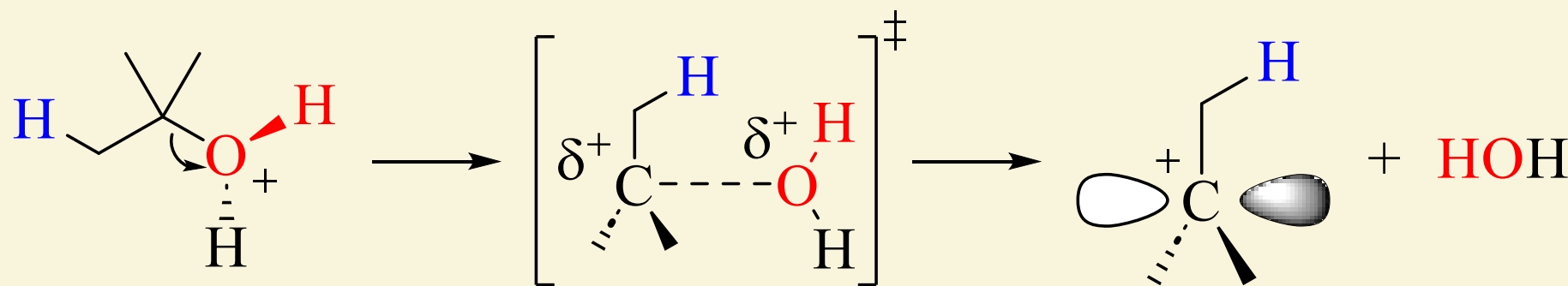


¹ O uso do hidrônio (H₃O⁺) ou da espécie ácida em si no mecanismo irá depender da concentração do ácido empregado na síntese – *i.e.*, quanto mais concentrado o ácido, maior a importância da espécie ácida em detrimento do H₃O⁺.

² O átomo de oxigênio do hidrônio possui carga *formal* positiva e *parcial* negativa. Isso não está errado e é um aspecto importante ao se fazer mecanismos. A carga *formal* é, como o nome diz, um formalismo oriundo da comparação entre o número de elétrons de valência do elemento e o número de elétrons compartilhados/não-ligantes. Todavia, a carga *parcial* é oriunda da comparação de *eletronegatividades* em uma ligação química, sendo uma métrica mais acurada de concentração de densidades eletrônicas em uma ligação química.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

2. Quebra heterolítica da ligação C–O e formação do carbocátion:



TS com estabilização

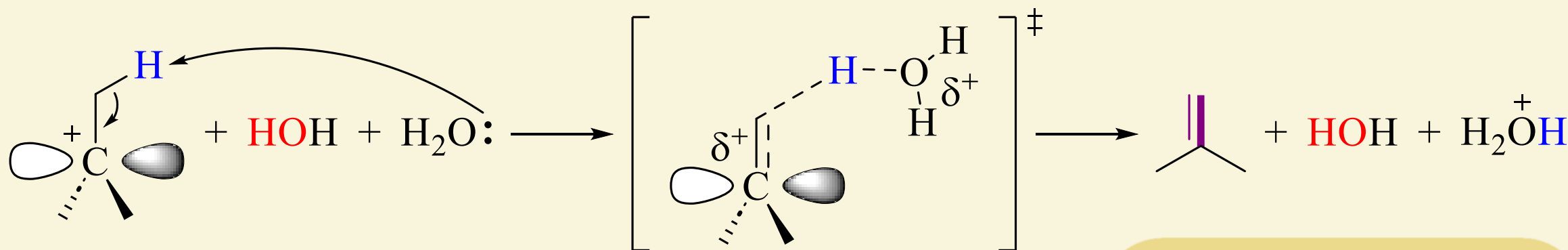
$\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow 2p$ (\propto ao
número de orbitais σ)

H_2O é um LG
melhor que HO^-

De forma similar ao observado no mecanismo E1 da desidroalogenação, o TS da formação do carbocátion tem o orbital $2p$ vazio incipiente estabilizado pela hiperconjugação $\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow 2p$. Todavia, a ligação C–O tende a ser mais curta que a C–Cl devido à melhor sobreposição entre o orbital $2sp^3$ do carbono e o $2p$ do oxigênio comparado ao $3p$ do cloro. Isso faz com que a ligação C–O no TS seja mais curta que a C–Cl.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

3. Abstração de um hidrogênio- β pelo solvente e formação da C=C



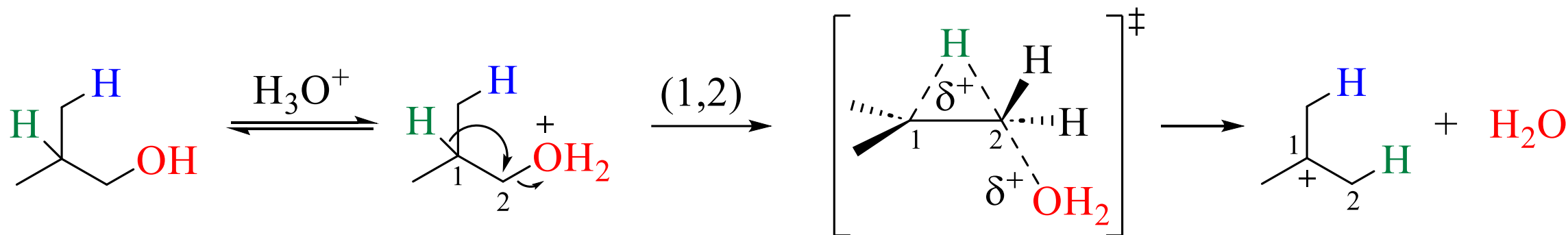
Efeitos
hiperconjugativos
estabilizam tanto a
ligação C=C
incipiente (TS)
quanto a do produto

TS com a ligação
C-C com alto
caráter de C=C
($2p_C + \sigma_{C-H}$ se
tornando π_{C-C})

Embora os prótons
estejam “trocados”,
a troca química
constante faz com
que sejam
indistinguíveis.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Na desidratação de álcoois *primários*, a protonação do álcool é seguida pela abstração do hidrogênio- β e expulsão de H_2O de forma **concertada**. Além disso, rearranjos durante a desidratação de álcoois primários ocorrem de forma *concomitante* à eliminação de água.

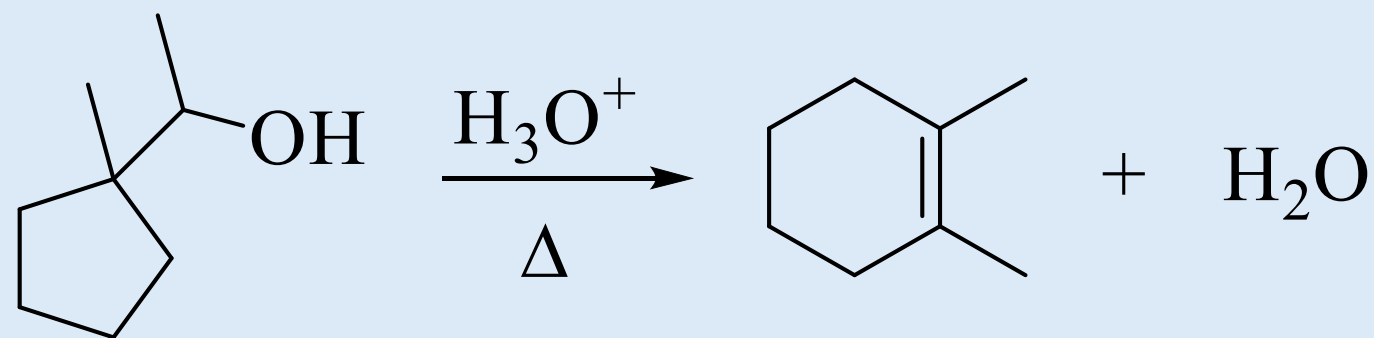


Do ponto de vista orbitalar, o orbital $\sigma_{\text{C-H}}$, contendo dois elétrons, interage com o orbital $\sigma^*_{\text{C-O}}$ por uma geometria *anti*-coplanar, formando um estado de transição cíclico entre os átomos 1 e 2 e o hidrogênio que está migrando. No TS, a ligação $\text{C}_1\text{-H}$ está sendo quebrada, a $\text{C}_2\text{-H}$ está sendo formada e a $\text{C}_2\text{-}^+\text{OH}_2$ está sendo quebrada.

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Exercícios

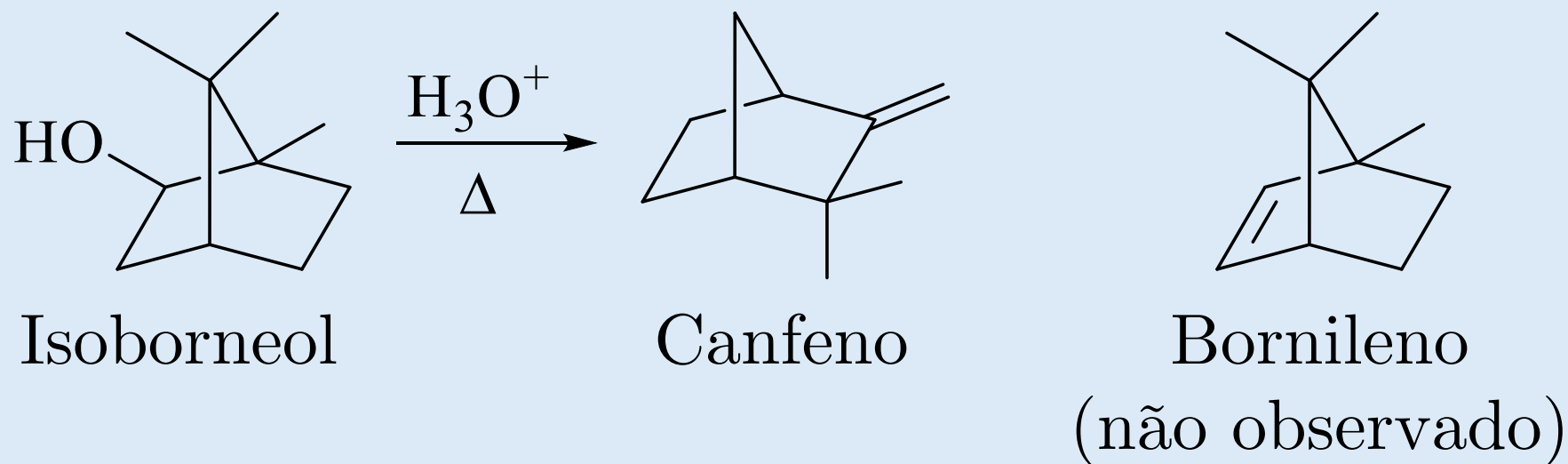
8. Mostre o mecanismo de formação do 1,2-dimetilcicloex-1-eno a partir da reação do 1-(1-metilciclopentil)etan-1-ol em meio ácido sob aquecimento.



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

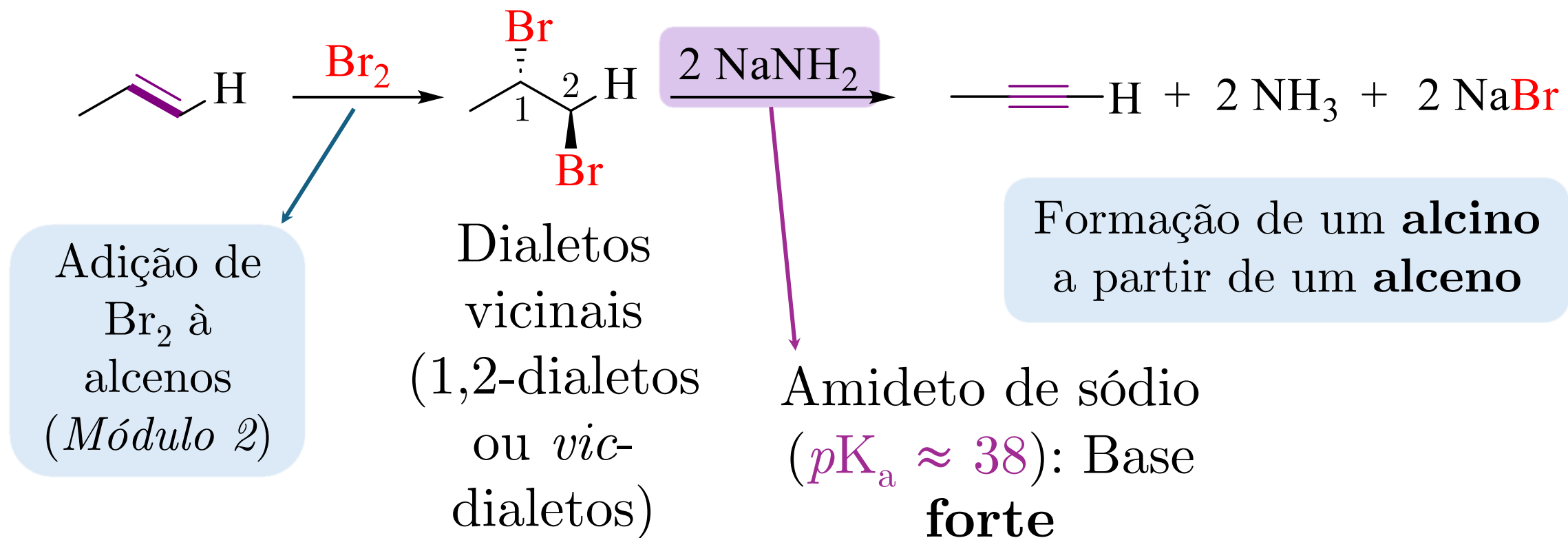
Exercícios

9. Quando o isoborneol é aquecido na presença de uma solução 9 mol L⁻¹ de H₂SO₄, o composto obtido é o canfeno e não o bornileno. Qual o mecanismo dessa reação?



3. Síntese de alcinos por desidroalogenação

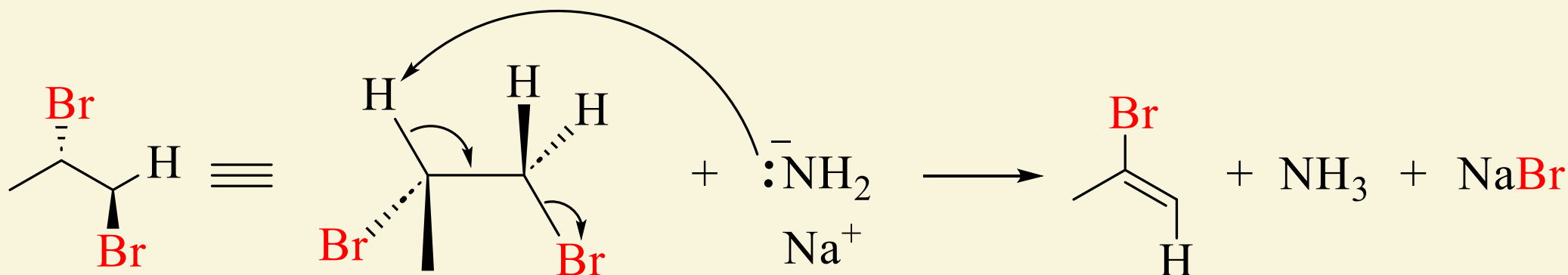
Alcinos ($C\equiv C$) podem ser obtidos a partir da desidroalogenação dupla de dialetos *vicinais*, ou 1,2-dialetos.



3. Síntese de alcinos por desidroalogenação

Mecanismo

1. Desidroalogenação com o 1° equivalente molar de NaNH_2 :

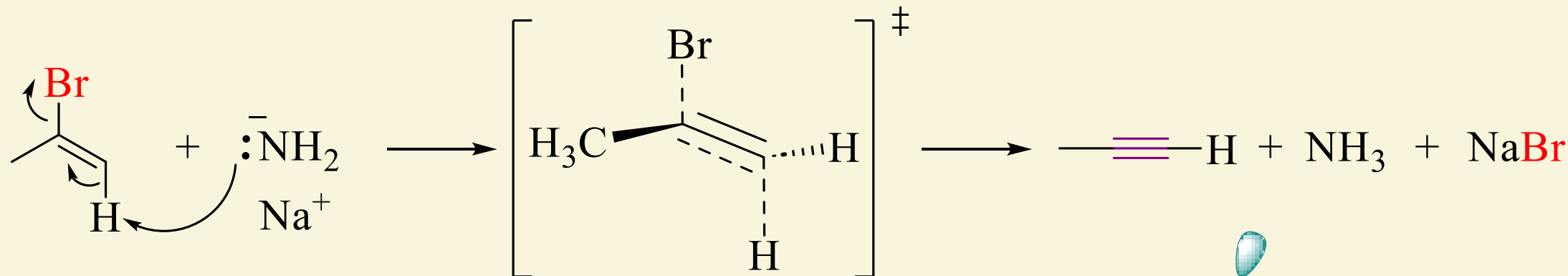


Rotação da estrutura para conformação anti-coplanar

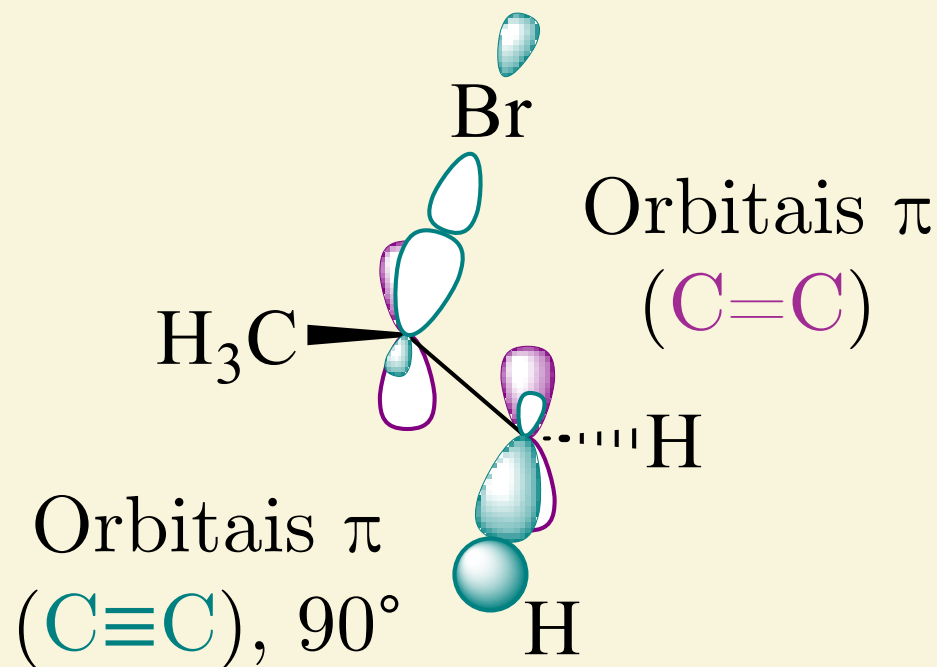
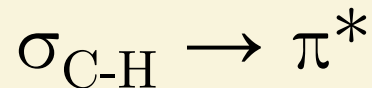
A adição de Br_2 é *estereoespecífica (syn)*. Ou seja, é necessário utilizar um alceno que irá resultar em um substrato com **dois** H *anti*-coplanares aos **dois** Br.

3. Síntese de alcinos por desidroalogenação

2. Desidroalogenação com o 2º equivalente molar de NaNH_2 :

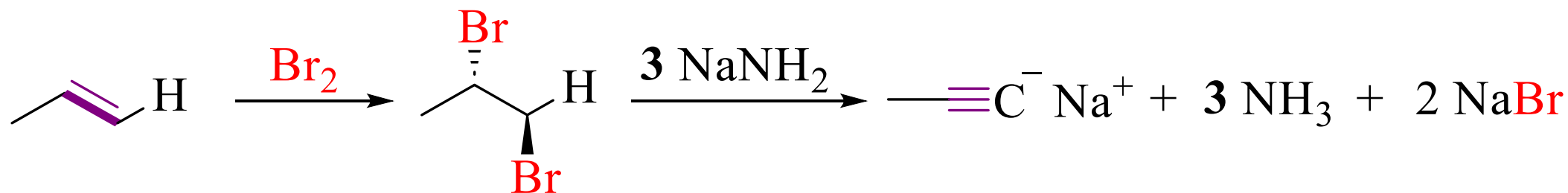
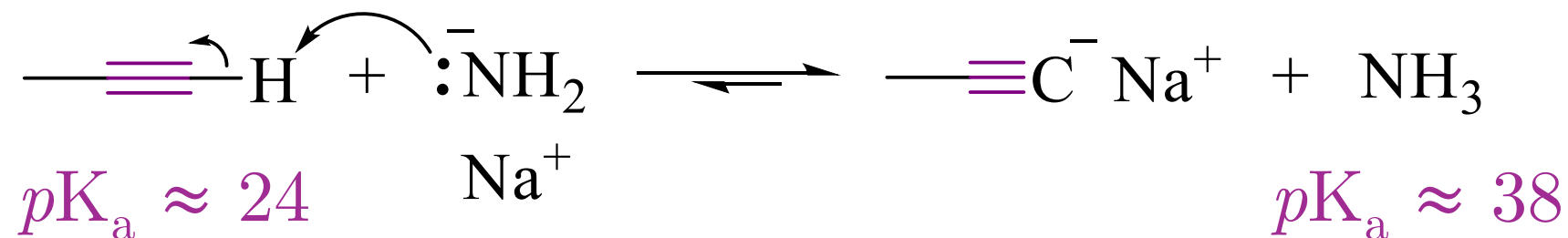


TS com alto
caráter de $\text{C}\equiv\text{C}$
e estabilização



3. Síntese de alcinos por desidroalogenação

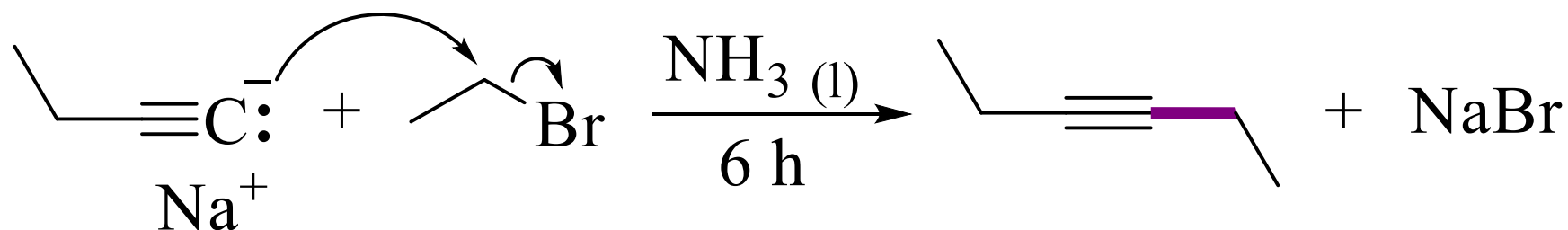
Caso **três** equivalentes molares de amideto de sódio (3 NaNH_2) sejam empregados, a acidez do hidrogênio terminal do alcino será suficiente para promover a formação do *alcineto* ($\text{RC}\equiv\text{C}^-$).



A regeneração do alcino pode ser feita na presença de um meio levemente ácido, como uma solução aquosa de NaHCO_3 .

3. Síntese de alcinos por desidroalogenação

Os *alcinetos* produzidos por desidroalogenações duplas podem ser empregados como *nucleófilos* ou *bases* para reações de S_N2 (alquilação) e E2, respectivamente.



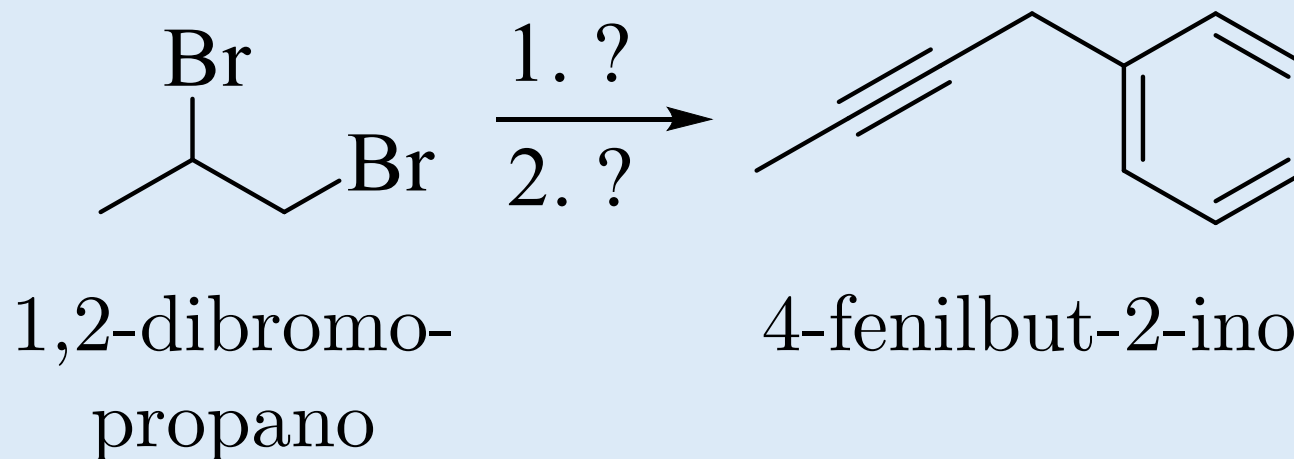
NH_3 líquida é um solvente altamente ionizante ($\epsilon = 22$, $-35\text{ }^\circ\text{C}$) e é menos nucleofílica que o alcineto.

A reação de S_N2 com substratos *secundários* não funciona tão bem, formando produtos de E2 com maior rendimento ($pK_a \approx 24$).

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

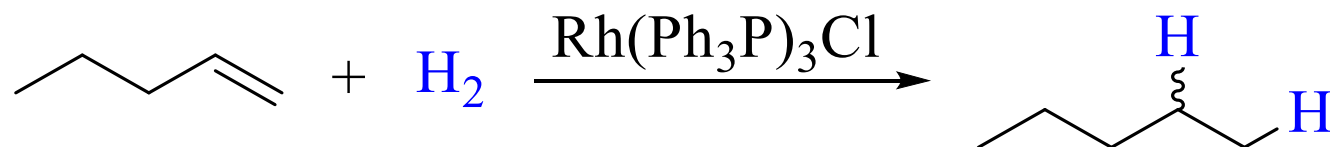
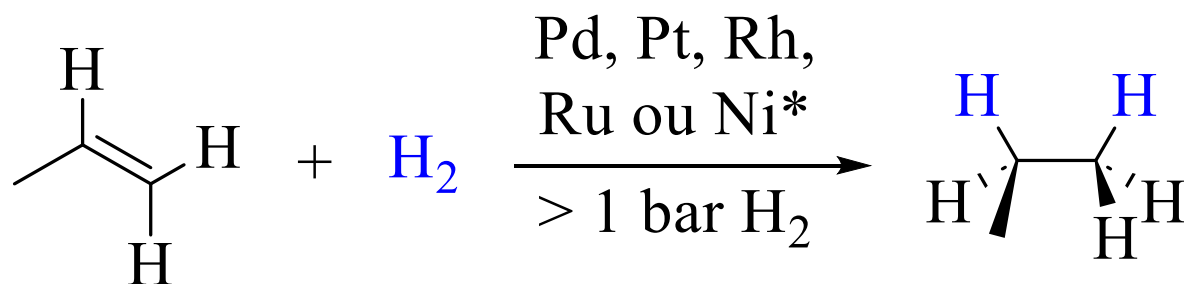
Exercícios

10. Mostre como seria possível sintetizar o 4-fenilbut-2-ino em duas etapas de síntese a partir do 1,2-dibromopropano e quaisquer outros reagentes necessários. Quais mecanismos estão envolvidos em cada etapa de síntese?



4. Hidrogenação catalítica

A hidrogenação catalítica é um método de **adição** de uma molécula de H_2 à insaturação de um **alceno** ou **alcino** na presença de um **catalisador** *heterogêneo* ou *homogêneo*.



Catálise *heterogênea*: muito usada industrialmente e envolve o metal disperso em um suporte com altas $p(H_2)$

Catálise *homogênea*: complexos de Rh e Ru com ligantes à base de P também com aplicação industrial

4. Hidrogenação catalítica

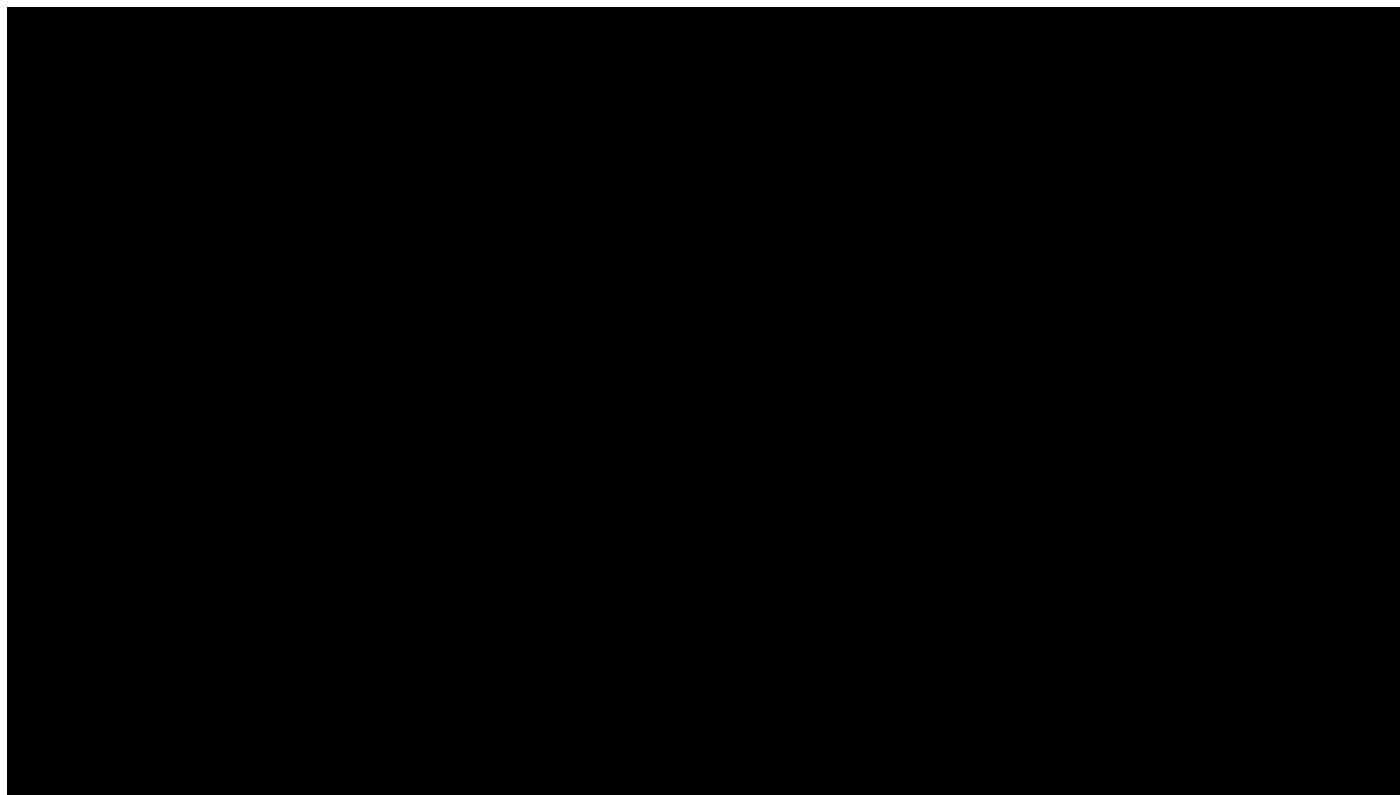
Em condições de catálise *heterogênea*, o gás hidrogênio é fornecido à altas pressões (cilindro ou balão) ou como subproduto de uma eletrólise. O catalisador é comumente um metal de transição – *e.g.*, Pd, Pt, Rh, Ru e Ni – finamente disperso em um suporte poroso e inerte, como carvão ativado – *e.g.*, 5 % paládio em carbono, Pd/C.

Os catalisadores *heterogêneos* da hidrogenação catalítica têm a vantagem de serem mais baratos, recicláveis na maioria das vezes, e exigirem condições reacionais mais brandas.

Outra condição empregada para hidrogenação é a *transferência catalítica de hidrogênio*. Nesse tipo de reação, uma espécie doa H_2 – *i.e.*, ácido fórmico ou formiato de amônio, que se oxidam para CO_2 e libera H_2 – *in situ* para a espécie que será reduzida, normalmente dissolvida em EtOH em atmosfera inerte (N_2). Essa reação é mostrada em detalhe por um vídeo do canal SussexDrugDiscovery (*Catalytic Transfert Hydrogenation* [Vídeo]. YouTube: <https://youtu.be/N2zZeZ5kUxo>) e por um artigo de revisão por Wang e Astruc (WANG, D.; ASTRUC, D. **Chemical Reviews**. 115, 6621, 2015. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00203).

4. Hidrogenação catalítica

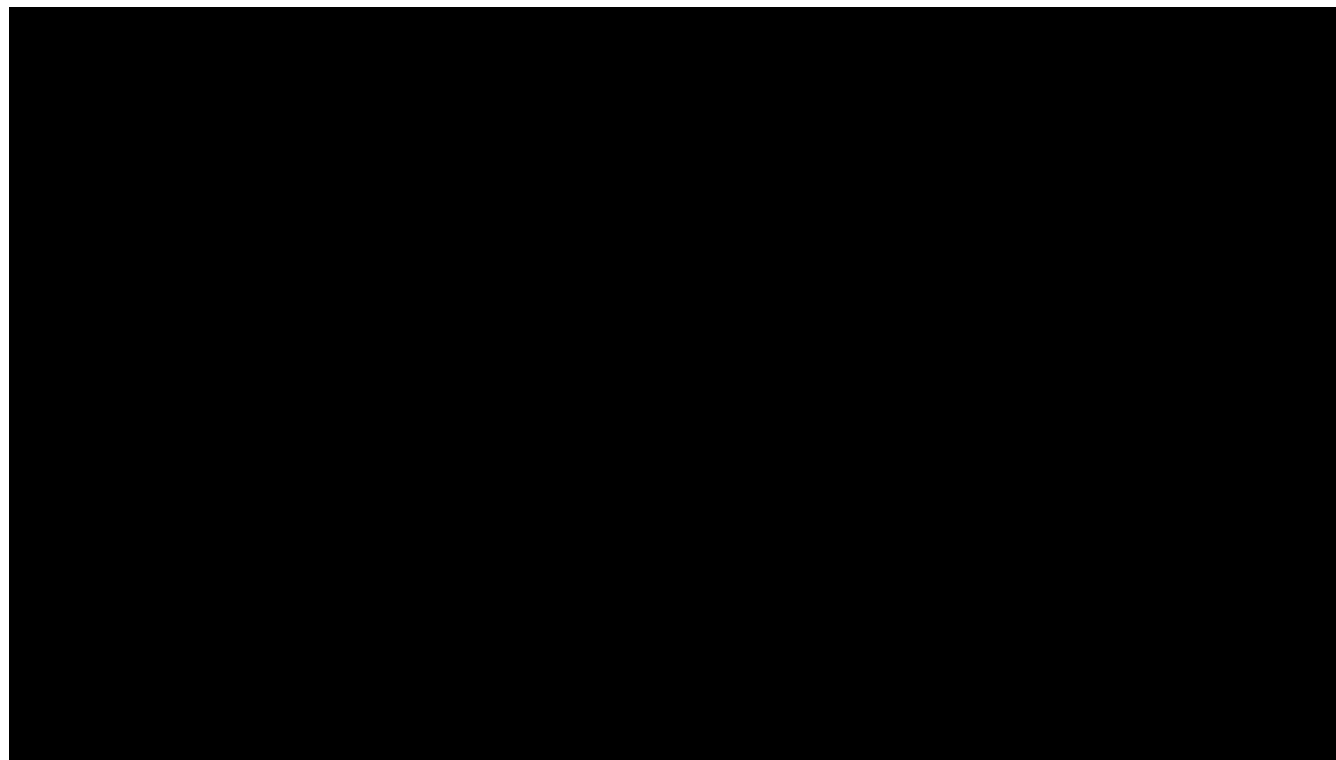
Pd/C (5 %) pode ser obtido comercialmente, mas sua síntese é relativamente simples e mais barata.



Artigo com a síntese de
vários tipos de
catalisadores de Pd:
MOZINGO, R. **Organic
Syntheses**. 26, 77, 1946.
DOI:
10.15227/orgsyn.026.0077

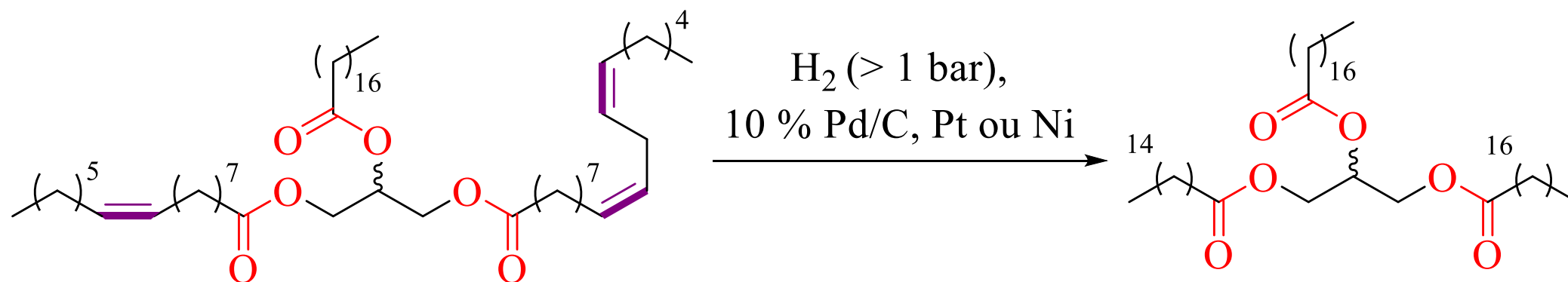
4. Hidrogenação catalítica

Esse catalisador pode ser utilizado na hidrogenação de vários substratos na presença de atmosfera inerte (N_2).



4. Hidrogenação catalítica

A hidrogenação catalítica possui um apelo industrial muito grande pois é o método de produção de gorduras semi-sólidas **saturadas** a partir de óleos **insaturados** – *e.g.*, transformação de óleos vegetais em margarina.



Triacilglicerol com
insaturações (óleo vegetal)

Triacilglicerol
saturado (margarina)

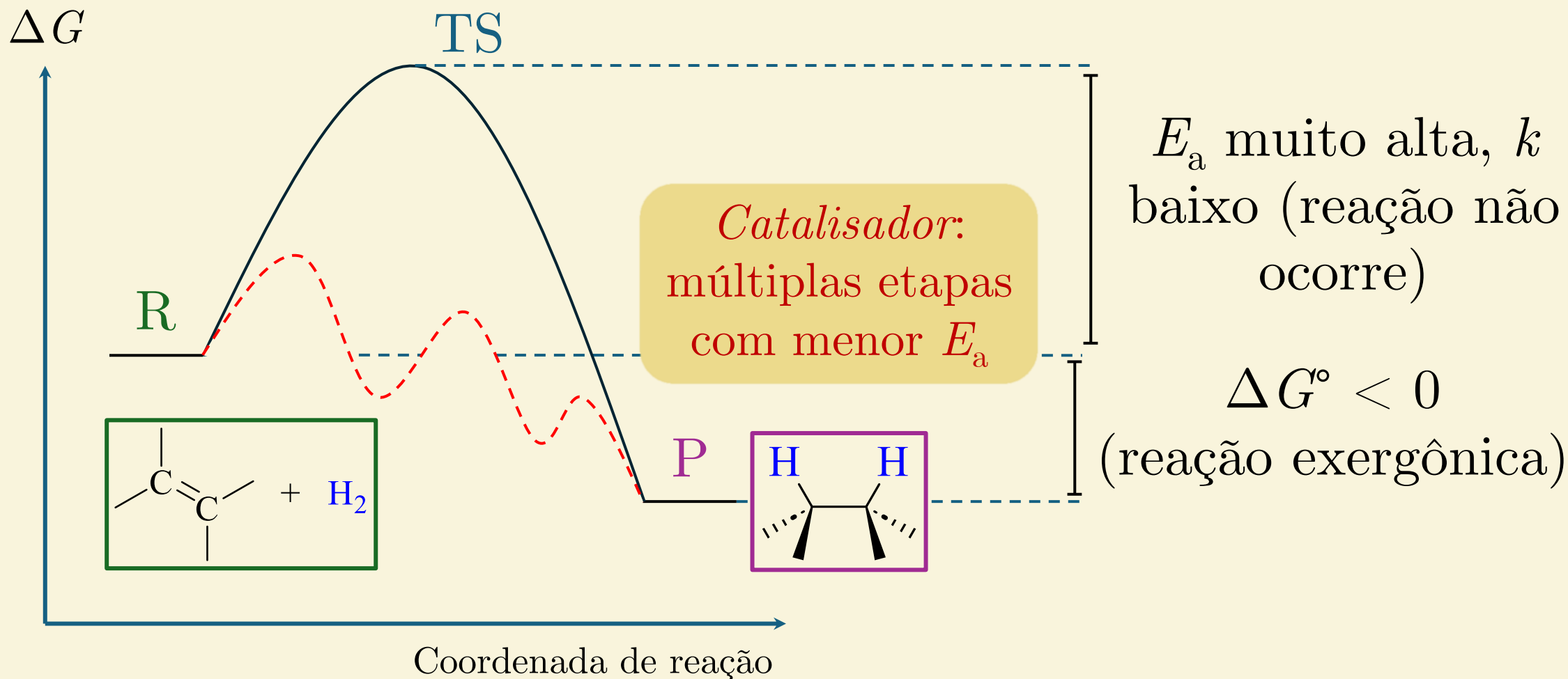
4. Hidrogenação catalítica

A hidrogenação de um alceno é considerada uma reação de **adição** (diferente de uma **substituição** e de uma **eliminação**) e é *exotérmica* ($\Delta H \approx -120 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Embora seja um processo que libere energia, a *energia de ativação* é substancial e o processo não ocorre com uma velocidade apreciável na ausência de um catalisador, que é fundamental para dividir o processo em várias etapas com E_a menores, aumentando a velocidade e rendimento da reação.

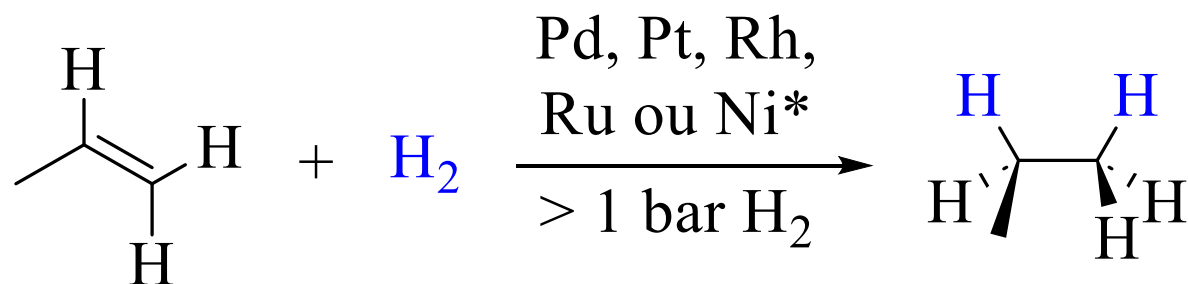
3. Síntese de alcinos por desidroalogenação

Gráfico de energia



4. Hidrogenação catalítica

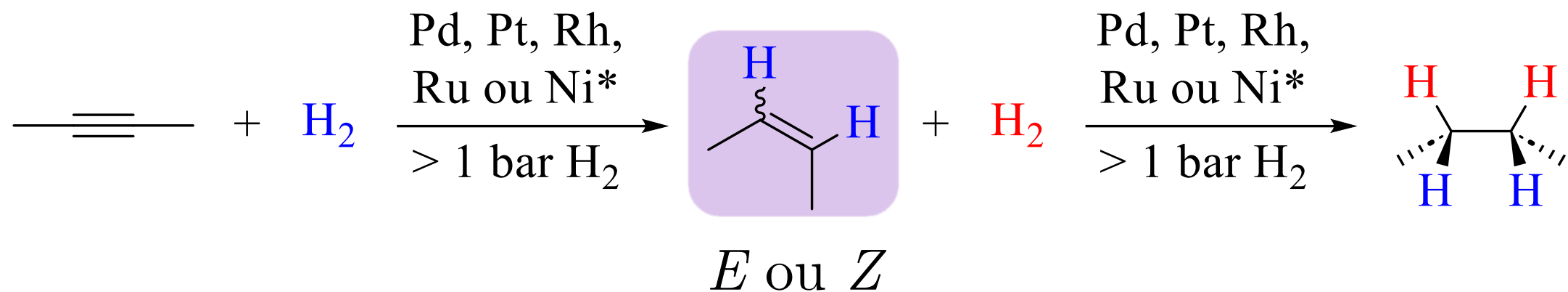
A hidrogenação catalítica é um processo de **adição *syn***. Ou seja, ambos os átomos de H são adicionados à *mesma face* do alceno ou alcino. Uma adição *anti* envolveria a adição dos átomos à *faces opostas* do alceno.



Todavia, a hidrogenação catalítica de alcenos é um processo *estereoseletivo*, pois ambos os produtos – adição *syn* e *anti* – são observados. Porém, há um claro *excesso* do produto de adição *syn*.

4. Hidrogenação catalítica

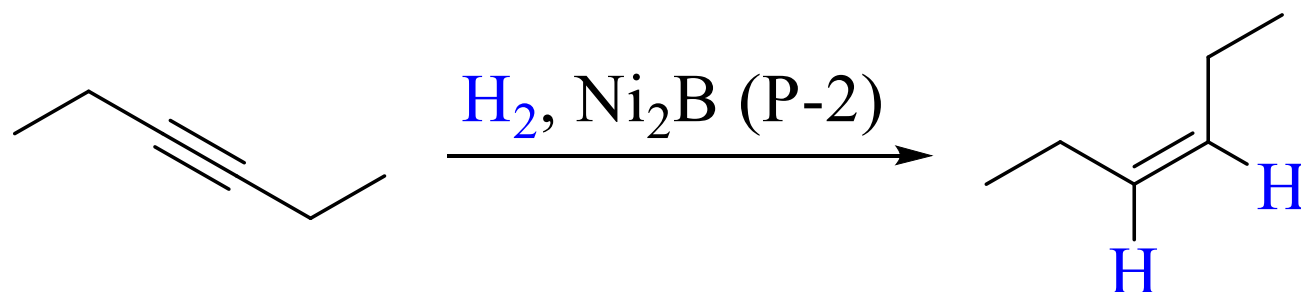
O processo pode ser replicado para **alcinos**, gerando **alcenos**. Caso mais de um equivalente molar de H_2 seja empregado, a hidrogenação procede até os respectivos **alcenos**.



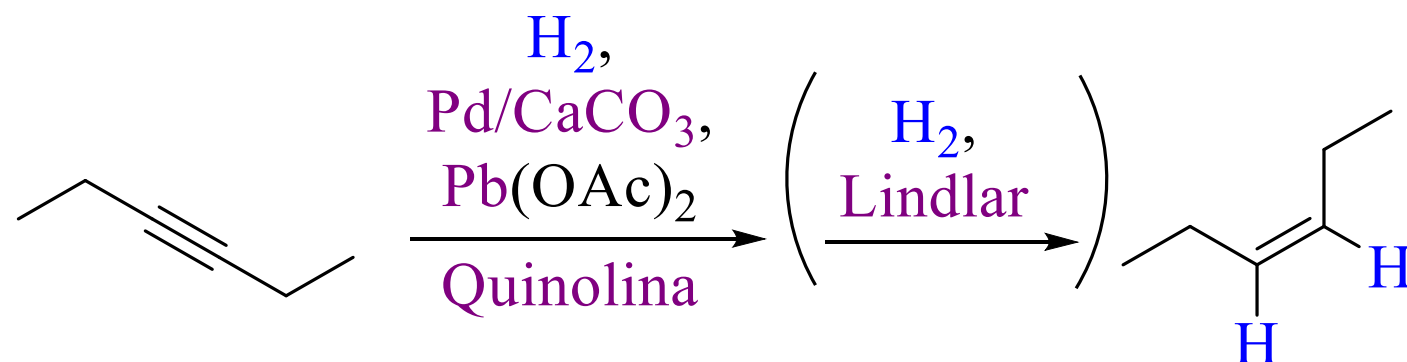
Todavia, a hidrogenação de alcinos pode gerar o respectivo alceno *E* ou *Z* dependendo das condições utilizadas.

4. Hidrogenação catalítica

A síntese de **alcenos** *cis* (adição *syn* de H_2) pode ser feita na presença do catalisador **P-2** (Ni_2B) ou do catalisador de **Lindlar** ($Pd/CaCO_3$ envenenado com $Pb +$ Quinolina).



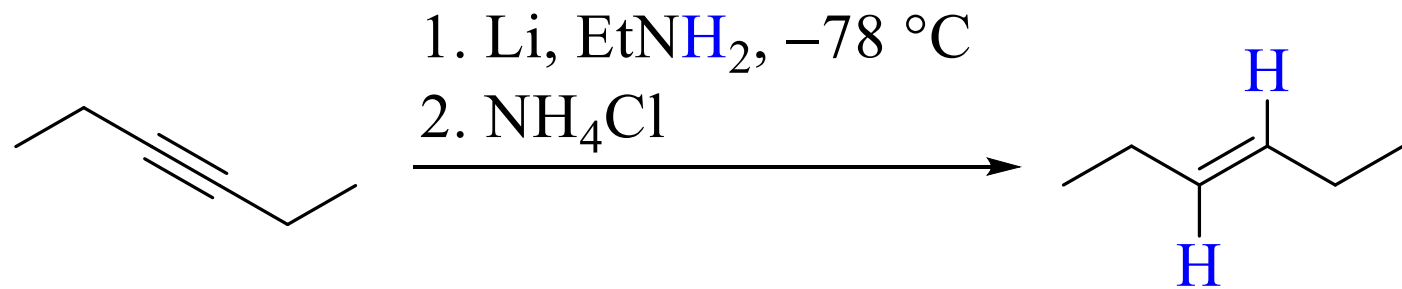
Adição *syn* \rightarrow Alceno *Z*



Envenenamento com Pb diminui a reatividade do Pd e para no alceno.

4. Hidrogenação catalítica

A síntese de **alcenos *trans*** (adição *anti* de H_2) pode ser feita na presença de lítio dissolvido em amônia ou EtNH_2 à baixas temperaturas, também chamada de *metal dissolvido*.



Mecanismo *radicalar* →
Alceno *E*

O mecanismo envolve a formação de um *ânion-radical* cuja conformação preferencial envolve os grupos volumosos afastados, diminuindo a tensão estérica e formando o alceno *E*.

4. Hidrogenação catalítica

A dissolução de lítio metálico em amônio ou EtNH_2 forma uma *solução de elétrons*, que adota uma coloração azulada característica.



Applied Science. (30 de Abril de 2012). *Dissolving lithium in anhydrous ammonia* [Vídeo]. YouTube: <https://youtu.be/Eej6kG4NyFw>

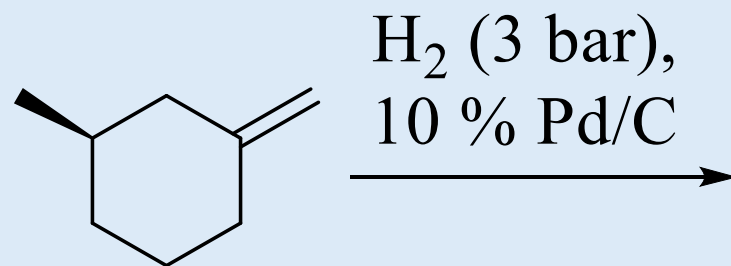


Nile Red. (06 de Janeiro de 2016). *The Birch Reduction* [Vídeo]. YouTube: <https://youtu.be/gNLvgGY-D9o>

2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Exercícios

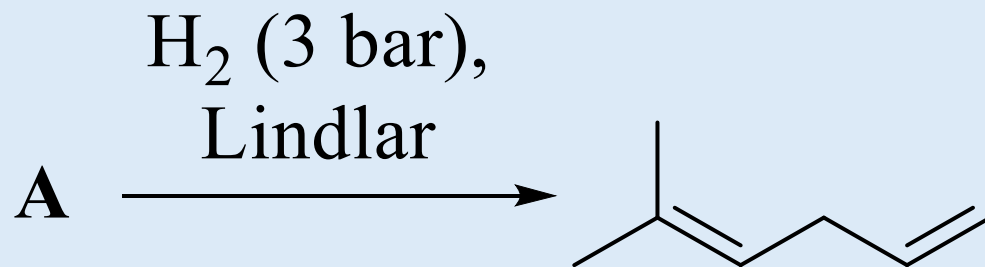
11. Caso o (*R*)-1-metil-3-metilidenocicloexano seja submetido ao tratamento com 3 bar de H₂ na presença de 10 % Pd/C, identifique se o produto seria (*i*) um único produto quiral, (*ii*) uma mistura de isômeros constitucionais, (*iii*) uma mistura racêmica de enantiômeros ou (*iv*) uma mistura de diastereoisômeros.



2. Reações de eliminação (E1 e E2)

Exercícios

12. Quando o alcino **A** é submetido à 3 bar de H_2 na presença do catalisador de Lindlar, o (Z)-2-metilepta-2,5-dieno majoritariamente. Qual a fórmula estrutural de **A**? Caso esse alcino fosse hidrogenado na presença de H_2 e 10 % Pd/C, qual produto seria formado?



Exerícios recomendados – Solomons (Cap. 7)

7.33 – 7.37, 7.39 (a, b, d), 7.40, 7.42 – 7.45, 7.48 (a – j), 7.56 e 7.57