

# Carbocatiões

Carlos Corrêa  
Universidade do Porto  
ccorrea@fc.up.pt

## CITAÇÃO

Corrêa, C. (2013)  
Carbocatiões,  
*Rev. Ciência Elem.*, V1(01):028.  
[doi.org/10.24927/rce2013.028](https://doi.org/10.24927/rce2013.028)

## EDITOR

José Ferreira Gomes,  
Universidade do Porto

## RECEBIDO EM

16 de Outubro de 2012

## ACEITE EM

05 de novembro de 2012

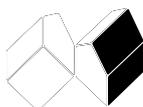
## PUBLICADO EM

06 de novembro de 2012

## COPYRIGHT

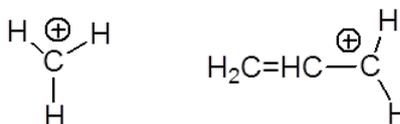
© Casa das Ciências 2019.  
Este artigo é de acesso livre,  
distribuído sob licença Creative  
Commons com a designação  
[CC-BY-NC-SA 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/), que permite  
a utilização e a partilha para fins  
não comerciais, desde que citado  
o autor e a fonte original do artigo.

[rce.casadasciencias.org](http://rce.casadasciencias.org)

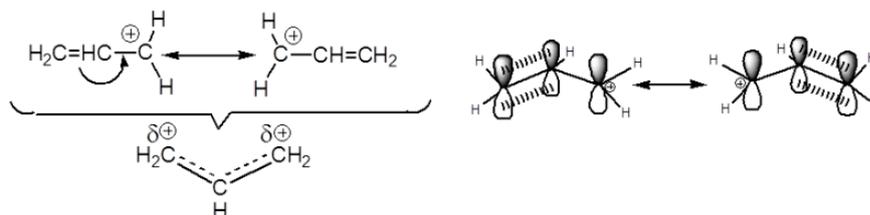


## Estrutura

Os carbocatiões, intermediários reativos em muitas reações orgânicas, são catiões em que a carga positiva está associada a um ou mais átomos de carbono, como por exemplo  $\text{CH}_3^+$  (carbocatião metilo) e  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$  (carbocatião alilo):

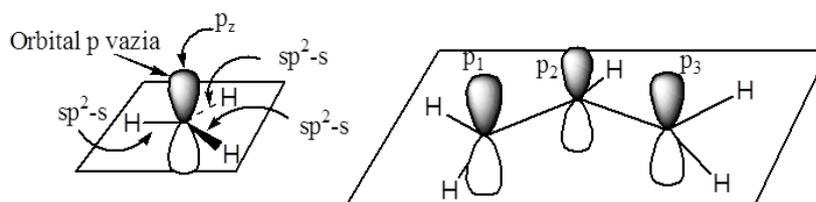


São normalmente muito reativos, o que lhes confere uma vida bastante curta. Foi J. Stieglar, em 1899<sup>5</sup>, quem propôs pela primeira vez a intervenção de carbocatiões como intermediários em Química Orgânica, ideia que foi desenvolvida mais tarde por H. Meerwein<sup>6</sup>.

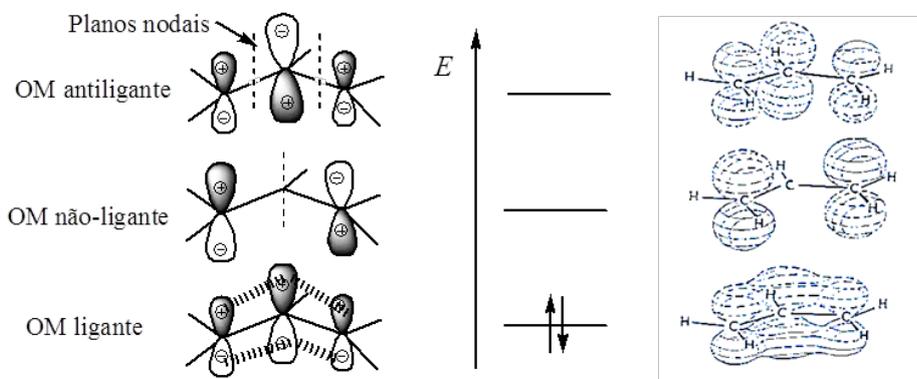


A verdadeira estrutura do carbocatião é algo parecida com a representação inserida por baixo da chaveta e significa que na partícula não existem nem ligações duplas nem ligações simples, mas ligações com caráter intermédio entre duplo e simples, que se representaram por um traço tracejado sobre um traço cheio. Mostra, igualmente, que a carga positiva não está localizada num só átomo de carbono mas distribuída pelos carbonos terminais do carbocatião. Dada a simetria da partícula, as cargas  $\delta^+$  aqui são iguais a 0,5+.

A geometria em torno do átomo de carbono com carga positiva é plana, o que seria de esperar dada a repulsão dos pares eletrónicos que fazem as ligações do carbono aos três átomos adjacentes. A geometria destes dois carbocatiões está representada na figura:



As três orbitais moleculares (OM)  $\pi$  do carbocátion alilo resultantes da combinação das três orbitais atômicas p são as seguintes:

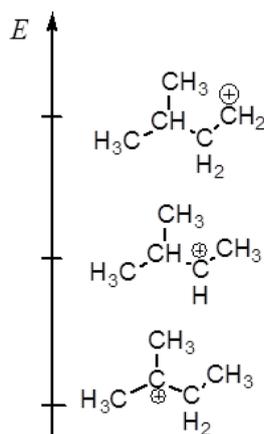


A OM de menor energia está completamente preenchida e estende-se sobre todo o sistema, o que confere às ligações C-C um caráter intermédio entre ligação simples e ligação dupla (3 elétrons em cada ligação, ou seja, dois elétrons  $\sigma$  e um elétron  $\pi$  entre dois carbonos). A maior contribuição da orbital atômica  $p_{z2}$  para esta orbital molecular mostra que a densidade eletrónica é maior sobre o carbono central, ou seja, a deficiência eletrónica situa-se nos carbonos laterais (o que equivale a dizer que é neles onde existe excesso de carga positiva, como as estruturas contribuintes mostram).

Os carbocátions podem apresentar estruturas variadas, como os carbocátions benzilo e fenilo.

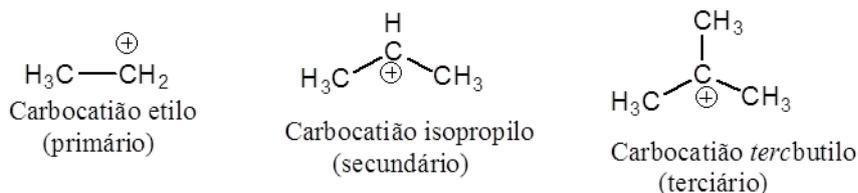


O carbocátion benzilo é estabilizado pela deslocalização da carga positiva sobre todo o sistema pois o eixo da orbital  $p_z$  do carbono fora do anel é paralela aos eixos das seis orbitais atômicas  $p_z$  combinadas no benzeno; em contraste, no carbocátion fenilo a carga encontra-se centrada no carbono pois o eixo da orbital vazia  $sp^2$  do carbono é perpendicular aos eixos das orbitais  $p_z$  referidas.

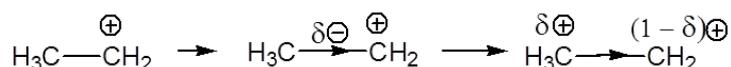


Os carbocátions podem também ser estabilizados por dispersão da carga positiva por ação do efeito indutor e por hiperconjugação de outros átomos e grupo presentes.

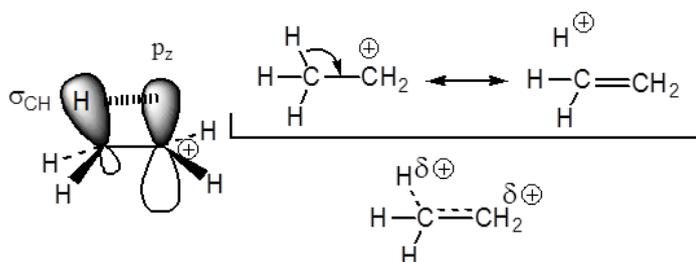
Os carbocátions terciários são mais estabilizados que os secundários e estes mais estabilizados que os primários, devido aos efeitos dos grupos alquila adjacentes.



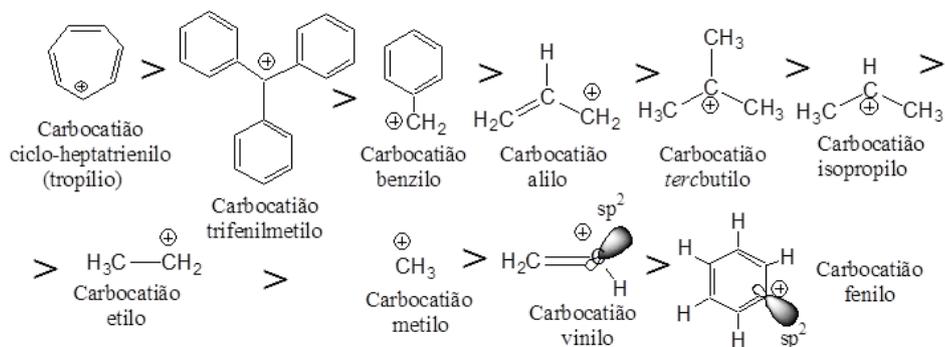
Os grupos alquila, como o metilo, dadores de carga negativa  $\delta^-$ , dispersam a carga positiva sobre outros átomos (carga inicialmente localizada num só carbono), tornando o sistema mais estável.



A hiperconjugação é uma estabilização resultante da interação de orbitais  $\sigma$  com orbitais p e  $\pi$ . A figura representa a hiperconjugação no carbocátion etilo e mostra que a carga positiva é dispersa sobre o sistema, a ligação C-H é enfraquecida e a ligação dupla tem caráter intermédio entre duplo e simples.

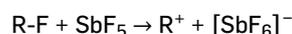


A deslocalização eletrónica (mesomerismo, ressonância), o efeito indutor e a hiperconjugação podem atuar simultaneamente e a sua importância decresce da deslocalização eletrónica até à hiperconjugação. Apresentam-se seguidamente carbocátions cuja estabilidade decresce desde o tropílio (ciclo-heptatrienilo) até ao fenilo.



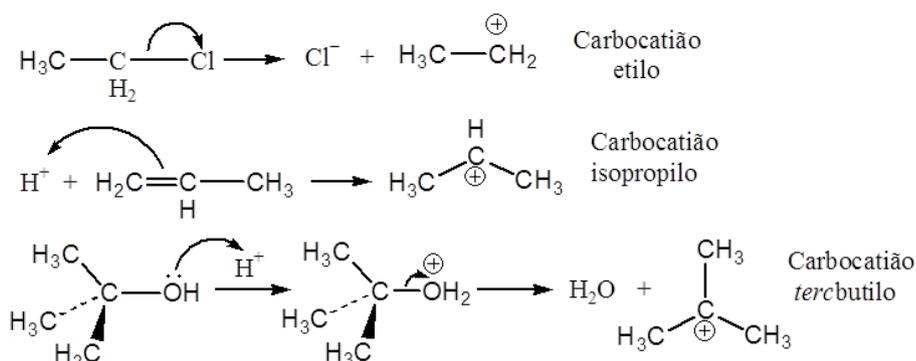
O catião tropílio forma-se rapidamente por dissolução em água de brometo correspondente, não reagindo com o solvente. Este catião, com  $4n+2$  eletrões  $\pi$  deslocalizados sobre o anel apresenta aromaticidade e daí a sua apreciável estabilidade. O carbocátion trife-

nilmetilo reage com a água, mas pode ser obtido em SO<sub>2</sub> líquido. Em meio superácido os fluoroalcanos, R-F, são convertidos facilmente em carbocatiões.

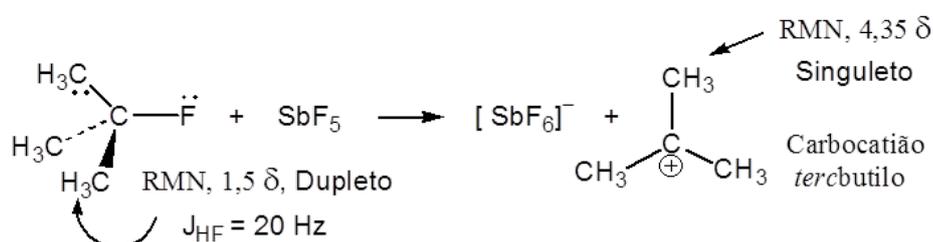


## Formação de Carbocatiões

Os precursores mais vulgares de carbocatiões são os haloalcanos (por cisão heterolítica da ligação C-X), os alcenos (por adição de eletrófilos à ligação dupla) e os álcoois (por desidratação dos correspondentes iões oxónio).



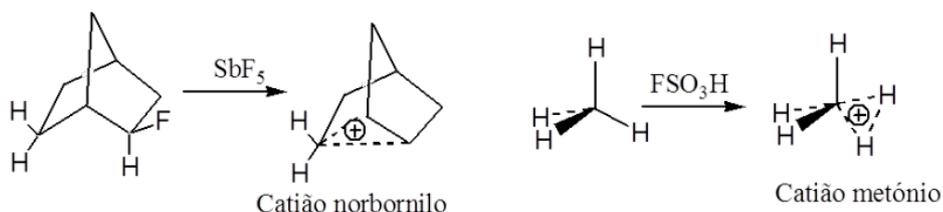
A extensão da ionização dos haloalcanos depende da estabilização do carbocatião formado (da sua estabilidade), da natureza do halogéneo (I > Br > Cl > F) e do solvente (deve ser ionizante e ter capacidade de solvatação). Embora a existência dos carbocatiões fosse deduzida com base em particularidades nas reações em que eles participam, em 1958, Doering *et al.*,<sup>7</sup> observaram pela primeira vez, por RMN, um carbocatião estável (o catião heptametilbenzenónio). Em 1963 G. Olah\* conseguiu detetar diretamente carbocatiões alquilo, muito mais reativos, formados a partir de fluoretos de alquilo em meio superácido (SbF<sub>5</sub>), onde permanecem sem sofrer qualquer modificação, podendo ser observados por IV e RMN.



O sinal de RMN (duplete) correspondente aos grupos metilo no composto inicial, acoplados com o átomo de fluor, desapareceu completamente dando lugar a um singuleto a campo muito mais baixo correspondente aos grupos metilo do carbocatião, em que a densidade eletrónica sobre os prótons foi apreciavelmente diminuída devido à proximidade da carga positiva.

## Iões carbônio não-clássicos

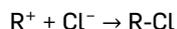
São catiões que não podem ser representados adequadamente por uma simples estrutura de Lewis por conterem um ou mais átomos de hidrogênio e carbono formando pontes entre dois centros eletronicamente deficientes. Estes catiões apresentam átomos de carbono pentacoordenados (como no catião norbornilo) ou átomos de hidrogênio dicoordenados (como no catião metônio)<sup>9</sup>. Uma das primeiras propostas da existência destes íons deve-se a Nevil, Salas e Wilson<sup>10</sup>, embora Winstein e Trifan<sup>11</sup> tenham tido um papel importante no desenvolvimento do conceito.



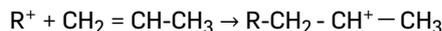
## Intervenção dos carbocatiões em reações químicas

Os carbocatiões, dada a sua baixa densidade eletrônica, atacam preferentemente pontos de densidade eletrônica elevada, formando ligações à custa de dupletos eletrônicos do substrato. São eletrófilos ou ácidos de Lewis. Assim, os carbocatiões:

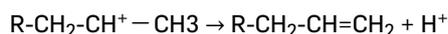
### Reagem com íons negativos



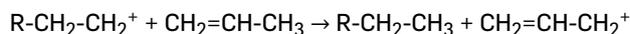
### Adicionam a ligações múltiplas, originando novos carbocatiões:



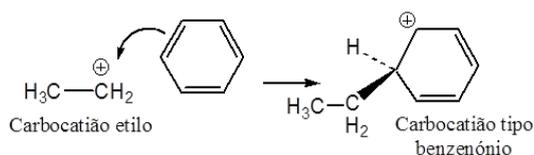
### Eliminam prótons, formando compostos insaturados (cisão $\beta$ ):



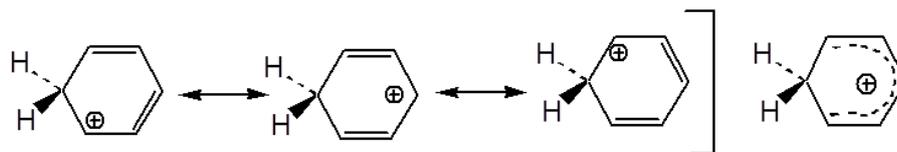
### Removem hidreto:



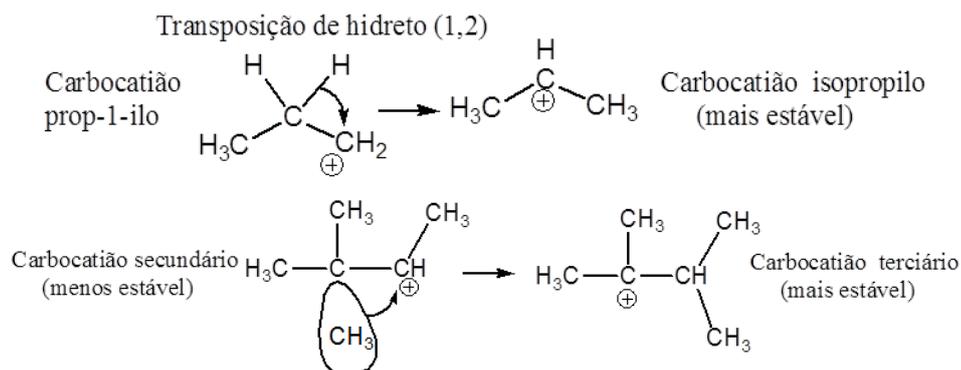
### Adicionam ao anel aromático:



No novo carbocatião a carga positiva está deslocalizada do anel, como sucede no carbocatião benzenônio



**Sofrem rearranjos, transformando-se em cátions de maior estabilidade:**

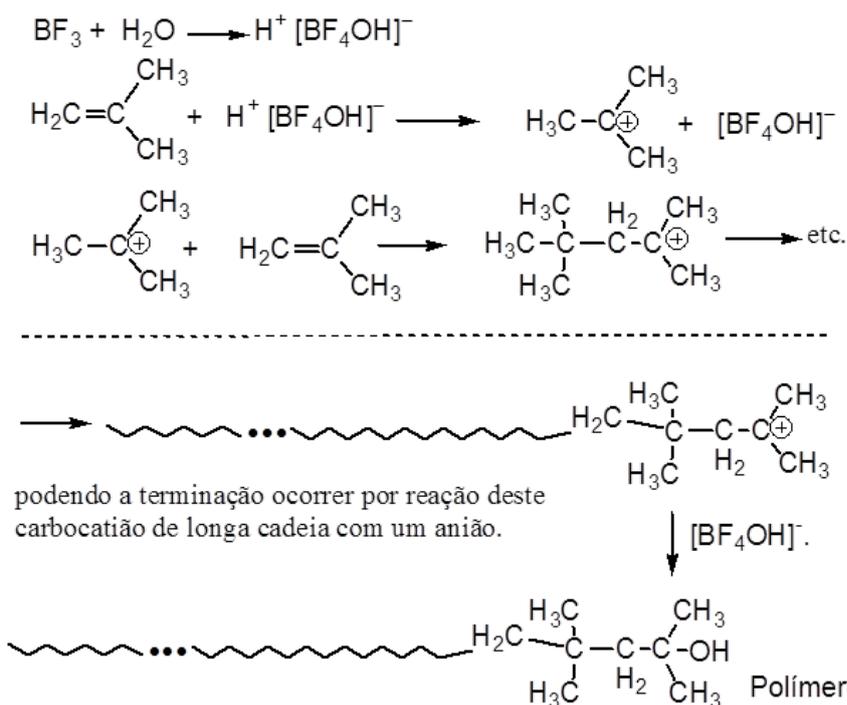


## Processos industriais em que intervêm carbocatiões

Os carbocatiões são os intermediários mais comuns nas reações da Química Orgânica, intervindo também em importantes processos industriais, como a polimerização, a alquilação de alcenos, o cracking catalítico e outros.

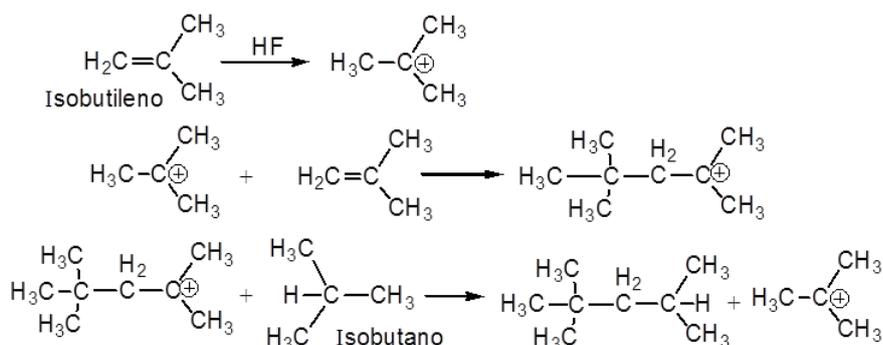
### Polimerização catiónica

A borracha butílica é um polímero obtido por polimerização catiónica do isobutileno iniciada por  $\text{BF}_3$  na presença de vestígios de água, em diclorometano, a temperaturas muito baixas.



## Alquilação de alkenos

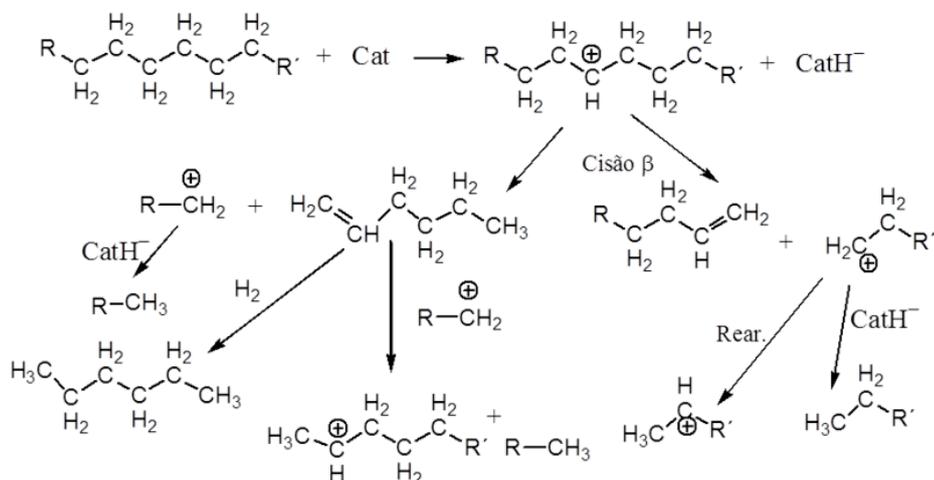
A alquilação de alkenos realiza-se para obter hidrocarbonetos ramificados de elevado índice de octano, como o "isooctano" (2,2,4-trimetilpentano). Realiza-se na presença de ácidos concentrados, como HF e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Além do "isooctano" obtêm-se alkenos derivados do catião dímero por cisão β C-H, embora em pequena percentagem.

## Cracking catalítico<sup>12</sup>

O cracking catalítico realiza-se a temperaturas da ordem de 480-540 °C e destina-se a converter hidrocarbonetos de cadeia longa em hidrocarbonetos de menores cadeias para serem utilizados como combustíveis (gasolinas, queroseno, óleos leves e GLP). Utilizam-se catalisadores à base de sílica-alumina, contendo Ni e outros metais. Estes catalisadores ácidos removem hidreto de alcanos e adicionam prótons a alkenos, originando carbocatiões. Os carbocatiões formados, a estas temperaturas elevadas, sofrem cisões β, originando moléculas com cadeias menores. Ocorrem, também, rearranjos que originam ramificações das cadeias. Muitas vezes o cracking catalítico realiza-se na presença de hidrogénio (hidrocracking), que reduz a quantidade de alkenos produzidos e remove enxofre e azoto sob a forma de H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub>.



## Notas

\* George Andrew Olah, Prémio Nobel da Química em 1994 pela sua contribuição para a química dos carbocátions, apresenta uma interessante revisão do assunto na sua Nobel Lecture, p.156, de 8 Dez. 1994.

## REFERÊNCIAS

- <sup>1</sup> VOLLARDT, K.P.C. & SCHORE, N.E., *Organic Chemistry*, W.H.Freeman, 1999.
- <sup>2</sup> MORRISON, R. & BOYD, R., *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, 1996.
- <sup>3</sup> ALLINGER, N. L., *et al.*, *Organic Chemistry*, Worth Publishers, Inc., 1971.
- <sup>4</sup> BROWN, W. H., *Organic Chemistry*, Saunders College Publishing, 1995.
- <sup>5</sup> STIEGLER, J., *Am. Chem. J.*, 21, 101, 1899.
- <sup>6</sup> MEERWEIN, H., *Ber.*, 55, 250, 1922.
- <sup>7</sup> DOERING, W. *et al.* *Tetrahedron*, 4, 178-185, 1958.
- <sup>8</sup> BROWN, H. C. & SCHLEYER, R., "*The Non-classical Ion Problem*", Plenum Press, New York, 1977.
- <sup>9</sup> ANSLYN DENNIS, E.V. & DOUGHERTY, A., *Modern Physical Organic Chemistry*, Wiley, p 55, 2006.
- <sup>10</sup> T. P. NEVIL, E. DE SODAS & WILSON, C.L., *J. Chem. Soc.*, 1188, 1939.
- <sup>11</sup> WINSTEIN, S. & TRIFAN, D.S., *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 2958, 1949.
- <sup>12</sup> DORIS KOLB & KENNETH E. KOLB, *J. Chem. Educ.*, 56, 465, 1979.