

Carbaniões

Carlos Corrêa
Universidade do Porto

CITAÇÃO

Corrêa, C. (2015)
Carbaniões,
Rev. Ciência Elem., V3(03):270.
doi.org/10.24927/rce2015.270

EDITOR

José Ferreira Gomes,
Universidade do Porto

RECEBIDO EM

15 de maio de 2015

ACEITE EM

18 de maio de 2015

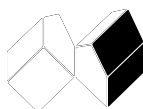
PUBLICADO EM

30 de setembro de 2015

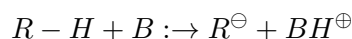
COPYRIGHT

© Casa das Ciências 2015.
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.

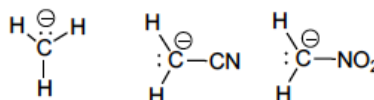
rce.casadasciencias.org



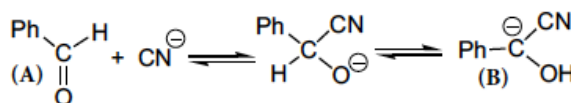
Os carbaniões¹, intermediários reativos em muitas reações orgânicas, são aniões em que a carga negativa está associada a um átomo de carbono, embora esteja normalmente deslocalizada sobre outros átomos. São as bases conjugadas de moléculas orgânicas, R-H, por remoção de um próton de uma ligação C-H.



No carbanião metilo, CH₃⁻, a carga está concentrada no átomo de carbono, mas nos carbaniões cianometilo, NC-CH₂⁻, e nitrometilo, O₂N-CH₂⁻, a carga encontra-se deslocalizada também sobre os grupos ciano e nitro:

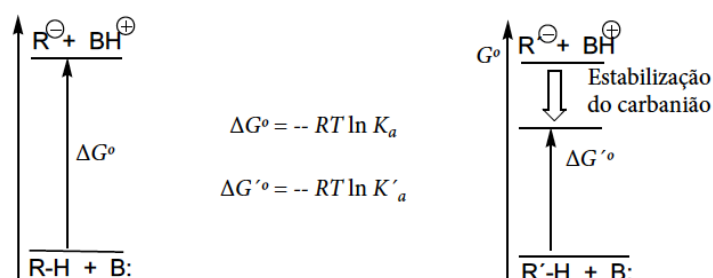


Os carbaniões são normalmente muito reativos, o que lhes confere uma vida bastante curta. A primeira proposta da intervenção de carbaniões como intermediários em Química Orgânica foi apresentada em 1907 por R. W. L. Clarke e A. Lapworth² no mecanismo da condensação do benzaldeído (A), catalisada pelo ião cianeto, em que intervém um carbanião (B) intermediário na formação da benzoína, Ph-CO-CHOH-Ph.



Estabilização de carbaniões

A estabilidade dos carbaniões pode ser avaliada pela extensão da reação de remoção de um próton por uma base. O deslocamento deste equilíbrio será tanto maior quanto maior for a estabilidade do carbanião. Assim, para carbaniões mais estabilizados, ΔG° é menor, e a reação é mais completa (a constante de acidez, K_a , é maior). O carbanião R⁻, a que corresponde um menor valor de ΔG° para a remoção de um próton, será mais estabilizado que o carbanião R⁻.



A estabilidade dos carbaníons aumenta se existir um átomo ou grupo de átomos atraidor de electrões ligado ao carbono com carga negativa. Assim, grupos e átomos que exercem efeito indutor $-I$ e mesomérico $-M$, estabilizam os carbaníons, aumentando a constante de acidez dos ácidos conjugados RH. A TABELA 1 mostra valores da energia de estabilização do carbanião metilo quando se substitui um átomo de hidrogénio.

TABELA 1. Energias de estabilização de carbaníons derivados do carbanião metilo.

Carbanião	Ácido conjugado	Estabilização/ kcal mol ⁻¹
CH ₃ ⁻	CH ₄	0
CH ₃ -CH ₂ ⁻	HO-CH ₃	2
HO-CH ₂ ⁻	CH ₃ -CH ₃	15
CH ₂ =CH-CH ₂ ⁻	CH ₂ =CH-CH ₃	25
CF ₃ -CH ₂ ⁻	CF ₃ -CH ₃	38
NC-CH ₂ ⁻	NC-CH ₃	57
R-CO-CH ₂ ⁻	R-CO-CH ₃	61
O ₂ N-CH ₂ ⁻	O ₂ N-CH ₃	72

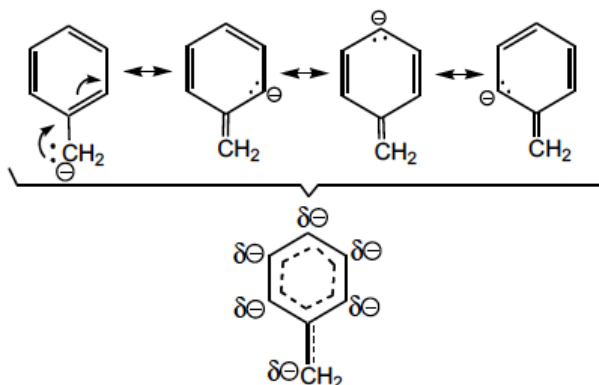
A estabilização dos carbaníons pode, assim, avaliar-se a partir dos valores das constantes de acidez dos respetivos ácidos conjugados. Na literatura estão disponíveis valores de pK_a (-log K_a) de muitos ácidos, sendo apresentados alguns na TABELA 2.

TABELA 2. Valores de pKa de alguns ácidos conjugados de carbaníons.

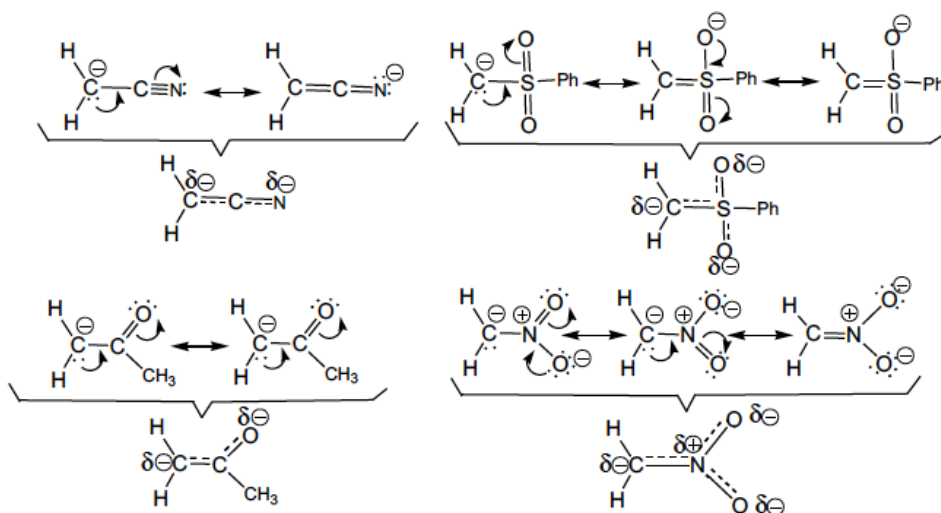
Ácido conjugado	pK _a	Ácido conjufado	pK _a
CH ₄	55	Ciclopentadieno	17
CH ₃ Ph	41,2	CH ₂ (COCH) ₂	9
CH ₃ CN	31,3	CH ₂ (NO ₂) ₂	3,6
CH ₃ SO ₂ Ph	29,0	CH≡CH	24
CH ₃ COCH ₃	26,5	CH ₃ Ph ₃	31,4
CH ₃ NO ₂	17,2	CH(CN) ₃	-5,0
CH ₂ =CH ₂	44	2,3,4,5- tetracianociclopentadieno	-11
CH ₂ Ph ₂	33,4	H ₂ SO ₄	-9
CH ₂ (CN) ₂	11,2	CH(NO ₂) ₃	0

Quanto mais completa for uma reação, menor será o valor de pK. O elevado valor do pKa do metano mostra a dificuldade em se formar o carbanião metilo, em que a carga negativa está praticamente toda localizada no átomo de carbono. À medida que a carga vai sendo des-

localizada (por efeito mesomérico) a estabilidade do carbanião aumente e o valor de pK_a diminui. É o que sucede no carbanião benzilo, onde a deslocalização se estende por todo o anel.



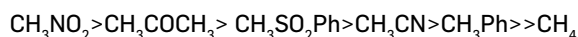
A deslocalização electrónica (mesomerismo, ressonância) e o efeito indutor podem actuar simultaneamente, como sucede com a presença dos grupos ciano, nitro e outros fortemente atraídores de electrões por efeito indutor ($-I$) e mesomérico ($-M$) negativos, aumentando a estabilização dos carbaníões, como sucede nos carbaníões cianometilo, fenilsulfonilmetilo, acetilmetilo e nitrometilo. Por esta razão, a sua estabilização é superior à estabilização no carbanião benzilo, em que o efeito indutor é menos significativo. Esta deslocalização electrónica representa-se utilizando as seguintes estruturas contribuintes (ressonância):



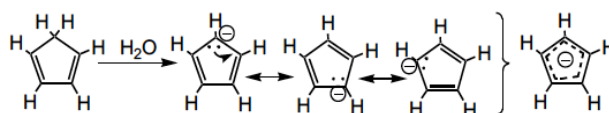
A verdadeira estrutura destes carbaníões é algo parecido com as representações inseridas por baixo das chavetas e significa que na partícula não existem nem ligações duplas, nem ligações simples, nem ligações triplas, mas ligações com carácter intermédio entre duplo e simples e duplo e triplo, que se representaram por traços tracejados sobre traços cheios. Mostra, igualmente, que a carga negativa não está localizada num só átomo mas distribuída pelos átomos de carbono, azoto e oxigénio.

Dos valores das energias de estabilização de carbaníões e dos valores de pK_a apresenta-

dos pode deduzir-se a seguinte estabilidade relativa:

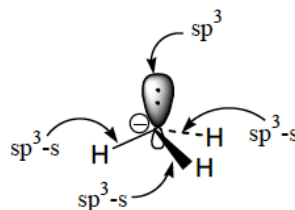


O carbanião derivado do ciclo-hexatrieno é aromático, pois tem $4n+2$ electrões π deslocalizados num anel, apresentando elevada estabilidade. Se se introduzirem neste carbanião grupos fortemente atraidores de electrões, como quatro grupos ciano, o carbanião passa a ser tão estável que o seu ácido conjugado ($\text{pK}_a = -11$) é mais forte que o ácido sulfúrico ($\text{pK}_a = -9$), dissociando-se completamente na presença de uma base tão fraca como a água.

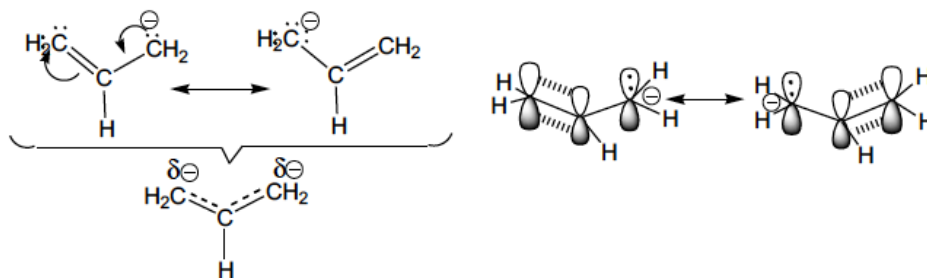


Geometria de carbaníões

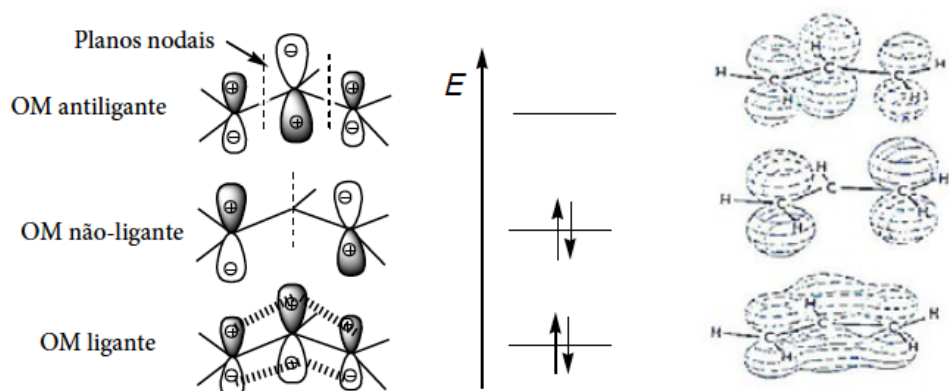
A geometria em torno do átomo de carbono do carbanião metilo é piramidal, como sucede na molécula de amoníaco, devido à presença do par electrónico não ligante do carbono (orbital sp^3). As ligações C-H são formadas a partir de orbitais atómicas sp^3 do carbono e s do hidrogénio.



Nos carbaníões benzilo, cianometilo, fenilsulfonilmetilo, acetilmetilo, nitrometilo, alilo e outros a carga negativa está deslocalizada sobre todo o sistema. Para ocorrer esta deslocalização é necessário que o sistema seja plano, como sucede no carbanião alilo, para que os eixos das orbitais atómicas p_z sejam paralelos e possibilitem a formação de orbitais moleculares deslocalizadas, de menor energia.



As três orbitais moleculares (OM) π do carbanião resultantes da combinação das três orbitais atómicas p do carbono, são as seguintes:

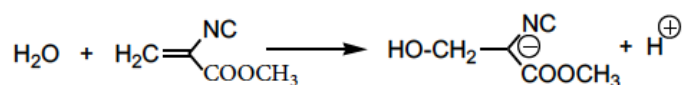


A OM de menor energia está completamente preenchida e estende-se sobre todo o sistema, o que confere às ligações C-C um carácter intermédio entre ligação simples e ligação dupla (3 electrões em cada ligação, ou seja, dois electrões σ e um electrão π entre dois carbonos). A OM não-ligante está também completamente preenchida, o que faz com que haja excesso de carga negativa nos átomos de carbono laterais (o que equivale a dizer que é neles onde existe excesso de carga negativa, como as estruturas contribuintes mostram).

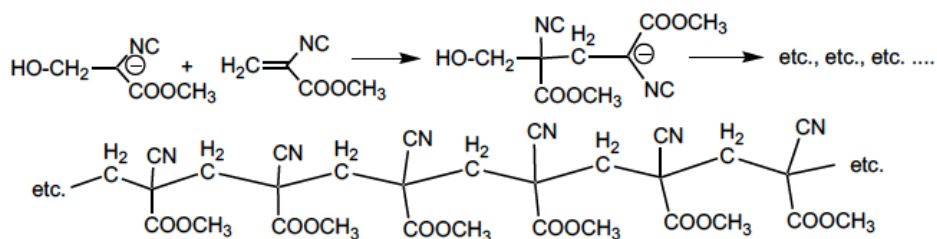
Enquanto no carbanião benzilo a carga negativa está deslocada sobre o anel, no carbocatião fenilo a carga encontra-se centrada no carbono pois o eixo da orbital sp^2 do carbono totalmente preenchida é perpendicular aos eixos das orbitais p_z combinadas no anel, não podendo combinar-se com elas.

Formação de carbaníões

O modo mais comum de formação de carbaníões é a remoção de protões de ligações C-H por ação de bases. Podem, também, formar-se pela adição de nucleófilos a ligações duplas C=C desde que existam presentes grupos fortemente atraidores de electrões, como sucede no cianoacrilato de metilo, que polimeriza facilmente na presença de água e vestígios de bases:



Cianoacrilato de metilo

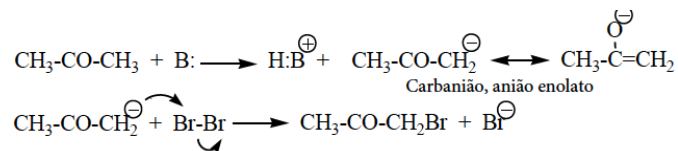


Policianoacrilato de metilo (Super cola 3)

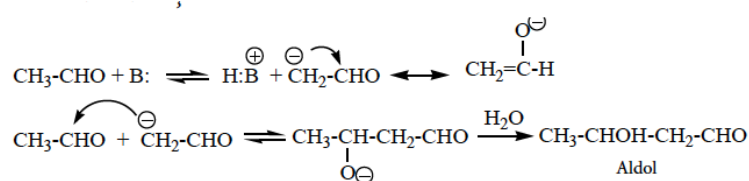
Os compostos organometálicos, como os organomagnesianos, RMgX , e alquilítio, RLi , com ligações metal-C bastante polarizadas, embora não gerem carbaníões livres, reagem do mesmo modo.

Algumas reações em que intervêm carbaníons

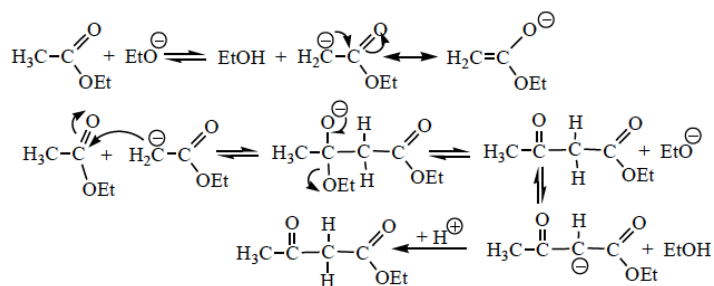
- Halogenação de cetonas catalisada por bases.



- Condensação alcoólica



- Condensação de Claisen



REFERÊNCIAS

¹CAREY, F. A. & SUNDBERG, R. J., *Advanced Organic Chemistry*, Part A, pp 373-390; parte B, pp1-10, 2ª edição, Plenum Press. 1984.

²CLARKE, W. R. & LAPWORTH A., *J.Chem. Soc.,Transactions*, 91, 694. 1907.