

Reações Orgânicas

Fábio Lima

Sumário

- 1 Reações Orgânicas
- 2 Alcanos
- 3 Alcenos
- 4 Alcinos
- 5 Aromáticos

Reações Orgânicas



Reações Orgânicas

Reações orgânicas são formas de transformação de moléculas orgânicas em outras moléculas orgânicas. São tipos de reações orgânicas:

- Reações de adição
- Substituição
- Oxidação
- Redução
- Eliminação.

Alcanos



Alcanos

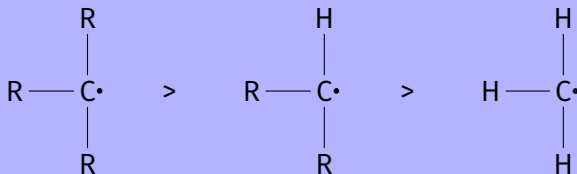
- Carbono e hidrogênio têm eletronegatividades bem semelhantes, logo, a ligação C - H é basicamente apolar.
- Conseqüentemente, compostos contendo ligações C - C e C - H são estáveis e apresentam uma tendência muito baixa para reagir com outras substâncias.
- A adição de grupos funcionais (por exemplo, C-O-H) introduz reatividade às moléculas orgânicas.
- Suas reações envolvem a formação de radicais, formados em altas temperaturas ou na presença de radiação UV.

Formação de Radicais

Radicaís: espécies químicas que apresentam um elétron desemparelhado.



Estabilidade do Radicais Alquila

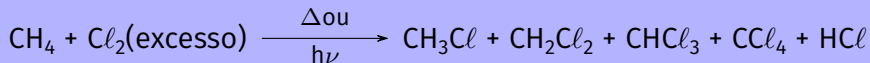


Halogenação

- Sob condições adequadas sofrem reação de substituição com halogênios.
- A substituição de um H por um halogênio é denominada **halogenação**.

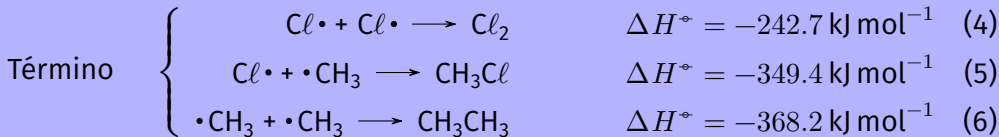
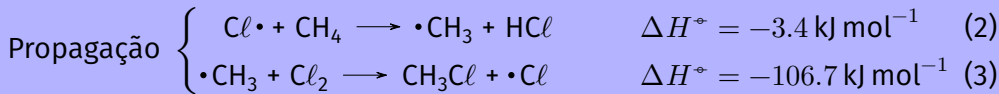


Cloração do Metano





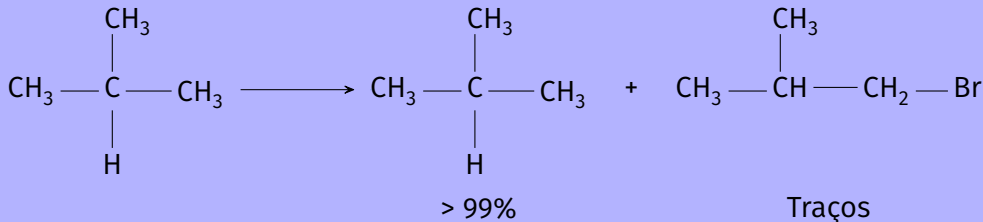
Mecanismo de cloração do Metano



- Todos os outros alcanos reagem com os **halogênios** da mesma maneira que o metano.
- Quanto maior o número de carbonos, maior será o número de possíveis compostos mono e polialogenados formados.



Mecanismo de cloração do metilpropano

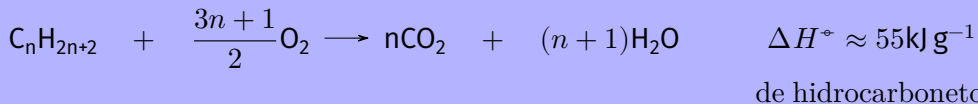


Oxidação

Os **alcanos** e outros **hidrocarbonetos** queimam na presença O_2 , sendo tal reação de oxidação denominada **combustão**.



Mecanismo de combustão dos alcanos



Reação de pirólise

- **Pirólise** é um tipo de reação de decomposição ou análise, em que uma substância é decomposta em outras, pela ação do calor do fogo.



Mecanismo de Pirólise

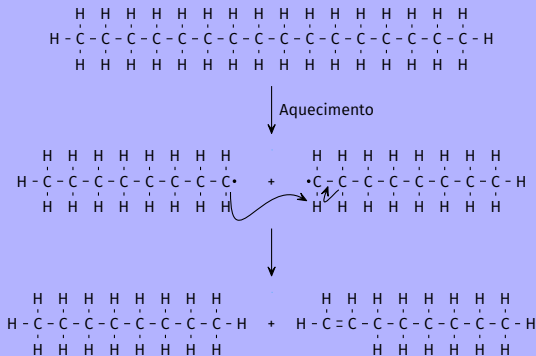
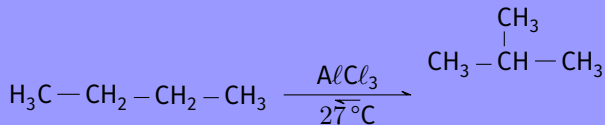


Figura 1: Esquema de pirólise do hexadecano, com formação do octano e oct-1-eno.

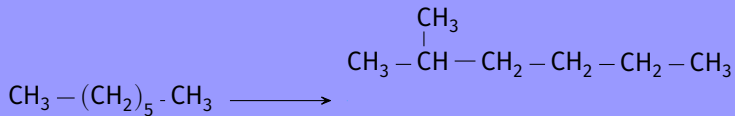
Reação de isomerização



Isomerização dos alcanos



Isobutano



2-metileptano

Figura 2: Exemplos de reações de isomerização no alcanos

Alcenos

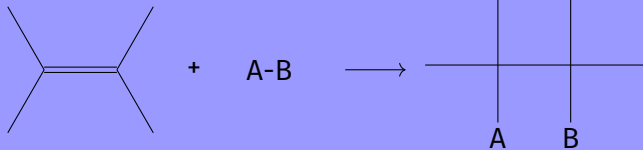


Reação de adição

- Os alcenos participam de reações de adição, nas quais os fragmentos da quebra de pequenas moléculas, tais como, H_2 , Cl_2 , HCl e H_2O , se adicionam aos carbonos que estabeleciam ligação dupla e que após a reação, passam a estabelecer ligação simples.



Isomerização dos alcanos

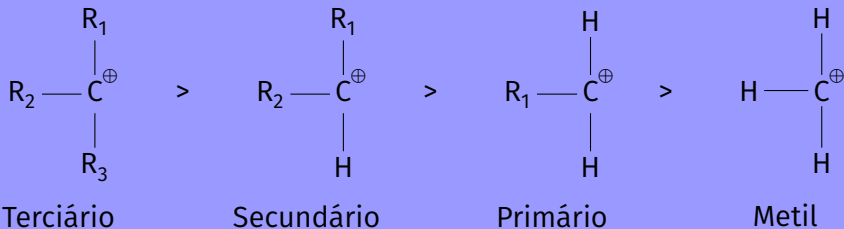


Onde **AB** = H_2 , HX , H_2O , X_2 , ROH

- O termo **carbocátion** foi sugerido por George A. Olah para designar qualquer espécie catiônica do carbono. Os carbocátions têm deficiência de elétrons, com apenas 6 elétrons na camada de valência e, por causa disto, são ácidos de Lewis.



Formação do carbocátions

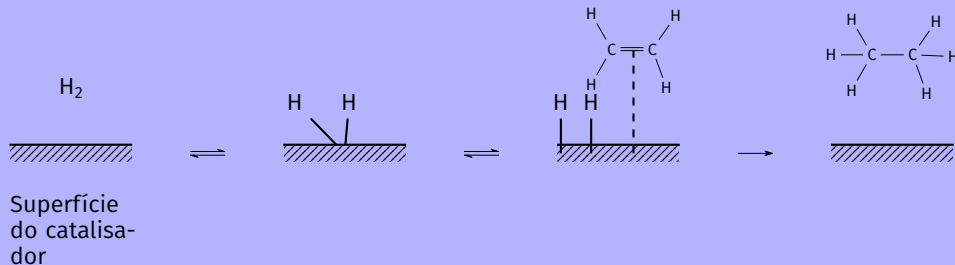


Adição de hidrogênio ou hidrogenação catalítica

- Consiste na reação do alceno com gás H_2 , que é catalisada por níquel (**Ni**), platina (**Pt**) ou paládio (**Pd**).
- Atuação do catalisador na hidrogenação: adsorve tanto as moléculas de H_2 como do alceno, provocando o enfraquecimento das ligações, tornando a reação mais fácil.



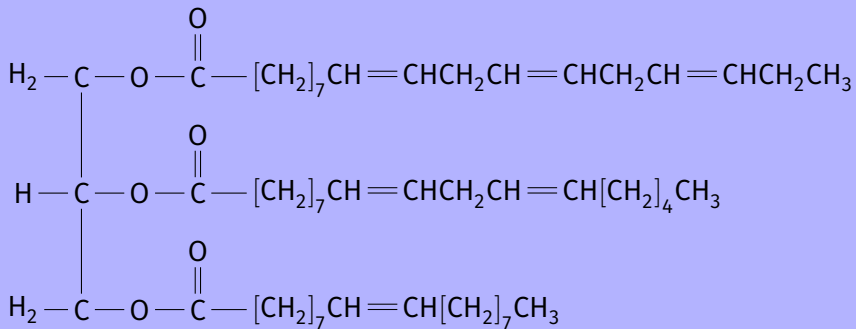
Mecanismo de hidrogenação



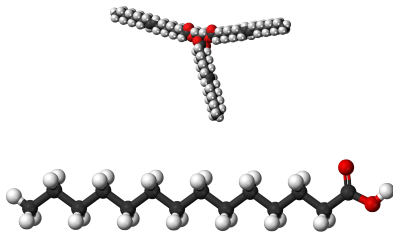
- Uma aplicação industrial da hidrogenação catalítica é na fabricação de margarinas a partir de óleos vegetais.
- Óleos Vegetais: misturas de ésteres do glicerol com ácidos graxos. Tais ésteres são denominados **triacilglicerídeos**.



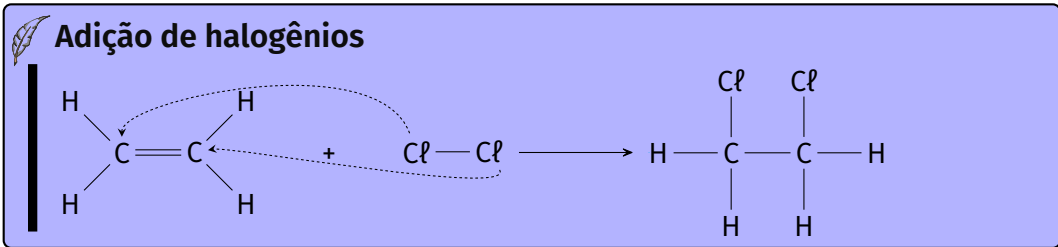
Exemplo de triacilglicerídeo



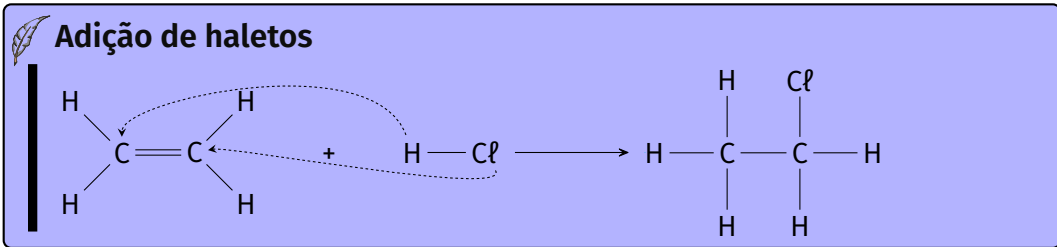
- Com a hidrogenação parcial das ligações duplas dos triacilglicerídeos, o óleo vegetal é convertido em um material de consistência pastosa denominado **margarina**.



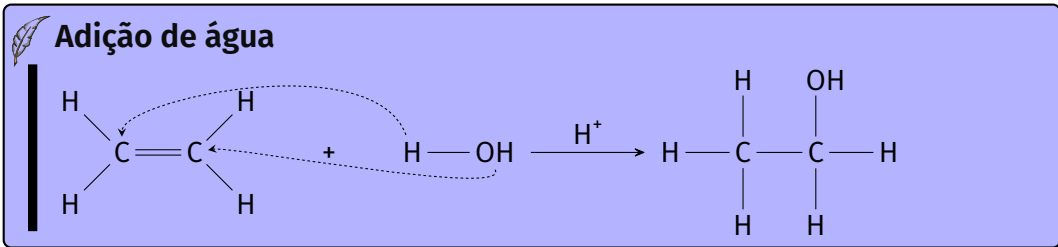
Adição de halogênios



Adição de haletos de hidrogênio (HX)



Adição de água

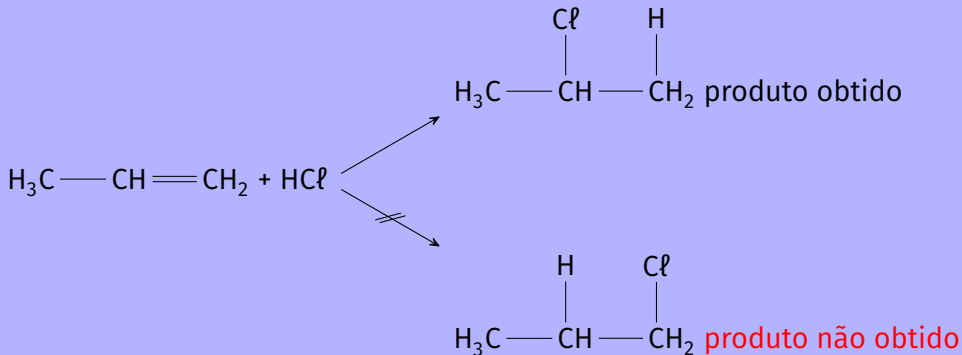


Regra de Markovnikov

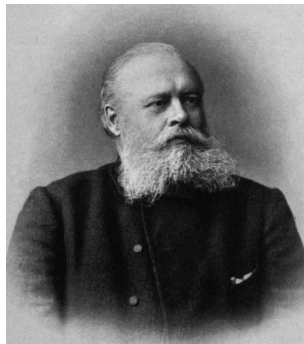
- Ao realizar a adição de HX (X = halogênio) ou H₂O a um alceno, se a molécula da substância orgânica não for simétrica em relação à dupla C=C, poderemos pensar na possibilidade de dois produtos diferentes.



Adição de água



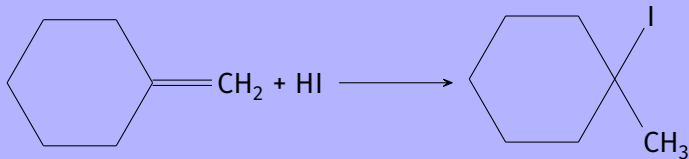
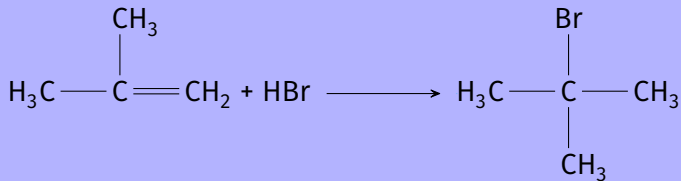
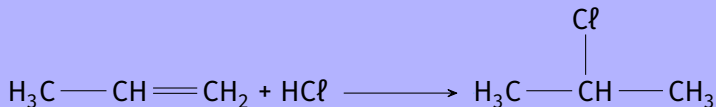
- Em 1869, o químico Vladimir Markovnikov enunciou uma regra empírica, isto é, baseada em fatos experimentais, conhecida como Regra de Markovnikov
- **REGRA:** na adição de HX ou H₂O a uma ligação dupla **C=C**, o átomo de **H** se adiciona preferencialmente ao carbono da dupla que já contém mais hidrogênio, ou seja, o H se adiciona ao carbono mais hidrogenado.



Exemplos



Exemplos da Regra de Markovnikov

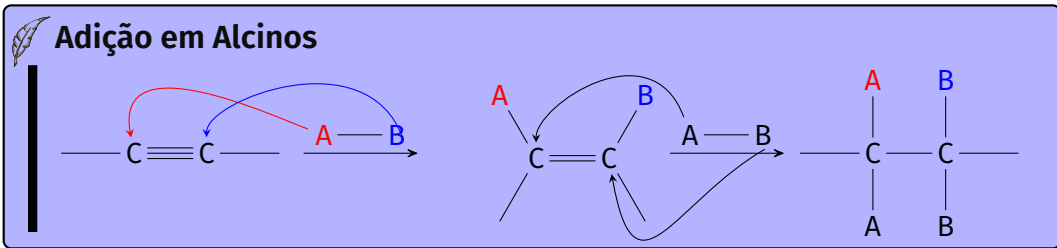


Alcinos



Reações de Adição

- A ligação tripla dos alcinos comporta-se como a dupla dos alcenos, porém pode sofrer uma ou duas adições, dependendo da quantidade do outro reagente.



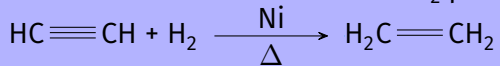
Adição de H₂ ou Hidrogenação Catalítica

- A adição de H₂, se for realizada na proporção em mols de 1:1 (um mol de alcino para um mol de H₂), produzirá um alceno. Se a proporção for de 1:2, o alceno formado também sofrerá adição, produzindo um alcano.



Adição de hidrogênio

- 1 mol de alcino e 1 mol de H₂ produz um mol de alceno.



- que pode reagir com 1 mol de alceno produzindo um mol de alcano.



Adição de Halogênios

- A adição de Cl_2 ou Br_2 segue os mesmos moldes da hidrogenação.

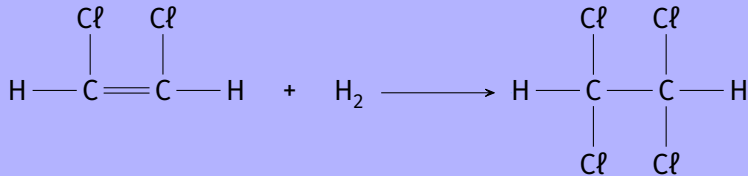


Adição de halogênio

- 1 mol de alcino e 1 mol de Cl_2 produz um mol de haleto.



- que pode reagir com 1 mol de alceno produzindo outro haleto.



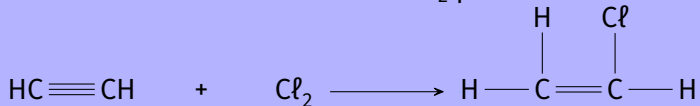
Adição de Haletos de Hidrogênio (HX)

- Neste caso a reação também pode parar no produto com ligação dupla ou continuar até o produto saturado.
- A **Regra de Markovnikov** direciona as reações.

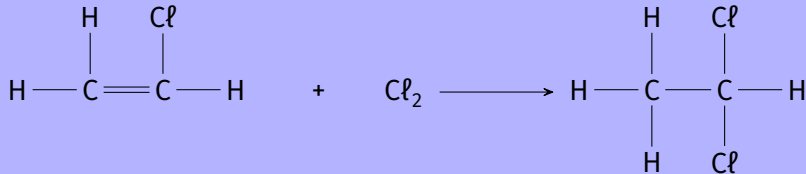


Adição de haletos

- 1 mol de alcino e 1 mol de Cl_2 produz um mol de haleto.



- que pode reagir com 1 mol de alceno produzindo outro haleto.

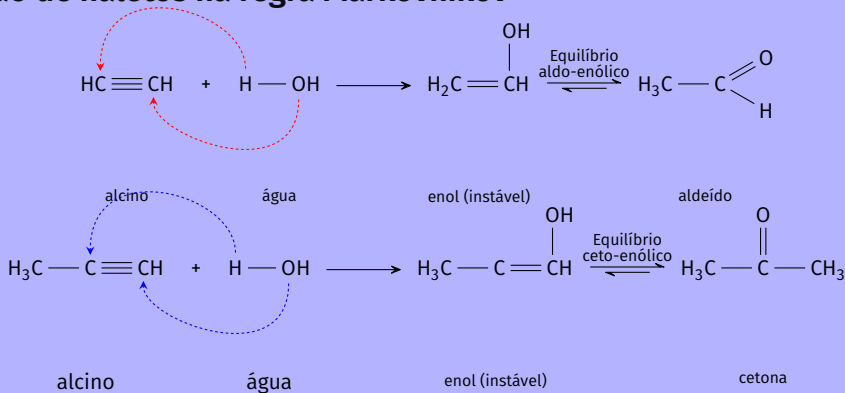


Adição de Água

- Na hidratação de um alcino não acontece a segunda adição, pois o produto da primeira adição, um **enol**, tão logo formado, se transforma em um **aldeído** ou **cetona**, dependendo do alcino utilizado.



Adição de haletos na regra Markovnikov



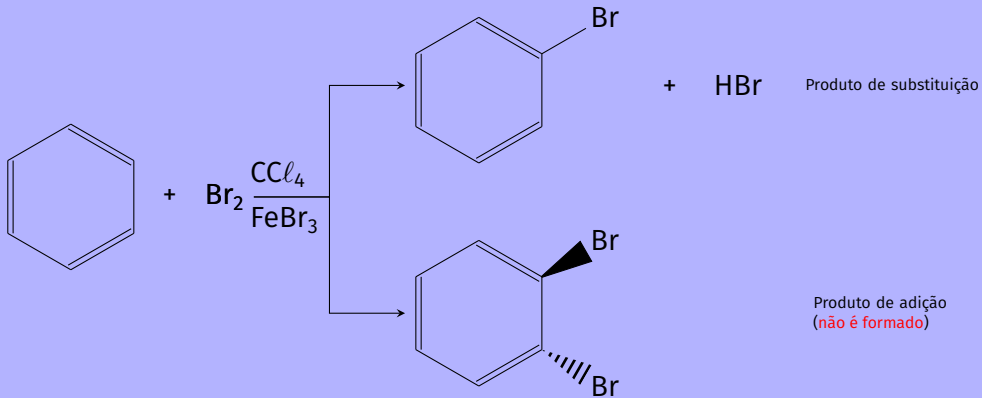
Aromáticos



Reações de Substituição I



Adição de haletos

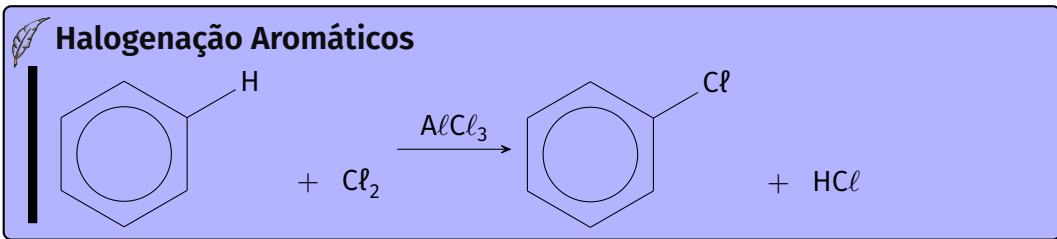


Reações de Substituição II

Nome	Exemplo
Halogenação	$\text{Ar} - \text{H} + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{FeX}_3} \text{Ar} - \text{X}$
Nitração	$\text{Ar} - \text{H} + \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Ar} - \text{NO}_2$
Sulfonação	$\text{Ar} - \text{H} + \text{SO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Ar} - \text{SO}_3\text{H}$
Alquilação de Friedel-Crafts	$\text{Ar} - \text{H} + \text{R}_2 \xrightarrow{\text{AlX}_3} \text{Ar} - \text{R}$
Alquilação de Friedel-Crafts	$\text{Ar} - \text{H} + \text{RCOX} \xrightarrow{\text{AlX}_3} \text{Ar} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{R}$

Halogenação

- Os compostos $AlCl_3$, $FeCl_3$ ou $FeBr_3$ são catalisadores.



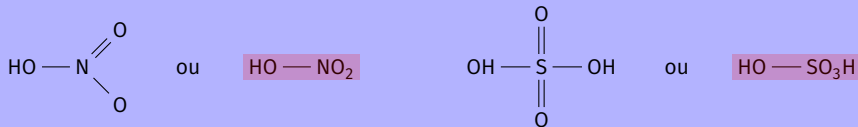
Nitração e Sulfonação

Nitração: H_2SO_4 concentrado é o catalisador.

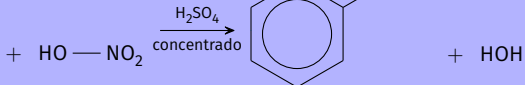
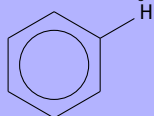
Sulfonação: necessita de H_2SO_4 fumegante, isto é, contendo SO_3 dissolvido.



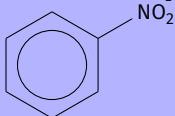
Nitração e Sulfonação Aromáticos



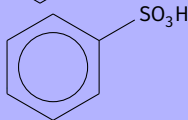
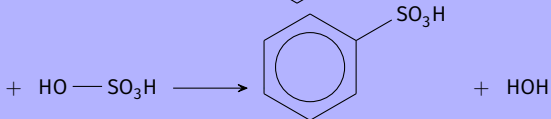
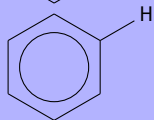
ácido nítrico (HNO_3)



ácido sulfúrico (H_2SO_4)



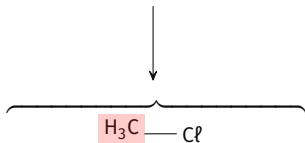
$+ \text{HOH}$



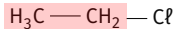
$+ \text{HOH}$

Alquilação e Acilação de Friedel-Crafts I

Haleto de aquila

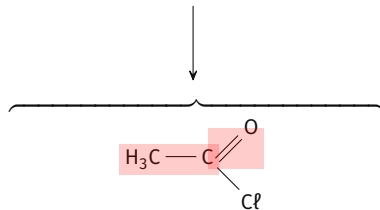


cloreto de metila

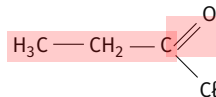


cloreto de etila

Haleto de acila



cloreto de etanoíla (acetila)



cloreto de propanoíla

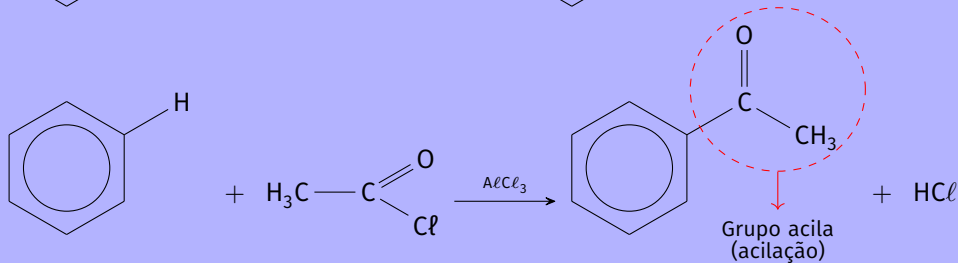
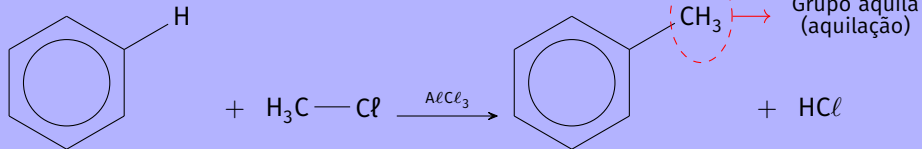
Alquilação e Acilação de Friedel-Crafts II

- É necessário catalisador apropriado geralmente $AlCl_3$, $FeCl_3$ ou $FeBr_3$.

Alquilação e Acilação de Friedel-Crafts III



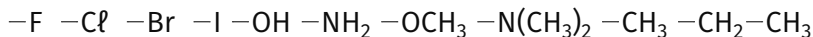
Alquilação e Acilação de Friedel-Crafts



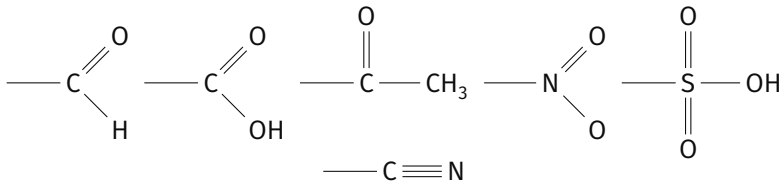
Dirigência da Substituição I

- Grupos como o $-\text{OH}$, que dirigem a reação para que ocorra nas posições **orto** e **para**, são chamados de *orto-para-dirigentes* e grupos como o $-\text{CHO}$, que dirigem a reação para a posição **meta**, são chamados *meta-dirigentes*.

Orto-para dirigentes



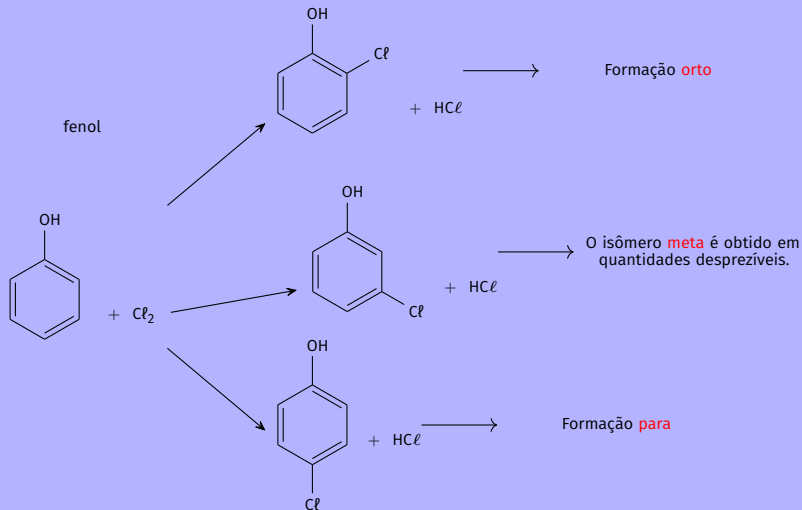
Meta-dirigentes



Diregência de Substituição-Orto



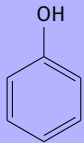
Orto diregente





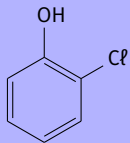
Orto diregente

Grupo **orto-
-para** diregente



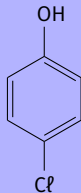
fenol

+ Cl₂



+ HCl

orto

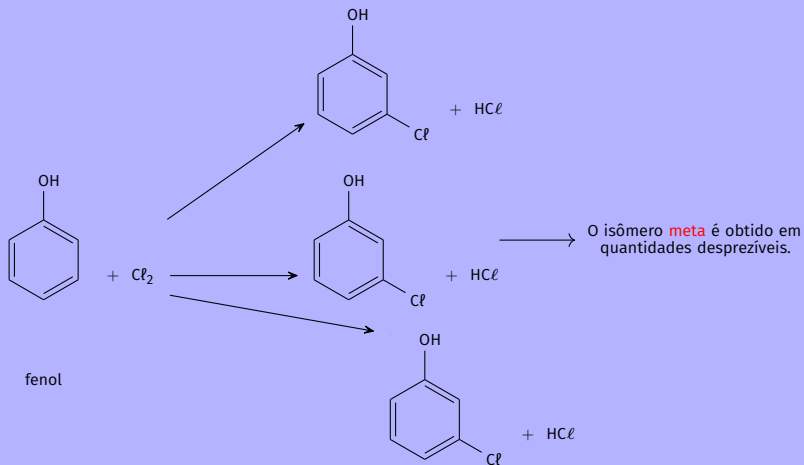


+ HCl

para



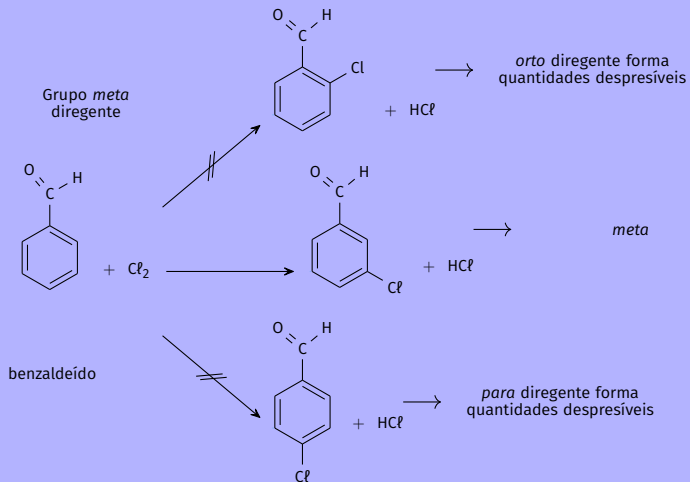
Orto diregente



Diregência de Substituição-*Meta*



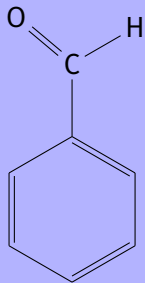
Meta diregente



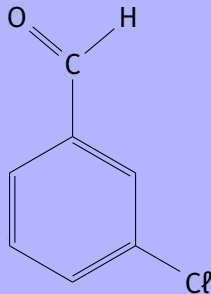


Meta diregente

Grupo *meta* diregente



benzaldeído



meta

