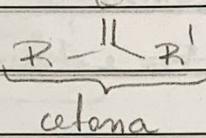
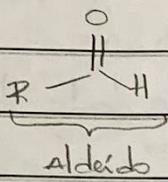


19/11 Módulo 11 - Reações de adição à Org. C=O

1. Reações de adição a aldeídos e cetonas

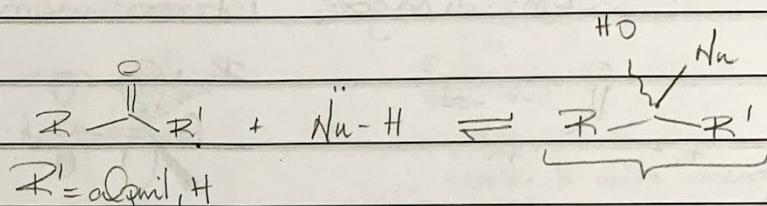
2. Reações de substituição com derivados de ácidos

### 1. Reações de adição em aldeídos e cetonas



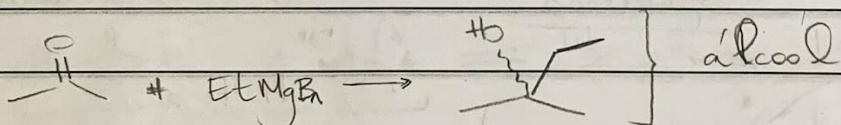
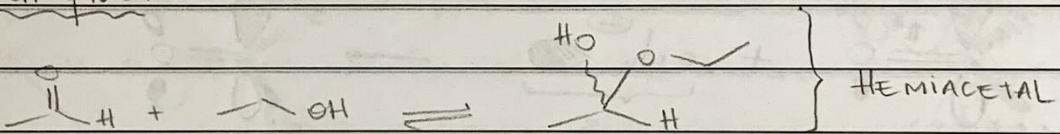
Reatividade de extrema  
importância: adição nucleofílica na carbonila

Reação geral:

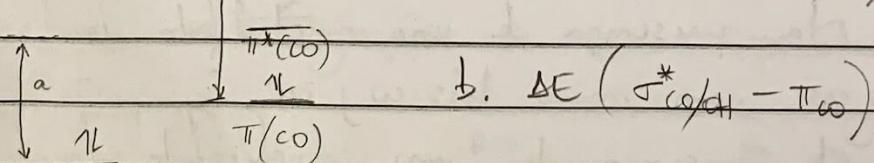
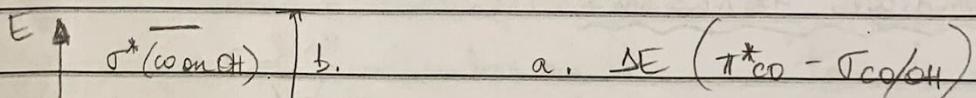
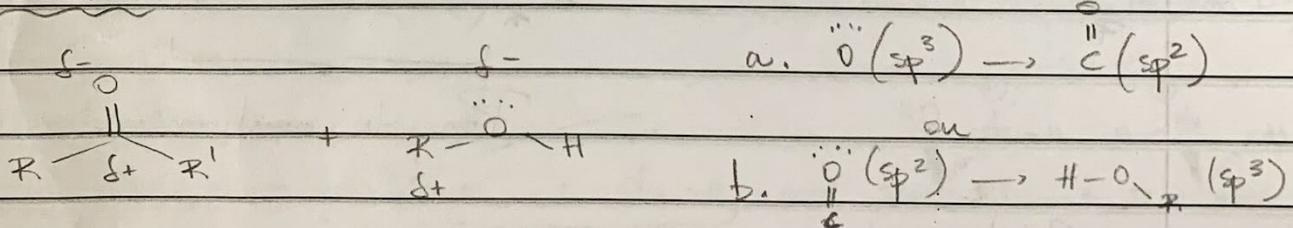


Nucleófilo é adicionado  
ao grupo  $\text{C}=\text{O}$

Exemplos:



Racional:



$$\Delta E(a.) < \Delta E(b.)$$

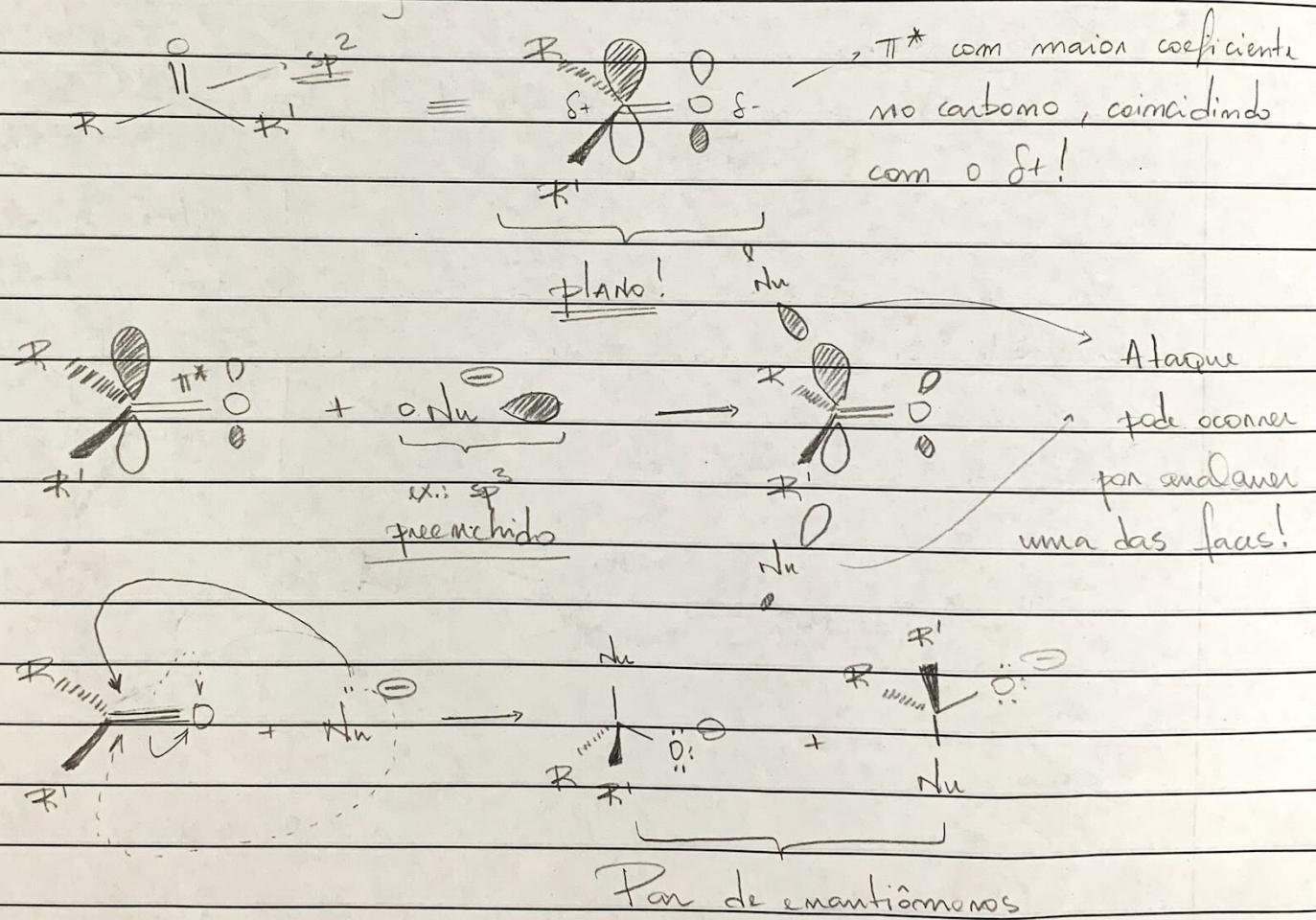
(2)

Na maioria dos casos, os compostos carbonílicos terão sua carbonila atuando como ELETROFÍLIO ao invés de nucleófilo

→ Orbitais importantes:  $\pi^*(\omega)$  e  $\sigma(\omega/\text{OH})$

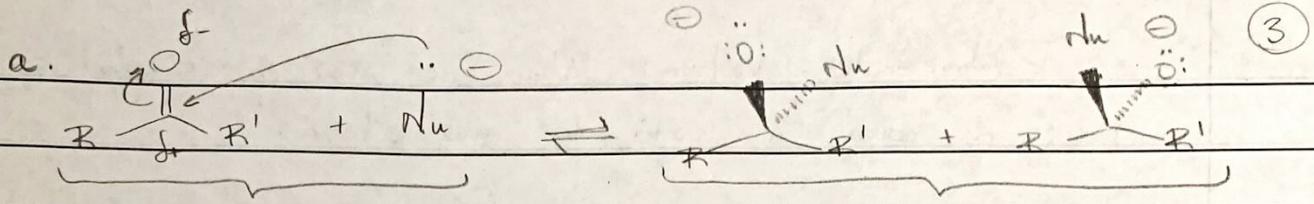
∴ quanto menor a densidade eletrônica na carbonila e quanto maior a densidade eletrônica no nucleófilo, menor a diferença de E e maior a velocidade da reação.

→ Considerações estereoquímicas



Condições REACIONAIS:

- Na presença de um nucleófilo forte e, na maioria das vezes, com mais básico; ou
- Na presença de um nucleófilo fraco e utilizando um catalisador ácido.

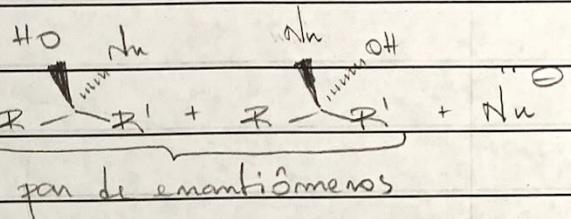
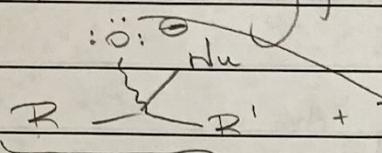


Ataque nucleofílico na

C=O em ambas as  
façãs da Oligação

Intermediário tetraédrico e

seu enantiômero



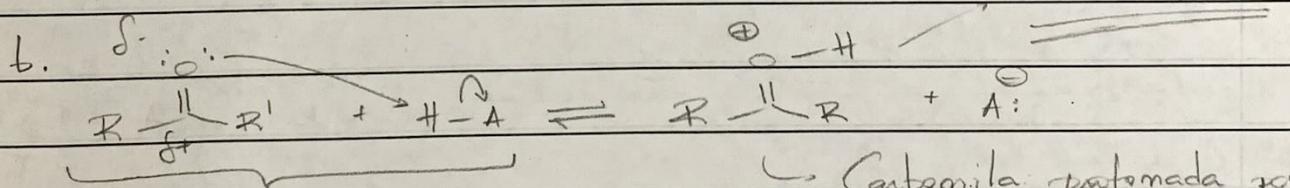
Intermediário e seu enan-  
tiômero abstraem um pró-  
ton de uma fonte de prótons

HOMO de alta energia

\*  $\text{Nu}^-$  é um nucleófilo forte e deixa mais basico.

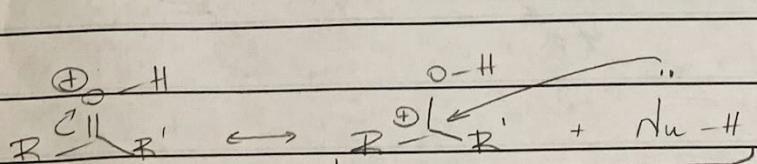
Por isso, a formação do intermediário  $\text{HO}^+$  é plausível.

\* A fonte prótons pode ser o ácido conjugado do nucleó-  
filo ou água.



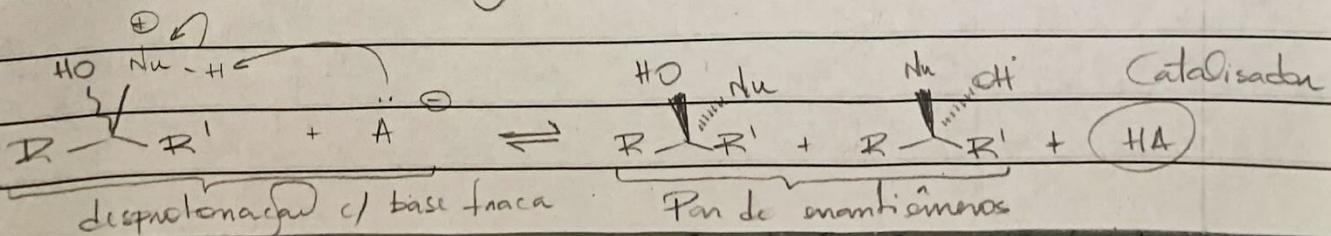
Protonação da carbamila  
por um ácido (catalisador)

cátion oxônio  
Carbamila protonada possui  
carbono da C=O mais ele-  
tronegativo ( $\pi^* \text{CO}$  abaixo em E)



Ataque nucleofílico na  
C=O em ambas as fa-  
cãs da Oligação

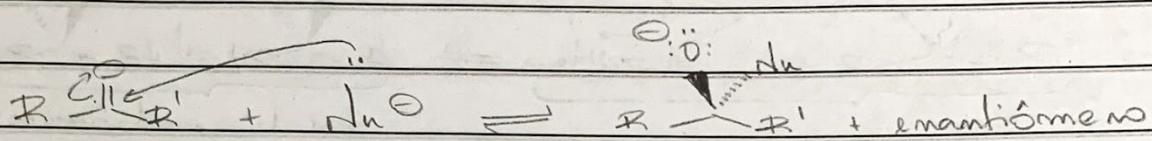
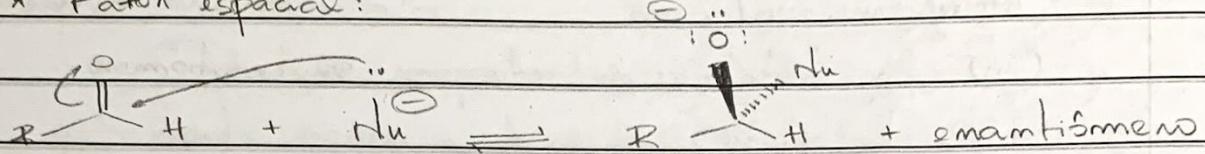
Pair de enantiômeros  
protonados:



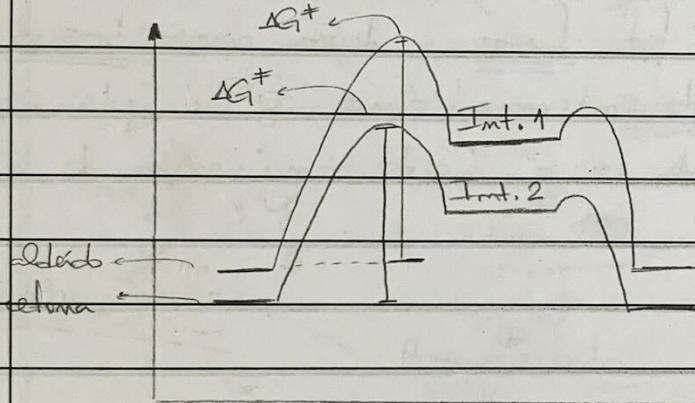
(4)

→ Reactividade relativa: Aldeídos são mais reativos em reações de radical nucleofílico que cetonas

\* Fator espacial:



O grupo alquil aumenta a tensão estérica do intermediário tetraédrico da cetona comparado ao do aldeído, tornando-o menos estável e diminuindo sua formação.



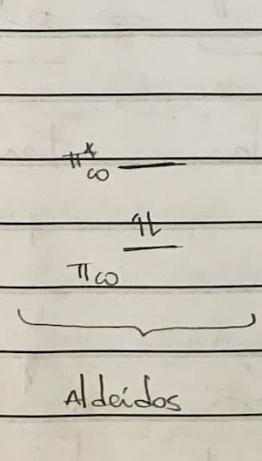
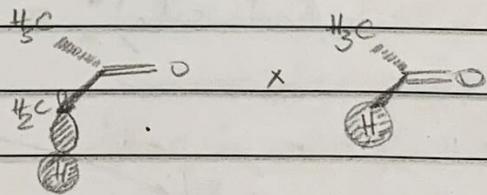
A barreira energética para a formação do intermediário da cetona ( $\Delta G^+_{\text{cetona}}$ ) é menor que a do aldeído.

$$\ln k = Q_m - \frac{E_a}{RT}$$

Quanto maior  $E_a$ , menor  $k$

26/11

\* Fator eletrônico:



Orbital vazio mais alto em energia, menos reativo com reagentes!

Aldeídos

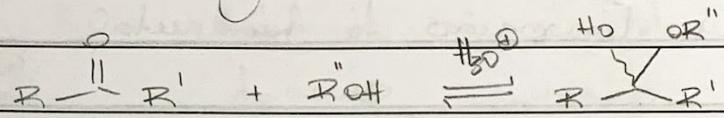
26/11

## Reações importantes:

a. Adição de álcoois e água

a. Adição de álcoois e água

Reação geral:



$\text{R}' = \text{alquil/H}$

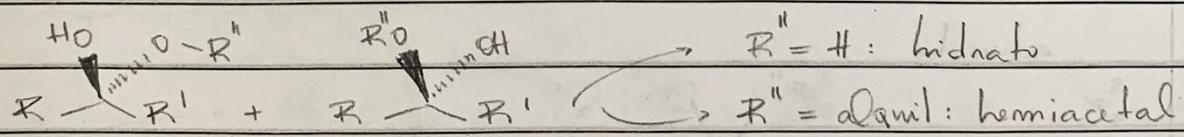
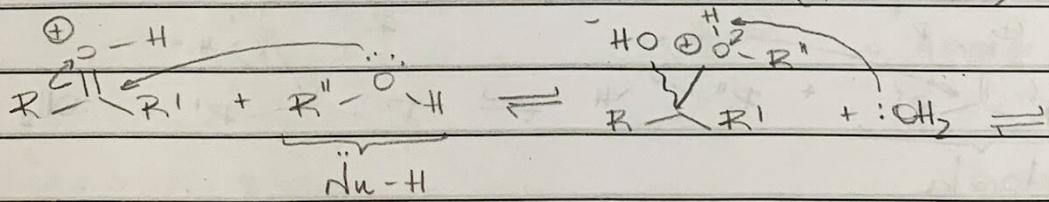
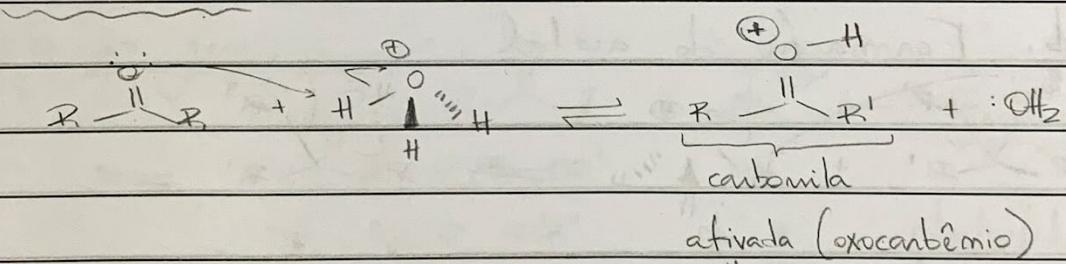
$\text{R}'' = \text{H : hidrato}$

= Alquil: hemiacetal

ou acetal

\* Reação favorece a contaminação. Pode favorecer o produto tetraédrico e ser catalisada por ácidos ou por bases (mais predominantemente ácidos)

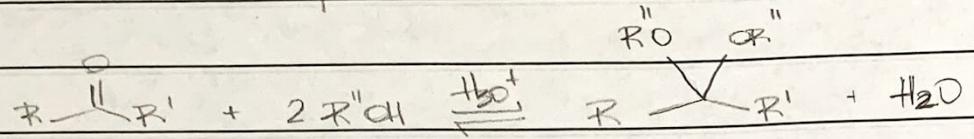
Mecanismo:



$\Rightarrow$  Dica importante: mecanismos em meio ácido dificilmente formam bases fortes. Do mesmo modo, mecanismos em meio básico dificilmente formam ácidos fortes.

6

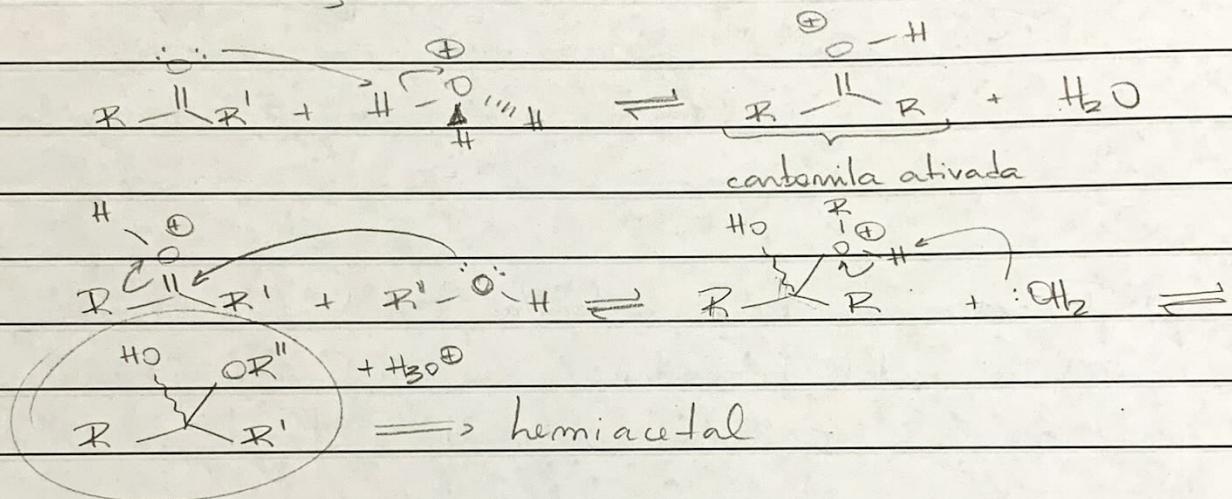
Quando aldeídos / cetonas reagem com um excesso de álcool, acetais são formados



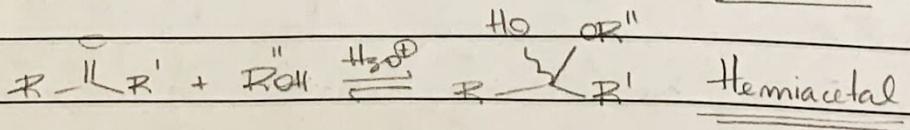
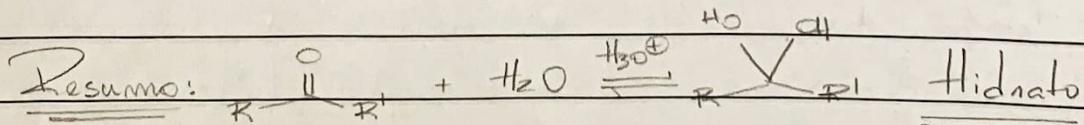
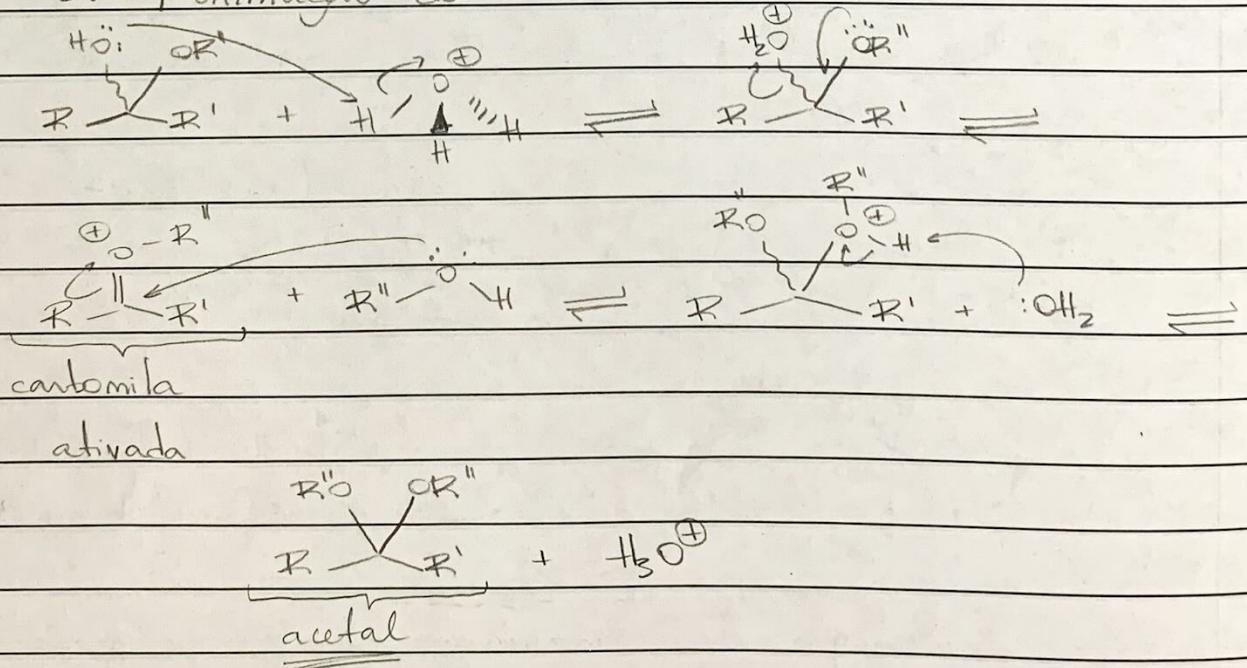
$\text{R}' = \text{Qual. H}$

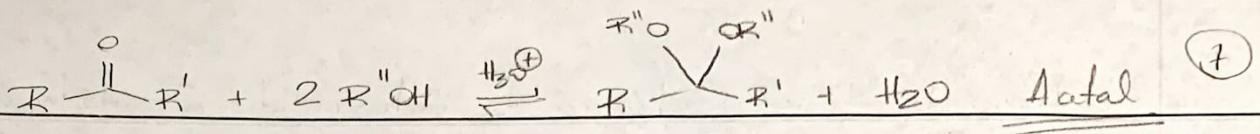
Mecanismo:

a. Formação do hemiacetal



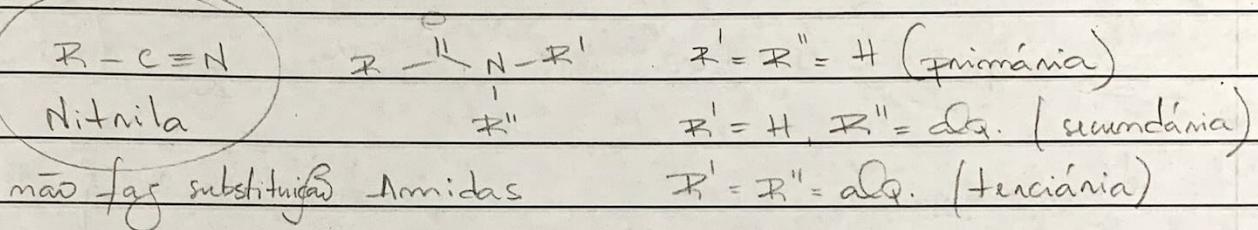
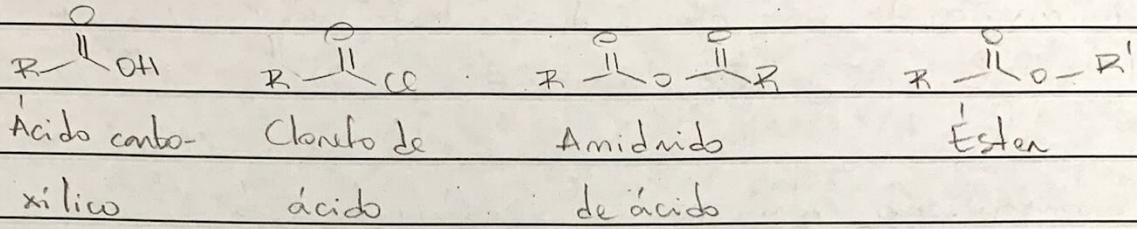
b. Formação do acetal





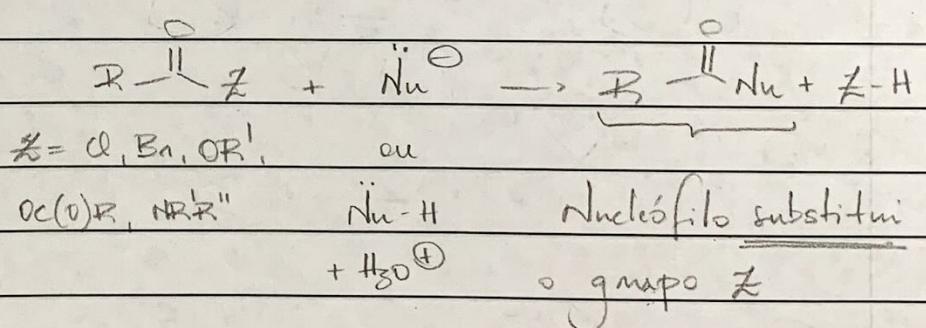
## 12 | Reações de substituição em derivados de ácido carboxílico

### Derivados de ácido carboxílico

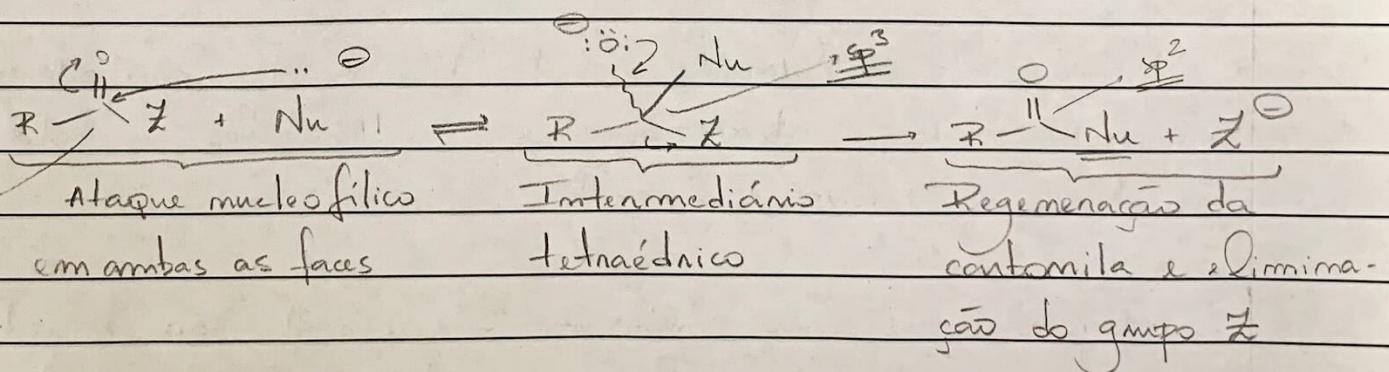


a) Reatividade extremamente importante: reações de substituição nucleofílica no carbono acílico

Reação geral:



Mecanismo geral:



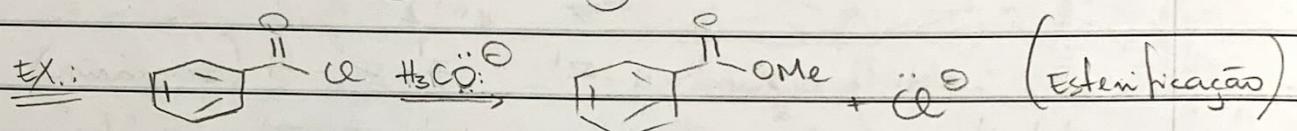
$\Rightarrow$  Por que a carbomila é regenerada?

(8)

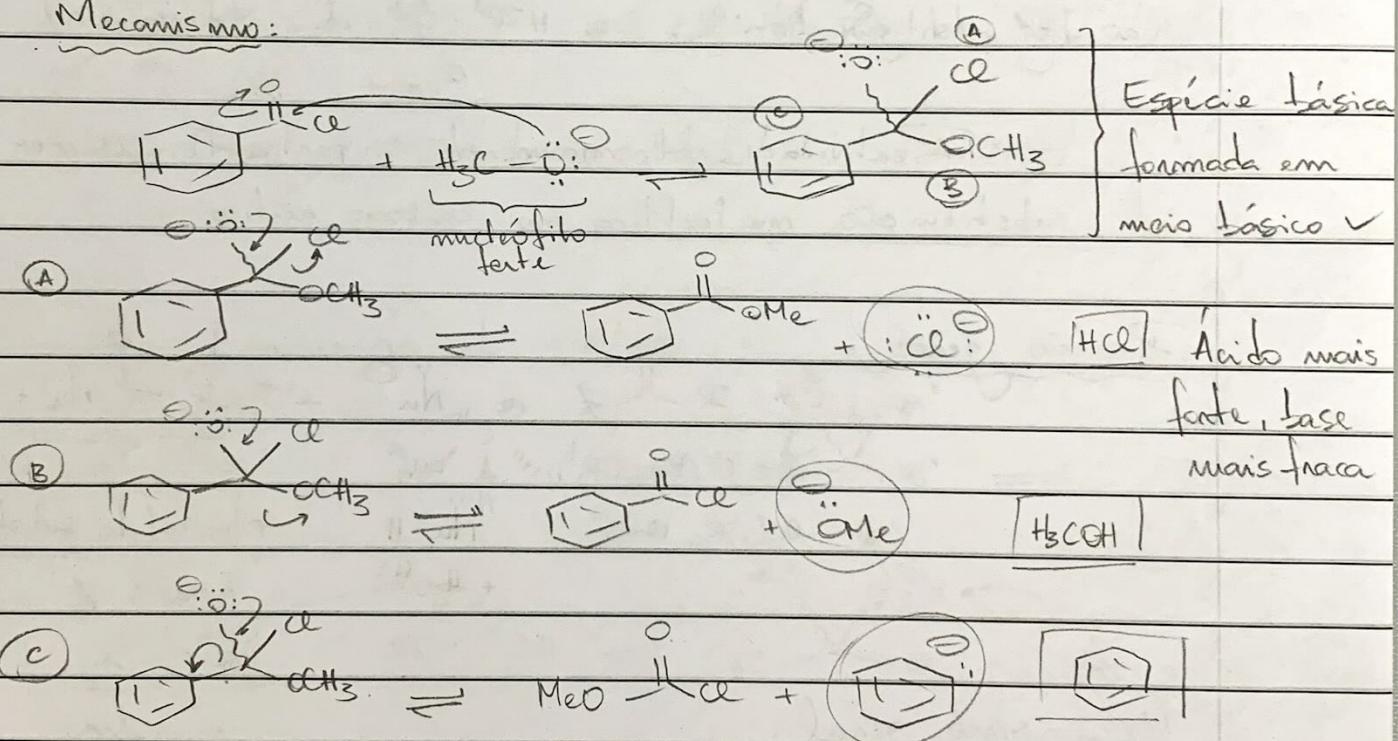
Alívio da tensão estérica do intermediário tetraédrico e potencial conjugação da carbomila c/ Nu.

De modo geral, reações em carbomilas que formem intermediários tetraédricos sempre não regeneram a carbomila pela diminuição de um grupo de saída. Todavia, grupos de saída  $H^-$  e  $C^-$  não são formados.

\* Comparação entre grupos ligados à  $C=O$



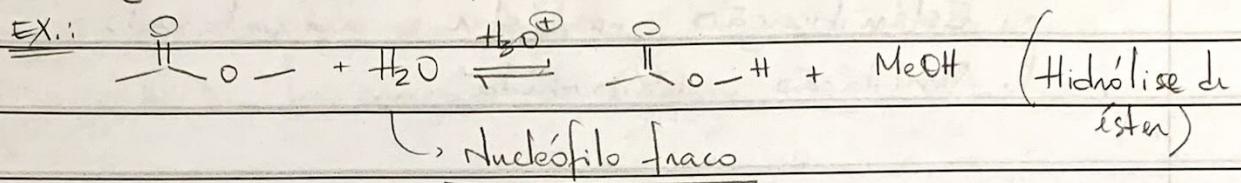
Mecanismo:



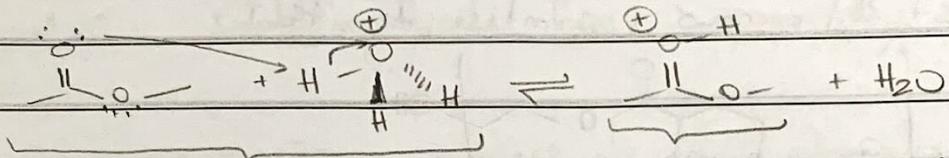
Mecanismos de diminuição tendem a ter grupos de saída majoritários como bases fracas (ex.: halogênios, substâncias neutras e ânions conjugados).

No geral, bases que envolvem  $C^-$  ou  $O^-H^-$  são muito fortes e não são liberadas. Por conta disso, aldeídos ( $-H$ ) e cetonas ( $-R$ ) não reagem por substituição, apenas adição.

\* Reações também podem ser em meio ácido

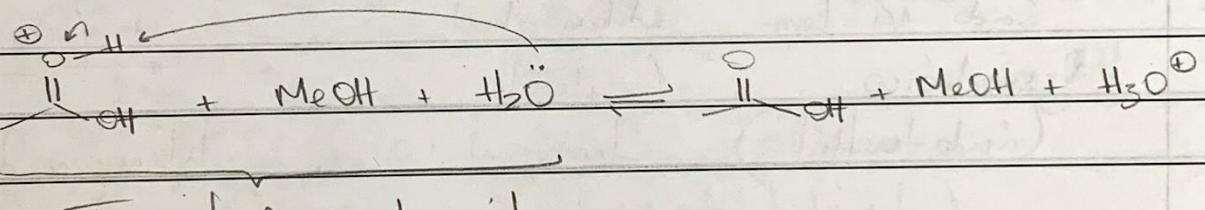
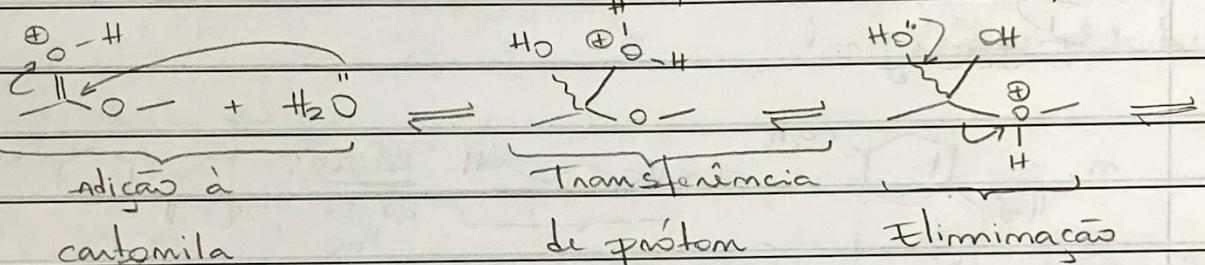


Mecanismo:



Ativação da carbomila

Carbamila ativada (igual ao visto para aldeídos e cetonas)

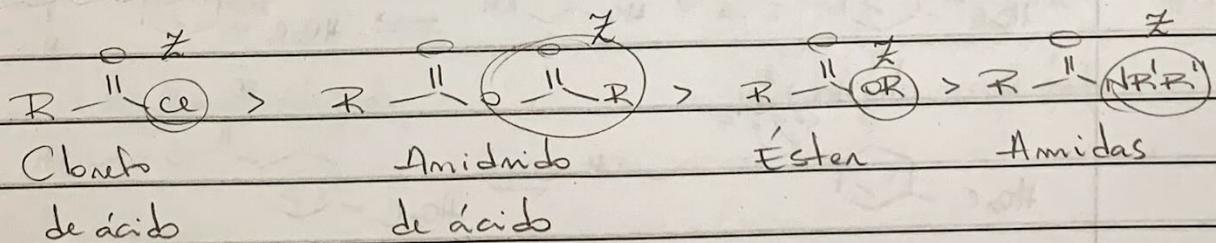


Transferência de próton

⇒ Transferências de próton podem ocorrer:

- |                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| 1. Antes de um ataque nucleofílico; | nas três, em duas ou em apenas uma etapa |
| 2. Antes de uma eliminação;         |  |
| 3. Ao final do mecanismo.           |  |

\* Reactividade de derivados de ácidos



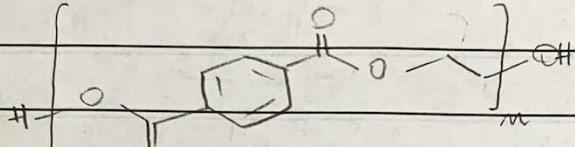
aumenta força da base! →

⑩

## Aplicações de polímeros

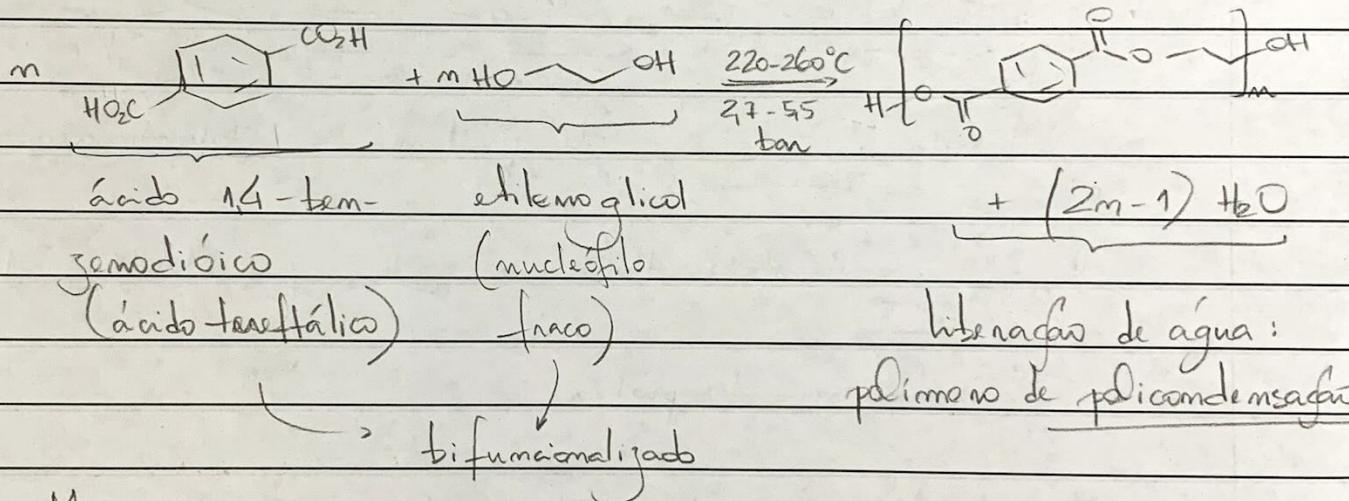
- a. Esterificação: poliéster e policarbonato
- b. Amidação: poliamida

### a. Esterificação: síntese do PET

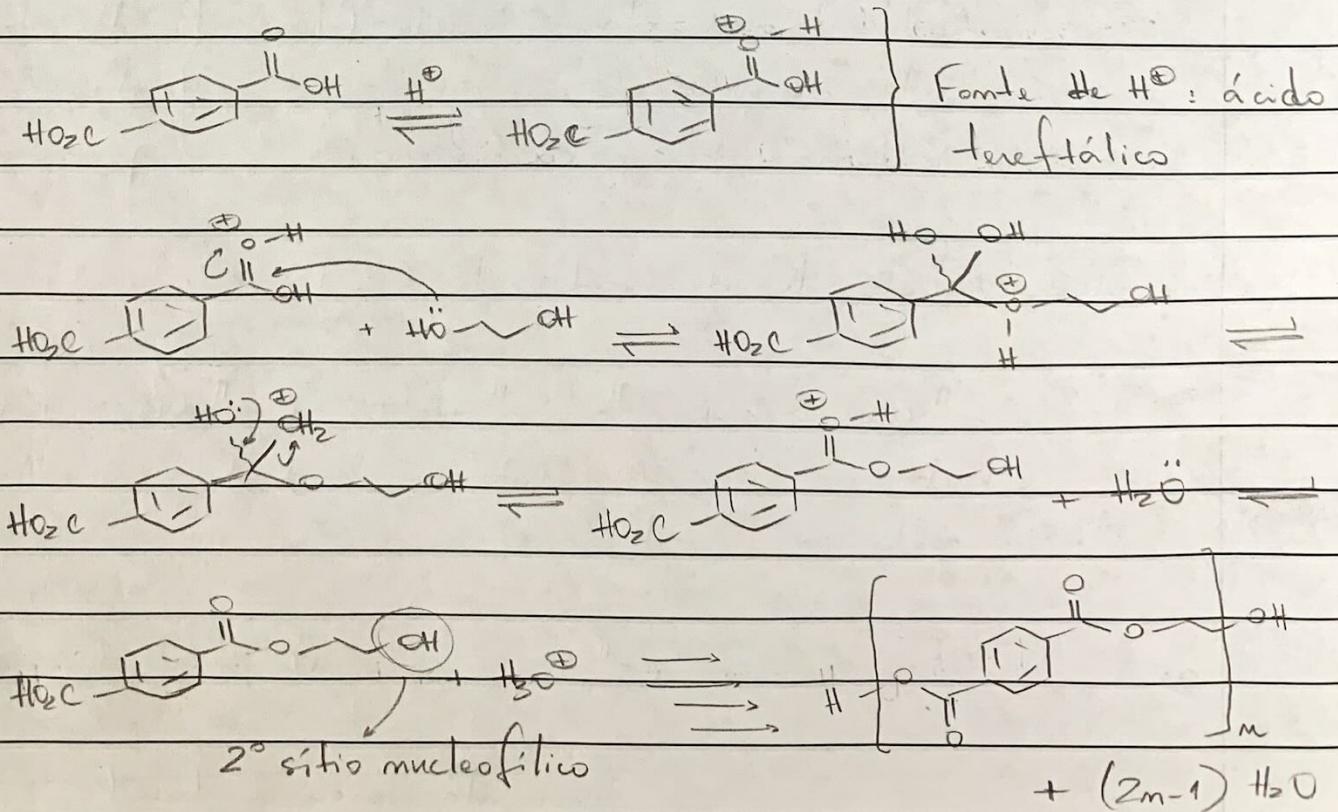


→ polietileno tereftalato

### Reação geral:



### Mecanismo:

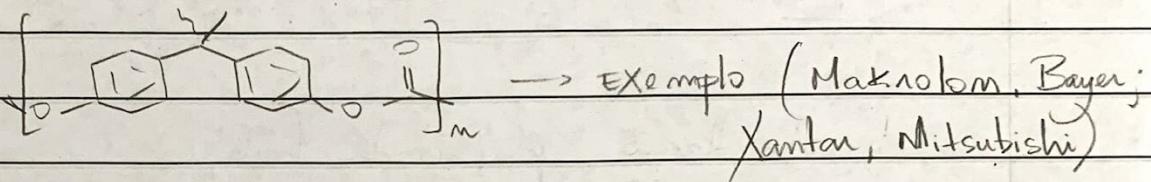


→ Como reação está em eq., a água é constantemente removida por destilação para deslocar o eq. para a formação do éster.

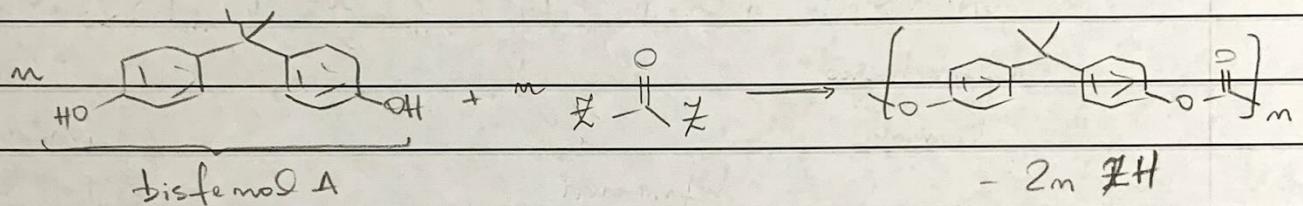
→ PET: Etileenglicol

PBT: Butileenglicol ( $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ )

a2. Esterificação: síntese do policarbonato



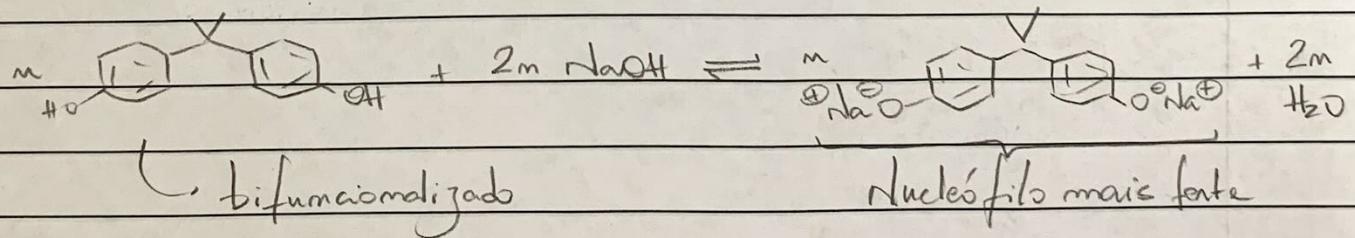
Reações gerais:



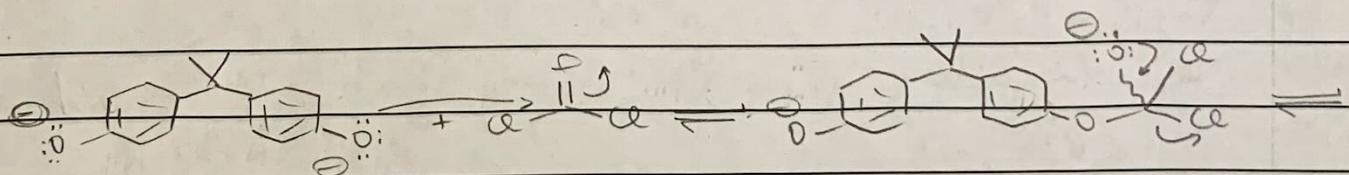
$Z = \text{Cl} \quad (\text{Cl}_2\text{CO}: \text{fósforo})$   
 $Z = \text{OPh} \quad ((\text{Ph})_2\text{CO}: \text{carbonato de difenila})$   
 → Nucleófilo extremamente reativo ("bifuncionalizado")

Mecanismo (fósforo):

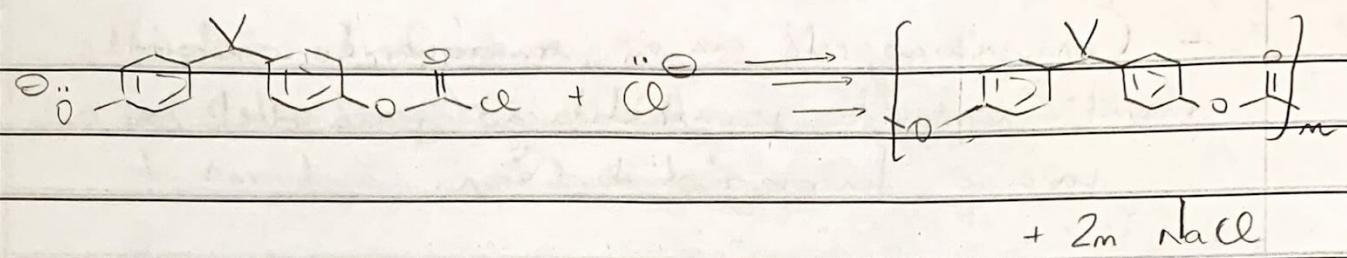
a. Desprotonações do bisfenol A:



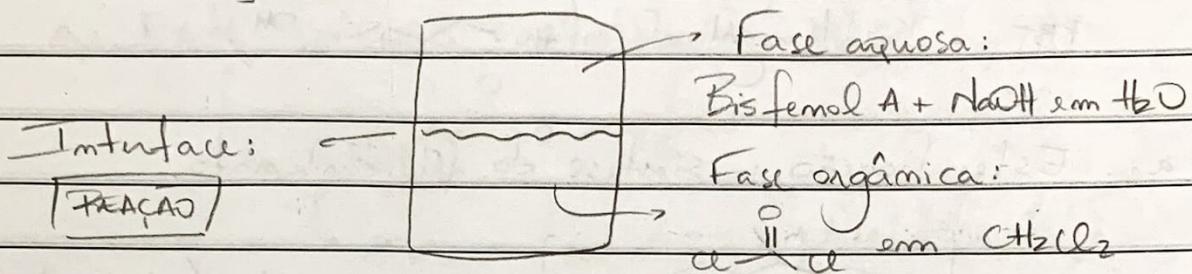
b. Substituição:



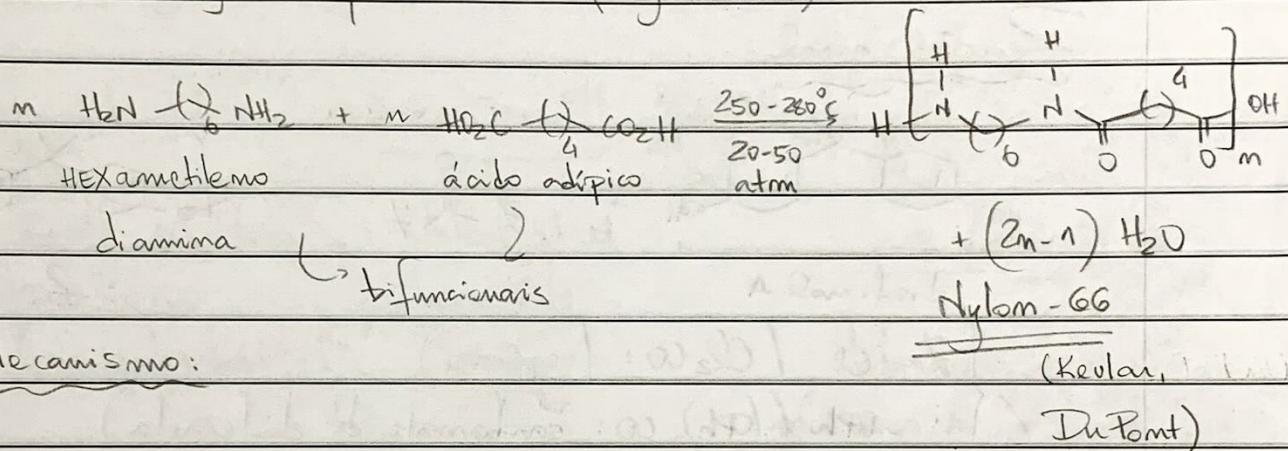
(12)



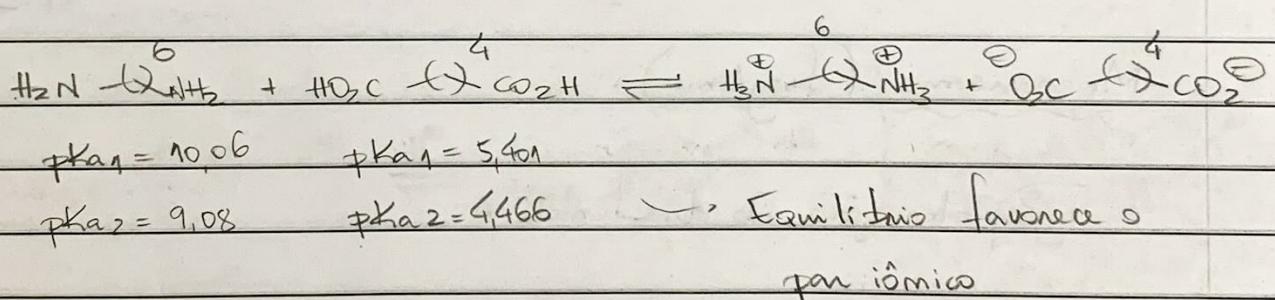
→ Reações bifásica:



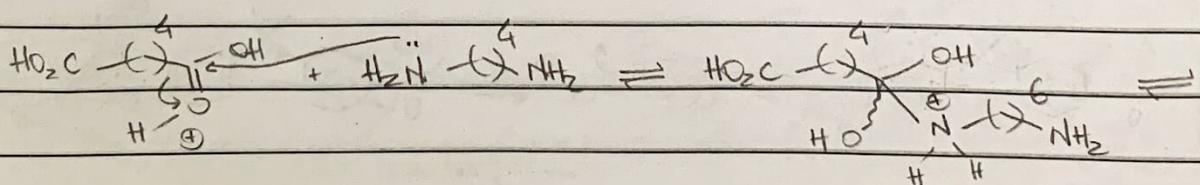
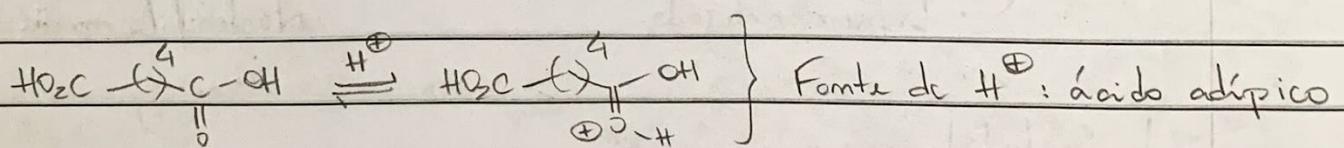
b. Amidações: poliamida (Nylon-66)

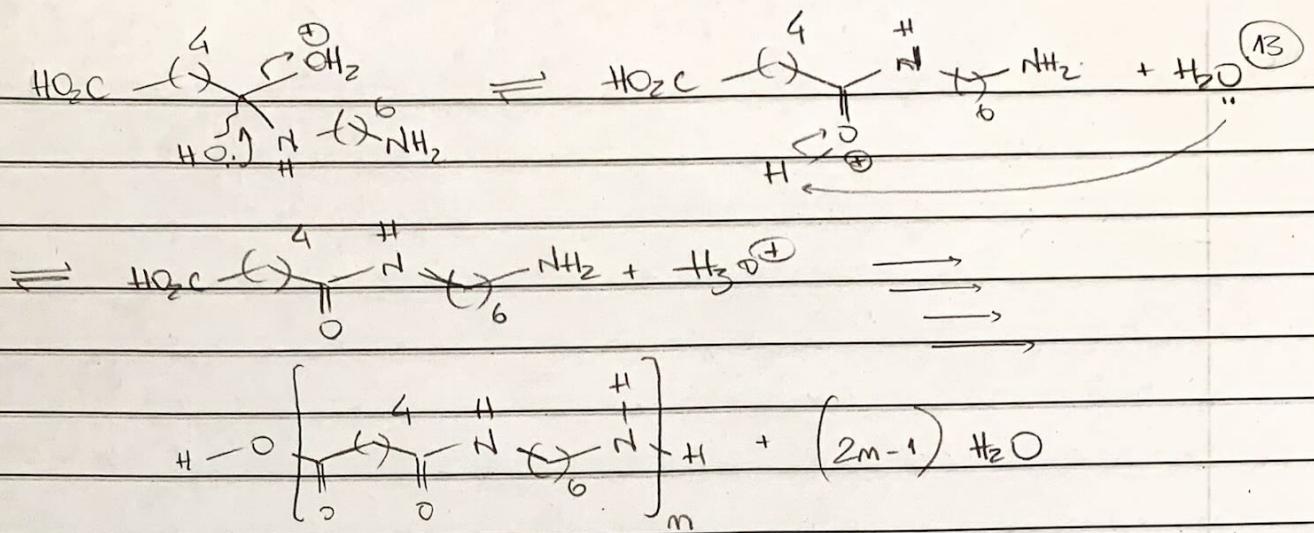


1. Equilíbrio ácido-base:

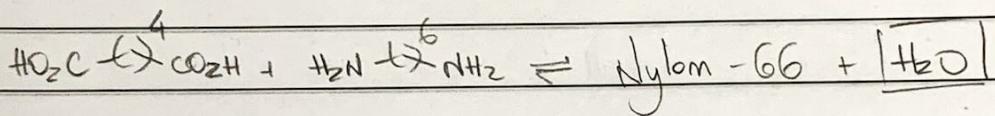
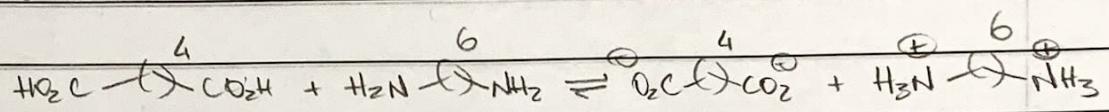


2. Condensações:





→ Dois enunciados:



• Reação entalpicamente favorável:  $\Delta H = -17 \pm 1,5 \text{ cal mol}^{-1}$

↳ ligação amídica é forte e estável  $(10.1016/0032-3950(66)90207)$

• Reação entropicamente desfavorável:  $\Delta S \approx -20 \text{ a } 30 \text{ cal mol}^{-1}\text{C}^{-1}$   
 ↳ água formada "organiza" o sistema por ligações de H!

• Remoção de  $\text{H}_2\text{O}$  é facilitada pela alta T, o que aumenta a entropia do sistema, desloca o eq. da amida para p/  
 ↳ nylon e o ácido/tase para as espécies livres

• Alta pressão mantém os monômeros voláteis em solução,  
 aumenta a velocidade da reação e produz cadeias maiores, o que é melhor para a indústria.