

# QUÍMICA: ORGÂNICA IV (REAÇÕES)

## REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO

São assim denominadas porque um hidrogênio da molécula orgânica é substituído por um átomo de halogênio, por um grupo nitro (NO<sub>2</sub>) ou um grupo ácido sulfônico (SO<sub>3</sub>H).

### Quem sofre reação de substituição?

Reações de substituição ocorrem com compostos estáveis:

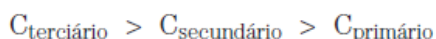
- alcanos
- ciclanos com 5 ou mais carbonos
- arenos (contém o anel aromático)

### Condições

Os alcanos possuem baixa reatividade, por isso, sofrem reações de substituição apenas na presença de luz de frequência específica ou aquecimento.

### Reatividade

O hidrogênio que sofre mais facilmente substituição é o ligado a carbono terciário, e o mais dificilmente substituível é o ligado a carbono primário.



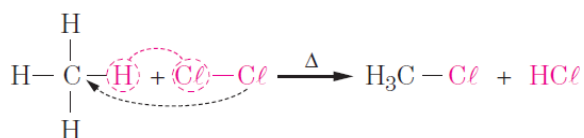
facilidade de saída do hidrogênio (H)

## SUBSTITUIÇÃO DE ALCANOS

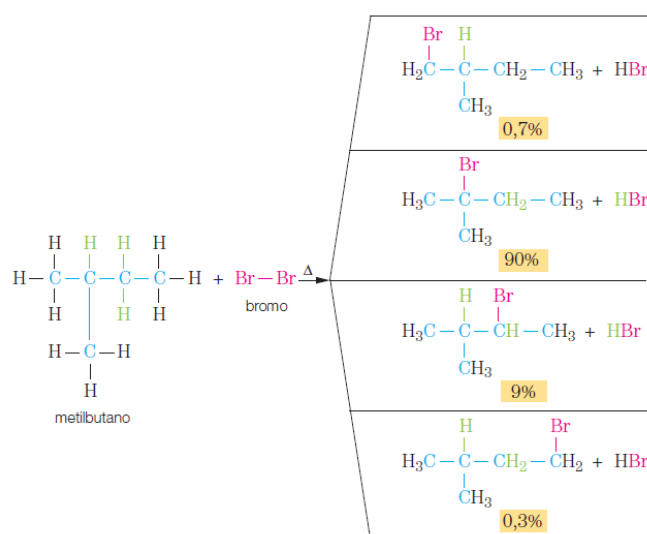
### HALOGENAÇÃO

Consiste na adição de um halogênio, que pode ser Cl<sub>2</sub> (cloração) ou Br<sub>2</sub> (bromação). A reação com F<sub>2</sub> é bastante violenta e a com o I<sub>2</sub> praticamente não ocorre.

Por ser uma reação radicalar, é necessário quebrar certas ligações e produzir radicais livres, e as condições para isso são luz ou aquecimento.

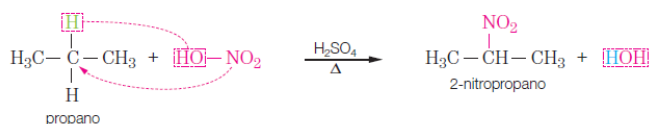


Essa reação produz uma mistura de isômeros de haletos de alquila, ocorrendo em maior quantidade a reação que acontece com o carbono mais reativo.



### NITRAÇÃO

Consiste na adição de ácido nítrico (HO-NO<sub>2</sub>) com aquecimento. O produto inorgânico formado é a água.



### SULFONAÇÃO

Consiste na reação com ácido sulfúrico (HO-SO<sub>3</sub>H) concentrado e fumegante (com SO<sub>3</sub> dissolvido), com aquecimento. O produto inorgânico formado é a água.

## SUBSTITUIÇÃO EM CICLANOS

Devido a sua estabilidade (baixas tensões angulares), os ciclanos com 5 ou mais carbonos sofrem reações de substituição.

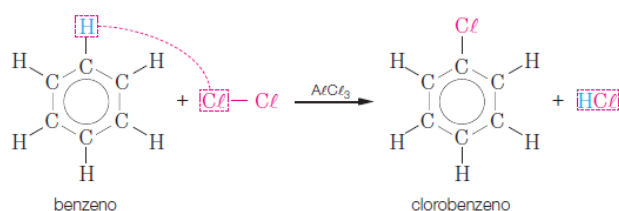
Essas reações ocorrem nas mesmas condições que os alcanos (luz ou aquecimento), e o produto obtidos em maior quantidade obedece à regra de reatividade do hidrogênio:



## SUBSTITUIÇÃO EM ARENOS

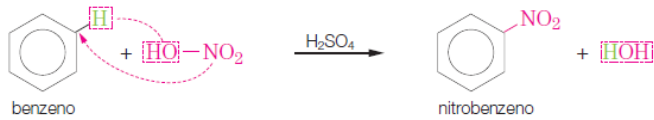
### HALOGENAÇÃO

Requer catálise apropriada, geralmente AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub> ou FeBr<sub>3</sub>.



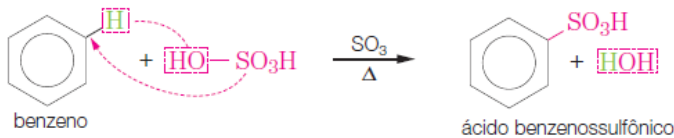
## NITRAÇÃO

Requer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado como catalisador.



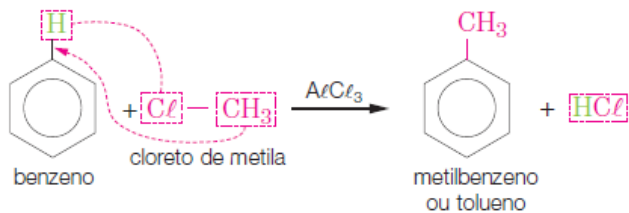
## SULFONAÇÃO

Requer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fumegante, ou seja, contendo  $\text{SO}_3$  dissolvido).



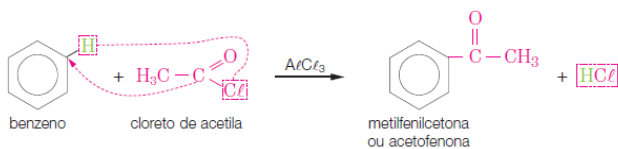
## ALQUILAÇÃO

É a substituição de um ou mais hidrogênios do anel aromático por um ou mais radicais derivados de alcanos.



## ACILAÇÃO

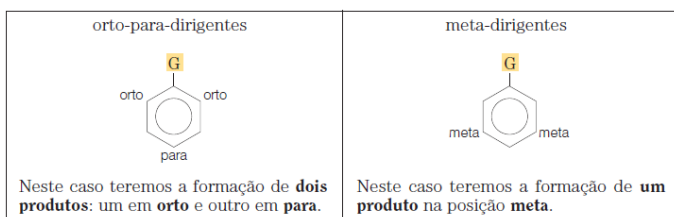
É a substituição de um ou mais hidrogênios de um anel aromático por um ou mais radicais derivados de ácidos carboxílicos.



As reações de alquilação e de acilação são denominadas reações de **Friedel-Crafts**.

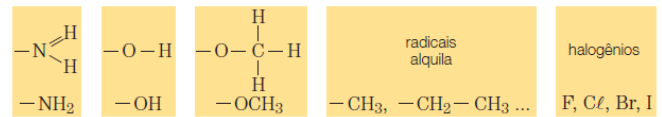
## DIRIGÊNCIA EM AROMÁTICOS

O primeiro substituinte (átomo ou grupo de átomos) de um hidrogênio do anel benzênico orientará a posição na qual irá ocorrer a segunda substituição. Esse primeiro substituinte será denominado grupo dirigente e poderá ser de dois tipos:



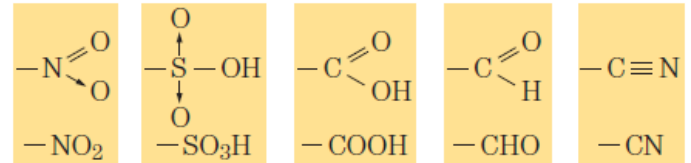
### Grupos orto-para dirigentes:

São formados somente por um átomo ou então um grupo de átomos unidos por ligações simples (ou somatório das cargas negativo).



### Grupos meta dirigentes:

São formados por um grupo de átomos que possuem pelo menos uma ligação dupla, tripla ou dativa (ou somatório das cargas positivo).



### CUIDADO!



Na presença de catalizador como  $\text{AlCl}_3$  ou  $\text{FeCl}_3$  e sem a necessidade de luz ou aquecimento, a substituição ocorre no anel aromático (nnn = noite neve núcleo). Com luz ou aquecimento e sem a necessidade de catalisador, a substituição ocorre na cadeia lateral, como ocorre no caso dos alcanos (ccc = calor claro cadeia).

## REAÇÕES DE ADIÇÃO

São características de hidrocarbonetos insaturados e ocorrem com a quebra de ligações  $\pi$ .

### Quem sofre reações de adição?

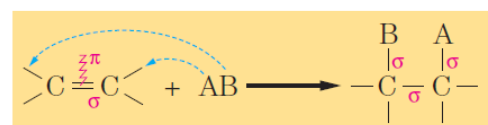
- Alcenos (dupla ligação),
- Alcinos (tripla ligação),
- Cíclicos (com 3 ou 4 carbonos e ocorre com a quebra de uma ligação  $\sigma$ )
- Arenos (em condições especiais)

### Atenção!!!

A reação de adição origina apenas 1 produto.

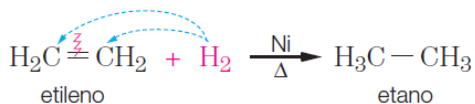
## ADIÇÃO EM ALCENOS E ALCINOS

### ESQUEMA GERAL

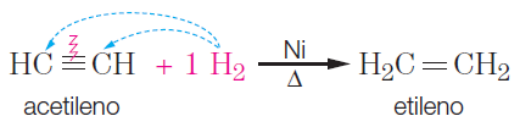


### HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA

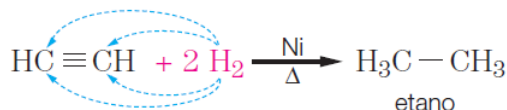
Ocorrem com o gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e são catalisadas por metais como o Ni, Pt e o Pd, num processo denominado **adsorção**.



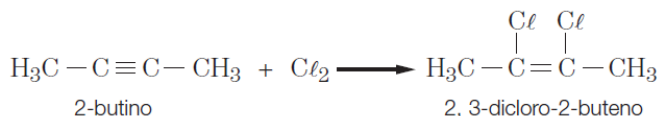
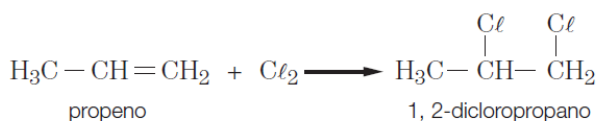
### HIDROGENAÇÃO PARCIAL



### HIDROGENAÇÃO TOTAL



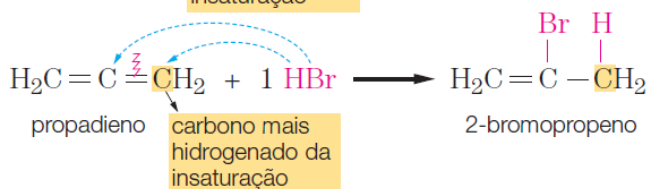
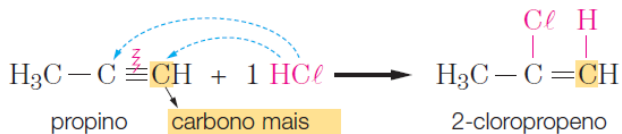
### HALOGENAÇÃO



### REGRA DE MARKOVNIKOV

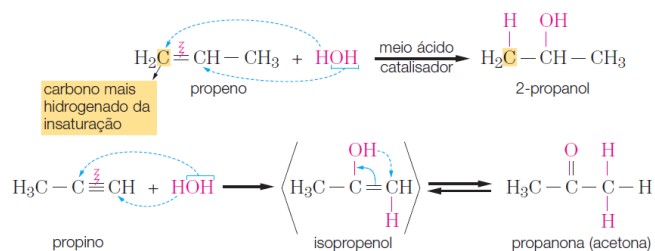
O hidrogênio do HX ou do HOH adiciona-se ao carbono da dupla ou tripla ligação **mais hidrogenado**.

### ADIÇÃO DE HX



### HIDRATAÇÃO

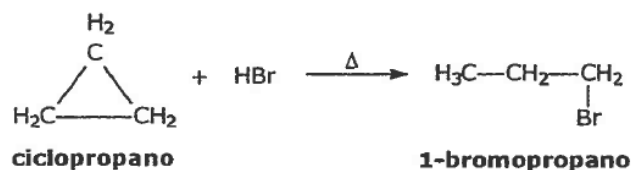
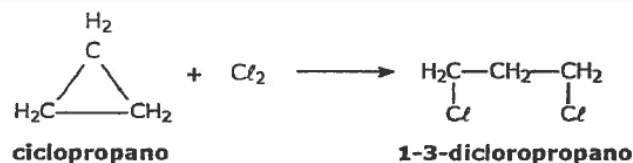
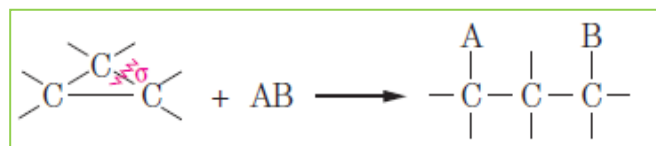
Na hidratação de alcinos, só é possível adicionar 1 molécula de água, pois o produto formado, o enol, é instável e passa a ter um equilíbrio dinâmico ceto-enólico ou aldo-enólico.



Se o grupo OH presente no enol estiver situado em carbono secundário, haverá a formação de uma cetona; entretanto, se o grupo OH estiver situado em carbono primário, irá formar-se um aldeído.

## ADIÇÃO DE CICLANOS

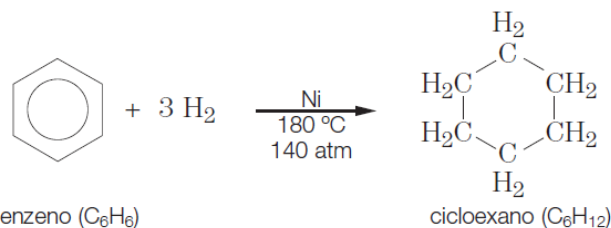
Os ciclanos de três ou quatro carbonos, como apresentam anéis instáveis, também sofrem esse tipo de reação devido à quebra de uma ligação sigma ( $\sigma$ ) entre carbonos do anel, originando compostos de cadeia aberta.



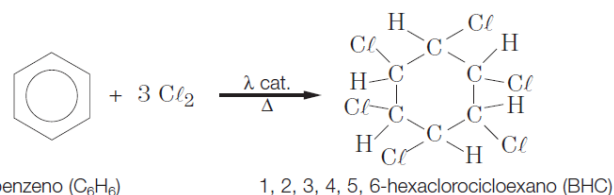
## ADIÇÃO EM ARENOS

Os aromáticos, devido à ressonância, normalmente sofrem reações de substituição; porém, em condições enérgicas ou em condições especiais (altas pressões, catalizador, etc), podem sofrer reações de adição.

### HIDROGENAÇÃO TOTAL DO BENZENO



### CLORAÇÃO TOTAL DO BENZENO



O BHC é utilizado em grande escala como inseticida.

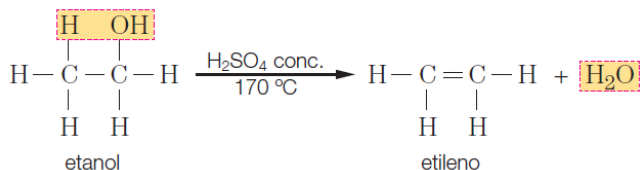


## REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

### DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS

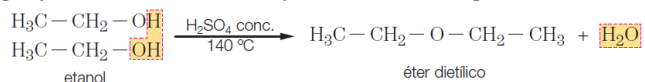
#### DESIDRATAÇÃO INTRAMOLECULAR

Ocorre a eliminação de uma molécula de água do interior de cada molécula de álcool.

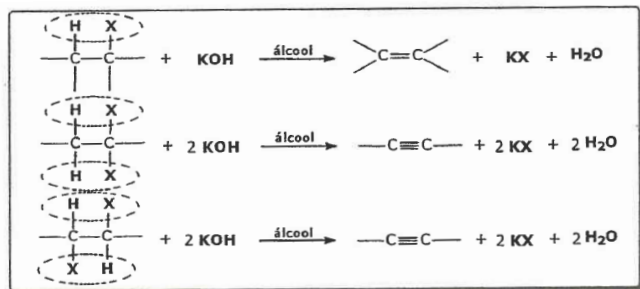


#### DESIDRATAÇÃO INTERMOLECULAR

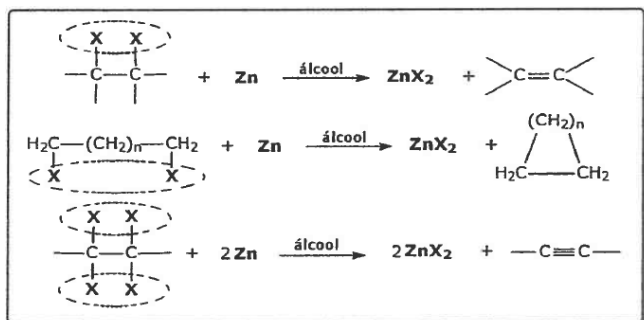
Ocorre a eliminação de uma molécula de água a partir de duas moléculas de álcool, pela interação dos grupos OH, através das pontes de hidrogênio.



### ELIMINAÇÃO DE HX



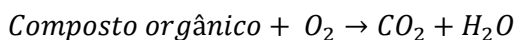
### ELIMINAÇÃO DE X<sub>2</sub>



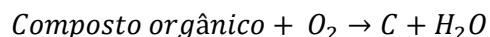
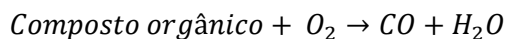
## REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

### COMBUSTÃO

#### COMBUSTÃO COMPLETA

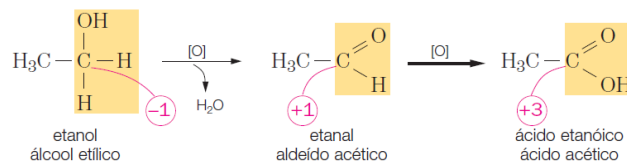


#### COMBUSTÃO INCOMPLETA

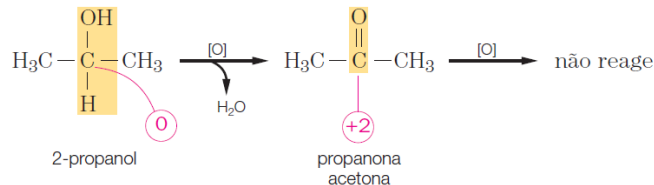


### OXIDAÇÃO DE ÁLCOOIS

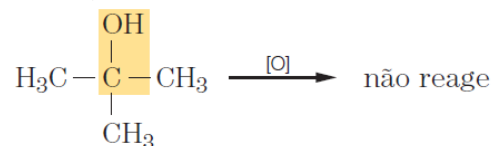
#### OXIDAÇÃO DE ÁLCOOL PRIMÁRIO



#### OXIDAÇÃO DE ÁLCOOL SECUNDÁRIO



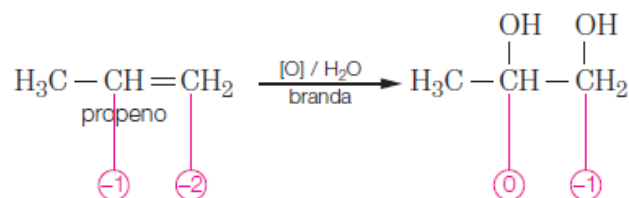
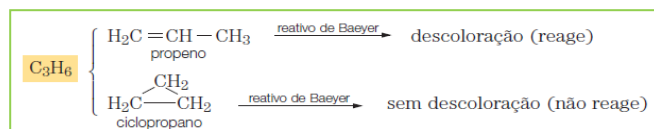
#### OXIDAÇÃO DE ÁLCOOL TERCIÁRIO



### OXIDAÇÃO EM HIDROCARBONETOS INSATURADOS

#### OXIDAÇÃO BRANDA

A oxidação branda ocorre com hidrocarbonetos insaturados; o elemento oxigênio geralmente é obtido a partir do permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) em **ligeiramente básico**, diluído e a frio. Nessas condições, o KMnO<sub>4</sub> é o agente oxidante, denominado **reativo de Baeyer**, o qual apresenta coloração violeta. A principal aplicação dessa reação consiste na diferenciação de alquenos e cicloalcanos, que são isômeros de cadeia, pois apenas os alquenos sofrerão esse tipo de reação, por apresentarem ligação π em sua estrutura.



#### OXIDAÇÃO ENÉRGICA

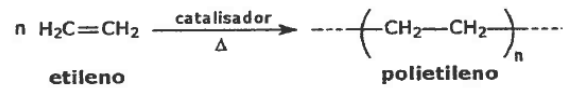
A oxidação enérgica ocorre em alcenos, alcinos e ciclanos e é feita a quente, com permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) em **meio ácido** (H<sup>+</sup>).

**Caso seja formado um aldeído, ele é oxidado a ácido carboxílico.**

## REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

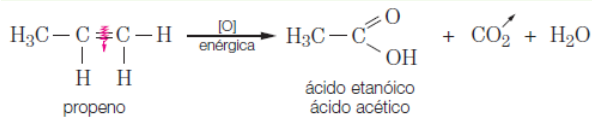
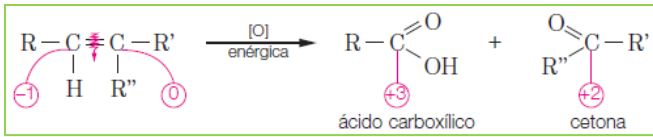
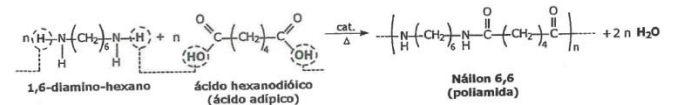
### POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

As substâncias utilizadas na produção desses polímeros apresentam obrigatoriamente pelo menos uma dupla ligação entre carbonos. Durante a polimerização, ocorre a ruptura da ligação  $\pi$  e a formação de duas novas ligações simples, como mostra o esquema:



### POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO

Esses polímeros são formados, geralmente, pela reação entre dois monômeros diferentes, com a eliminação de moléculas pequenas — por exemplo, água. Nesse tipo de polimerização, os monômeros não precisam apresentar duplas ligações entre carbonos, mas é necessária a existência de dois tipos de grupos funcionais diferentes.



### OZONÓLISE

A ozonólise utiliza ozônio ( $\text{O}_3$ ) na presença de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e zinco ( $\text{Zn}$ ). Os átomos de oxigênio do ozônio ligam-se aos carbonos da dupla ligação do alqueno (**ozonização**), originando um composto intermediário instável, denominado ozoneto ou ozonida, o qual, por sua vez, se **hidrolisa**, originando aldeídos e/ou cetonas.

