



IME 2007

**COMPLEMENTO ÀS
DICAS DE QUÍMICA**

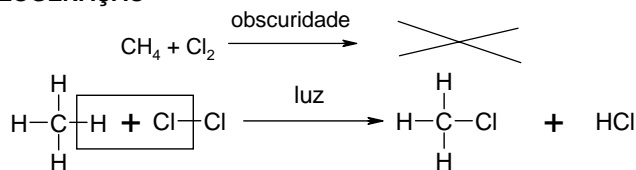
Reações Orgânicas

www.elitecampinas.com.br

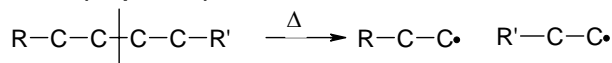
(19) 3251 1012

REAÇÕES ORGÂNICAS – ALCANOS

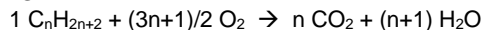
HALOGENAÇÃO



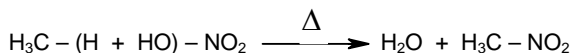
CRACKING (ou pirólise)



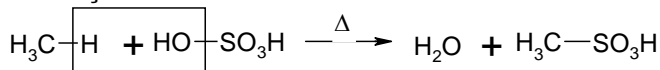
COMBUSTÃO



NITRAÇÃO – HNO₃ conc.

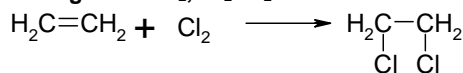


SULFONAÇÃO – H₂SO₄ conc.

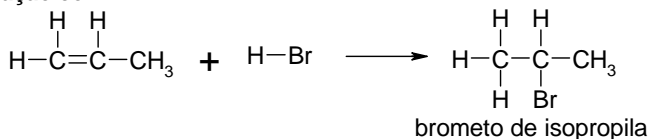


REAÇÕES ORGÂNICAS – ALCENOS

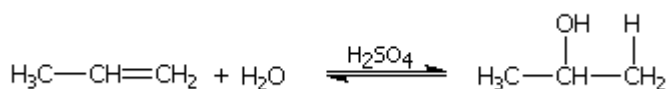
Reação com Halogênios: Cl₂, Br₂ e I₂



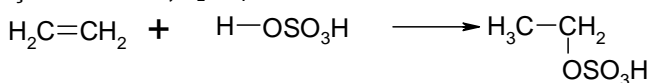
Reação com HX



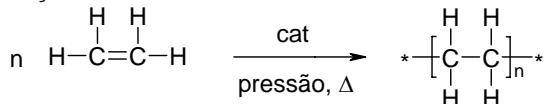
Hidratação



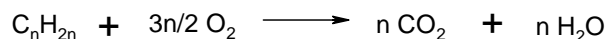
Reação com HClO, H₂SO₄



Polimerização

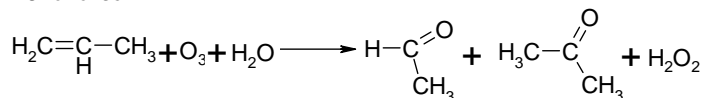


Combustão dos Alcenos



Oxidação dos alcenos

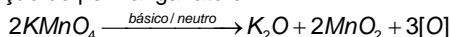
- Ozonólise



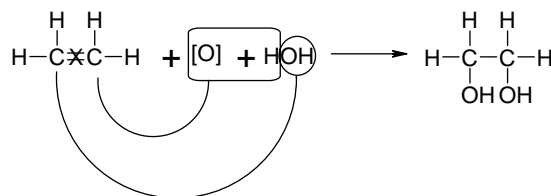
- Reação com KMnO₄

O permanganato em meio básico ou neutro é um oxidante brando; não chega a romper a dupla, mas reage introduzindo radicais -OH na cadeia.

A decomposição do permanganato é:

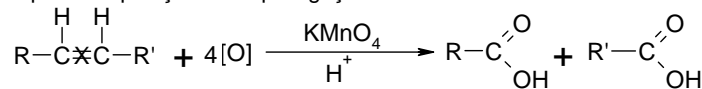


Diante de um alceno a atuação será do [O]



O KMnO₄ constitui uma solução violeta intensa. Quando ele passa a MnO₂ precipita esse óxido marrom escuro. Quando o KMnO₄ reage, a cor violeta desaparece.

Já em meio ácido, o KMnO₄ o oxidante é bastante energético e produz ruptura na posição da dupla ligação.

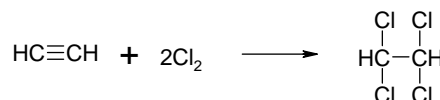


REAÇÕES ORGÂNICAS – ALCINOS

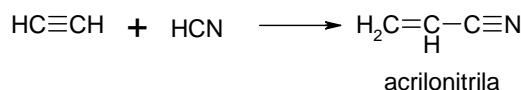
Dentre as reações são importantes as dos alcinos verdadeiros, principalmente a acetileno em virtude da importância industrial.

Nos alcinos falsos as reações são praticamente análogas às dos alcenos, em doses duplicadas.

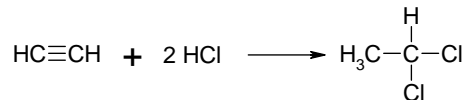
CLORAÇÃO



REAÇÃO COM HCN

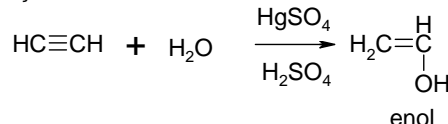


REAÇÃO COM HX

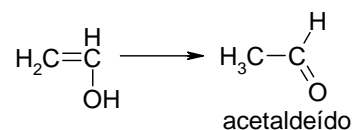


HIDRATAÇÃO DOS ALCINOS

A hidratação catalítica produz cetonas; no caso particular do acetileno temos a produção do acetaldeído.



O enol tautomeriza-se na forma aldeídica pela transposição do átomo de H.

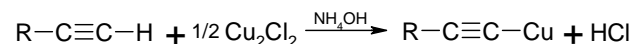
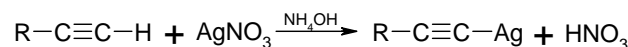
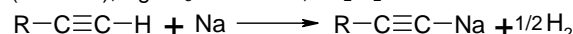


REAÇÕES PARTICULARES DOS ALCINOS VERDADEIROS

O alcino verdadeiro possui H polarizado que pode ser substituído por um metal, conforme já foi visto. Temos então compostos denominados ACETILETOS.

Em especial, os acetiletos Ag e Cu são sólidos insolúveis na água e que quando secos são altamente explosivos, sendo susceptíveis até a choques.

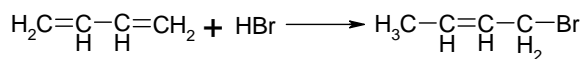
Para a obtenção de acetiletos podemos utilizar como reagente Na (metálico), AgNO₃ amoniacal, Cu₂Cl₂ amoniacal.



REAÇÕES ORGÂNICAS – ALCADIENOS

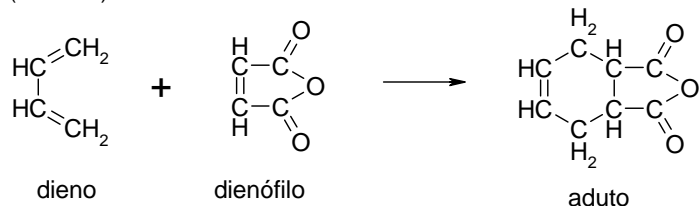
Reações de Adição

Nos alcadienos de duplas acumuladas e isoladas as reações são as mesmas dos alcenos. A grande diferença está nos alcadienos eritrênicos (duplas conjugadas). Temos a reação de adição 1-4:



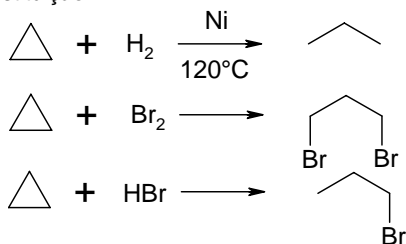
Reações de Diels-Alder

Sempre temos um alcadieno ciclando-se com um outro composto (dienófilo).

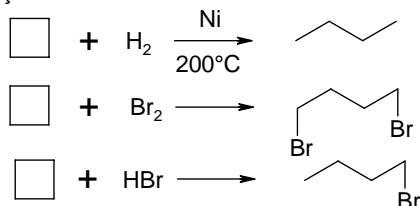


CICLANOS

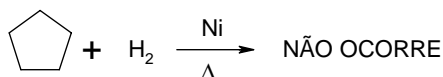
Os ciclanos com 3 e 4 átomos de carbono dão reações de adição com abertura da cadeia, enquanto que os de 5 ou mais carbonos dão reações de substituição.



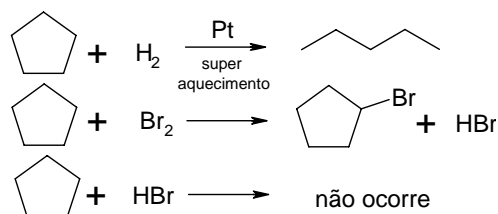
Com 4 C a reação é mais difícil:



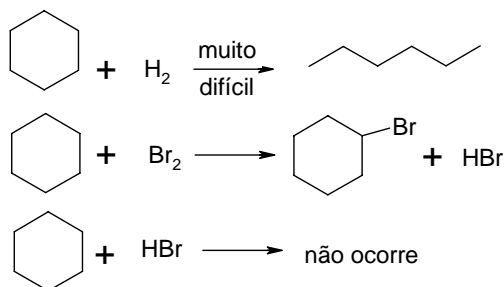
Já com 5 fica ainda mais complicado:



Em anéis com 6 átomos de carbono a reação de adição ocorre somente com superaquecimento, com Br₂ ocorre substituição e com HBr a reação não ocorre.



Com 6 átomos a estabilidade é máxima, tornando a reação de adição muito difícil de ocorrer. Da mesma maneira que o ciclopentano, o ciclohexano faz reação de substituição com o Br₂ e não reage com o HBr.

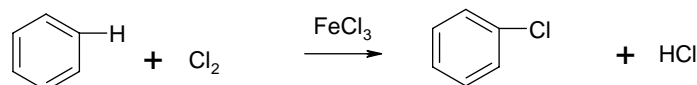


Enfim, os ciclanos com 3 e 4 C rompem facilmente o ciclo enquanto que com os ciclanos com mais carbonos é muito difícil de ocorrer rompimento do ciclo. Isso é explicado através da **Teoria das Tensões de Bayer**.

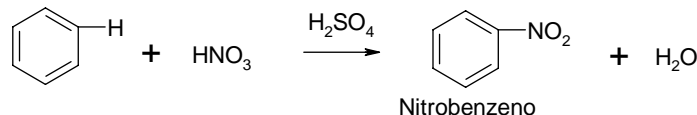
REAÇÕES ORGÂNICAS – HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

O anel benzênico é muito estável e precisa de condições bastante energéticas para sofrer ruptura do anel. As principais substituições são:

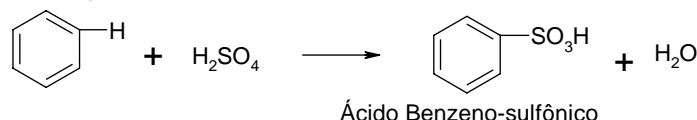
Halogenação



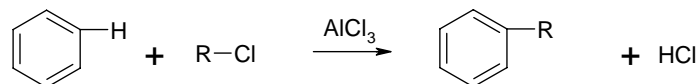
Nitração



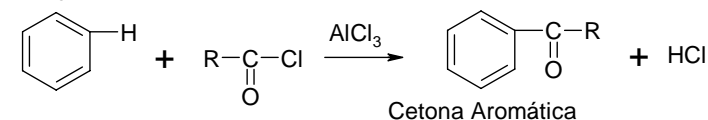
Sulfonação



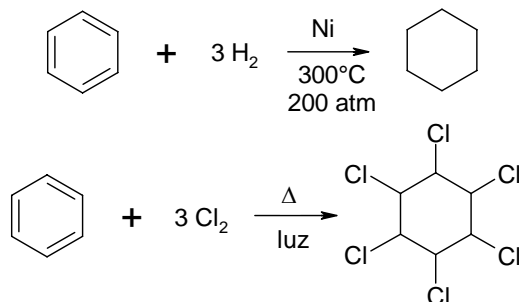
Alquilação



Acilação



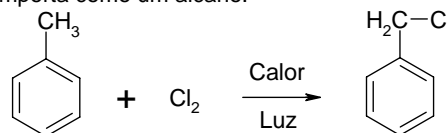
A reação de adição ocorre em condições muito energéticas:



Essa última reação é utilizada para se obter o BHC (benzeno hexa clorado), composto utilizado como inseticida.

Reações Fora do Anel

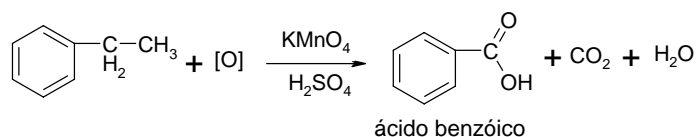
Podem ocorrer reações no radical ligado ao anel benzênico, semelhante às estudadas anteriormente. Por exemplo, no ataque do tolueno, na presença de luz e calor, temos a reação no metil. Este radical se comporta como um alceno.



Reações de Oxidação

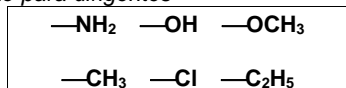
É muito difícil oxidar os carbonos do anel benzênico. Isto só ocorre em condições muito energéticas e produz a ruptura e conseqüentemente o desaparecimento desse anel benzênico.

Nos radicais do anel as reações são menos difíceis. Essa reação sempre resulta em ácido benzóico para aromáticos com apenas 1 radical.



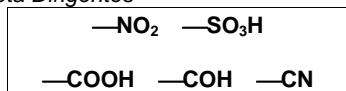
Influência de um Radical no Anel

a) Radicais orto-para dirigentes



A maioria desses radicais só possuem ligações simples entre os átomos.

b) Radicais Meta Dirigentes



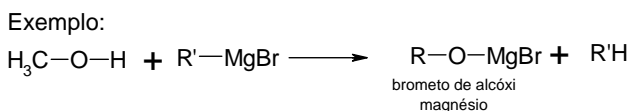
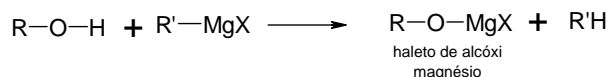
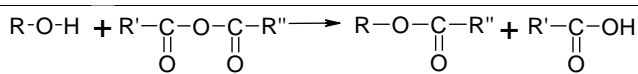
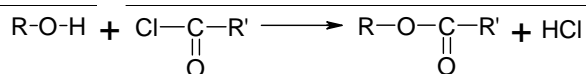
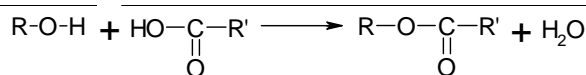
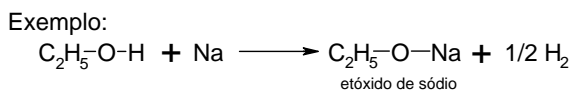
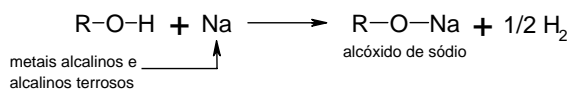
A maioria desses radicais possuem ligações duplas, triplas ou dativas.

REAÇÕES ORGÂNICAS – ÁLCOOIS

Substituição do Hidrogênio da Hidroxila

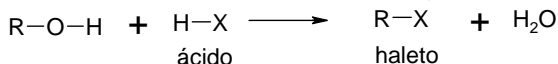
Essas reações mostram que o álcool tem um caráter ácido (libera H), entretanto é um caráter ácido FRACO. A ordem de reatividade é:

Álcool Primário > Secundário > Terciário

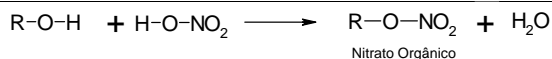
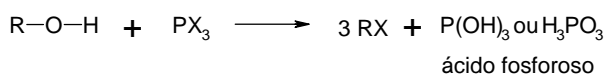


Substituição da Hidroxila

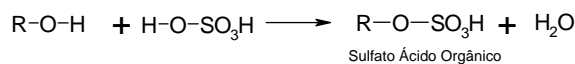
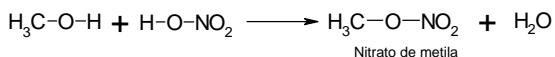
Essas reações revelam a característica básica (liberação de OH) dos álcoois. Entretanto deve-se lembrar que esse caráter básico é FRACO. Contudo no item anterior vimos que os álcoois também possuem um caráter ácido fraco, são portanto, compostos ANFÓTEROS. Segue abaixo algumas dessas reações:



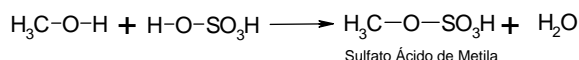
A velocidade dessa reação diminui na ordem:
álcool terciário > secundário > primário
HI > HBr > HCl



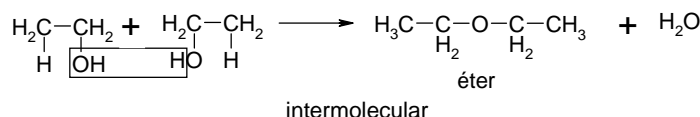
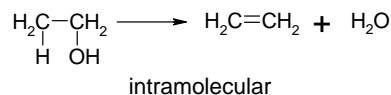
Exemplo:



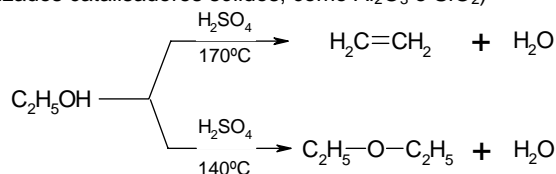
Exemplo:



Desidratação de Álcoois

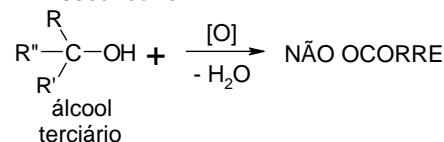
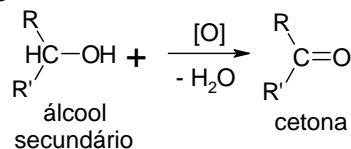
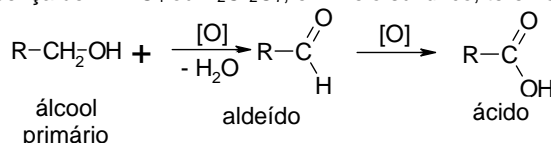


Estas reações exigem aquecimento (temperaturas mais altas favorecem a primeira reação) e catalisadores (em fase líquidas são utilizados catalisadores ácidos como H₂SO₄ e H₃PO₄; em fase vapor são utilizados catalisadores sólidos, como Al₂O₃ e SiO₂)



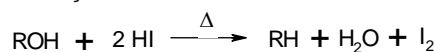
Reações de Oxidação

Na presença de KMnO₄ ou K₂Cr₂O₇, em meio sulfúrico, teremos:



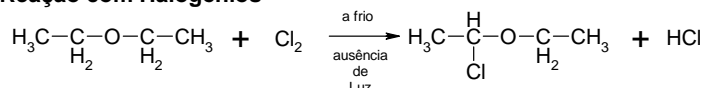
Reações de Redução

São obtidas somente com redutores energéticos. A mais importante é conhecida como *reação de Berthelot*:



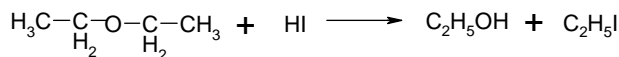
REAÇÕES ORGÂNICAS – ÉTERES

Reação com Halogênios



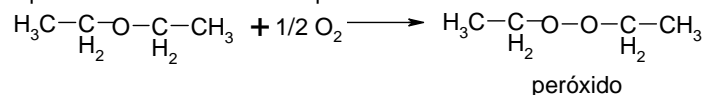
Cisão por Ácidos

A molécula de um éter é rompida quando aquecida com H₂SO₄, ácidos halogenídricos (a reatividade é HI>HBr>HCl)



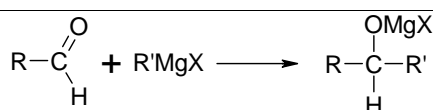
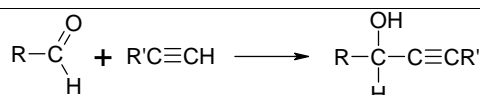
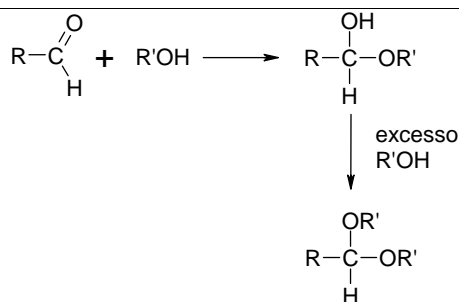
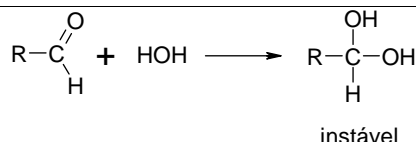
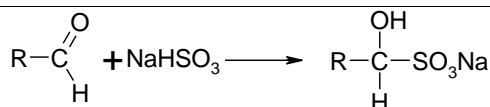
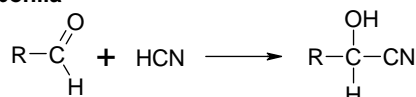
Reações de Oxidação

Os éteres são lentamente oxidados pelo oxigênio do ar, dando origem à peróxidos de estruturas complexas.

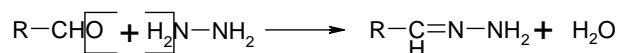
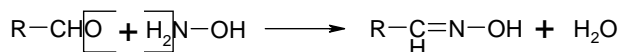


REAÇÕES ORGÂNICAS – ALDEÍDOS E CETONAS

Adição à Carbonila



Eliminação do Oxigênio da Carbonila

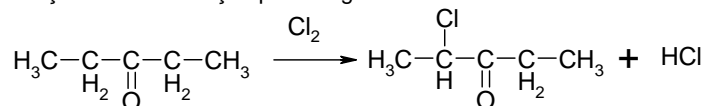


Reações dos Hidrogênios em posição α

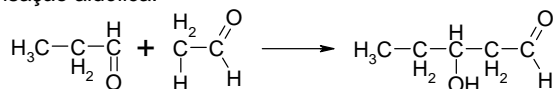
Os carbonos vizinhos da carbonila são denominados carbonos em posição α e são mais reativos que os demais.

Podem ocorrer:

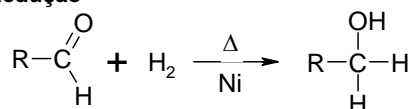
- reações de substituição por halogênios.



-condensação aldólica.



Reações de Redução



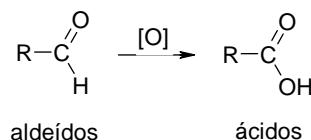
Em geral temos:

aldeído + $\text{H}_2 \rightarrow$ álcool primário

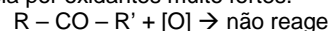
cetona + $\text{H}_2 \rightarrow$ álcool secundário

Reações de Oxidação

Diante de oxidantes fracos, os aldeídos se oxidam a ácidos carboxílicos.



Já as cetonas não reagem na presença de oxidantes fracos ou quebram sua cadeia por oxidantes muito fortes.



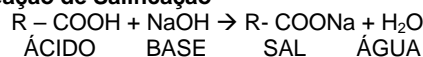
NOTA: Uma maneira de diferenciar aldeídos de cetonas é que somente os aldeídos reduzem os reativos de Tollens e de Fehling.

a) Reativo de Tollens: é uma solução amoniacal de nitrato de prata, que, em presença de aldeído (teste positivo), tem seus íons Ag^+ reduzidos a prata metálica; a prata deposita-se nas paredes internas do tubo de ensaio formando um “espelho de prata”; **as cetonas não reagem.**

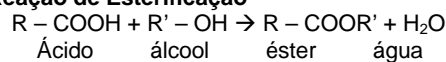
b) Reativo de Fehling (ou licor de Fehling): que é uma solução que possui íons de Cu^{2+} (azul) e em presença de aldeído (teste positivo) tem seus íons reduzidos a Cu^+ , formando um precipitado vermelho tijolo de Cu_2O

REAÇÕES ORGÂNICAS – ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Reação de Salificação

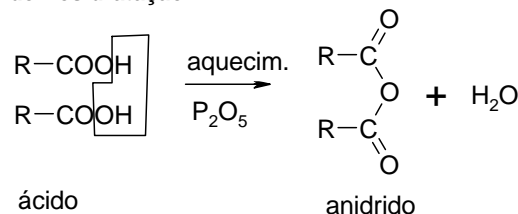


Reação de Esterificação



Essa reação é catalisada por ácidos minerais fortes (H_2SO_4 ou HCl conc.)

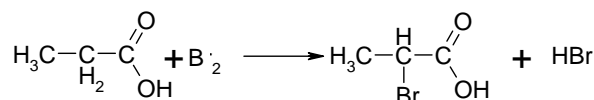
Reações de Desidratação



Diácidos formam anidridos cíclicos.

Halogenação em α

Os Hidrogênios do carbono α são muito reativos e facilmente substituídos por halogênios, a quente na presença de fósforo vermelho.

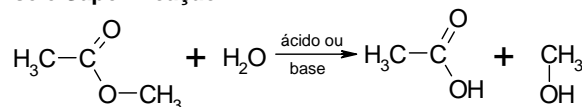


Reações de Oxi-Redução

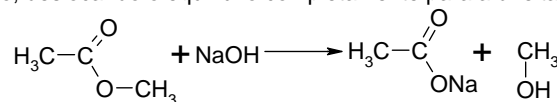
Os ácidos só se oxidam (a peróxidos – COOOH) ou se reduzem (a hidrocarbonetos) na presença de reagentes especiais.

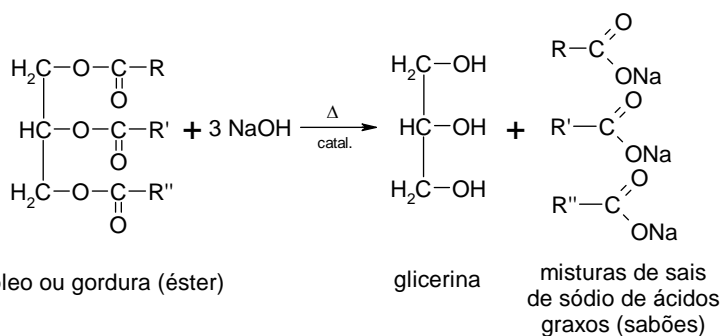
REAÇÕES ORGÂNICAS – ÉSTERES

Hidrólise e Saponificação

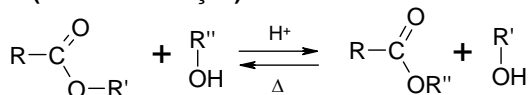


Podemos empregar “a catálise básica” (saponificação), usando uma base forte, como por exemplo NaOH . Ela reagirá como o ácido formado, deslocando o equilíbrio completamente para a direita.

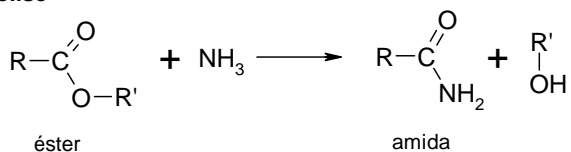




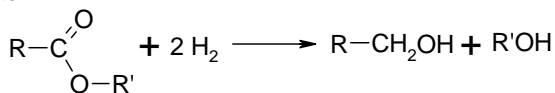
Alcoólise (transesterificação)



Amonólise



Redução

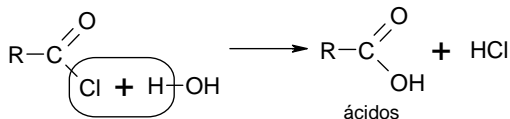


Essa redução é efetuada com:

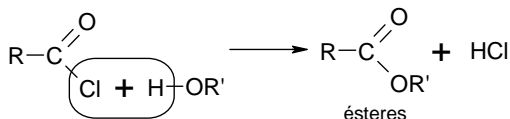
- H₂ e catalisador (Ni) a quente;
- [H] nascente produzido pela reação do sódio com etanol; ou
- hidreto de lítio e alumínio (LiAlH₄)

REAÇÕES ORGÂNICAS – CLORETOS DE ÁCIDOS

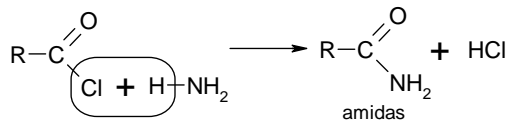
Hidrólise:



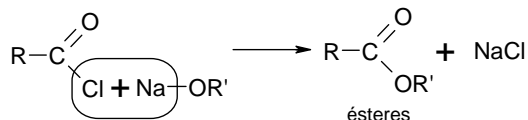
Alcoólise



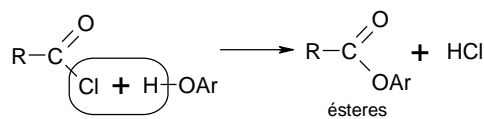
Amonólise



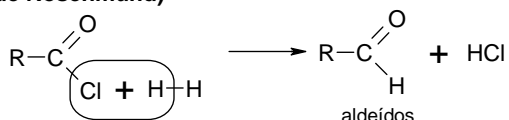
Reação com alcóxidos:



Fenólise

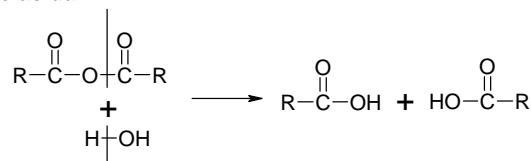


Reação com hidrogênio – redução (Reação de Rosenmund)

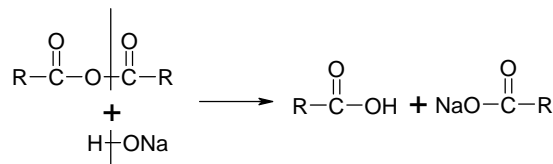


REAÇÕES ORGÂNICAS – ANIDRIDOS

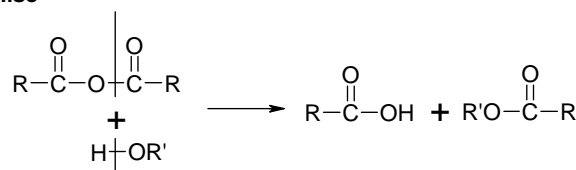
Hidrólise ácida



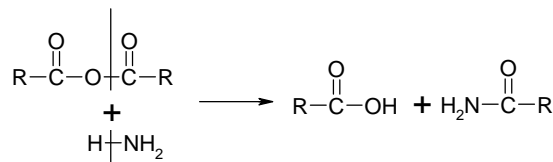
Hidrólise básica



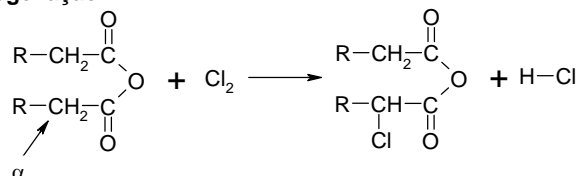
Alcoólise



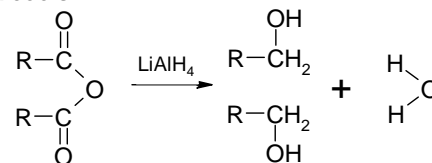
Amonólise



α-halogenação

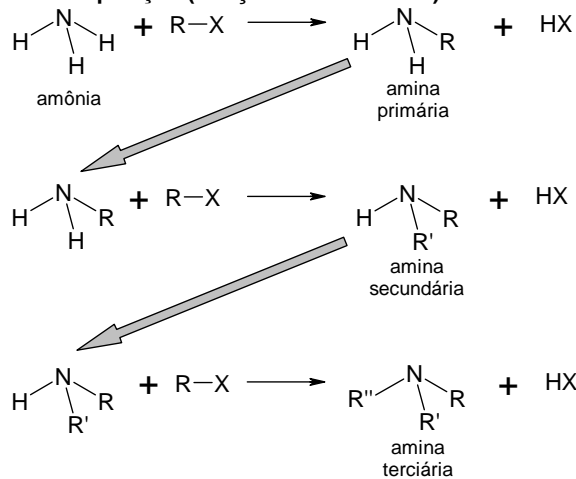


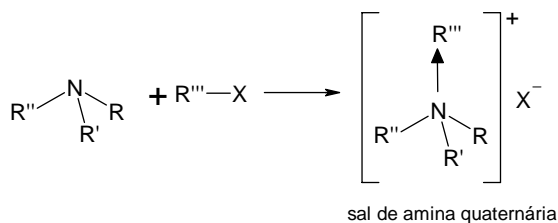
Redução a álcoois



REAÇÕES ORGÂNICAS – AMINAS

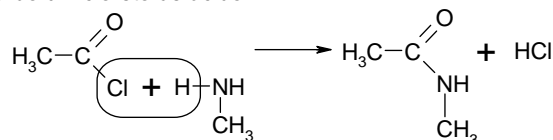
Reações de alquilação (Reações de Hoffmann)



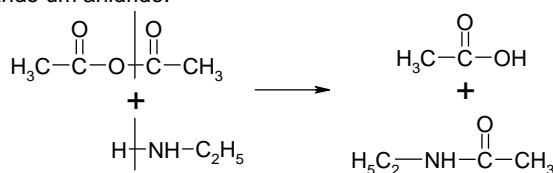


Reações de Acilação

- Utilizando um cloreto de ácido:

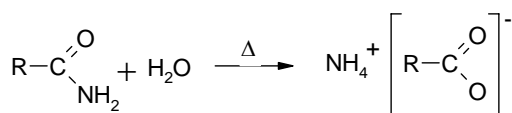


- Utilizando um anidrido:



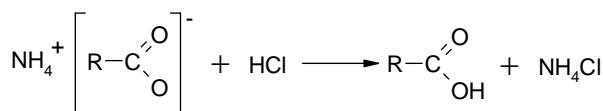
REAÇÕES ORGÂNICAS – AMIDAS

Reação de Hidrólise

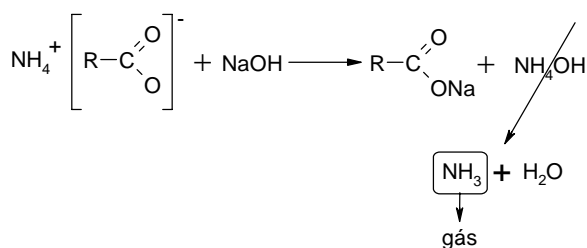


A reação deve ser feita em meio ácido ou básico.

- Em meios ácidos teremos a seguir:



- Em meio básico é liberado um gás (amônia)



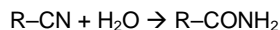
O mesmo ocorre se partirmos de uma amida N-substituída, chegando-se no final a uma amina (ou seu sal) no lugar de NH₃ (ou do NH₄Cl)

REAÇÕES ORGÂNICAS – NITRILAS E ISONITRILAS

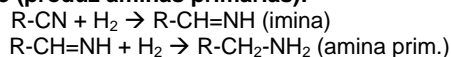
a) Nitrilas

Hidrólise (origina ácidos carboxílicos)

Temos inicialmente:

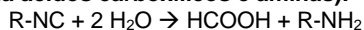


Redução (produz aminas primárias):

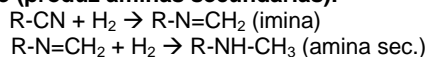


b) Isonitrilas

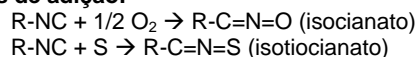
Hidrólise (origina ácidos carboxílicos e aminas):



Redução (produz aminas secundárias):



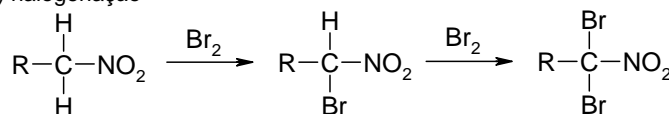
Reações de adição:



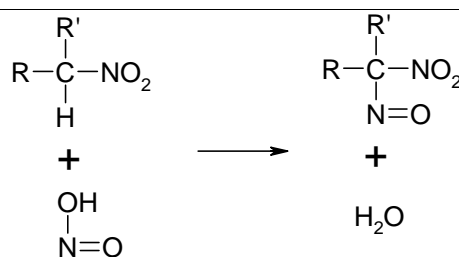
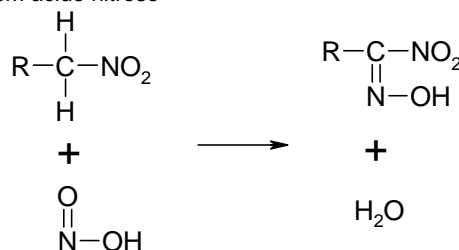
REAÇÕES ORGÂNICAS – NITROCOMPOSTO

Substituição no carbono vizinho ao grupo nitro

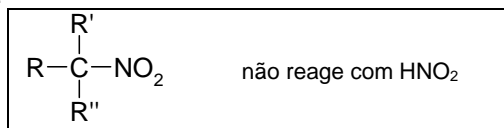
a) halogenação



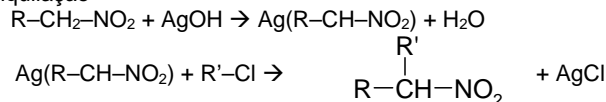
b) reação com ácido nitroso



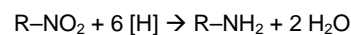
Se o carbono vizinho ao radical nitro for terciário, a reação não acontece.



c) alquilação



Redução



Exemplo:

