

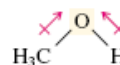
Estrutura e reatividade de grupos de compostos

1. Alcanos
2. Alcenos
3. Alcinos
- 4. Álcoois**
5. Aldeídos e Cetonas
6. Aromáticos
7. Fenóis
8. Ácidos carboxílicos
9. Aminas

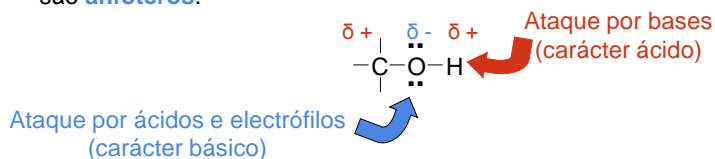
Álcoois

Reatividade

Polarização da ligação C-O ou da ligação O-H - devido à electronegatividade do oxigénio e à presença de dois pares de electrões não compartilhados sobre o oxigénio.



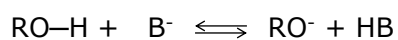
Estas características permitem que os álcoois se comportem como ácido (dador de prótons) e como base (aceitador de prótons), ou seja, são **anfóteros**.



Álcoois

□ Reatividade em meio básico

Ruptura da ligação O-H - carácter ácido



Este comportamento deve-se a uma certa **labilidade do hidrogénio funcional** e verifica-se na presença de uma base ou um metal muito eletropositivo, reagentes capazes de arrancarem um protão.

Álcoois



← Maior carácter ácido

O **efeito indutor repulsivo dos substituintes alquilo** que rodeiam o grupo funcional, contraria a polarização natural da ligação O-H e **reduz a estabilidade do ião RO⁻ (alcóxido)**

Álcoois

□ **Reatividade em meio ácido**

Ruptura da ligação C-OH - carácter básico

A ruptura da ligação C-OH também não é espontânea. A saída do grupo OH só é possível **em presença de um ácido inorgânico**, depois da protonação do O.
Dá-se em 3 passos, originando um halogeneto de alquilo (éster inorgânico insolúvel)

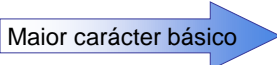
Protonação do álcool $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H} + \text{HX} \rightleftharpoons \text{R}\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2 + \text{X}^-$

Formação do carbocatião $\text{R}\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2 \longrightarrow \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$

Reação do carbocatião com o ião halogénio $\text{R}^+ + \text{X}^- \longrightarrow \text{RX}$

Álcoois

- A reatividade que corresponde a este esquema, aumenta com a estabilidade do **carbocatião** formado.



$\text{RCH}_2\text{OH} < \text{R}_2\text{CHOH} < \text{R}_3\text{COH}$
 Primário Secundário Terciário

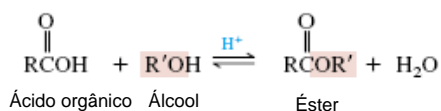
Os substituintes alquilo estabilizam o carbocatião formado

- Em meio neutro os álcoois praticamente não reagem.

Reação dos álcoois com ácidos orgânicos

□ Reatividade

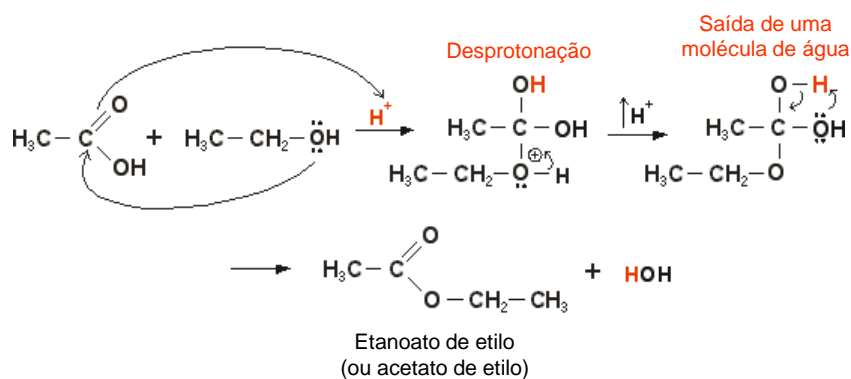
Esterificação



- ☑ A esterificação é uma reação lenta, que pode ser catalisada pela presença de iões H^+
- ☑ É uma reação **reversível** (a inversa é a hidrólise)
- ☑ Os álcoois primários são mais reativos, o que evidencia que a **rutura é na ligação O-H** e não C-OH (a concentração de H^+ não é suficiente para protonar o álcool)

Álcoois

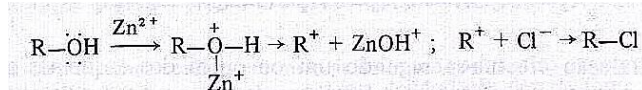
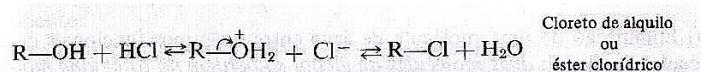
Esterificação por um ácido orgânico



Álcoois

Esterificação por um ácido inorgânico

- Ao contrário da esterificação com um ácido orgânico, neste caso o álcool fornece o grupo OH e o ácido fornece o H.



Álcoois

Reacções de Oxidação

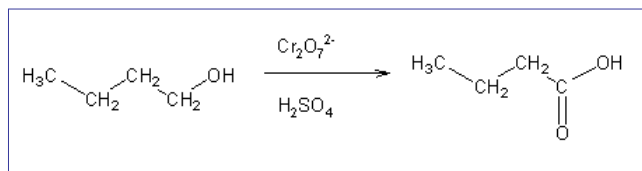
A oxidação de álcoois pode dar origem a um [aldeído](#), uma [cetona](#), ou um [ácido carboxílico](#), dependendo do álcool, do agente oxidante e das condições da reacção

- A oxidação dos álcoois dá-se em presença dos oxidantes habituais (permanganato ou dicromato de potássio em meio ácido).
- A reacção de um álcool primário processa-se em duas etapas: 1º formação de aldeído e 2º de um ácido carboxílico.
- Os álcoois secundários são oxidados a cetonas.
- Os álcoois terciários, por não possuírem hidrogénio ligado ao carbono funcional, não são facilmente oxidados.

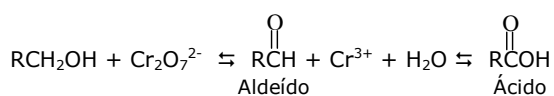
Álcoois

□ Reatividade Oxidação dos álcoois primários

Oxidação dos álcoois primários com obtenção de um aldeído e em seguida de um ácido



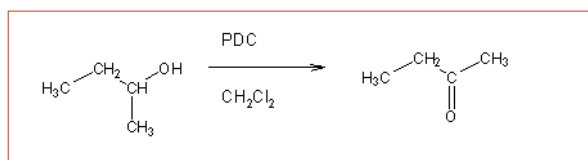
Álcool Primário:



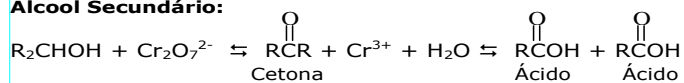
Álcoois

Oxidação dos álcoois secundários

- Os álcoois secundários são oxidados a cetonas pelos mesmos reagentes que oxidam os álcoois primários



Álcool Secundário:

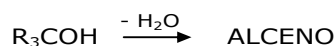


Álcoois

Oxidação dos álcoois terciários

- Não se oxidam directamente, mas devido à sua grande facilidade de **desidratação**, perdem uma molécula de água e dão origem a um **alceno** este sim, oxida-se pela forma normal.

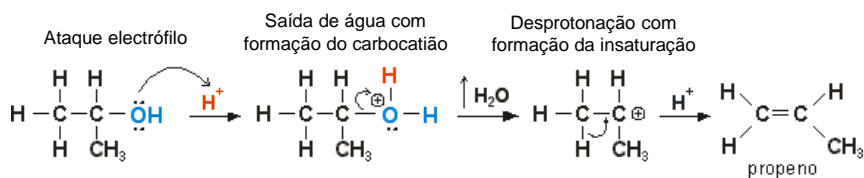
Álcool Terciário:



Álcoois

Desidratação dos álcoois

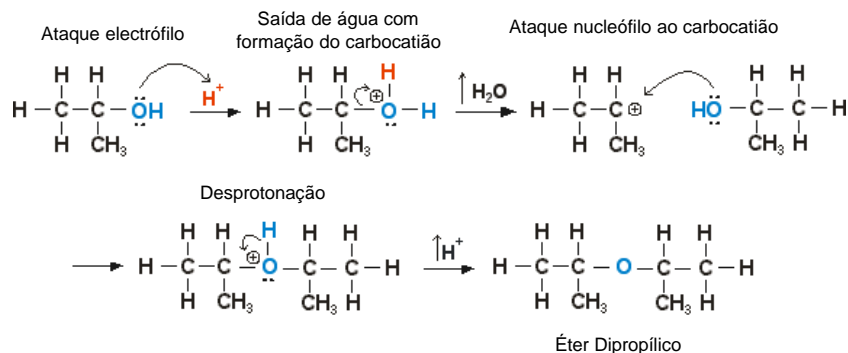
- Os álcoois podem ser desidratados com ácido sulfúrico concentrado a quente ou com Al_2O_3 . O produto formado dependerá basicamente da temperatura a que a reacção for realizada. A cerca de $180^\circ C$ o produto principal é de **eliminação** - um **alceno**.



Álcoois

Desidratação dos álcoois

- Se a reação, porém, for realizada a cerca de 140°C , o produto principal é de **substituição** - um éter.



Estrutura e reatividade de grupos de compostos

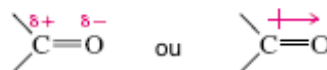
1. Alcanos
2. Alcenos
3. Alcinos
4. Álcoois
- 5. Aldeídos e Cetonas**
6. Aromáticos
7. Fenóis
8. Ácidos carboxílicos
9. Aminas

Aldeídos e cetonas

□ Reatividade comum

- ☑ Ligação π entre o carbono e o oxigénio

- ☑ Polarização do grupo carbonilo



- ☑ Presença de 2 pares de electrões livres sobre o oxigénio



O grupo carbonilo admite mesomeria

reatividade do grupo carbonilo

- As reações dos aldeídos e das cetonas são devidas:
 - À **insaturação** da ligação C=O \rightarrow reações de **adição**.
 - Ataque ao C pelo fragmento nucleófilo do reagente, completada pela fixação do fragmento eletrófilo sobre o O.
 - À **mobilidade** dos H situados na posição α do grupo carbonilo, que permitem a sua **substituição**.
 - Efetuam-se quer por intermédio do **enol** (com o qual os compostos de carbonilo se encontram em equilíbrio), quer por intermédio do **ião enolato** (que resulta da libertação do H lábil por uma base).

Aldeídos e cetonas

□ **Reatividade comum**

Reacção de adição (presença de C=O)

$$\text{>C}=\overset{\delta-}{\text{O}} + \overset{\delta+}{\text{X}}-\overset{\delta-}{\text{Y}} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O-X} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Y} \end{array}$$

Mecanismo em meio básico:

$$\text{Y}^- + \text{>C}=\overset{\delta-}{\text{O}} \rightleftharpoons \text{Y}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$$

$$\text{Y}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}} + \text{H}-\text{Y} \rightleftharpoons \text{Y}-\overset{-}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}\text{H} + \text{Y}^-$$

Aldeídos e cetonas

□ **Reatividade**

Reacção de adição (presença de C=O)

$$\text{>C}=\overset{\delta-}{\text{O}} + \overset{\delta+}{\text{X}}-\overset{\delta-}{\text{Y}} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O-X} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Y} \end{array}$$

Mecanismo em meio ácido:

$$\text{>C}=\overset{\delta-}{\text{O}} + \text{H}-\text{Y} \rightleftharpoons \text{>C}=\overset{+}{\text{O}}\text{H} \leftrightarrow \text{>C}^+-\text{OH}$$

$$\text{HY} + \text{>C}=\overset{+}{\text{O}}\text{H} \rightleftharpoons \text{HY}^+-\overset{+}{\text{C}}-\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{Y}-\overset{+}{\text{C}}-\text{OH}$$

Aldeídos e cetonas

Reatividade comum

Reacção de substituição

Resulta da **labilidade do hidrogénio** ligado na **posição α** do grupo carbonilo:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$$

$\begin{matrix} \downarrow \\ \gamma & \beta & \alpha \end{matrix}$

- **Efeito indutor** exercido pelo oxigénio
- Estabilização por **ressonância** do **ião enolato** (que resulta da libertação do H lábil em α por uma base)

Estabilização do anião por ressonância

Aldeídos e cetonas

Reatividade

Tautomeria Ceto-Enol

$$\text{R}_2\text{CHCR}' \rightleftharpoons \text{R}_2\text{C}=\text{CR}'$$

Aldeído/cetona Enol

Adição de protão ao oxigénio ou Adição de protão ao carbono

Enol Aldeído/cetona

Aldeídos e cetonas

□ **Reatividade diferencial**

Aldeído vs Cetona

Nos aldeídos o carbono do grupo carbonilo tem **maior déficit eletrônico, tornando o carbonilo mais reativo**

$\text{R}-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}-\text{H}$

$\text{R}-\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}-\text{R}'$

Aldeídos e cetonas

□ **Reatividade diferencial**

▪ **Oxidação**

- Os aldeídos oxidam-se facilmente dando um ácido.
- As cetonas oxidam-se com mais dificuldade, dando dois ou mais ácidos, apenas em presença de agentes oxidantes fortes, como por ex. o KMnO_4 concentrado e a quente.
 - Rutura da cadeia carbonada entre o grupo carbonilo e um dos átomos de C.
 - A rutura é de um lado ou de outro do grupo carbonilo.
 - Geralmente obtêm-se uma mistura de 4 ácidos.

Estrutura e reatividade de grupos de compostos

1. Alcanos
2. Alcenos
3. Alcinos
4. Álcoois
5. Aldeídos e Cetonas
- 6. Aromáticos**
7. Fenóis
8. Ácidos carboxílicos
9. Aminas

Aromáticos

Todos os compostos que têm pelo menos um anel de benzeno

O benzeno apresenta um sistema conjugado* cíclico, pois os três pares de electrões estão deslocalizados no conjunto do anel

As duas fórmulas limite têm igual energia

↓

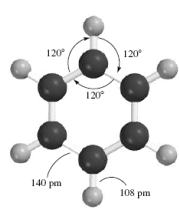
Maior estabilização por ressonância

* Alternância de ligações simples e duplas

Aromáticos

☐ Reatividade

- ☑ As reações de **adição** estão dificultadas pois fazem desaparecer a estrutura aromática e correspondente estabilidade → energia de ressonância importante
- ☑ O anel benzénico **comporta-se como sistema saturado** dando **reações de substituição**, estando as **eletrófilas** facilitadas pela forte densidade eletrónica do anel
- ☑ É raro haver rutura do anel benzénico
- ☑ Muito resistente à ação dos oxidantes



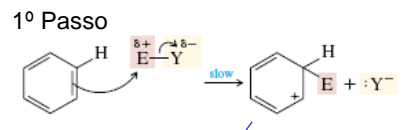
Carbonos sp²

Aromáticos

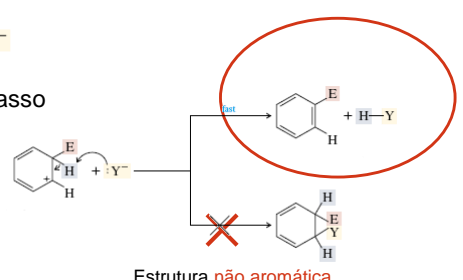
Substituição - por ataque eletrófilo ao anel benzénico

$$\text{Ar-H} + \text{E}^{\delta+} - \text{Y}^{\delta-} \longrightarrow \text{Ar-E} + \text{H-Y}$$

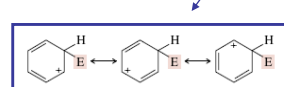
1º Passo



2º Passo



Formas de ressonância do carbocatião



Estrutura não aromática

Aromáticos

□ Bromação Reação com o Br₂ – ou Bromação

1º Passo

Catalisador

$$\text{FeBr}_3 + \text{Br}-\text{Br} \longrightarrow \left[\text{FeBr}_4 \right]^- + \text{Br}^+$$

Aromáticos

□ Bromação

2º Passo

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}^+ \longrightarrow \left[\text{C}_6\text{H}_6\text{Br} \right]^+$$

Aromáticos

Bromação

3º Passo

Regeneração do catalisador

Aromáticos

Reacção com o Cl_2 – o Cloro substitui-se progressivamente aos H do anel até serem todos substituídos.
É catalisada pelo cloreto de alumínio.

$$\text{Cl} : \text{Cl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{Cl}^+ + (\text{AlCl}_4)^-$$

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{FeCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$$

Aromáticos

Nitração do benzeno

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HONO}_2 \xrightarrow[30-40^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

- O ácido nítrico concentrado ou a mistura sulfonítrica (H_2SO_4 (catalisador) + HNO_3), provocam a introdução do grupo $-\text{NO}_2$. O ácido sulfúrico catalisa a reação, favorecendo o aparecimento do ião NO_2^+ que é eletrófilo:

$$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}-\text{OH} + 2\text{HOSO}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{:}\overset{\text{O}}{\text{N}}=\overset{\text{O}}{\text{O}}\text{:} + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HOSO}_2\text{O}^-$$

Ião nitrónio

Aromáticos

Reatividade

Mecanismo de nitração do benzeno

- Ataque do eletrófilo à dupla ligação

$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NO}_2^+ \xrightarrow{\text{slow}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^+$$

Electrófilo

- Eliminação de um protão

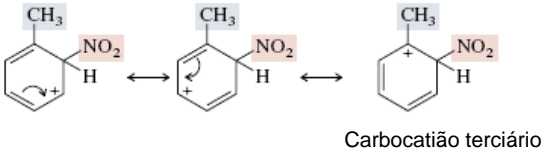
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{fast}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$$

Aromáticos

Regras de orientação nas substituições sucessivas

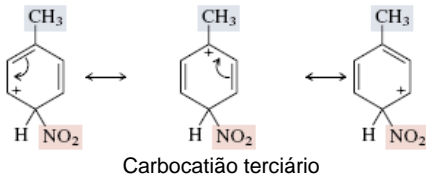
Efeito da existência de um grupo metilo na orientação de uma segunda substituição

Ataque *orto*



Carbocátion terciário

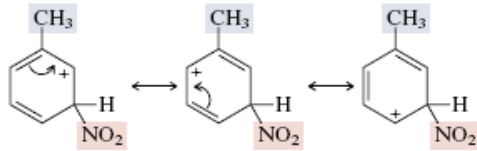
Ataque *para*



Carbocátion terciário

Aromáticos

Ataque *meta*



Dador de electrões

$\begin{array}{c} \text{+} \\ \text{CH}_3 - \text{C}^+ \end{array}$

Efeito indutor

O **metilo**, por ser **dador de electrões**, estabiliza o carbocátion formado. É um substituinte **orto/para orientador** pois estabiliza mais os carbocátions formados pelo ataque electrófilo a essas posições do que à posição **meta**. **Intensifica** a reatividade do anel benzénico, **aceleram** a substituição electrófila.

Aromáticos

Ataque *orto*

Carbocatião instável

Ataque *para*

Carbocatião instável

Aceitador de electrões

$\leftarrow \overset{+}{\text{F}_3\text{C}} - \text{C}^+$

Aromáticos

Ataque *meta*

$\leftarrow \overset{+}{\text{F}_3\text{C}} - \text{C}^+$

Efeito indutor

Exemplo de **meta orientador**, pois pelo facto de ser **aceitador de electrões** cria um défice eletrónico nas posições *orto* e *para*. **Atenua** a reatividade do anel benzénico, torna a substituição **mais lenta**

Aromáticos

Phenol + HNO₃ $\xrightarrow{\text{acetic acid}}$ 2-nitrophenol + 4-nitrophenol

$\text{HO}-$ $\text{RO}-$ $\text{RCO}-$

Efeito mesómero

Resonance structures of phenol showing the delocalization of the lone pair from the oxygen atom into the ring, resulting in increased electron density (indicated by δ^-) at the ortho and para positions.

O grupo OH é **orto/para orientador** pois **acentua a densidade eletrônica** nessas posições, tornando esses carbonos **mais reativos** (ativam).

Aromáticos

Benzaldehyde + HNO₃ / H₂SO₄ \rightarrow 3-nitrobenzaldehyde

-CH=O -CR=O -COH

Efeito mesómero

Resonance structures of benzaldehyde showing the delocalization of the pi electrons from the ring into the carbonyl group, resulting in a decrease in electron density (indicated by δ^+) at the ortho and para positions.

O grupo COH é **Meta orientador** pois **cria um défice eletrónico** nas posições **orto e para** tornando esses carbonos **menos reativos** (desactivador).