

Estrutura e reactividade de grupos de compostos

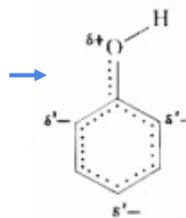
1. Alcanos
2. Alcenos
3. Alcinos
4. Álcoois
5. Aldeídos e Cetonas
6. Aromáticos
- 7. Fenóis**
8. Ácidos carboxílicos
9. Aminas

Fenóis

□ Reatividade

- ☑ Tal como para os álcoois a sua reatividade deve-se à **polarização da ligação C-O e da ligação O-H**
- ☑ A **ruptura O-H é mais fácil** do que nos **álcoois**, mas a **ruptura C-O é mais difícil**

- O défice eletrónico no oxigénio:
- Torna o H mais lábil
 - Torna a protonização do oxigénio improvável, dificultando a ruptura C-O



Fenóis

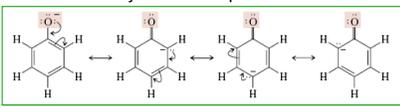
□ **Reatividade**

H funcional é mais lábil nos fenóis do que nos álcoois ➔ Os fenóis têm maior carácter ácido do que os álcoois

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- \quad K_a = 10^{-16} \text{ (p}K_a = 16\text{)}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- \quad K_a = 10^{-10} \text{ (p}K_a = 10\text{)}$$

Estabilização do ArO⁻ por ressonância



$$K_a = \frac{[\text{ArO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{ArOH}]}$$

Fenóis

□ **Reatividade**

Impossibilidade de protonação do oxigénio ➔ Os fenóis não são esterificados por ácidos inorgânicos

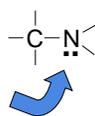
Estrutura e reactividade de grupos de compostos

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

Aminas

□ Reatividade

Ataque por ácidos e electrófilos
(carácter básico)



Ataque por bases
(carácter ácido)



O efeito indutor repulsivo dos radicais alquilo acentuam a densidade eletrónica sobre o azoto

Maior Basicidade



Primária



Secundária

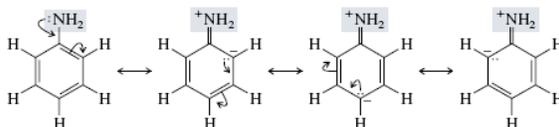


Terciária

Aminas

□ Reactividade

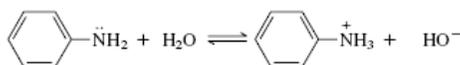
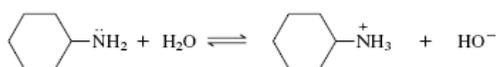
Nas aminas aromáticas há uma **diminuição da densidade electrónica sobre o azoto**, logo têm **menor carácter básico** do que as alifáticas



O par de electrões está menos presente sobre o azoto devido ao **efeito mesómero**

Aminas

□ Reactividade



Aminas

□ **Reactividade**

As aminas aromáticas têm um **carácter ácido mais acentuado do que as alifáticas** pois a deslocalização electrónica sobre o anel benzénico torna o **hidrogénio funcional mais lábil**

Estrutura e reactividade de grupos de compostos

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

Ácidos Carboxílicos

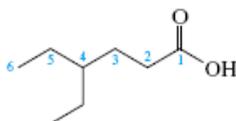
- O grupo funcional é o grupo **carboxilo** $-\text{COOH}$.
- A cadeia principal é a que contém o grupo carboxilo.
- Começa-se o nome do composto, pela palavra **ácido**.
- Termina-se pelo sufixo **-óico**.
- Pode haver dois grupos funcionais e neste caso o composto é **-dióico**.

Ácidos Carboxílicos

□ Nomenclatura



Ácido etanóico

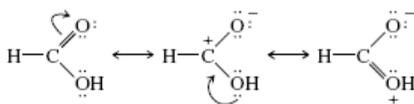


Ácido 4-etil-hexanóico

Ácidos Carboxílicos

Reatividade

- Os dois grupos funcionais (OH e C=O) estão unidos numa estrutura que admite mesomeria:



- A reatividade dos grupos funcionais é muito alterada devido à vizinhança do outro.
- Um ácido é mais fortemente ácido que um álcool e muito menos “cetónico” que as cetonas

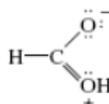
Ácidos Carboxílicos

Reatividade

Reatividade do OH

O hidrogénio é mais lábil do que o de um álcool ou de um fenol

- O oxigénio do C=O exerce efeito atractivo sobre o OH (simultaneamente por efeito indutor e mesómero)
- O oxigénio do grupo OH que apresenta carga positiva, nesta forma mesómera, polariza fortemente a ligação OH. O H separa-se com facilidade.

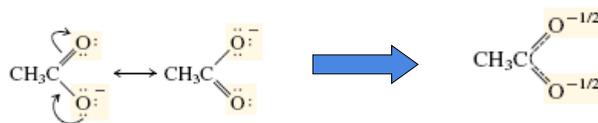


Ácidos Carboxílicos

□ Reatividade

Reatividade do OH

- O ião carboxilato é simétrico.
- A estabilização do **ião carboxilato por ressonância** também favorece a labilidade do hidrogénio.
- Há uma deslocalização total dos electrões sobre as duas ligações C-O, que se tornam idênticas. Estabiliza o ião em relação à molécula.



Os grupos com efeito indutor atractivo aumentam a acidez, e os grupos com efeito indutor repulsivo diminuem-na

Ácidos Carboxílicos

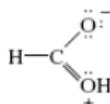
□ Reatividade

Reatividade do C=O

A reactividade nos **aldeídos** e **cetonas** provem da polarização da ligação C=O, possibilitando os ataques nucleófilos, principalmente pela carga positiva no C.

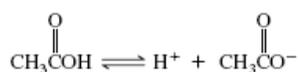


Num **ácido** a carga + sobre o C, que equilibra a carga - do O, é transferida para o oxigénio do OH, perdendo-se a possibilidade dos ataques nucleófilos ao C

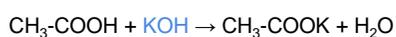
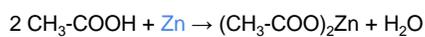


Ácidos Carboxílicos

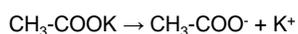
□ Reatividade Acididade - Sais



Os ácidos orgânicos reagem directamente com metais ou bases para dar **sais**:



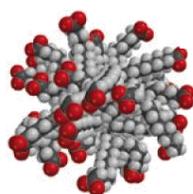
Os **sais** são solúveis na água, ionizando-se:



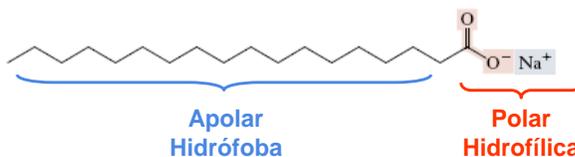
Ácidos Carboxílicos

□ Reatividade Propriedades dos Sais

Sabões – sais de sódio, potássio ou lítio dos ácidos alifáticos de cadeia longa. (obtem-se industrialmente por saponificação das gorduras naturais que são ésteres de ácidos gordos com o glicerol, chamados triglicéridos)



Micela



Propriedades tensoactivas – aptidão para modificar a tensão superficial dos líquidos

Ácidos Carboxílicos

Ácidos Carboxílicos

Esterificação – reacção directa

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 \parallel \\
 \text{RCOH} + \text{R}'\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{RCOR}' + \text{H}_2\text{O} \\
 \text{Ácido orgânico} \quad \text{Álcool} \qquad \qquad \text{Éster}
 \end{array}$$

Hidrólise – reacção indirecta (em presença de H⁺)

- Quando a hidrólise se dá em **meio alcalino**, o éster conduz à formação do álcool e de sais do ácido carboxílico.
- Quando as bases usadas são de sódio ou potássio, formam-se sais sódicos ou potássicos dos ácidos carboxílicos.
- Quando os ácidos carboxílicos são de cadeia longa não ramificada, (**ácidos gordos**) estes sais chamam-se **sabões** - **SAPONIFICAÇÃO**

Ácidos Carboxílicos

□ Derivados dos ácidos carboxílicos

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{RCOR}' \end{array}$$

Éster

$$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ \text{RCOCR} \end{array}$$

Anidrido de ácido

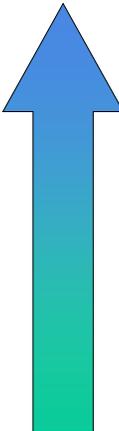
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{RCNH}_2 \end{array}$$

Amida

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{RCCl} \end{array}$$

Halogeneto de ácido

Prioridade das funções



Ácido carboxílico	-COOH
Éster	R-COO-R'
Amida	-CON<
Aldeído	-COH
Cetona	-CO
Álcool	-OH
Fenol	-C ₆ H ₅ OH
Amina	-C-N<
Alceno	-C=C-
Éter	R-O-R'
Alcino	-C≡C-
Alcano	-C-C-