

# Semana 20

*Reações Orgânicas - Parte 1*



# Reações Orgânicas

*Antes do desenvolvimento da indústria química, no início do século XX, as substâncias só podiam ser obtidas por fontes naturais, pois não se conhecia sua estrutura. Com a evolução da Química Orgânica, as estruturas dos compostos foram determinadas e sua síntese em laboratório foi possível por meio de **reações químicas**. Em alguns casos, em razão do custo e da facilidade, é mais acessível produzir uma substância do que extraí-la de uma fonte natural.*

*Porém, para que ocorra uma reação, é necessário o **rompimento de ligações químicas preexistentes para que novas ligações possam ser formadas**, produzindo novos produtos (novas moléculas). Portanto, a compreensão sobre como ocorrem as reações auxilia no desenvolvimento da síntese de novos compostos e na melhoria nos sistemas de produção de moléculas já conhecidas.*

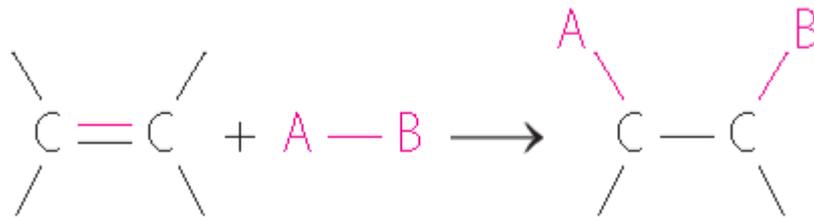
*Entre os vários tipos de reações orgânicas possíveis, têm-se as de adição, de eliminação, de substituição e de oxirredução, as quais fornecem praticamente a ideia geral para todas as reações orgânicas.*

# Reação de Adição

A reação de adição é muito comum em compostos que apresentam uma ou mais insaturações.

A presença de ligações duplas ou triplas em uma estrutura carbônica possibilita, em determinadas condições, o rompimento da(s) ligação(ões) pi ( $\pi$ ). Assim, os elétrons que eram compartilhados entre os átomos de carbono por essa ligação pi ( $\pi$ ) passam a ser compartilhados com átomos de outros compostos, adicionados àquela molécula por meio de uma ligação simples.

De forma geral, é possível generalizar as reações de adição de acordo com o esquema a seguir:



Entre os vários tipos de reações de adição, as mais comuns são: hidrogenação ( $\text{H}_2$ ), halogenação ( $\text{X}_2$ ), hidro-halogenação ( $\text{HX}$ ) e hidratação ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

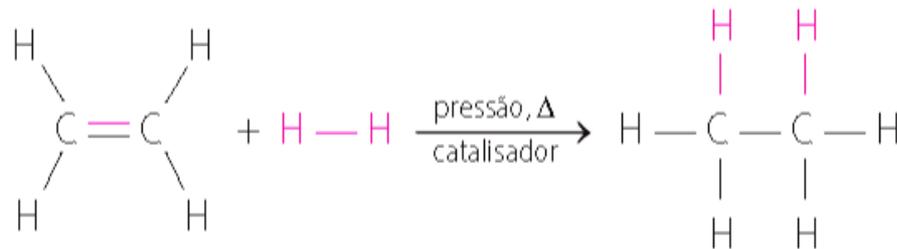
## ○ Hidrogenação

A adição de  $H_2$  em um composto é chamada de hidrogenação.

↳ Ocorre em elevados valores de pressão e temperatura, e é necessária a presença de um catalisador (Pt, Pd e Ni).

**Ex.:** adição de hidrogênio a óleos vegetais (compostos insaturados), permitindo a produção da gordura vegetal hidrogenada - a margarina.

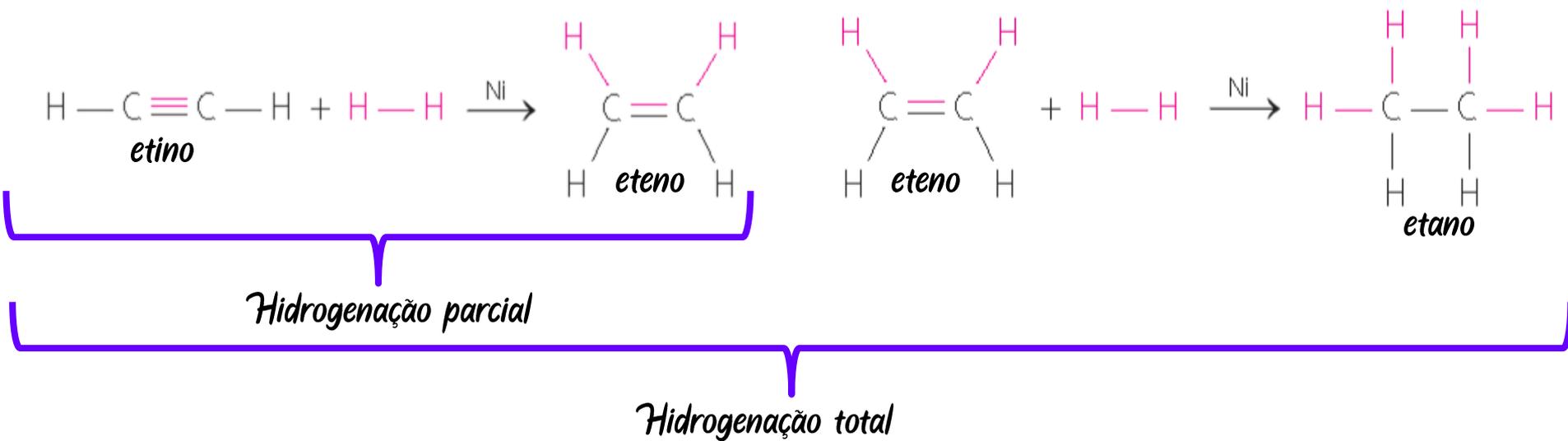
- Nos alcenos:



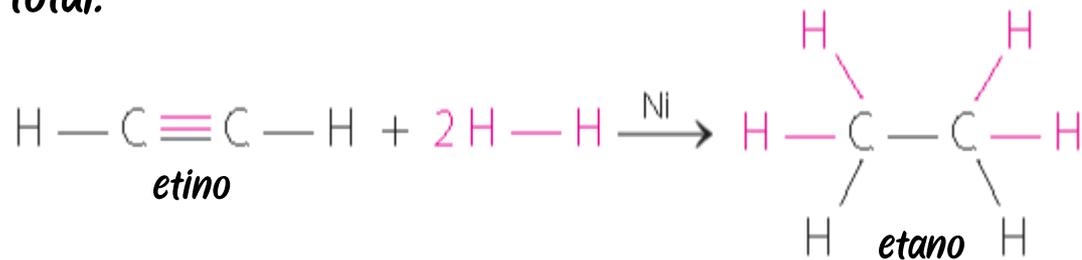
O produto dessa adição é um **alcano**. Esse processo em que o hidrogênio é adicionado a um alceno é também chamado de redução.

- Nos alcinos: A hidrogenação de um alcino pode ser parcial ou total, dependendo da quantidade de reagente utilizada.

❖ *Hidrogenação em etapas:*

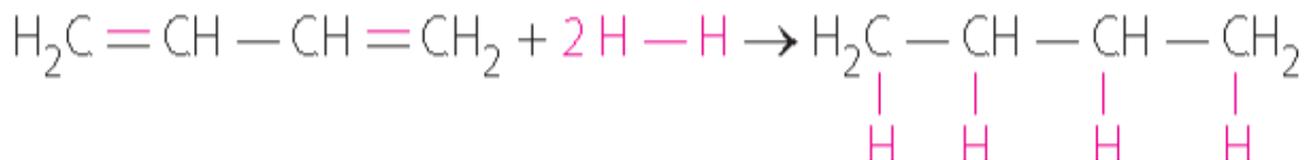


❖ *Hidrogenação total:*

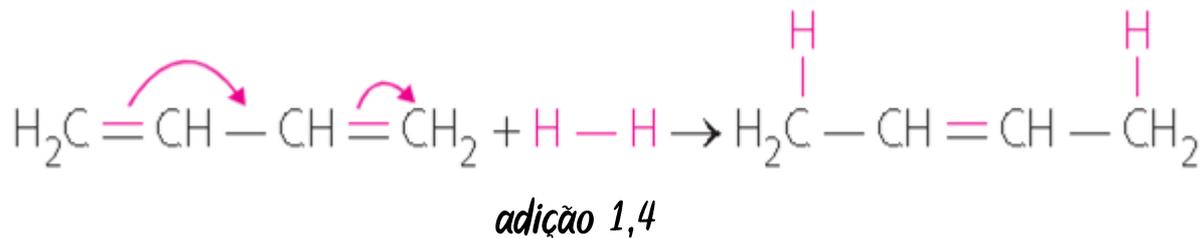
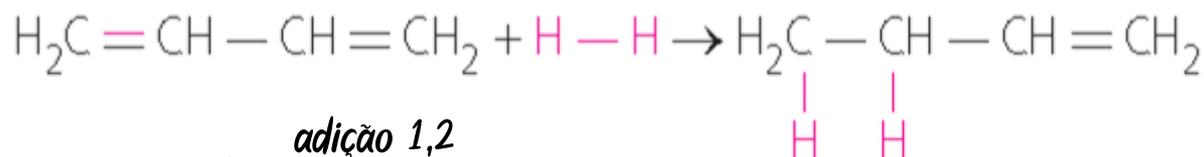


- Nos alcadienos conjugados: reagem de maneira semelhante aos alcenos. Porém, por apresentarem duas duplas-ligações, podem sofrer adição parcial ou total, dependendo da quantidade de reagente utilizado.

❖ *Reagente em excesso:*

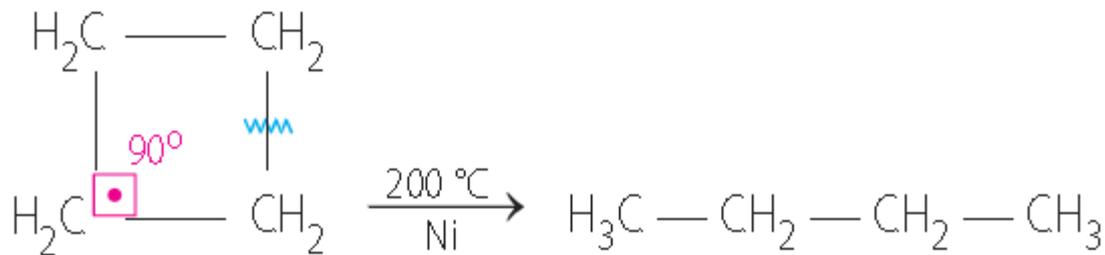
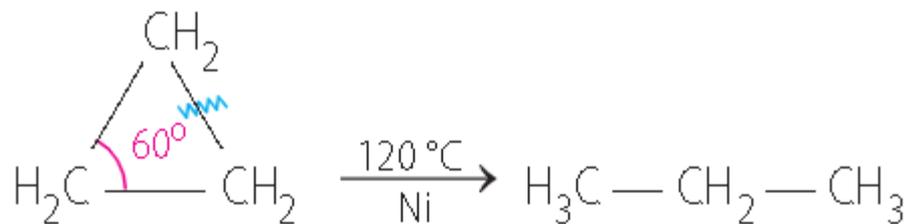


❖ *Reagente em falta:* podem ocorrer duas reações ao mesmo tempo: a **adição 1,2** e a **adição 1,4**, que é predominante.



- Nos ciclanos: Esse é um caso especial de reação de adição, porque não há presença de ligação  $\pi$  na molécula. A hidrogenação ocorre pela quebra de ligação do ciclo que possibilita a hidrogenação.

O rompimento da ligação no ciclo só é possível em ciclanos menos estáveis, como o ciclopropano e o ciclobutano.

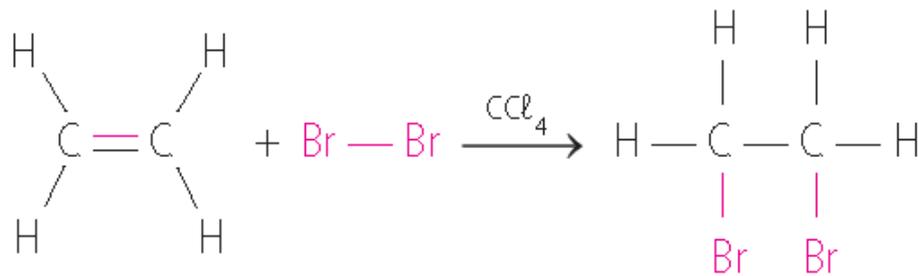


# ○ Halogenação

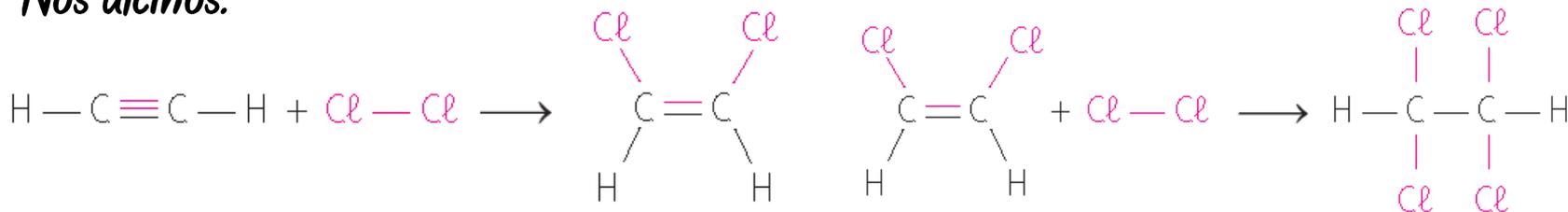
A adição de halogênios ( $X_2 = Cl_2, Br_2, I_2$ ), normalmente, a compostos insaturados, é chamada de halogenação.



- Nos alcenos: ocorrem a frio e na presença de tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ), que atua como catalisador.



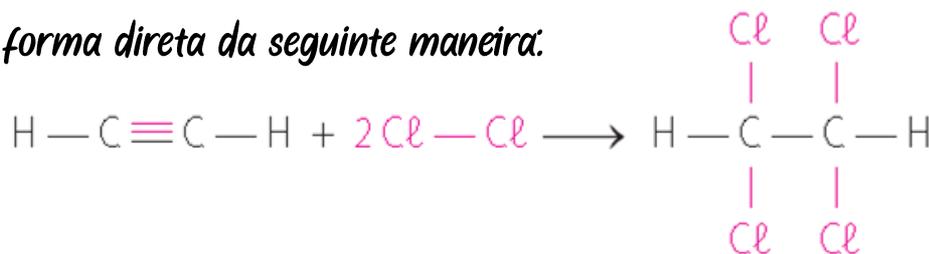
- Nos alcinos:



Adiciona-se 1 mol de halogênio formando um **dialeto vicinal insaturado** - adição parcial.

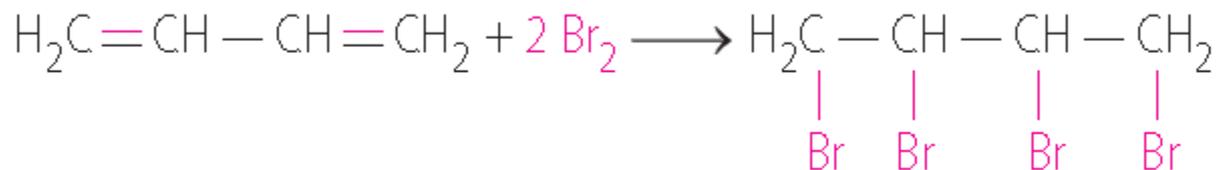
É possível adicionar mais 1 mol de halogênio para que ocorra a adição total.

Pode ser representada da forma direta da seguinte maneira:



- Nos alcadienos conjugados: ocorrem de forma análoga às reações de hidrogenação, variando conforme a quantidade de reagente utilizado

❖ *Reagente em excesso:*



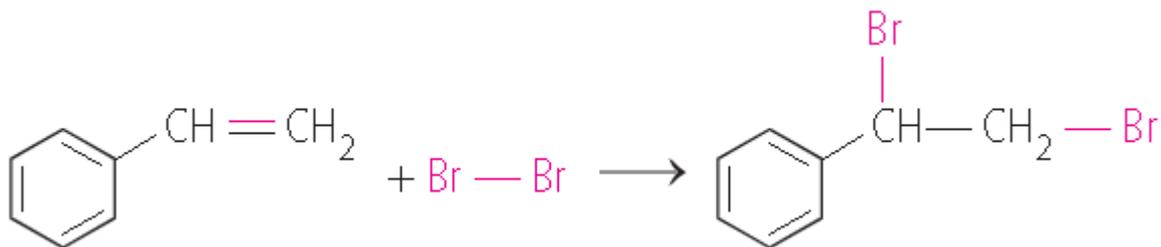
- ❖ *Reagente em falta: a adição predominante é a do tipo 1,4, em que a ressonância possibilita a formação de uma ligação dupla entre os carbonos 2 e 3. Conseqüentemente, os átomos do reagente são adicionados aos carbonos das extremidades (1 e 4).*



- No anel benzênico: sob condições muito extremas de temperatura, pressão e com a presença de um catalisador adequado, é possível a adição dos halogênios  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Br}_2$  ao anel benzênico.



Quando o anel benzênico apresenta uma cadeia lateral insaturada, a adição ocorre preferencialmente na quebra da ligação  $\pi$  presente no grupo ligante.

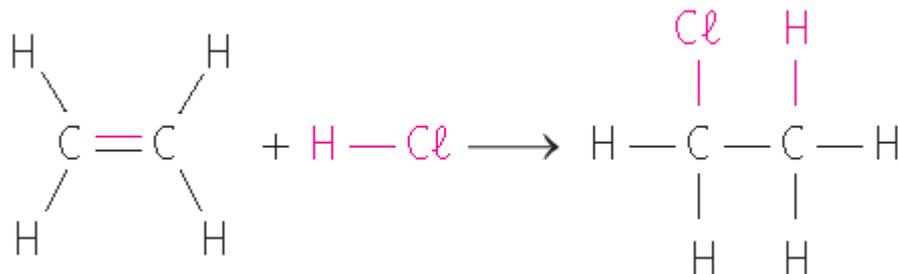


## ○ Hidro-halogenação (HX)

A adição de haletos de hidrogênio, como cloreto de hidrogênio (HCl) e brometo de hidrogênio (HBr), a alcenos é um método utilizado em laboratórios para a produção de haletos de alquila.

Nessa reação, o catalisador é o íon  $H^+$  liberado pelo próprio haleto de hidrogênio.

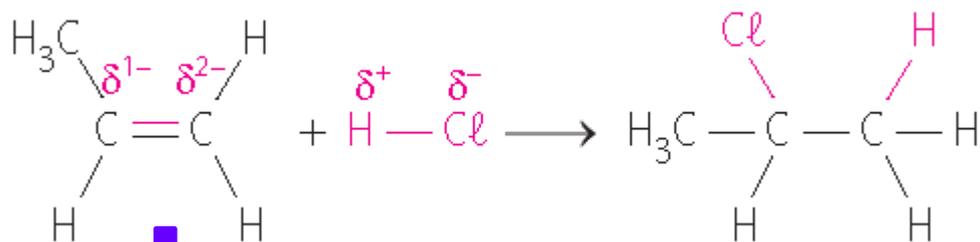
- Nos alcenos:



Nas reações de **alcenos com três ou mais átomos de carbono**, a adição do haleto de alquila produz dois compostos diferentes. Um deles, por estar presente em maior proporção, é conhecido como **produto principal**.

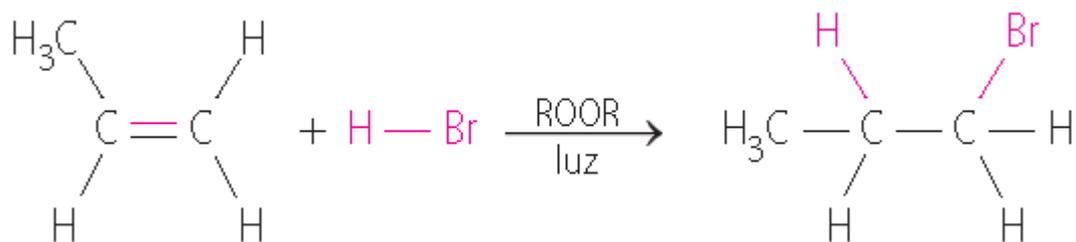
Nesses casos, deve-se levar em consideração a observação estabelecida experimentalmente, em 1869, pelo químico russo Vladimir Vasilevich Markovnikov (1838-1904), conhecida como **Regra de Markovnikov**.

Na **Regra de Markovnikov**, em uma reação de adição, o átomo de hidrogênio é adicionado, preferencialmente, ao átomo de carbono mais hidrogenado da dupla-ligação.



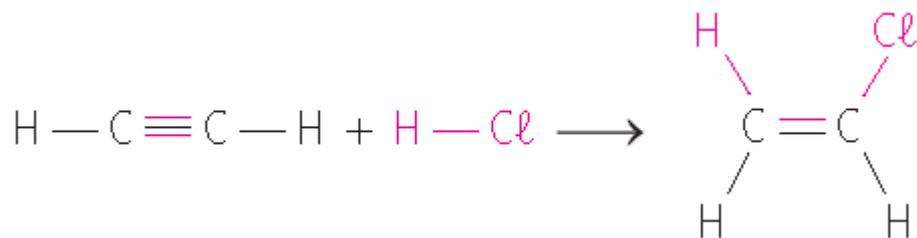
Como o carbono é mais eletronegativo que o hidrogênio, atrai para perto de si o par de elétrons compartilhado na ligação e adquire carga negativa

No início da década de 1930, o químico Morris Selig Kharasch (1895-1957) realizou uma investigação sistemática - classificando e organizando a adição de halogênios seguindo um mesmo critério - e verificou que **reações de adição com brometo de hidrogênio (HBr) a alcenos não obedeciam à Regra de Markovnikov**, resultando em produtos com orientação diferentes. Conhecida a partir de então como **Reação de Kharasch**, a adição **anti-Markovnikov** ocorria quando peróxidos (ROOR) estavam presentes na mistura reacional.

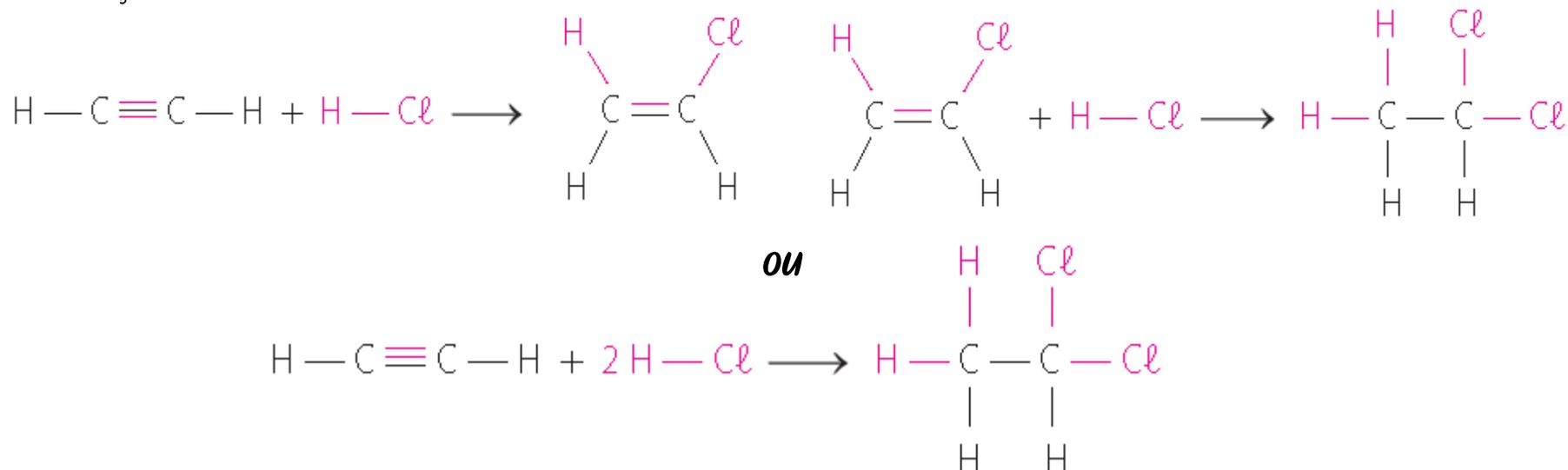


- Nos alcinos: seguem a Regra de Markovnikov. No entanto, como nas hidrogenações, as adições podem ocorrer parcial ou totalmente.

#### ❖ Adição parcial.



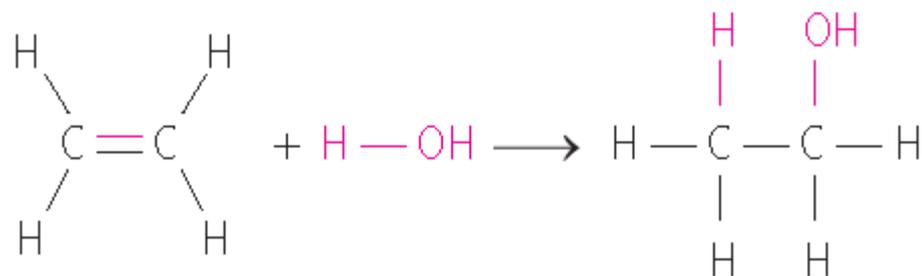
## ❖ Adição total.



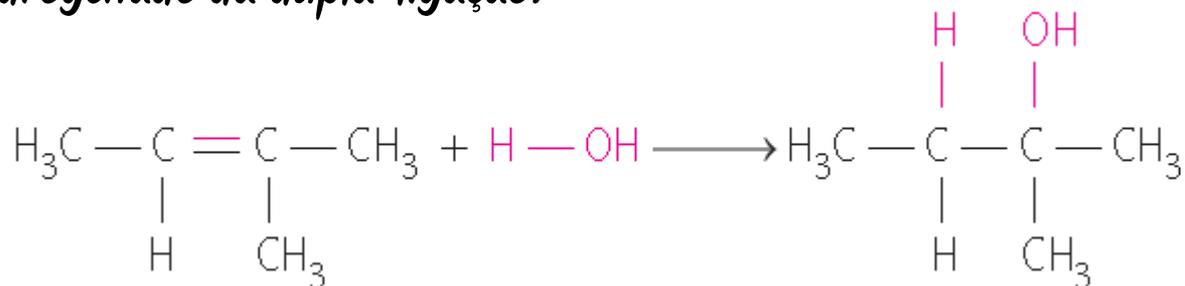
## ○ Hidratação

A hidratação, conhecida também como a adição de água, ocorre de maneira semelhante à adição de haletos de hidrogênio. No entanto, é necessária a presença de catalisadores ácidos ( $\text{H}^+$ ).

- Nos alcenos:



**OBS.:** Pela Regra de Markovnikov, para alcenos com três ou mais átomos de carbono, o hidrogênio se liga ao carbono da ligação dupla que tiver o maior caráter negativo, ou seja, o carbono mais hidrogenado da dupla-ligação.



- Nos alcinos: A hidratação dos alcinos ocorre em meio ácido (normalmente,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e é catalisada com íons mercúrio II ( $\text{Hg}^{2+}$ ). Na primeira etapa do processo, há obtenção de um enol, que, por ser um composto de grande instabilidade, entra em equilíbrio dinâmico - **tautomeria** -, originando aldeídos e cetonas.

