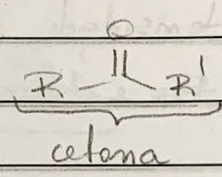
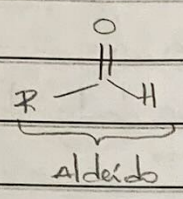


19/11 Módulo 11 - Reações de adição à Dig. C=O

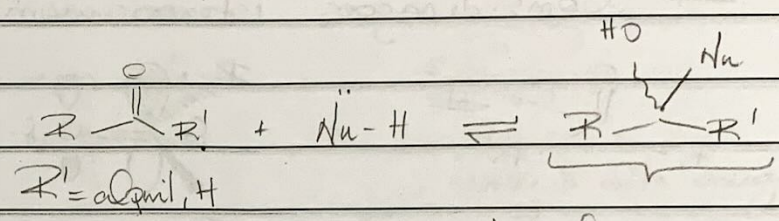
1. Reações de adição a aldeídos e cetonas
2. Reações de substituição em derivados de ácido

1.1. Reações de adição em aldeídos e cetonas



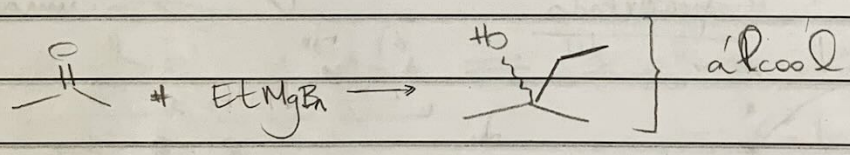
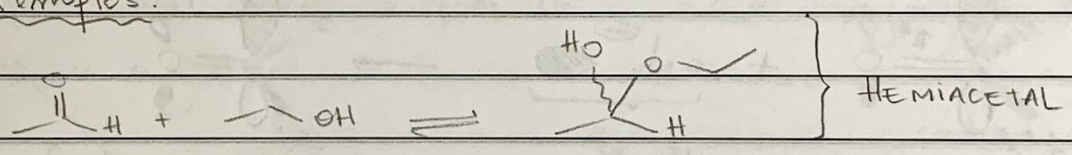
Reatividade de extrema importância: adição nucleofílica na carbonila

Reação geral:

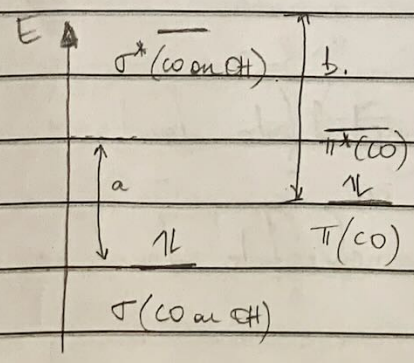
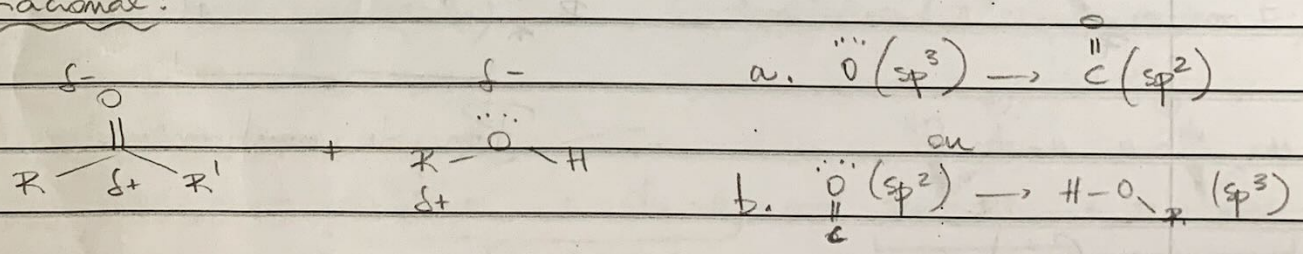


Nucleófilo é adicionado ao grupo C=O

Exemplos:



Racional:



a.  $\Delta E (\pi^*_{\text{CO}} - \pi_{\text{CO/H}})$

b.  $\Delta E (\pi^*_{\text{CO/H}} - \pi_{\text{CO}})$

$\Delta E (a.) < \Delta E (b.)$

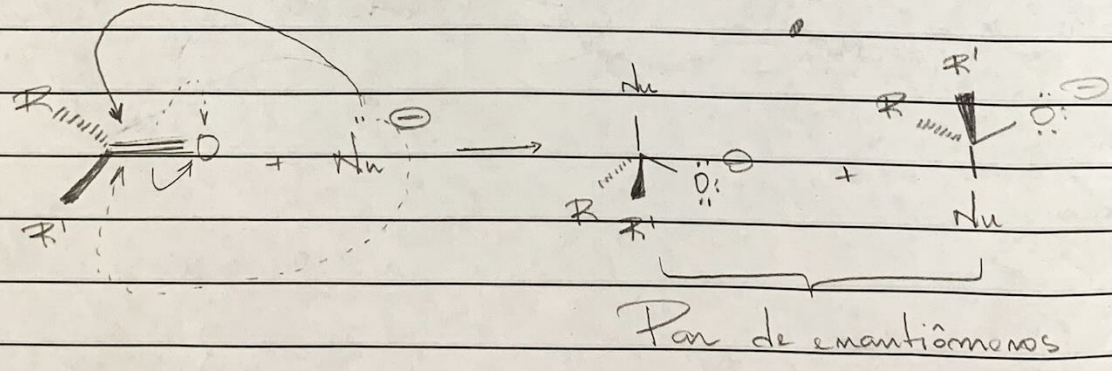
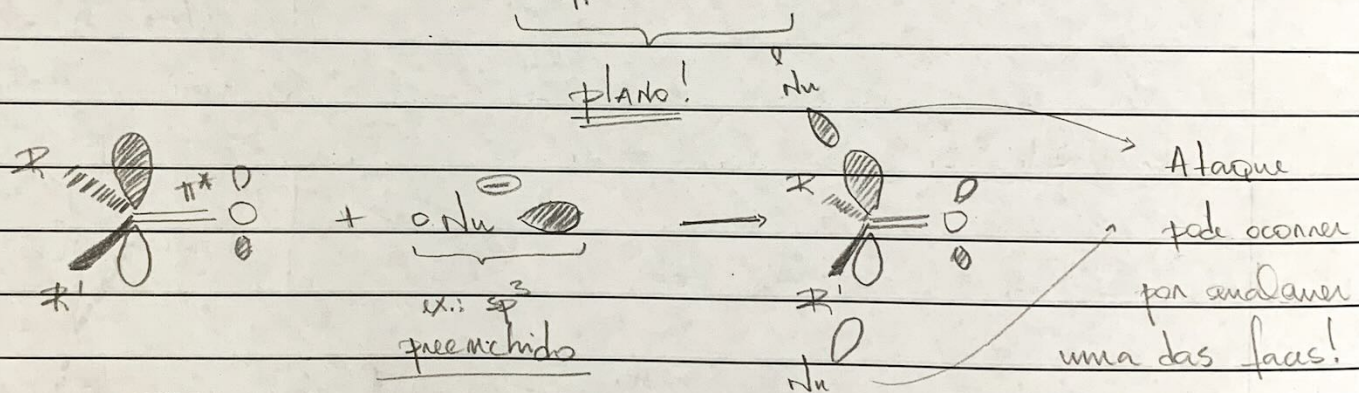
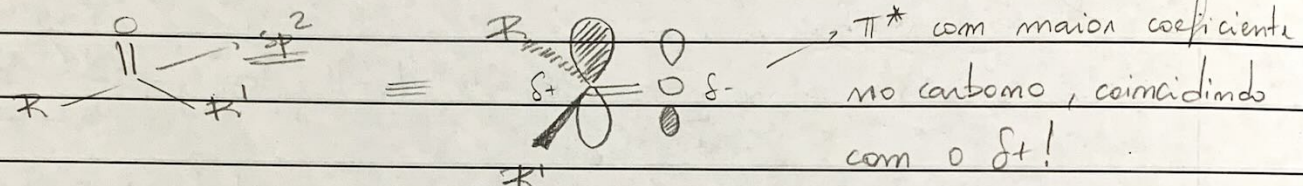
2

Na maioria dos casos, os compostos carbonílicos têm sua carbonila atuando como ELETRÓFILO ao invés de NUCLEÓFILO

↳ Orbitais importantes:  $\pi^*(C=O)$  e  $\sigma(C-OH)$

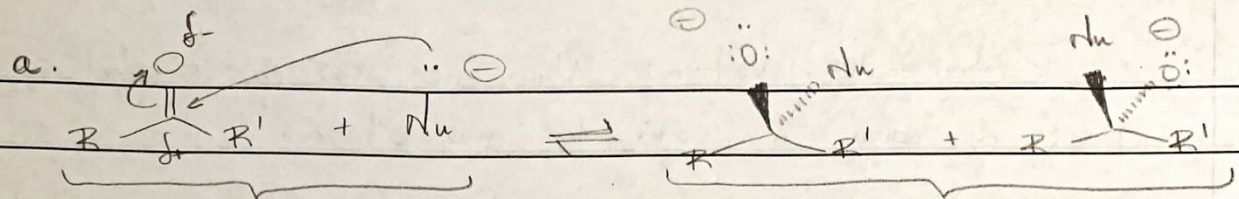
∴ Quanto menor a densidade eletrônica na carbonila e quanto maior a densidade eletrônica no nucleófilo, menor a diferença de E e maior a velocidade da reação.

→ Considerações estereoquímicas



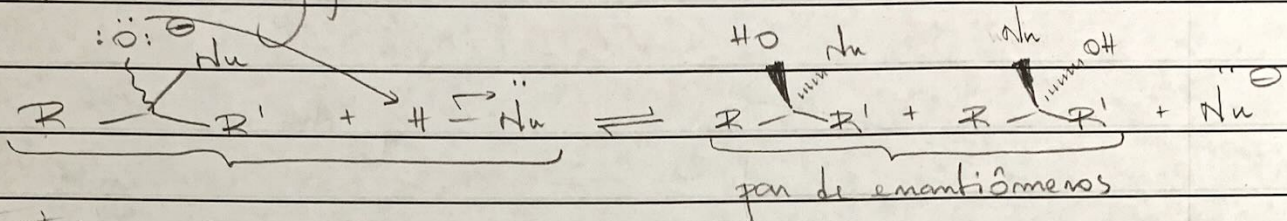
Condições REACIONAIS:

- a. Na presença de um nucleófilo forte e, na maioria das vezes, com meio básico; ou
- b. Na presença de um nucleófilo fraco e utilizando um catalisador ácido.



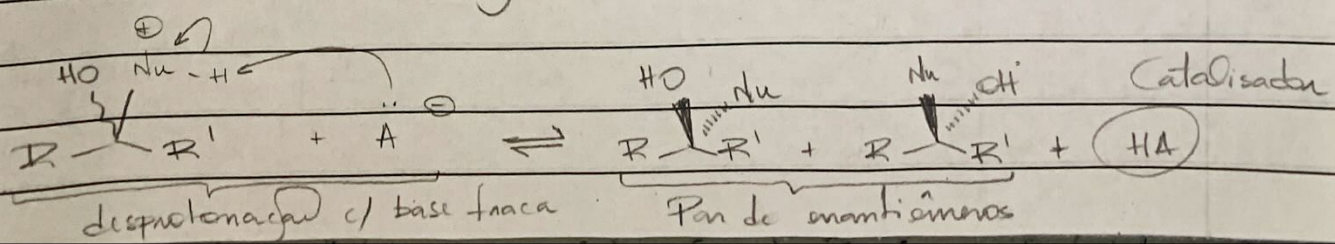
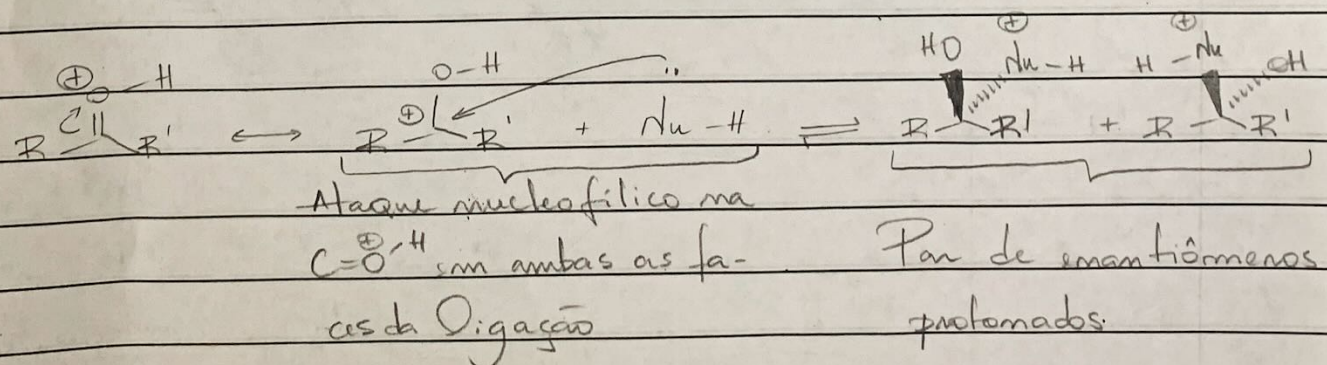
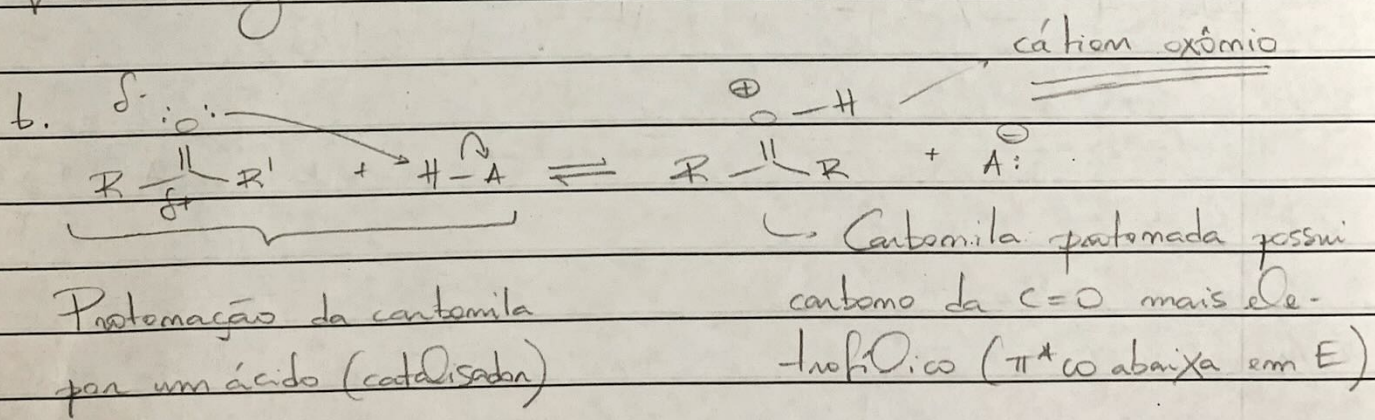
Ataque nucleofílico na C=O em ambas as faces da ligação

Intermediário tetraédrico e seu enantiômero



Intermediário e seu enantiômero abstraem um próton de uma fonte de prótons

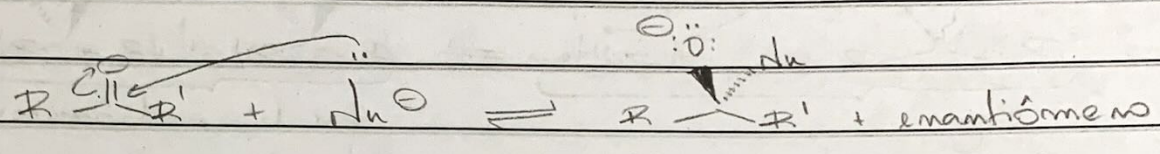
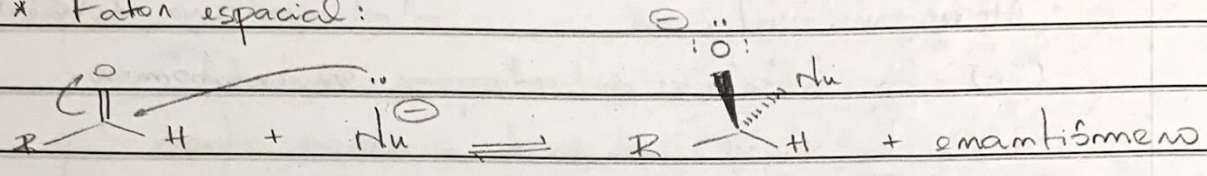
- \* Nu<sup>-</sup> é um nucleófilo forte e deixa meios lácios. Por isso, a formação do intermediário  $\text{:O:}^-$  é plausível.
- \* A fonte prótons pode ser o ácido conjugado do nucleófilo ou água.



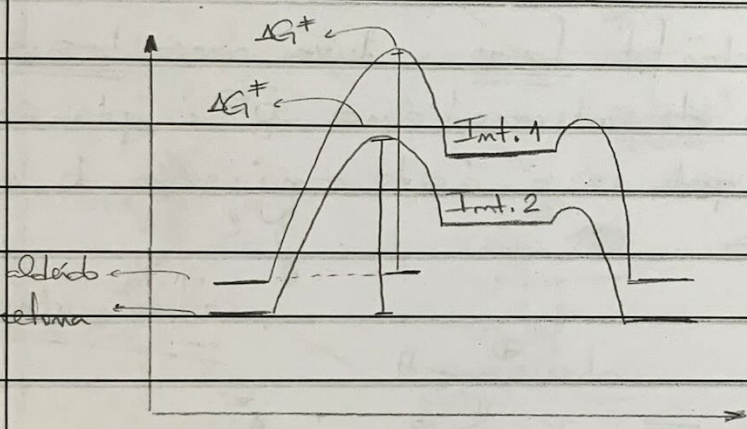
4

→ **Reatividade relativa:** Aldeídos são mais reativos em reações de adição nucleofílica que cetonas

\* **Fator espacial:**



O grupo alquil aumenta a tensão estérica do intermediário tetraédrico da cetona comparado ao do aldeído, tornando-o menos estável e diminuindo sua formação.



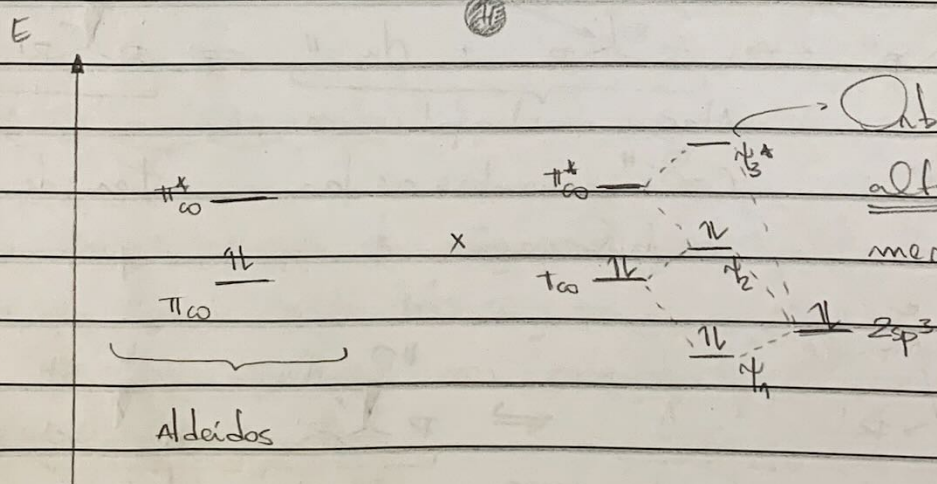
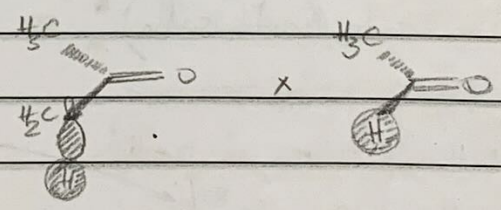
A barreira energética para a formação do Intermediário da cetona ( $\Delta G^\ddagger_{\text{cetona}}$ ) é maior que do aldeído.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Quanto maior  $E_a$ , menor  $k$

26/11

\* **Fator eletrônico:**



Orbital vazio mais alto em energia, menos reativo com eletrófilos!

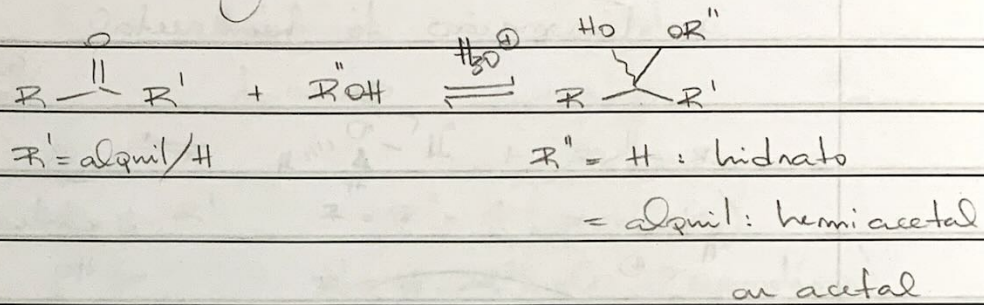
26/11

(5)

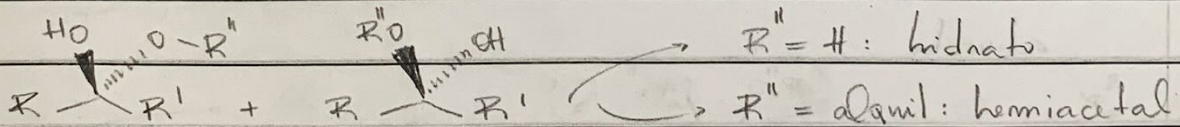
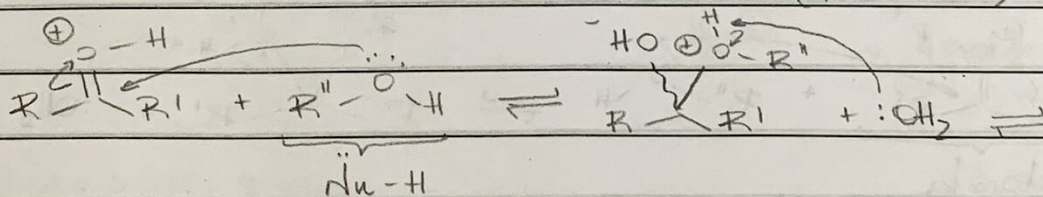
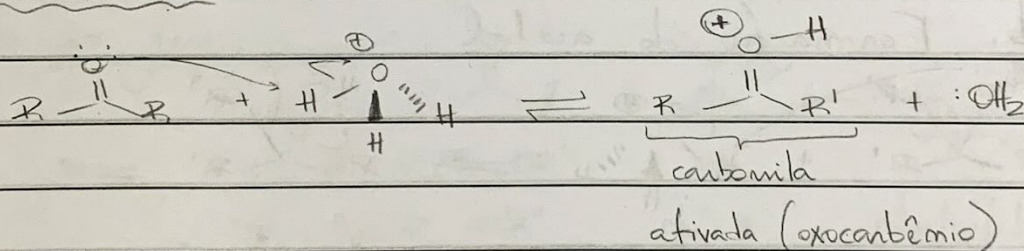
Reações importantes:

a. Adição de álcoois e água

a. Adição de álcoois e água

Reação geral:

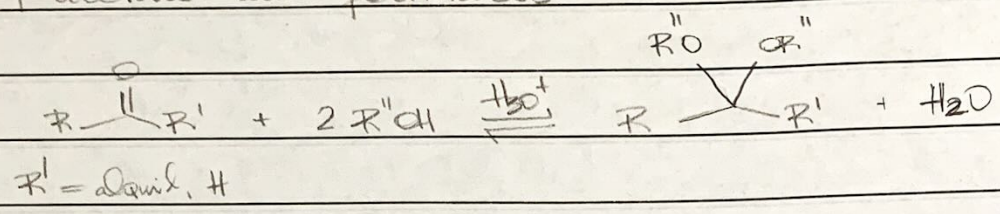
\* Reação favorece a carbonila e é lenta. Porém pode favorecer o produto tetraédrico e ser catalisada por ácidos ou por bases (mais predominantemente ácidos)

Mecanismo:

⇒ Dica importante: mecanismos em meio tácido dificilmente formam bases fortes. Do mesmo modo, mecanismos em meio tásico dificilmente formam ácidos fortes.

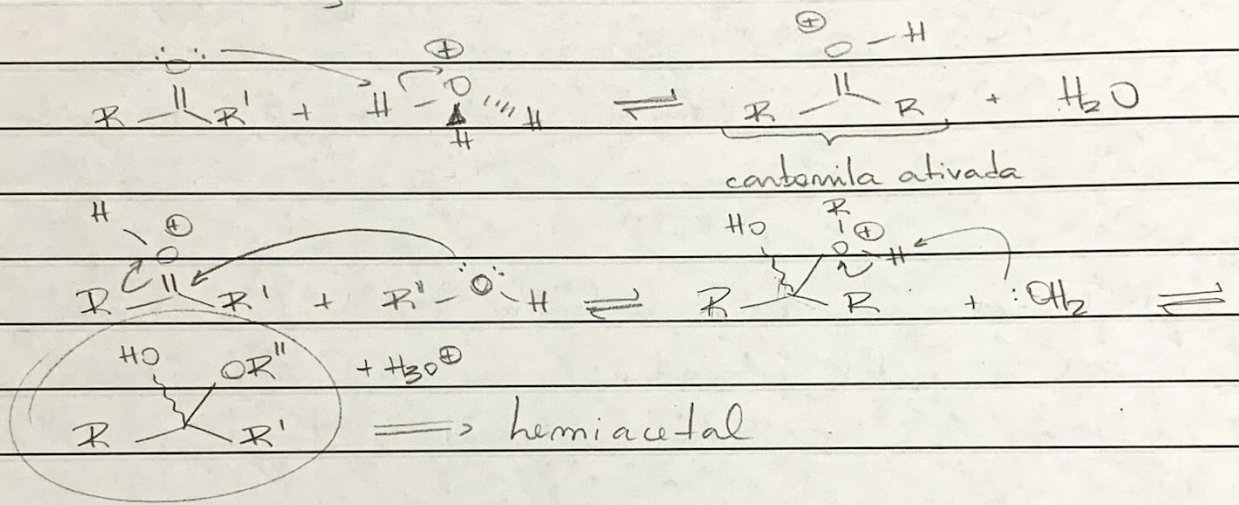
6

Quando aldeídos / cetomas reagem com um excesso de álcool, acetais são formados

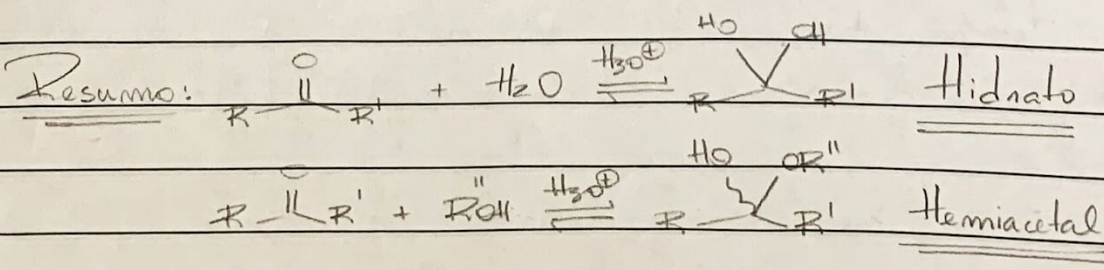
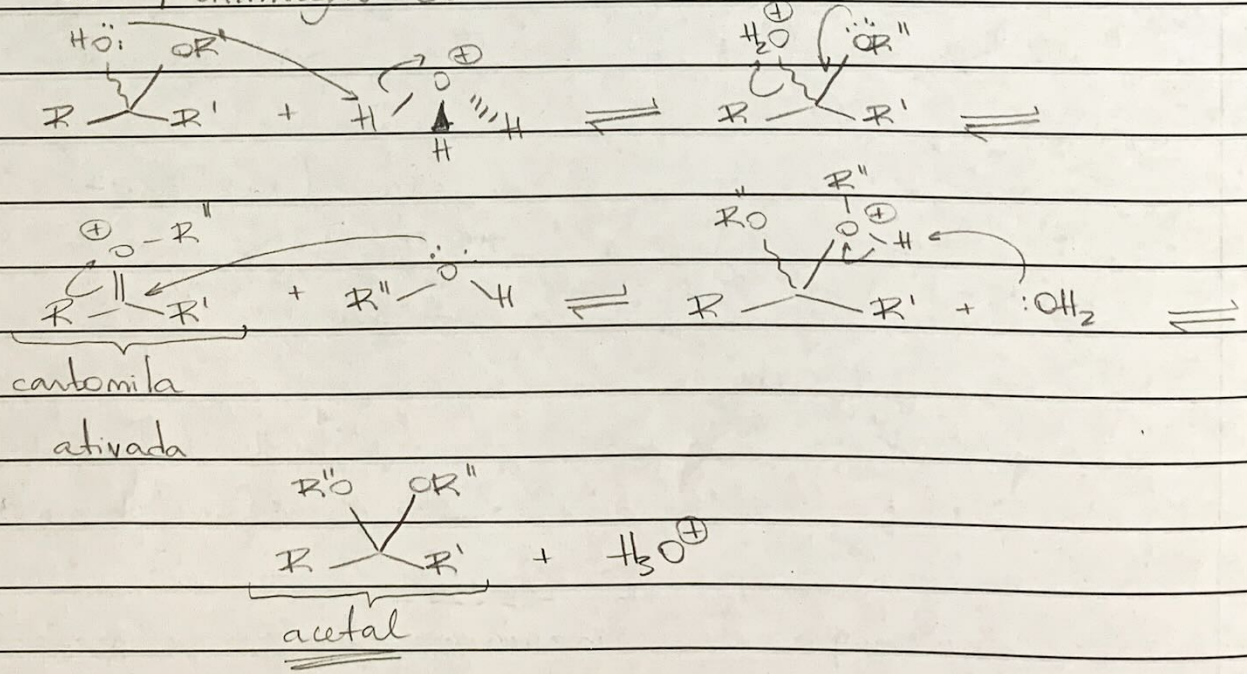


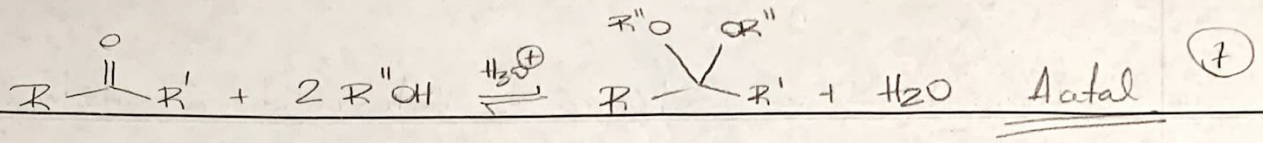
Mecanismo:

a. Formação do hemiacetal



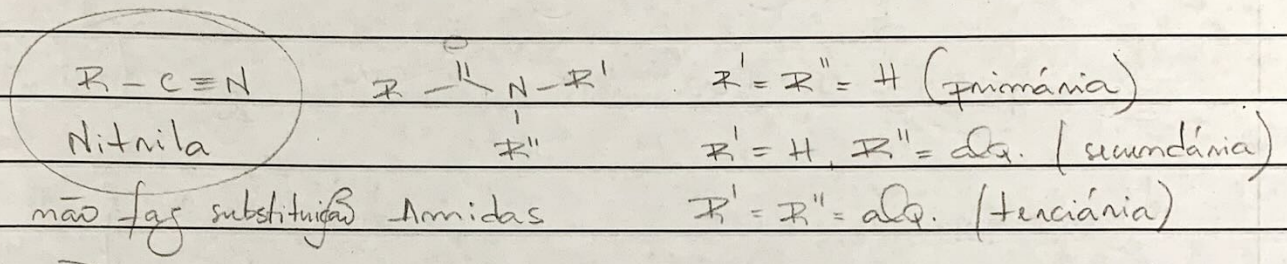
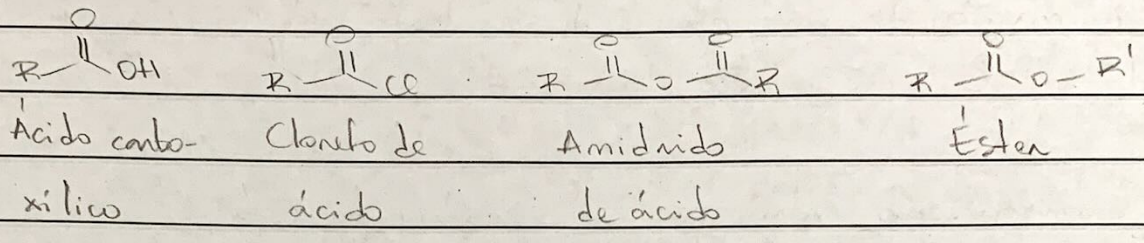
b. Formação do acetal





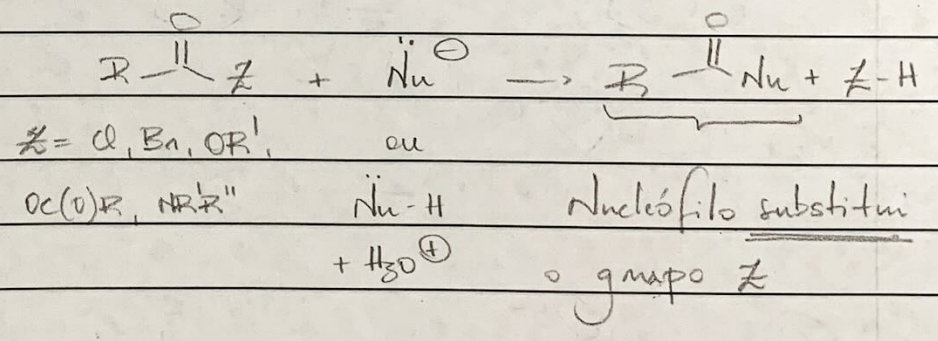
12 | Reações de substituição em derivados de ácido carboxílico

Derivados de ácido carboxílico

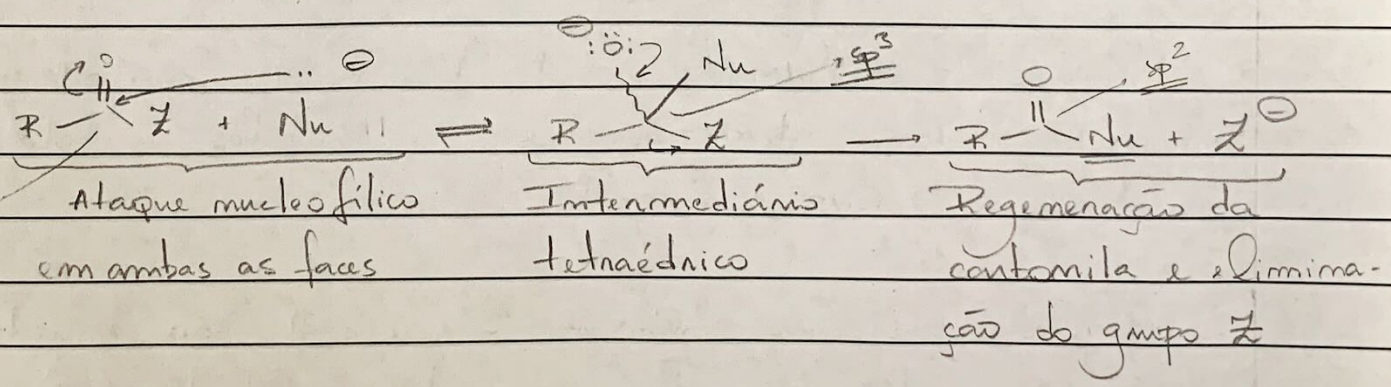


Reatividade extremamente importante: reações de substituição nucleofílica no carbono acílico

Reação geral:



Mecanismo geral:



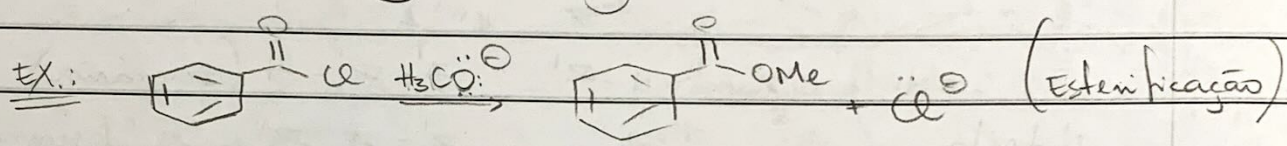
⇒ Por que a carbonila é regenerada?

8

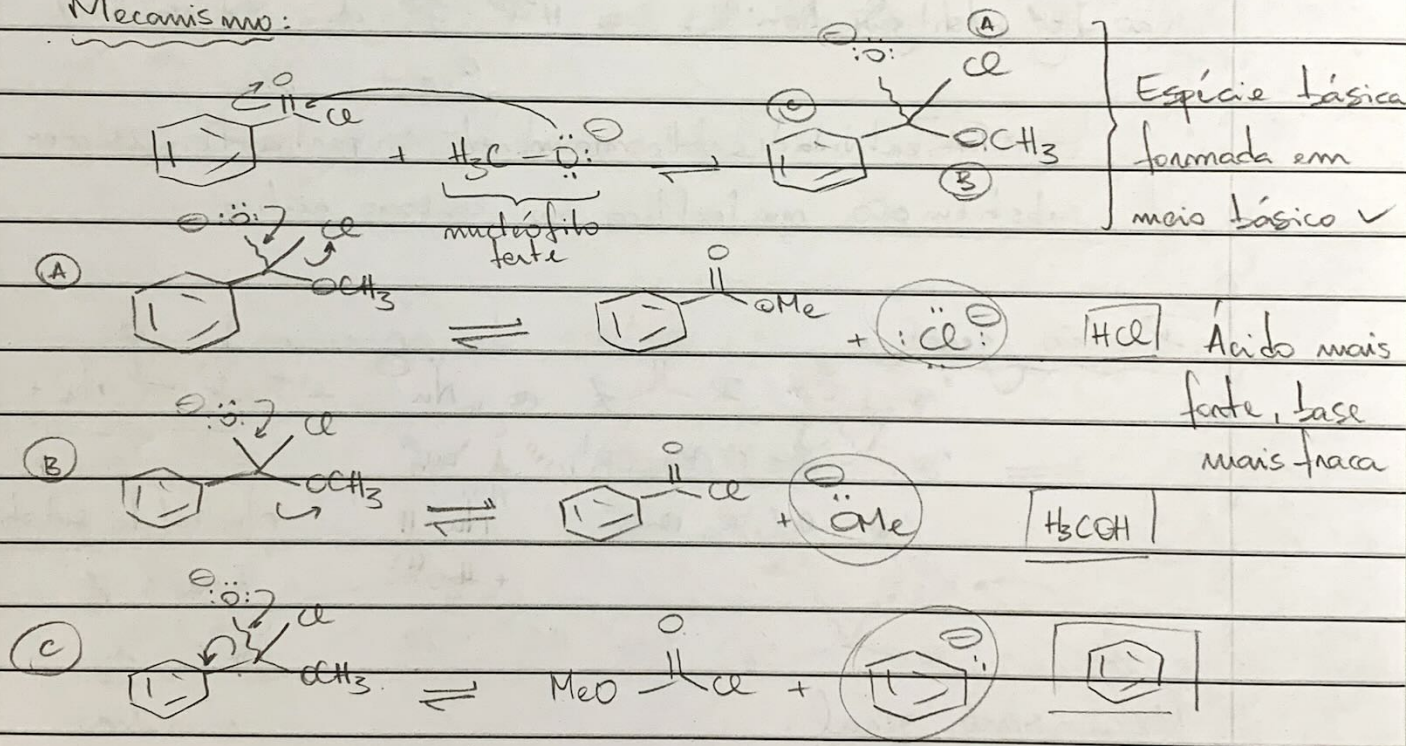
Alívio da tensão estérica do intermediário tetraédrico e potencial conjugação da carbonila c/ Nu.

De modo geral, reações em carbonilas que formem intermediários tetraédricos sempre não regeneram a carbonila pela eliminação de um grupo de saída. Todavia, grupos de saída  $H^-$  e  $C^-$  não são formados.

\* Comparação entre grupos ligados à  $C=O$



Mecanismo:

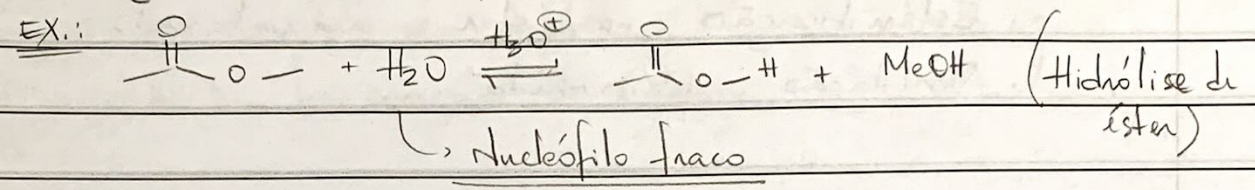


Mecanismos de eliminação tendem a ter grupos de saída majoritários como bases fracas (ex.: haletos, substâncias neutras e ânions conjugados).

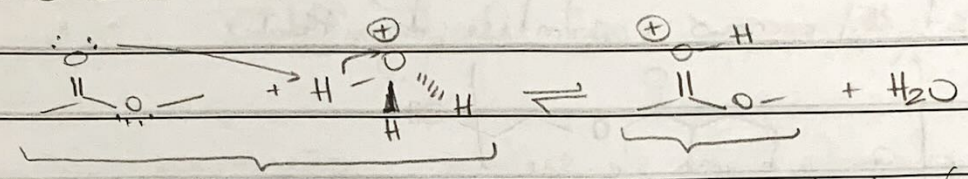
No geral, bases que envolvam  $C^-$  ou o  $H^-$  são muito fortes e não são liberadas. Por conta disso, aldeídos (-H) e cetonas (-R) não reagem por substituição, apenas adição.



\* Reações também podem ser em meio ácido

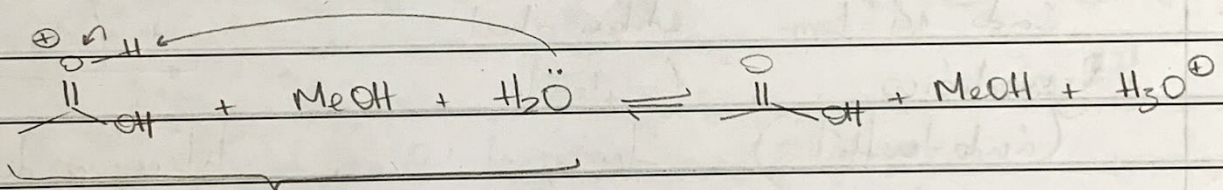
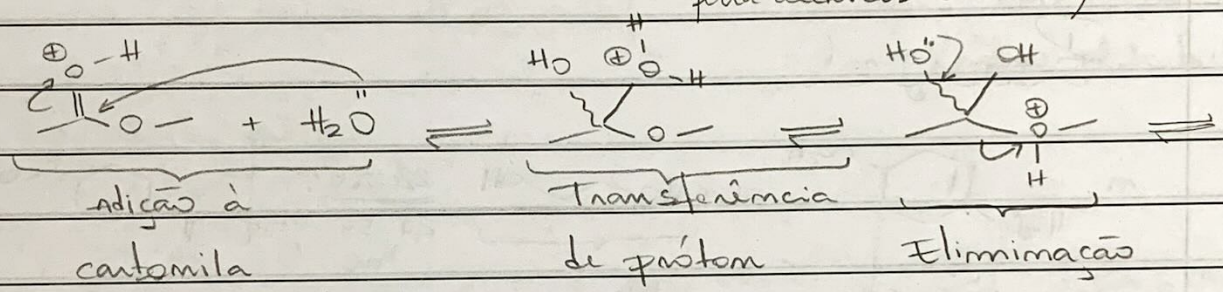


Mecanismo:



Ativação da carbonila

Carbonila ativada (igual ao visto para aldeídos e cetonas)

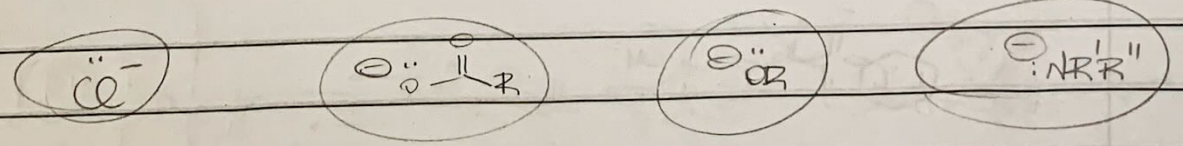
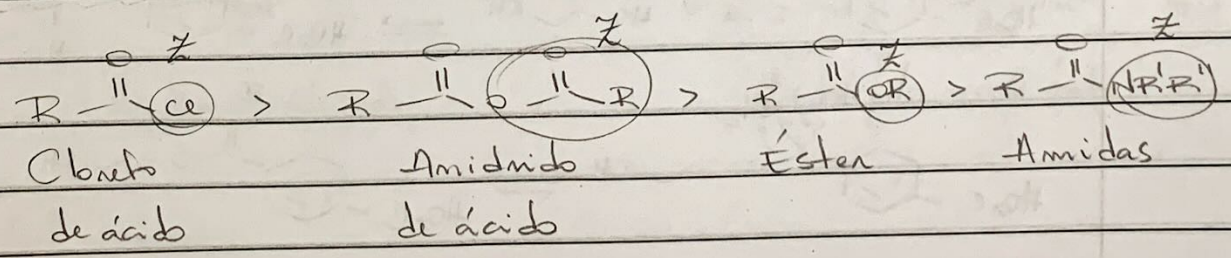


Transferência de próton

⇒ Transferências de próton podem ocorrer:

1. Antes de um ataque nucleofílico;
  2. Antes de uma eliminação;
  3. Ao final do mecanismo.
- } Nas três, em duas ou em apenas uma etapa

\* Reatividade de derivados de ácido



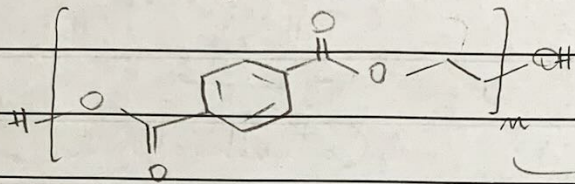
—————> aumenta força da base!

10

Aplicação p/ polímeros

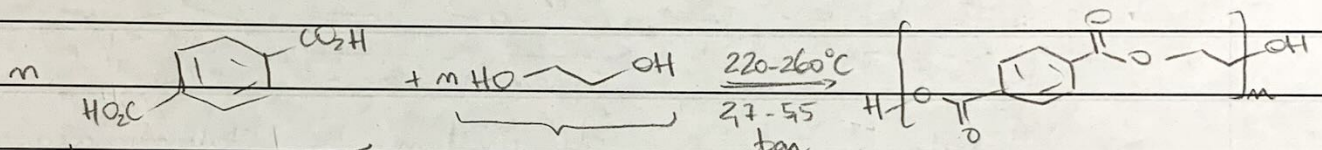
- a. Esterificação: poliéster e policarbonato
- b. Amidação: poliâmida

a. Esterificação: síntese do PET



polietileno tereftalato

Reação geral:



ácido 1,4-tem-  
zomodióico  
(ácido tereftálico)

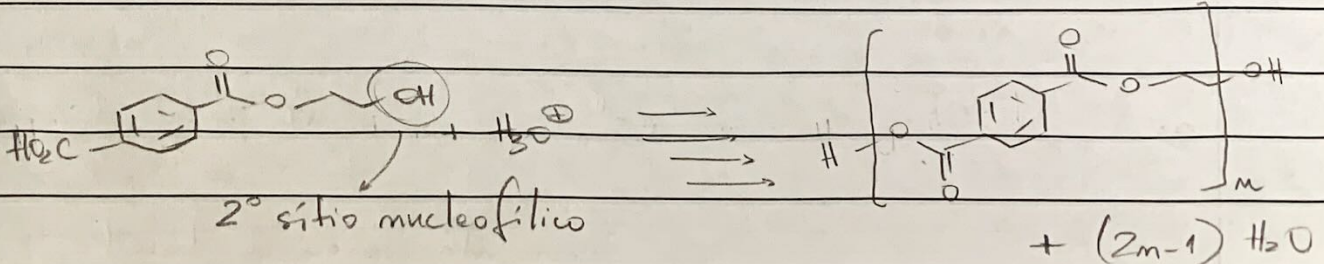
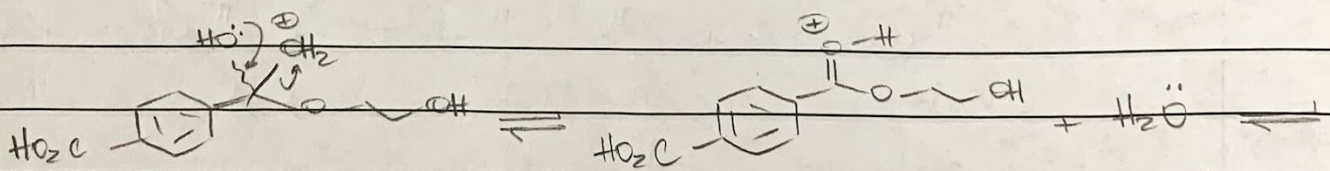
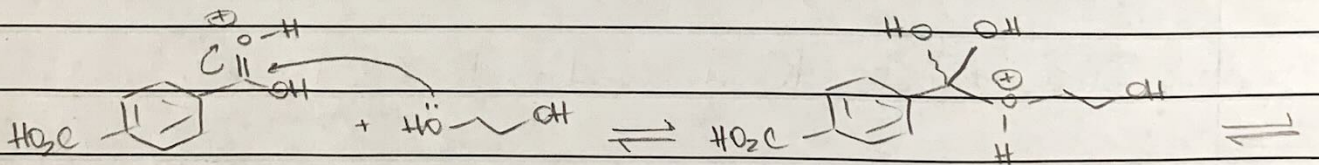
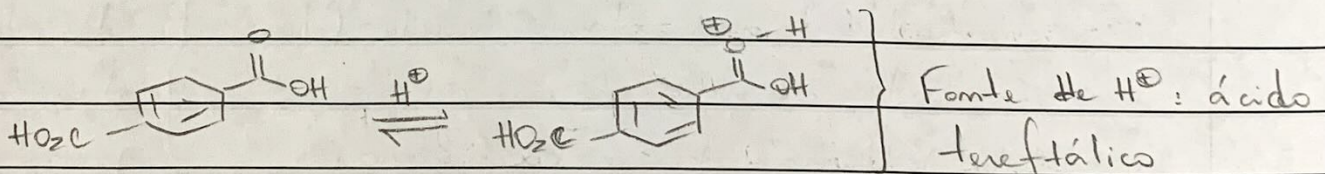
etilenoglicol  
(nucleófilo  
fraco)

+ (2m-1) H<sub>2</sub>O

liberação de água:  
polímero de policondensação

bifuncionalizado

Mecanismo:

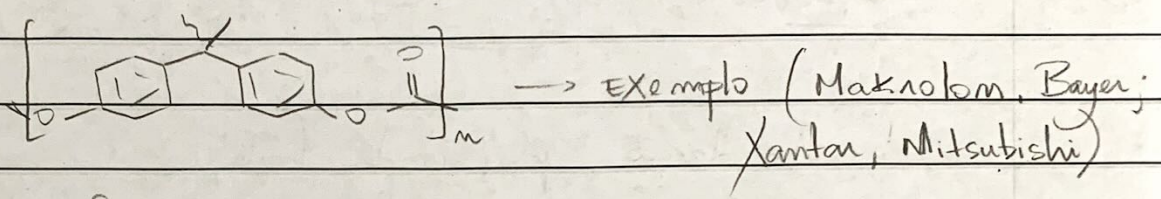


→ Como reação está em eq., a água é constantemente removida por destilação para deslocar o eq. para a formação do éster.

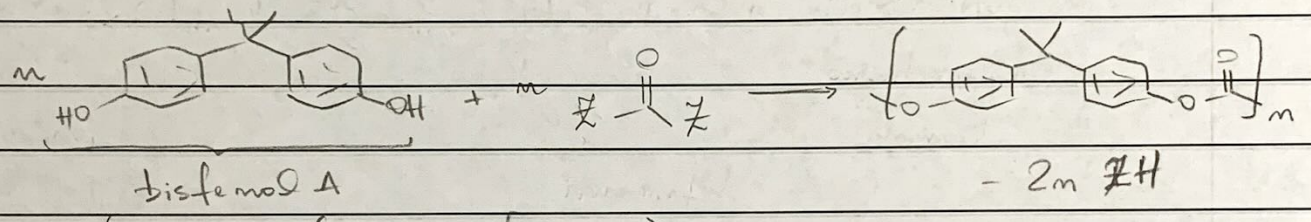
→ PET: Etileno glicol

PBT: Butileno glicol (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)

a<sub>2</sub>. Esterificação: síntese do poliacetato



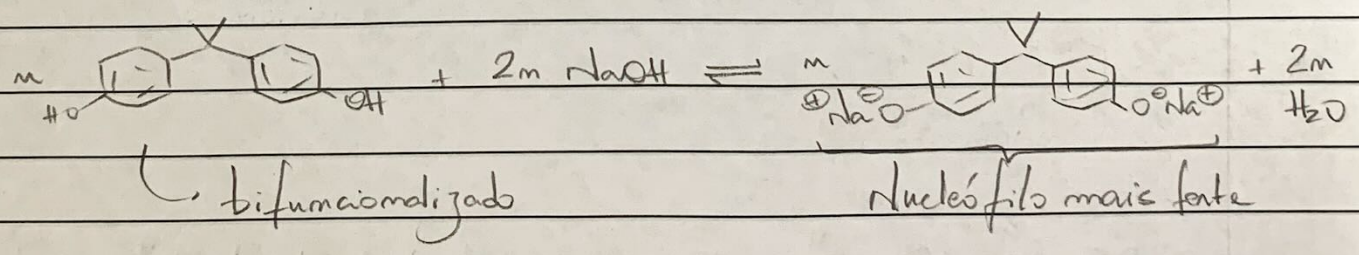
Reação geral:



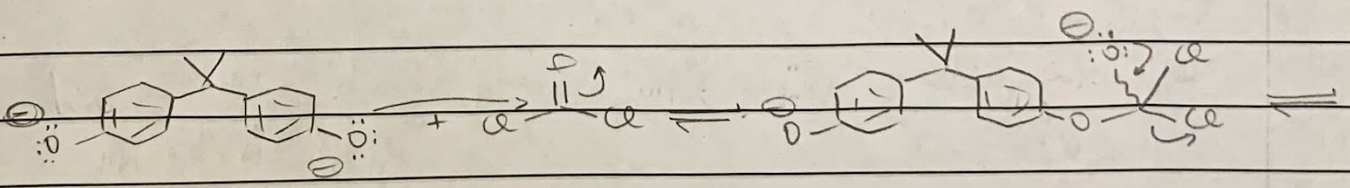
- Z = Cl (Cl<sub>2</sub>CO: fosgênio)
- Z = OPh ((OPh)<sub>2</sub>CO: acetato de difenila)
- eletrófilo extremamente reativo ("bifuncionalizado")

Mecanismo (fosgênio):

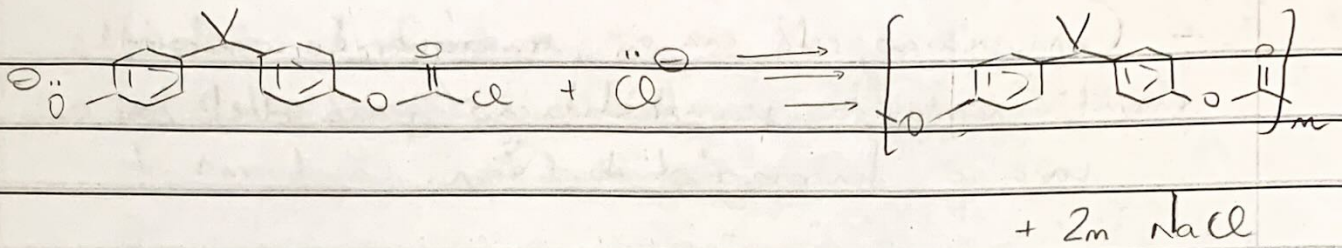
a. Desprotonação do bifenol A:



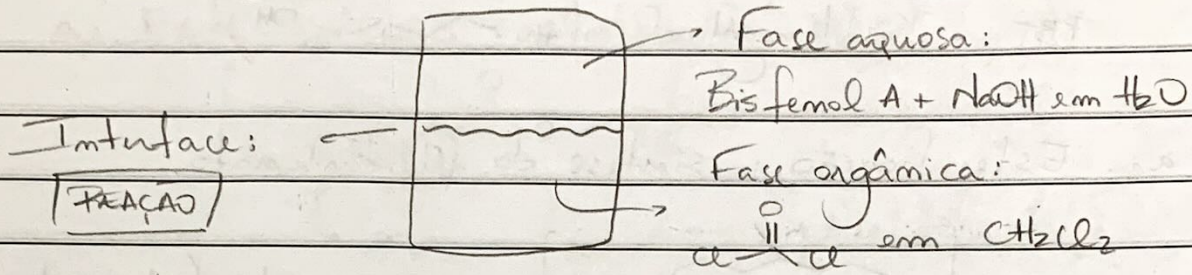
b. Substituição:



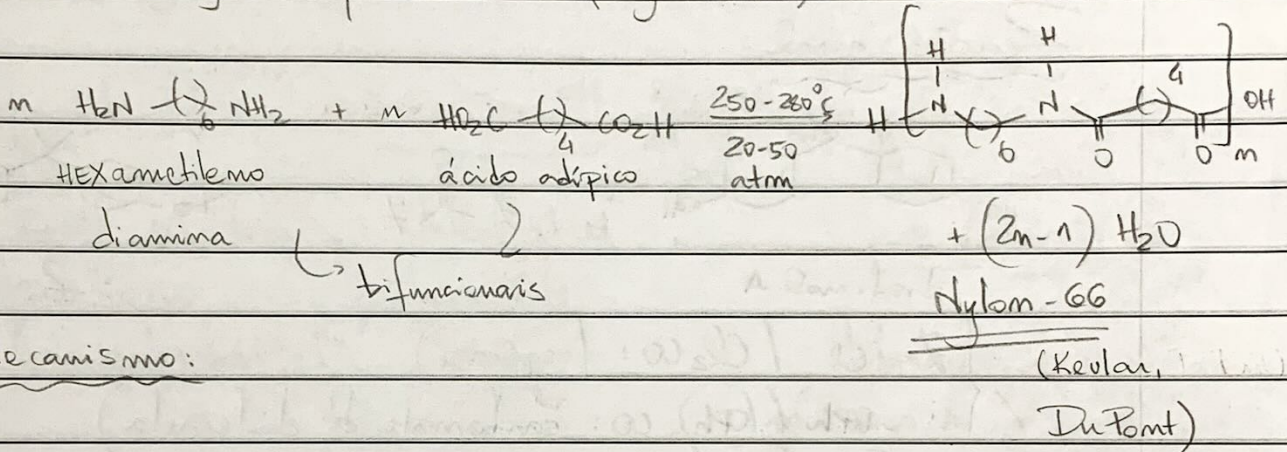
12



→ Reação bifásica:

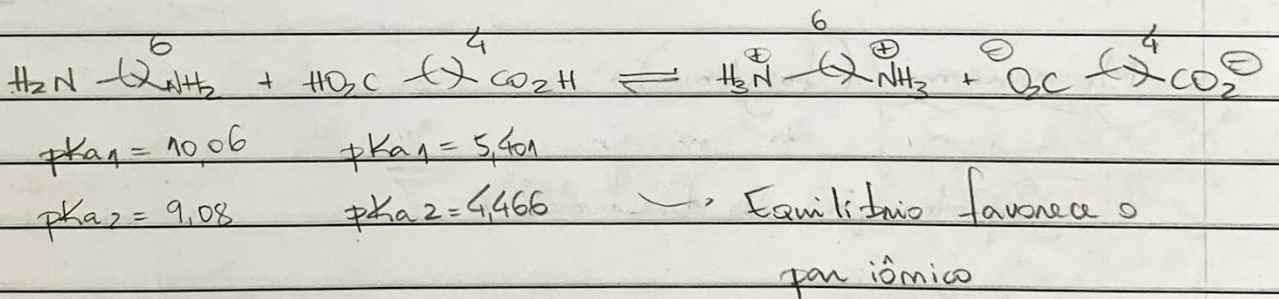


b. Amidação: poliâmida (Nylon-66)

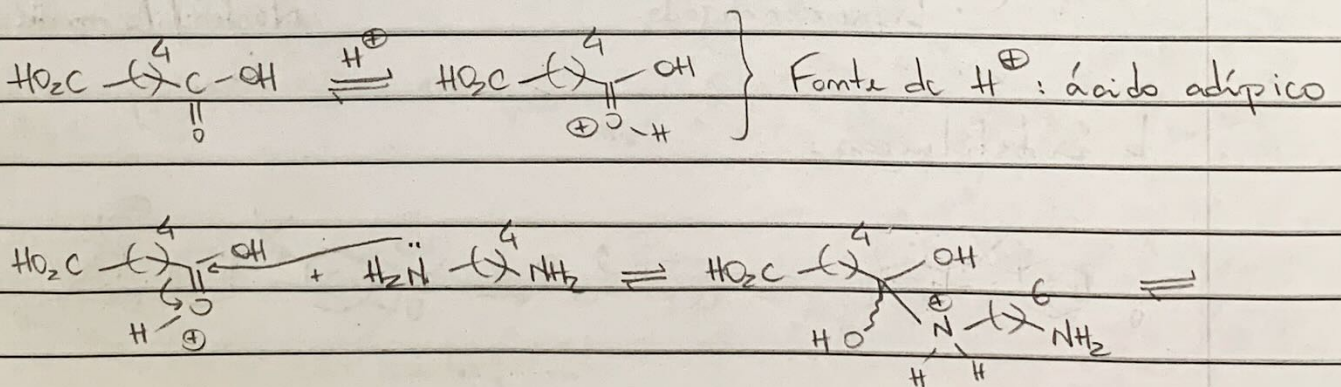


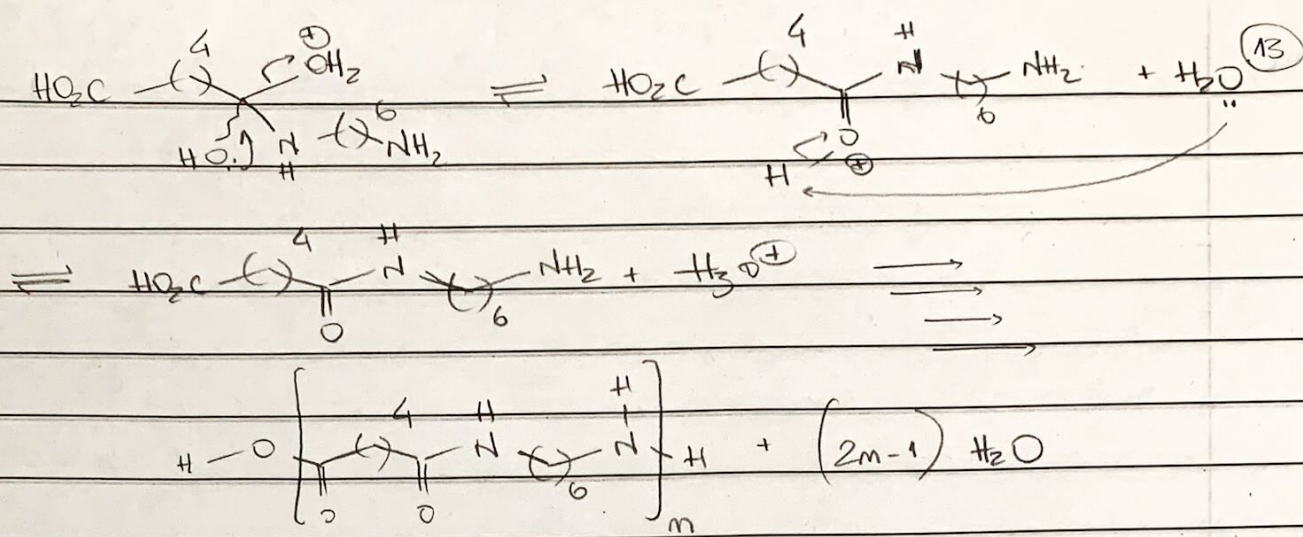
Mecanismo:

1. Equilíbrio ácido-base:

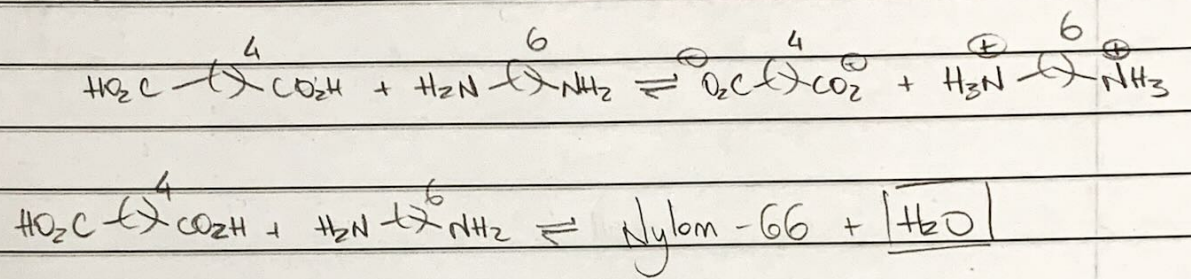


2. Condensação:





→ Dois equilíbrios:



- Reação entalpicamente favorável:  $\Delta H = -17 \pm 1,5 \text{ kcal mol}^{-1}$
- ↳ ligação amídica é forte estável (10.1016/0032-3950(66)90027)
- Reação entropicamente desfavorável:  $\Delta S \approx -20 \text{ a } 30 \text{ cal mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- ↳ água formada "organiza" o sistema por ligações de H!
- Remoção de  $\text{H}_2\text{O}$  é facilitada pela alta T, o que aumenta a entropia do sistema, desloca o eq. da amidação p/ o nylon e o ácido/base para as espécies livres
- Alta pressão mantém os monômeros voláteis em solução, aumenta a velocidade da reação e produz cadeias maiores, o que é melhor para a indústria.