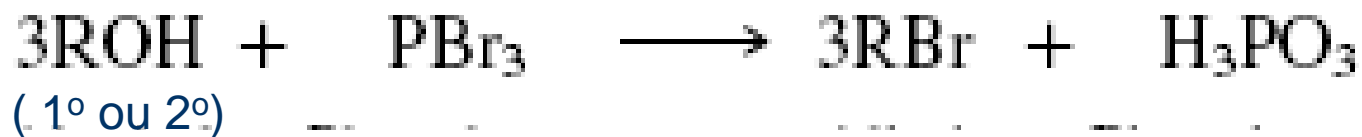


Química Orgânica I
Profa. Dra. Alcení Augusta Werle
Profa. Dra. Tania Márcia Sacramento Melo

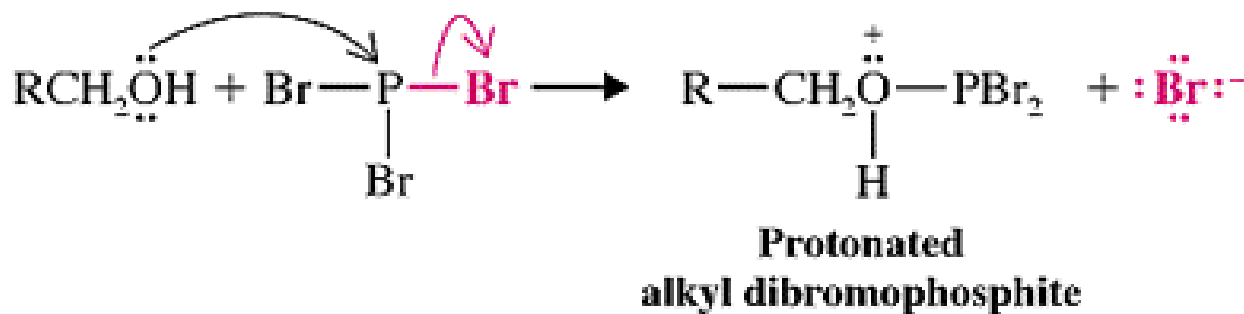
REAÇÕES DIVERSAS
Aula 15



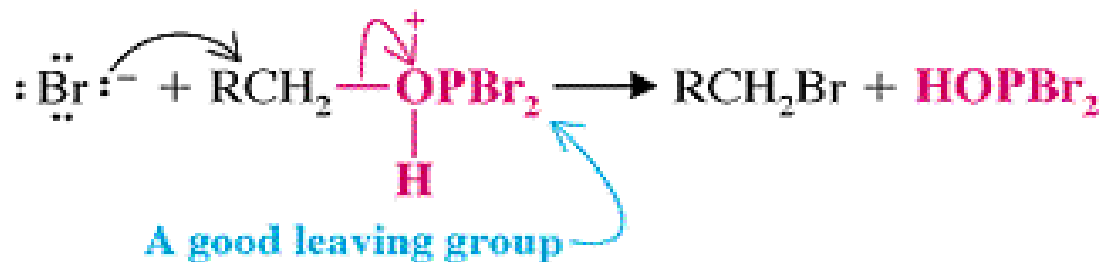
1- Obtenção de Haletos de alquila a partir de álcoois com PBr_3 ou SOCl_2



Mecanismo

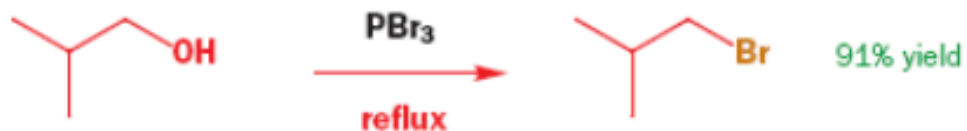


O álcool atua como nucleófilo no início deste processo

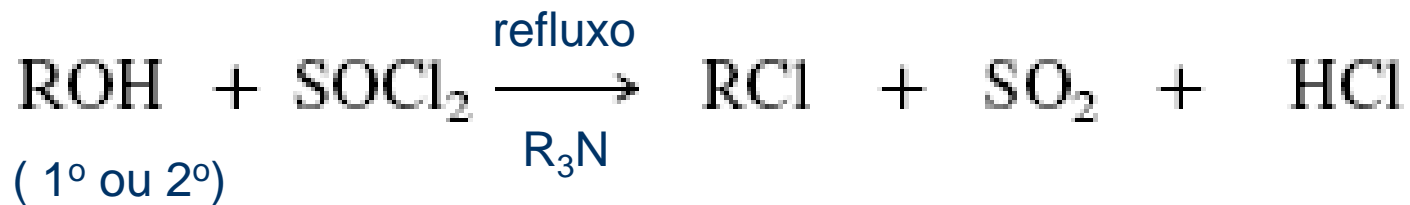


O HOPBr_2 pode reagir com mais 2 mols de álcool

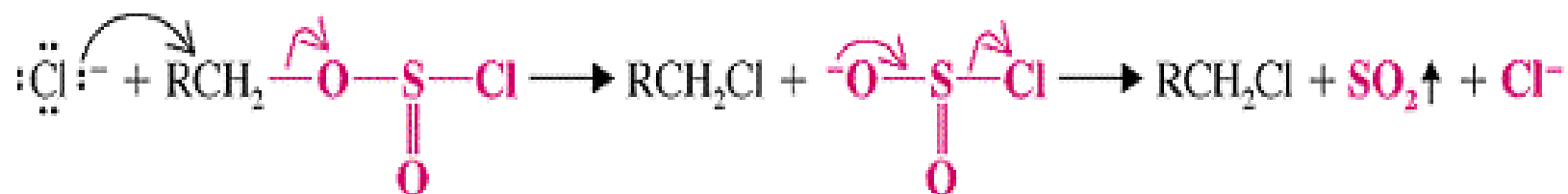
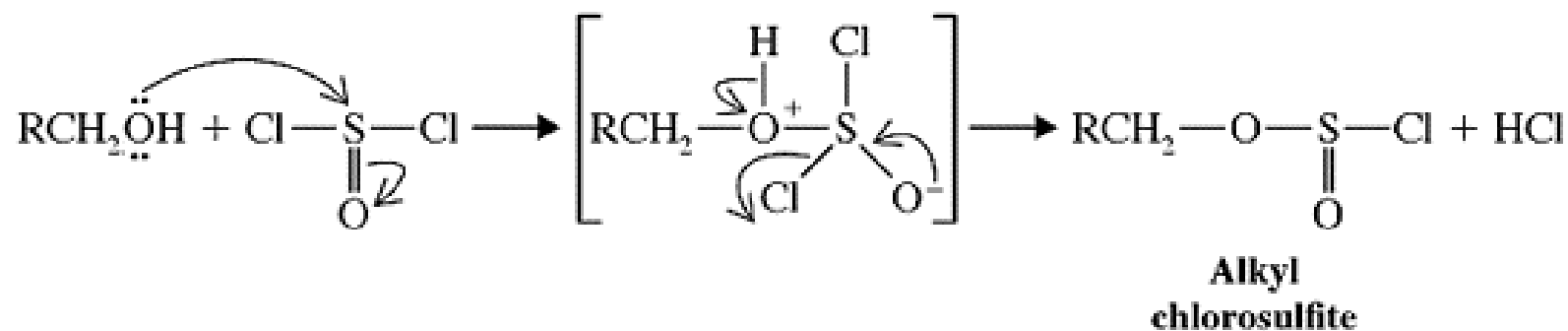
Exemplos:



Os cloretos de alquila podem ser obtidos, reagindo álcoois com cloreto de tionila.



Mecanismo

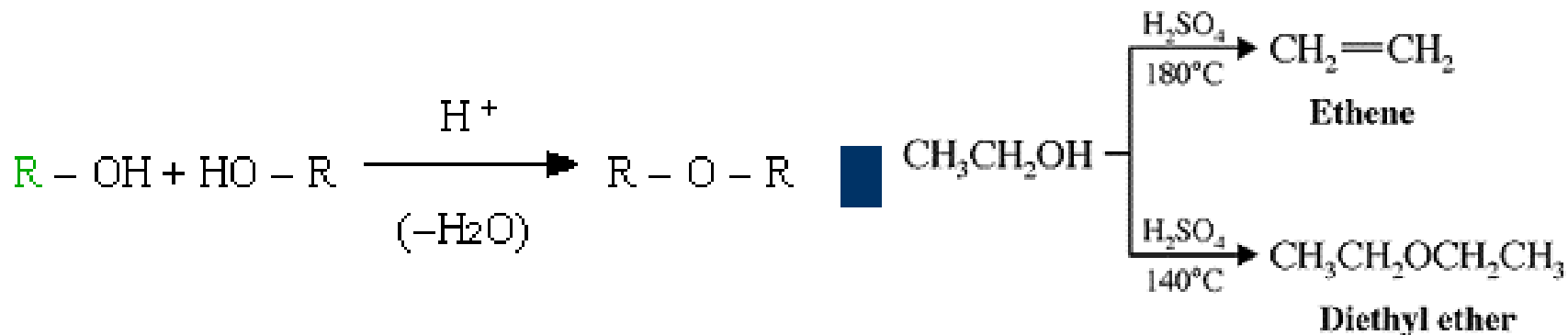


Exemplo:

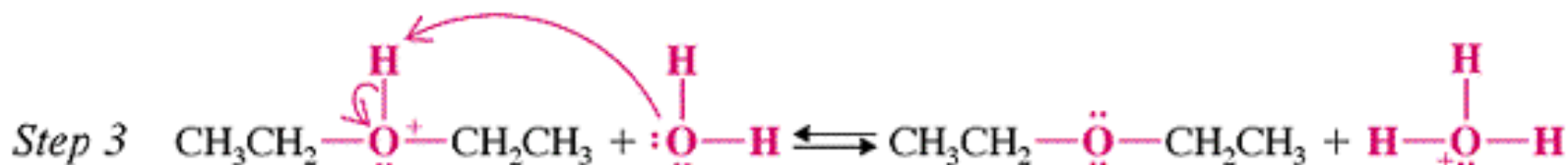
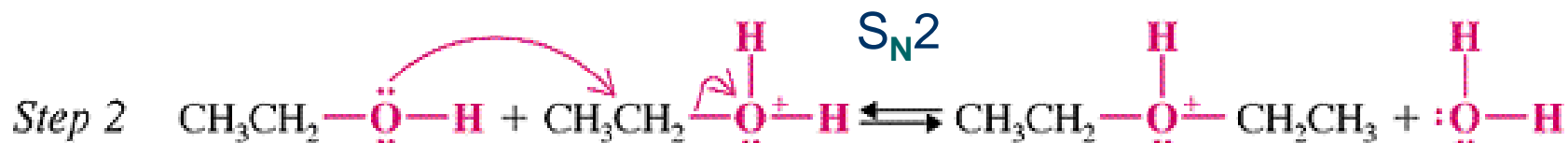


2- Obtenção de éteres

2.1- A partir da desidratação intermolecular de álcoois

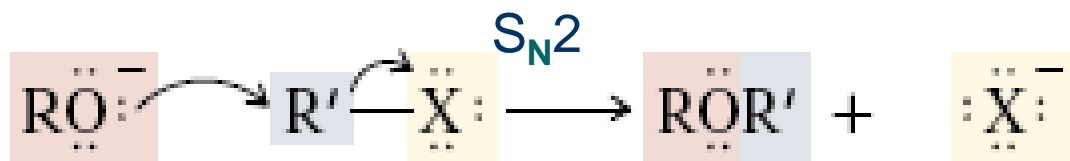


Mecanismo



Este método é bastante limitado, pois tentativas de preparar éteres a partir de álcoois secundários normalmente não são bem sucedidas, pois formam preferencialmente os alquenos correspondentes. Já a partir dos álcoois terciários os alquenos são formados exclusivamente.

2.2- Síntese de Williamson

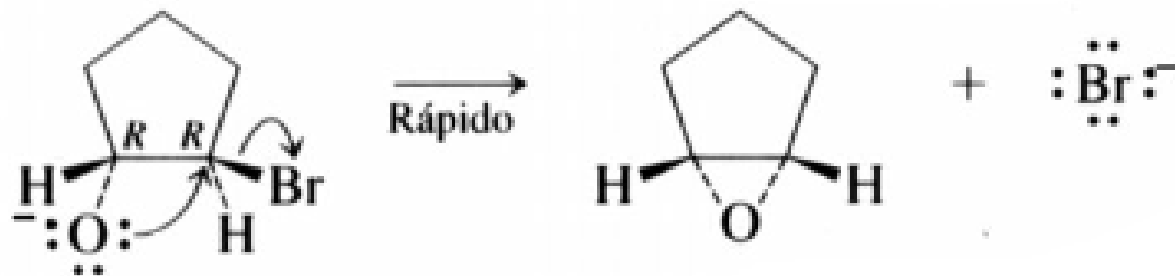
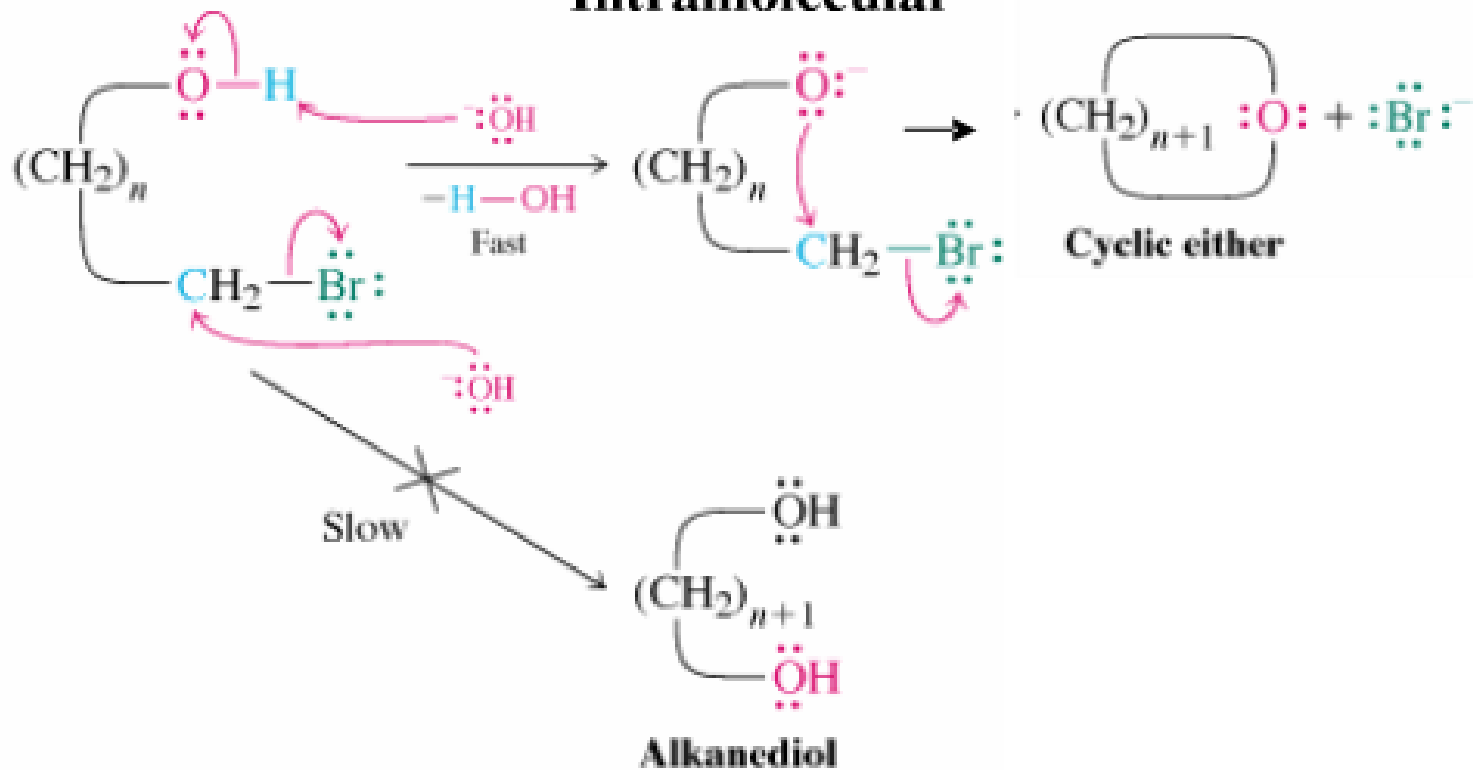


Método útil para obter éteres assimétricos

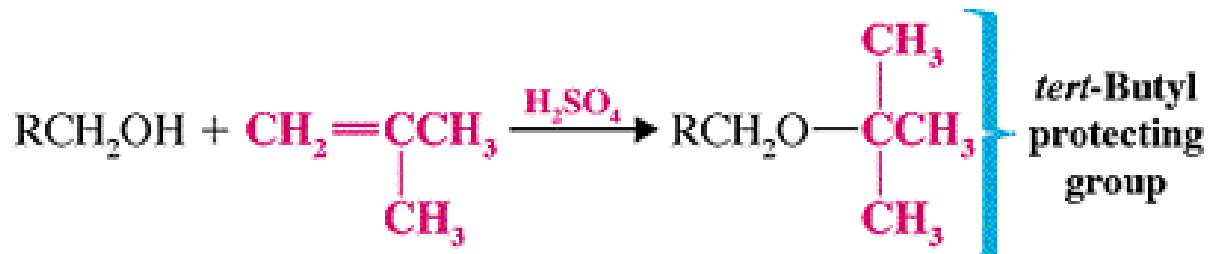
Síntese de Williamson



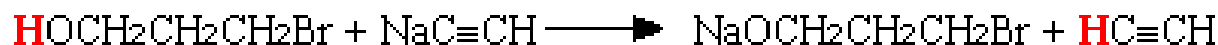
Intramolecular



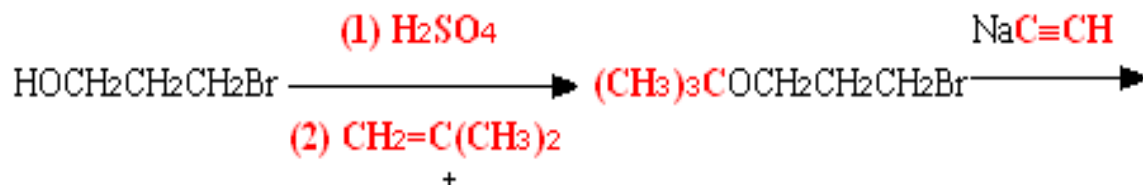
2.3-Obtenção de éteres t-butílicos através da alquilação de álcoois. Grupos protetores



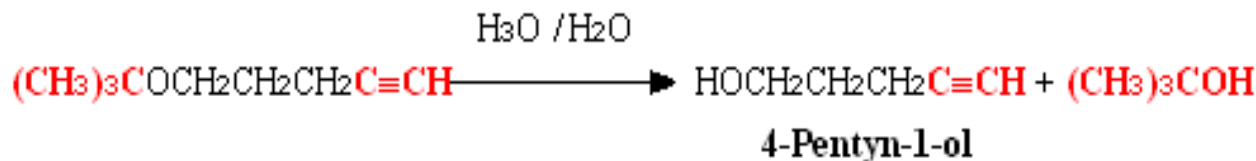
Se não proteger a hidroxila acontece reação ácido-base:



3-Bromo-1-propanol



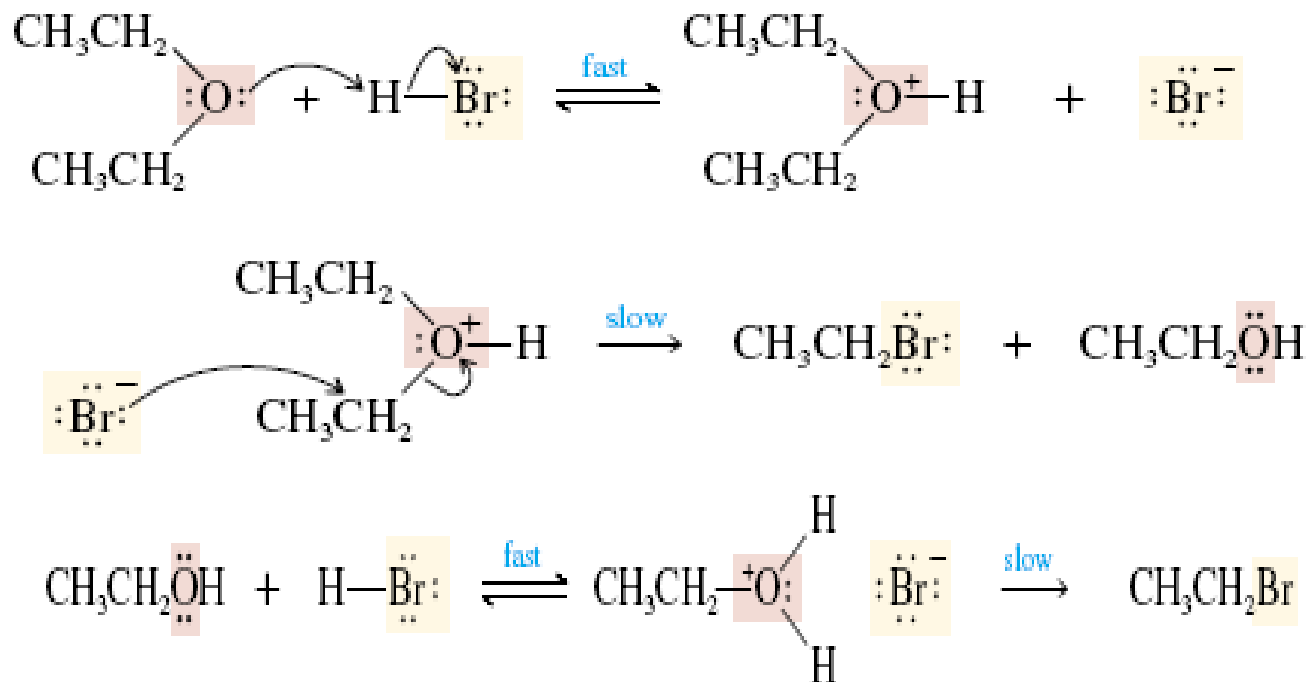
Com proteção, ocorre a reação de substituição



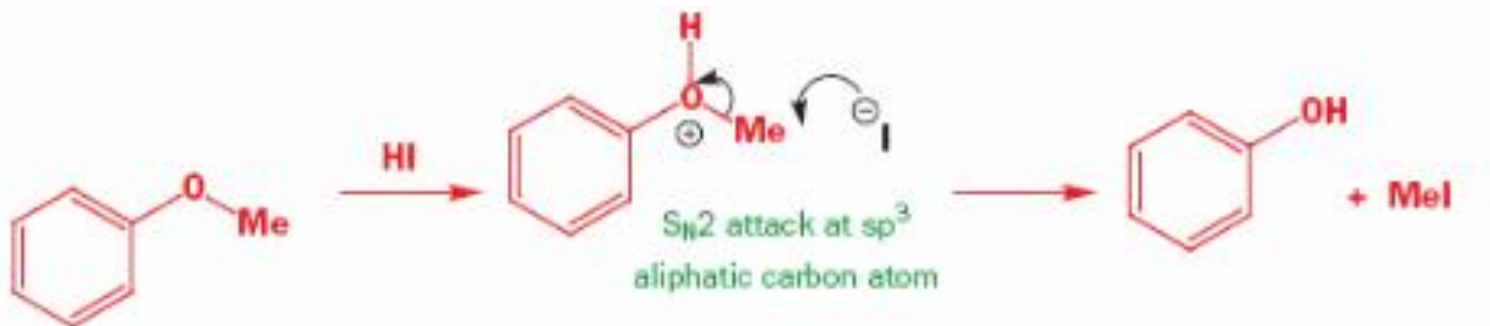
3- Reações de éteres: clivagem de éteres



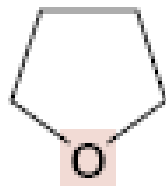
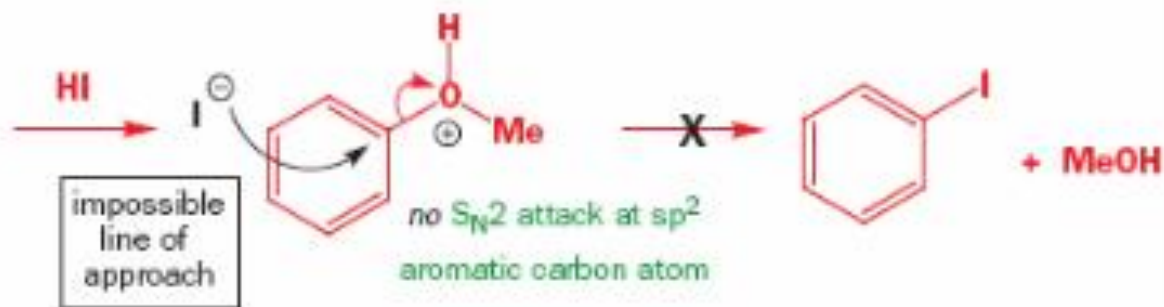
Mecanismo ($\text{S}_{\text{N}}2$)



Exemplos

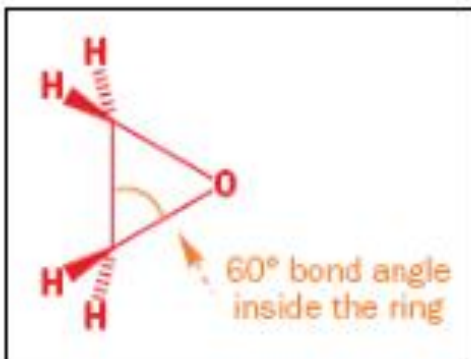


anisole
phenyl methyl ether
methoxybenzene



4- Abertura de epóxidos (S_N2)

Epóxidos como eletrófilos

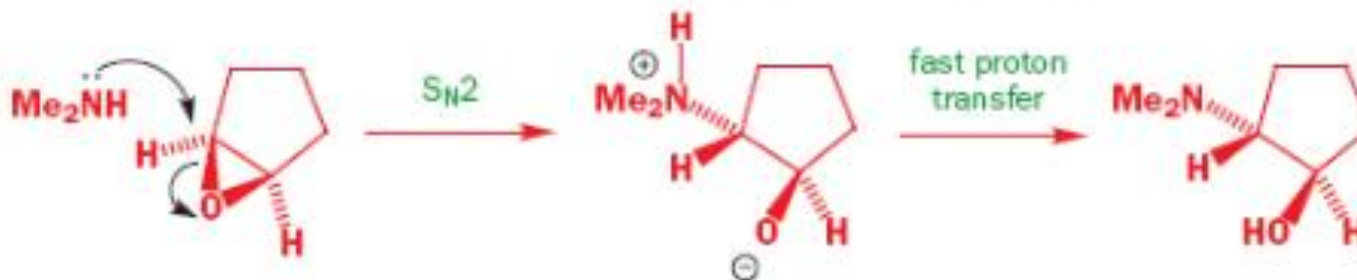


S_N2 attack on epoxides relieves ring strain



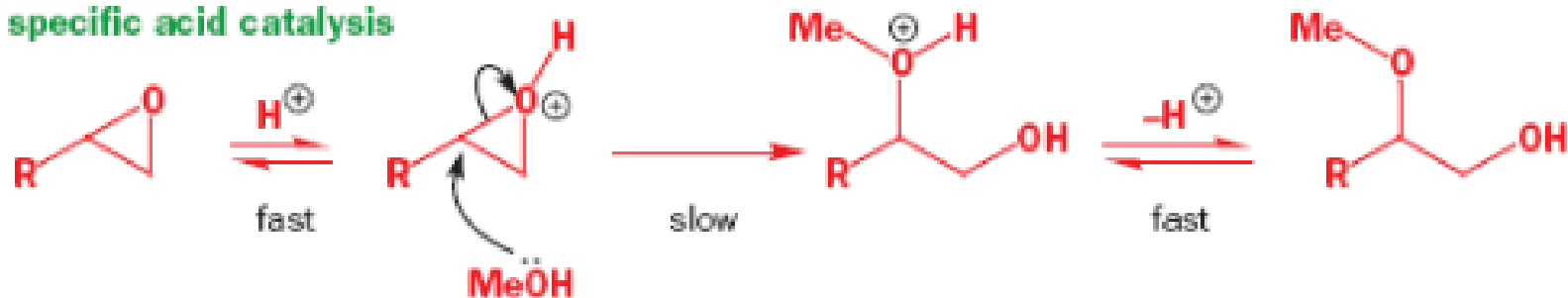
$3 \times 60^\circ$ bond angles

all bond angles normal



Catálise ácida

specific acid catalysis



O nucleófilo ataca o carbono mais substituído

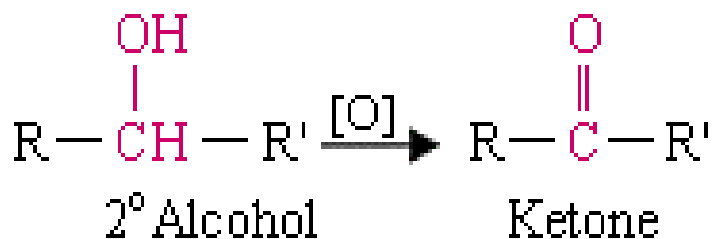
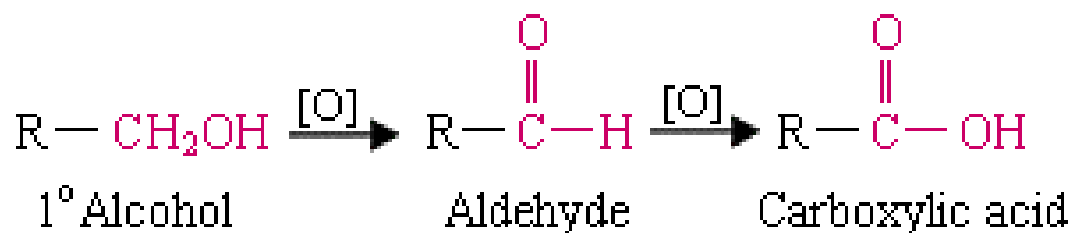
Catálise básica

specific base catalysis



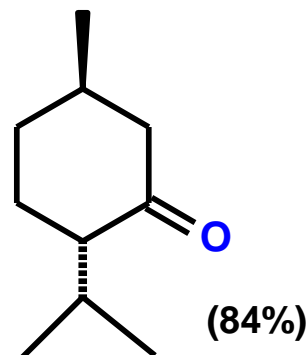
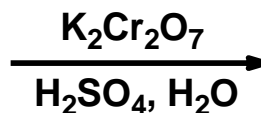
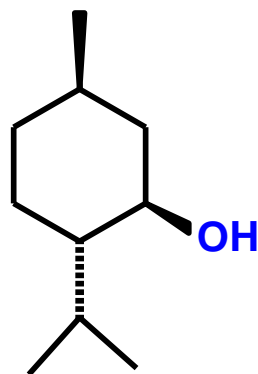
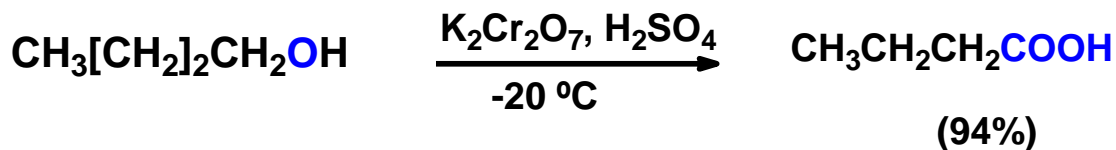
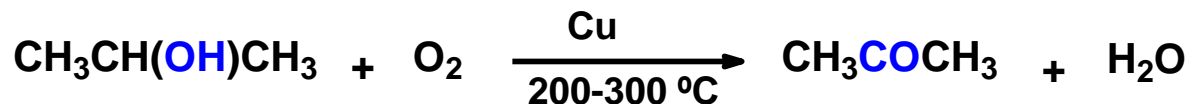
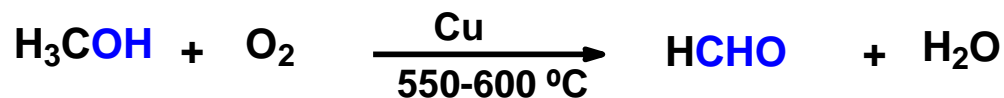
O nucleófilo ataca o carbono menos substituído

5- Oxidação de álcoois

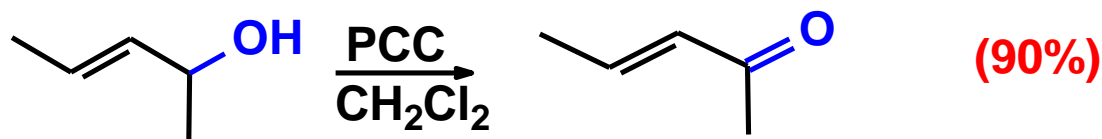
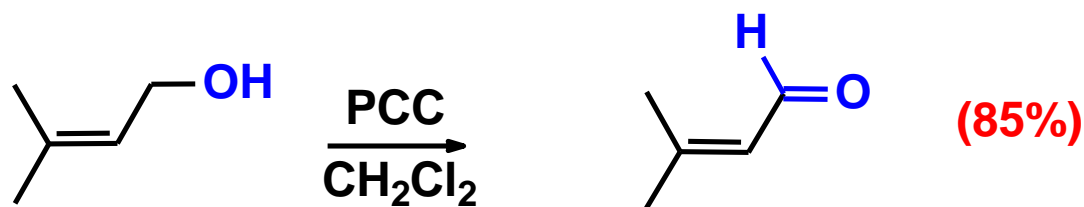
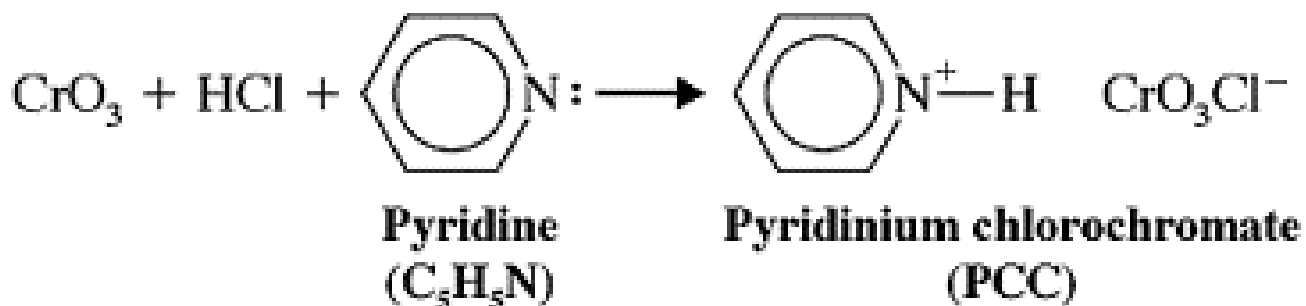


Existem vários agentes oxidantes de uso geral: alguns baseados no cromo (VI). O reagente mais comum é o ácido crômico (H_2CrO_4). O ácido crômico é usualmente preparado pela adição de óxido de cromo (VI) (CrO_3), ou de dicromato de sódio ou potássio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), a ácido sulfúrico aquoso. Pode-se utilizar KMnO_4 em meio básico, Cu em altas temperaturas, etc.

Industrialmente, aldeídos e cetonas de baixo peso molecular são obtidos pela oxidação de álcoois com cobre a uma temperatura acima de 300° C.

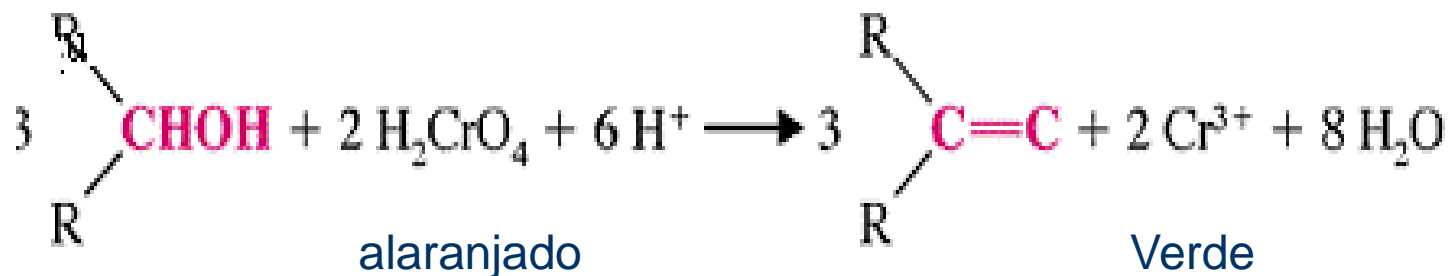


Um dos reagentes específicos empregados na oxidação de álcoois para obter aldeído é o Clorocromato de piridínio (PCC), preparado pela reação do CrO_3 em HCl , seguida da adição de piridina. O PCC é sólido.



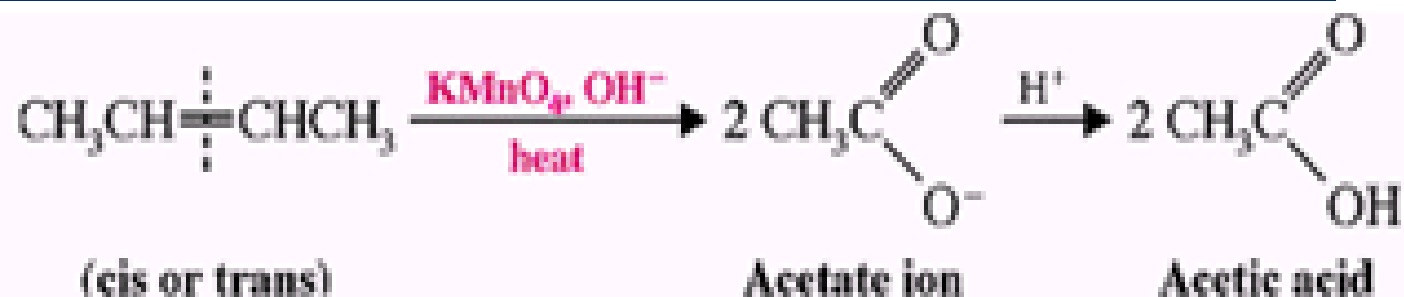
Dentre os vários processos de oxidação de álcoois, o ácido crômico apresenta bons resultados. Esta reação é utilizada também como reação de caracterização (método qualitativo- Teste de Jones) de álcoois primários e secundários,

pois devido à mudança do estado de oxidação do cromo, esta reação apresenta um indicativo visual. Álcoois terciários não oxidam.



6- Alquenos e Alquinos

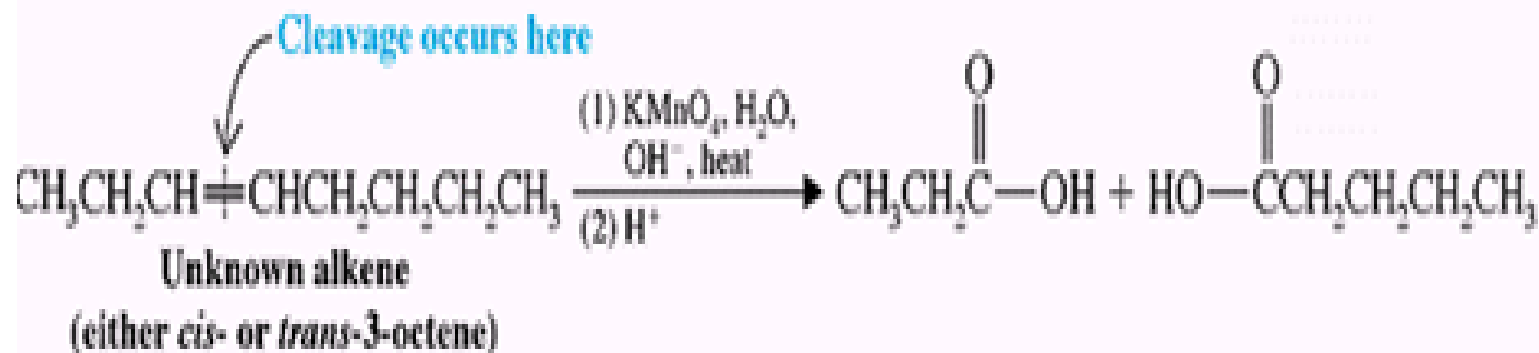
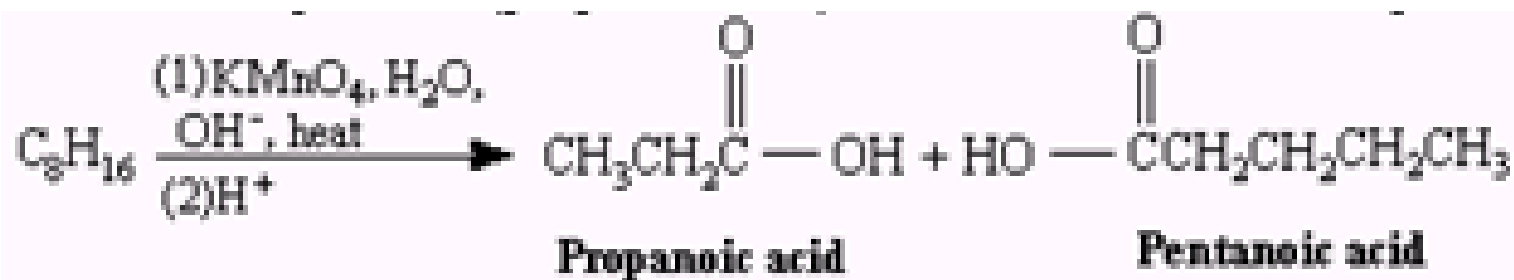
6.1- Clivagem oxidativa de alquenos

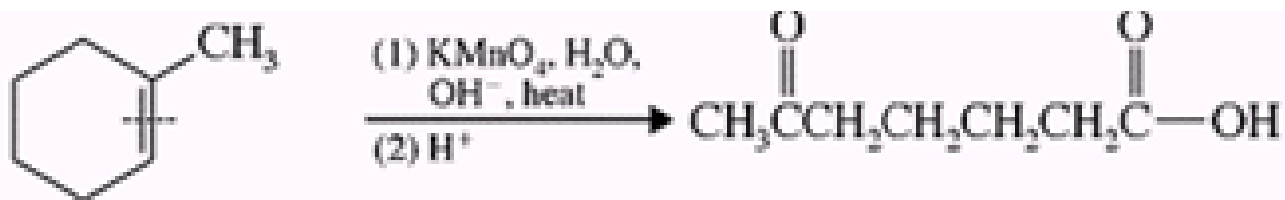


O grupo CH₂ terminal de um 1-alqueno é completamente oxidada a dióxido de carbono e água pelo permanganato a quente.



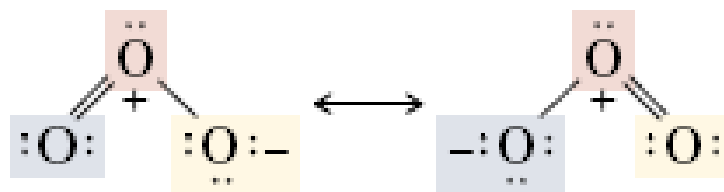
A clivagem oxidativa dos alquenos é muito usada para provar a localização da dupla ligação na cadeia de um alqueno ou um anel.



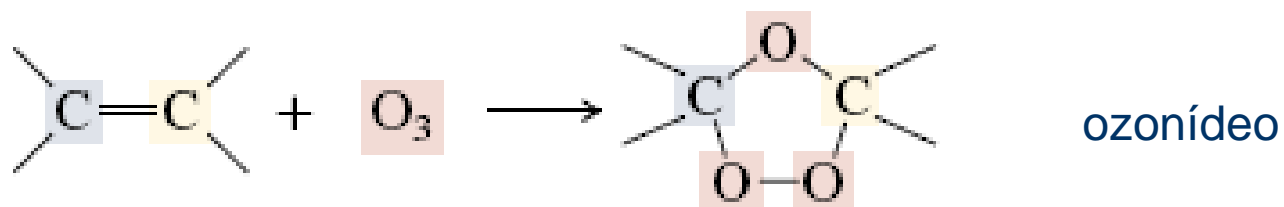


Unknown alkene
(1-methylcyclohexene)

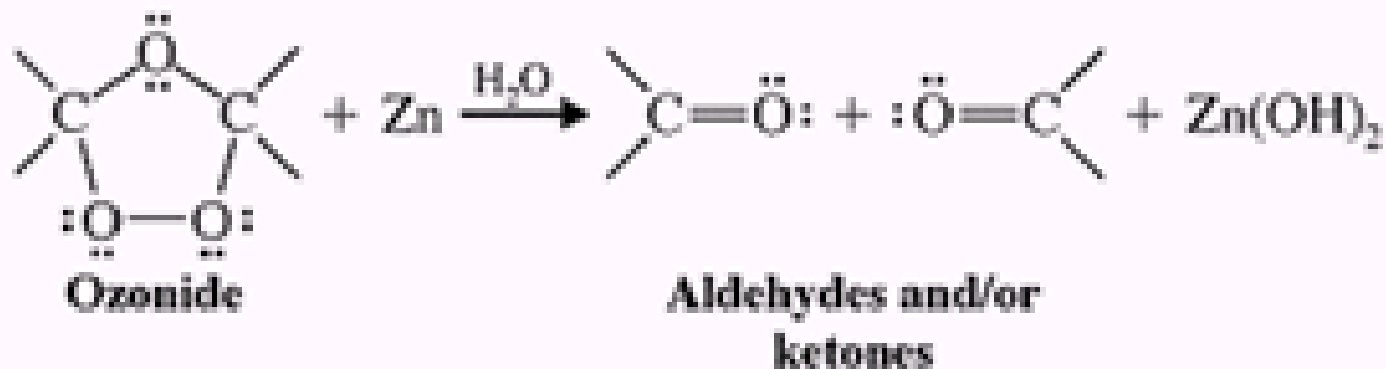
6.2- Ozonólise dos Alquenos



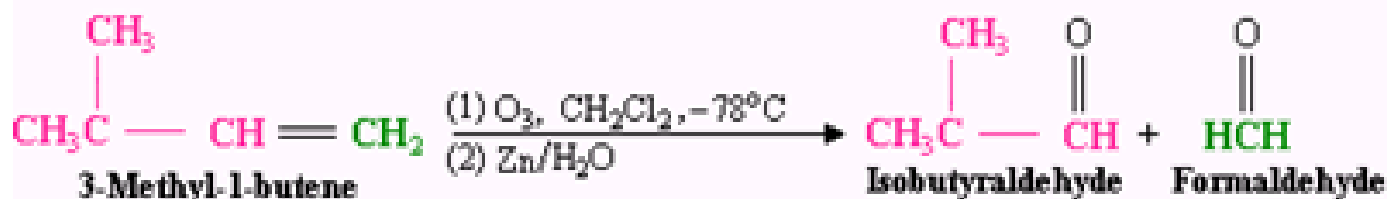
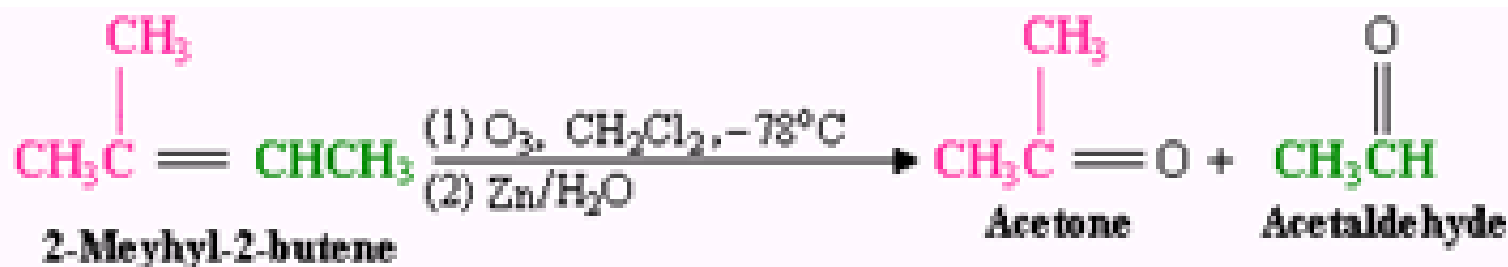
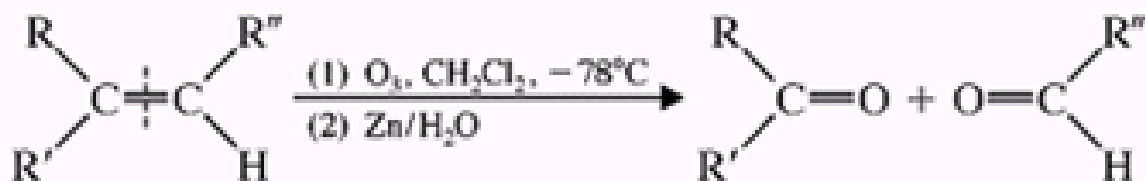
O ozônio reage vigorosamente com os alquenos para formar compostos instáveis denominados molozonídeos, que se rearranjam espontaneamente em compostos conhecidos como ozonídeos.



Os ozonídeos não são isolados, mas diretamente reduzidos num tratamento pelo zinco e água. A redução leva a compostos de carbonila (a aldeídos ou cetonas) que podem ser isolados e identificados com segurança.

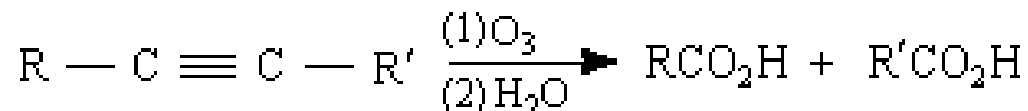


O processo global da ozonólise, seguida pela redução com zinco e água, leva ao rompimento da dupla ligação carbono-carbono, da seguinte forma:

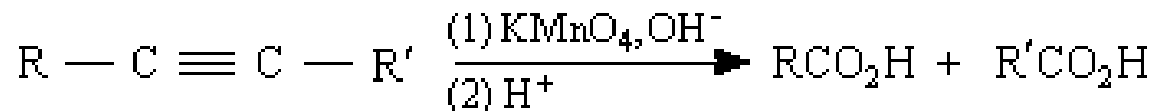


6.3- Clivagem oxidativa dos alquinos

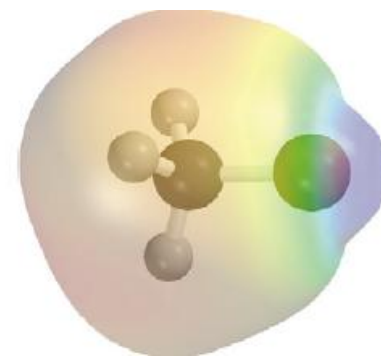
O tratamento dos alquinos pelo ozônio, ou pelo permanganato de potássio em meio básico, leva à clivagem da ligação tripla carbono-carbono. Os produtos são ácidos carboxílicos.



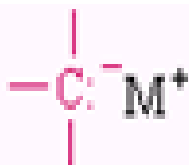
or



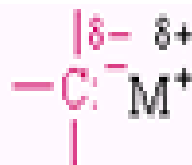
7- Compostos organometálicos:



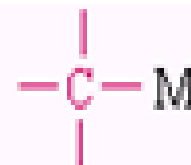
Os compostos com ligações carbono-metal são compostos organometálicos. A natureza das ligações carbono-metal varia bastante, indo de ligações que são essencialmente iônicas até aquelas que são principalmente covalentes.



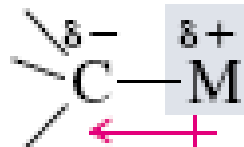
Primarily ionic
(M = Na⁺ or K⁺)



(M = Mg or Li)



Primarily covalent
(M = Pb, Sn, Hg, or Tl)



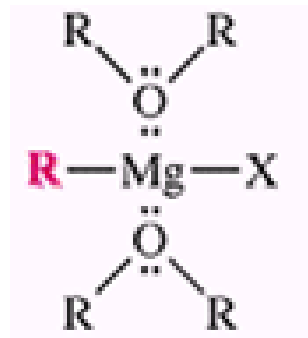
O átomo de carbono é uma base forte e poderoso nucleófilo.

Reagentes de Grignard (RG): são usualmente preparados pela reação

Entre haleto orgânico e magnésio metálico em solvente etéreo.



O reagente de Grignard forma complexo com o solvente etéreo (o que estabiliza): a estrutura do complexo pode ser representada como segue:



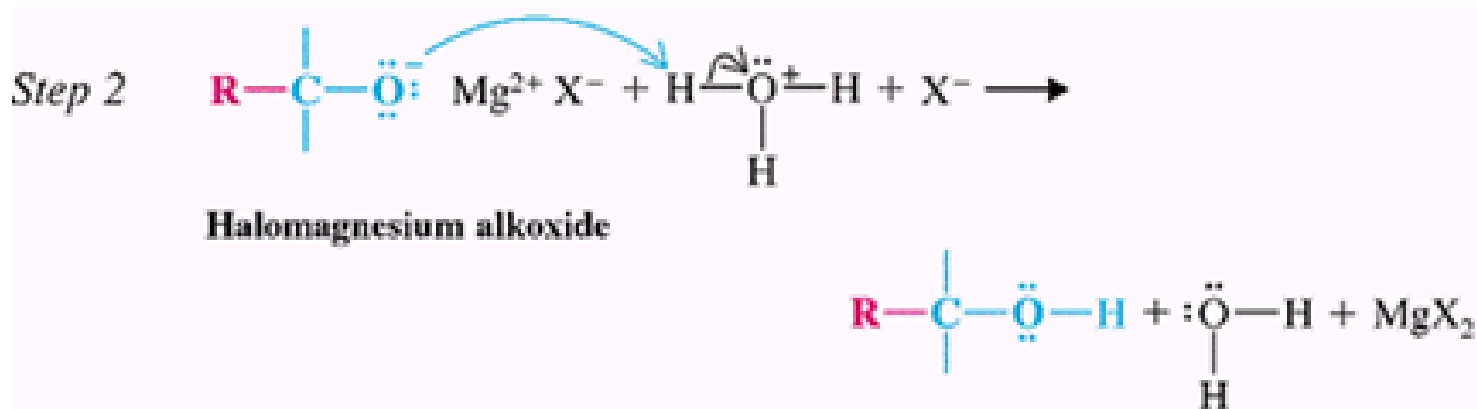
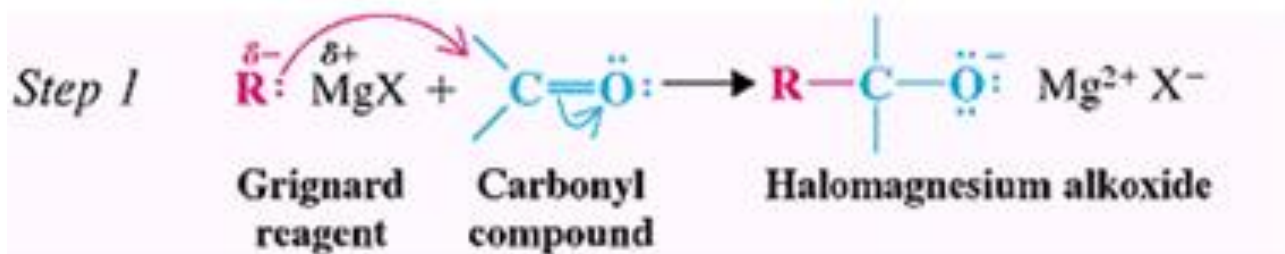


Vários tipos diferentes de haletos orgânicos formam reagentes de Grignard. Haletos 1os, 2os e 3os reagem todos com facilidade. A ordem de reatividade dos haletos com o magnésio é, $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl}$. Muitos poucos fluoretos de organomagnésio foram preparados.

8- Obtenção de álcoois com reagentes de Grignard

As adições de Grignard aos compostos carbonílicos são especialmente úteis, pois podem ser usadas para preparar álcoois primários, secundários ou terciários.

O mecanismo geral é apresentado a seguir:



Podemos concluir que:

- 1- Os RG reagem com o formaldeído para dar álcool primário.
- 2- Os RG reagem com os outros aldeídos para dar álcoois secundários.
- 3- Os RG reagem com as cetonas para dar álcoois terciários.

