



REAÇÕES EM HIDROCARBONETOS

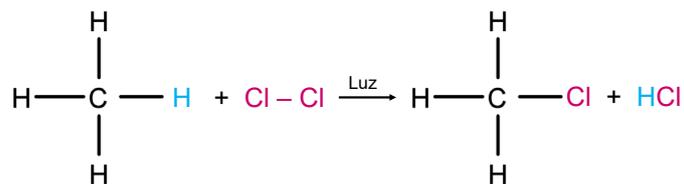
REAÇÕES EM ALCANOS

1. SUBSTITUIÇÃO EM ALCANOS:

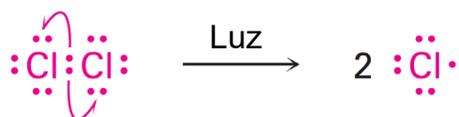
Os hidrocarbonetos, são compostos orgânicos pouco reativos. Por isso, são necessárias condições energéticas para as reações de substituição. As três reações são de **Halogenação, Nitração e Sulfonação**.

MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO

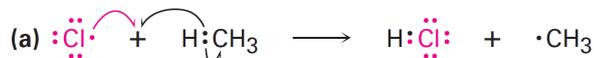
A substituição em alcanos acontece por meio da formação de radicais. Como os radicais são muito reativos, a existência de um radical acaba formando outro, e assim por diante. Por isso, são reações em cadeia, que se dão em três etapas. Vamos ver o exemplo da cloração o metano.



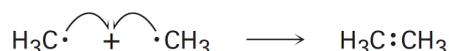
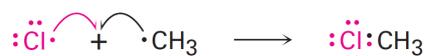
- **Inicialização:** o primeiro radical é formado.



- **Propagação:** o primeiro radical origina outros radicais, e a reação vai acontecendo.



- **Finalização:** quando um radical reage com outro, formando uma espécie estável.



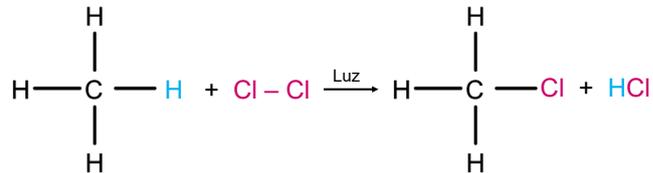
Observe que, ao final, foram formados também Cl_2 e CH_3CH_3 . Por isso, o rendimento da reação dificilmente é 100%, e sempre existem reagentes sobrando (Cl_2) e subprodutos não desejados (etano).



► a) Halogenação em alcanos:

Nessa reação, o produto final será um haleto orgânico. O meio reacional consiste em gás cloro $\text{Cl}_{2(g)}$ ou bromo líquido $\text{Br}_{2(l)}$ na presença de luz ultravioleta ou sob forte aquecimento (300°C).

Os produtos obtidos são bem mais reativos, sendo esse processo chamado de **funcionalização**: a molécula adquire um grupo funcional. Observe o exemplo a seguir:



Geralmente os halogênios utilizados na substituição são o cloro e o bromo, pois o flúor é extremamente reativo e a reação é difícil de ser controlada, e a reação com iodo é extremamente lenta.

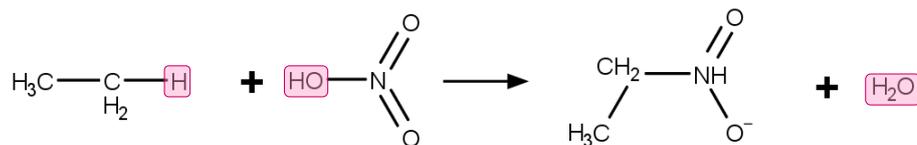


Cloro gasoso e Bromo Líquido em um tubo de vidro fechado

► b) Nitração em alcanos

Nessa reação química, o grupo em questão é o nitro ($-\text{NO}_2$). Um ou mais dos hidrogênios do alcano serão substituídos pelo grupo nitro. Para ocorrer a reação é necessário a presença de ácido nítrico concentrado e a quente.

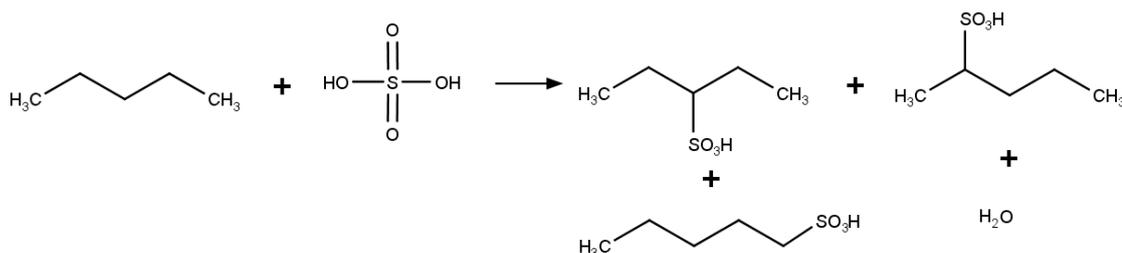
Na substituição do etano com ácido Nítrico (HNO_3), o grupo OH do ácido reage com o H do alcano, eliminando água.



Etano + Ácido Nítrico -> Nitroetano + Água

► c) Sulfonação em alcanos

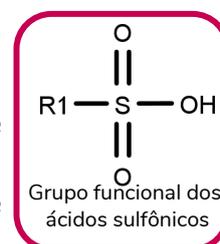
Na presença de ácido sulfúrico, a quente e concentrado, é possível substituir hidrogênio por grupo sulfônico ($-\text{SO}_3\text{H}$). Os produtos formados são chamados de **ácidos sulfônicos**.



DETERGENTES

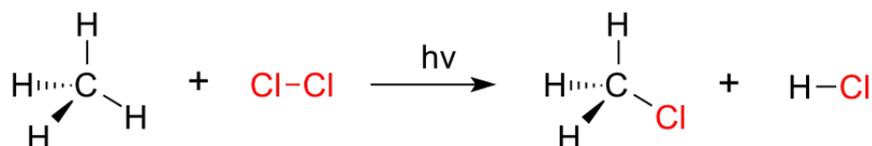
Os detergentes são derivados de ácidos sulfônicos, obtidos a partir de uma reação ácido-base. Essa reação de neutralização do ácido sulfônico produz um sal de ácido sulfônico (detergente) e água.

Os detergentes, assim como sabão, são moléculas anfifílicas e ambos apresentam aplicabilidades muito semelhantes. A principal diferença entre eles está na composição. O sabão é derivado de ácido carboxílico.

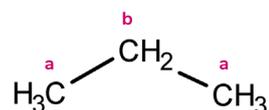


Reatividade dos Carbonos

As reações de substituição acontecem em várias etapas. Nos alcanos, a troca sempre será de um Hidrogênio por algum outro grupamento, o que é relativamente simples:



Porém, quando o hidrocarboneto tem 3 carbonos ou mais, precisamos saber em qual carbono ocorrerá a substituição, pois existe mais de uma opção para a entrada do substituinte. No propano por exemplo, a substituição poderia acontecer em um dos carbonos **a** (são equivalentes) ou no carbono **b**.



A diferença entre os carbonos **a** e **b** é a sua reatividade. Carbonos primários, secundários e terciários têm reatividades diferentes!



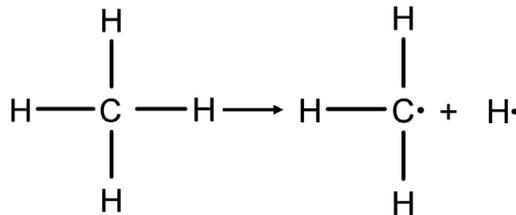
Aumento de reatividade dos carbonos

A reatividade de cada carbono é relevante por causa do mecanismo pelo qual a reação se procede. Na substituição, é preciso primeiro “arrancar” um dos hidrogênios



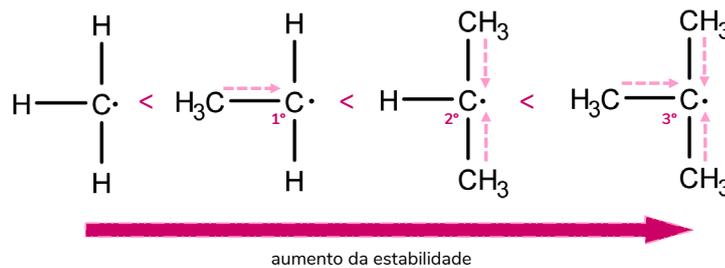
do carbono, formando um radical. Quanto mais esse radical for estabilizado, mais favorável é que a substituição aconteça nele.

Radical: átomo livre com carga neutra. Tem sua configuração eletrônica padrão, não tendo carga positiva ou negativa. É muito instável, porque não tem seus orbitais completamente preenchidos. Por isso, **querem reagir logo para ficarem com o octeto completo!**

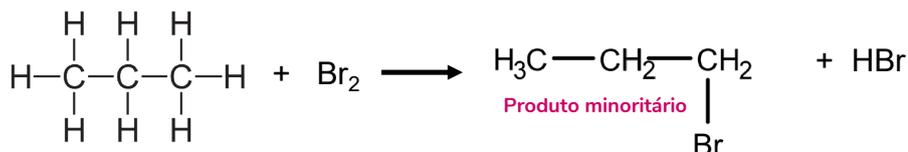
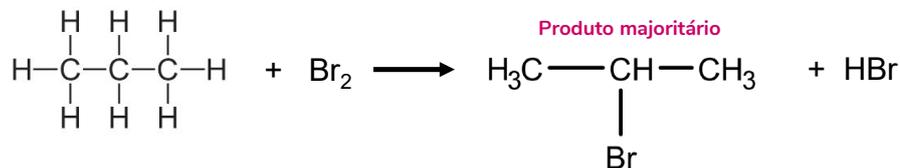


Cisão homolítica da ligação C-H, produzindo dois radicais

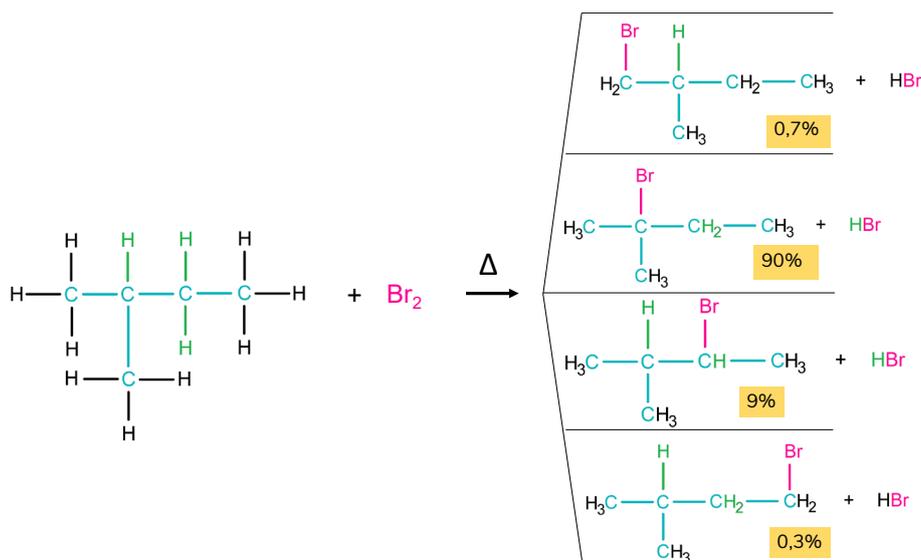
Esses radicais são estabilizados pelo **efeito indutivo**. Quanto mais grupos doadores de elétrons ao redor do carbono, mais esse radical é estabilizado, porque o carbono vai se assemelhando mais a uma situação de octeto completo.



Por isso, **os carbonos terciários são os mais reativos**. A substituição sempre acontece nessa ordem de prioridade, do mais reativo para o menos reativo. Por exemplo, na substituição com Bromo do penteno, o produto majoritário é aquele em que o Bromo está no carbono secundário, mais reativo do que o primário.



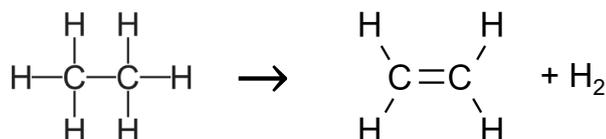
No exemplo abaixo, é possível observar a substituição de carbonos primários, secundários e terciários, e o percentual de formação de cada um deles. Observe que o produto mais formado é o do carbono terciário, que é o mais reativo.



Reações de Eliminação em Alcanos

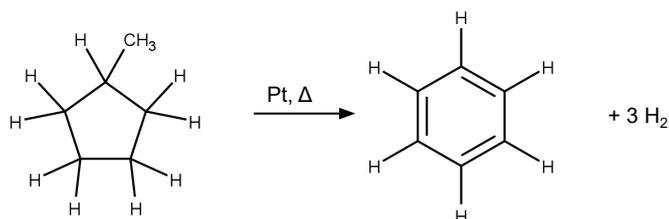
As reações de eliminação são o contrário das reações de adição. Enquanto na adição rompemos ligações pi para adicionar algum grupo, na eliminação retiramos um grupo e formamos uma ligação pi.

Nos hidrocarbonetos, a única coisa que pode ser eliminada é o Hidrogênio, numa reação chamada de Desidrogenação.



A desidrogenação promove a oxidação do carbono: quanto mais ligações C-C o carbono faz, mais próximo de 0 é o seu nox.

A reação de eliminação é catalisada por Platina e acontece sob aquecimento. Ela é amplamente utilizada na **reforma do Petróleo**, produzindo anéis aromáticos a partir de cicloalcanos.

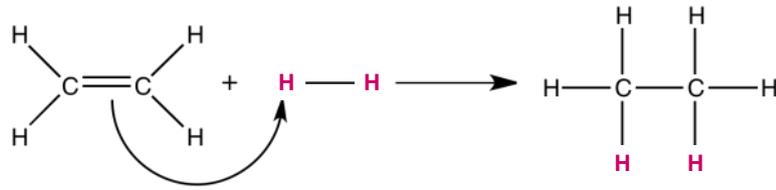


Reações em Alcenos

1. Adições

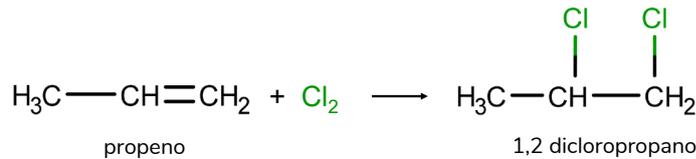
► a) Hidrogenação (adição de hidrogênio):

Para discutir sobre as reações de adição, é importantíssimo lembrar que a ligação (π) é bem mais fraca em relação a ligação (σ). Por isso, a ligação pi é rompida (menor custo energético), para que novas ligações sigmas sejam formadas com novos ligantes. Na presença de gás hidrogênio, alcenos produzem alcanos:



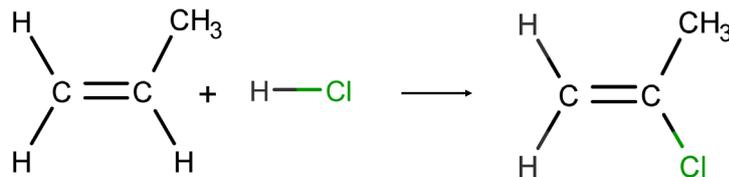
► **b) Adição de halogênios (halogenação):**

Os produtos formados da reação são haletos orgânicos. Os reagentes são halogênios (Cl_2 , Br_2 e I_2) pertencentes da família 7 A. Cuidado com o flúor, pois sua alta reatividade acaba por destruir a molécula orgânica.



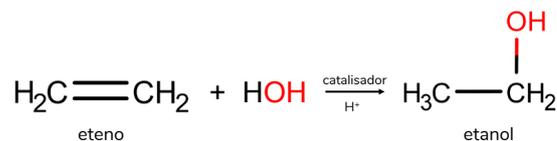
► **c) Adição de halogenohidretos (hidro-halogenação)**

Para essa reação os principais halogenohidretos são HCl, HBr, HI. A ordem de reatividade depende da acidez dos hidretos, ou seja, a ordem para doar com maior facilidade um próton é $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ a qual é a própria ordem de reatividade.



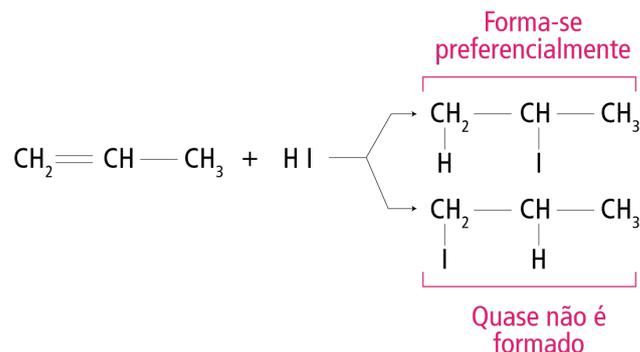
► **d) Adição de água (hidratação)**

Na presença de ácidos, a água reage com alcenos para formar álcoois.



Mecanismo em Alcenos

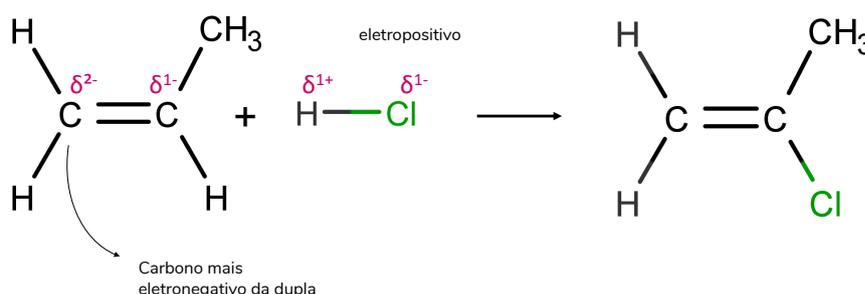
Quando a cadeia carbônica de um alceno tem mais de dois carbonos, em qual dos carbonos entra o grupo substituinte? Por isso, uma discussão um pouco maior precisa ser feita.





No caso do propeno, existem duas possibilidades para uma reação que envolve um hidrácido. Mas por qual motivo forma-se preferencialmente a primeira molécula? A resposta vem do químico russo Vladimir Markovnikov. Ele descobriu que quando existe a possibilidade de formação de dois produtos isômeros, se obtém em maior proporção aquele em que o **hidrogênio se liga no carbono mais hidrogenado**. Essa é a **regra de Markovnikov**.

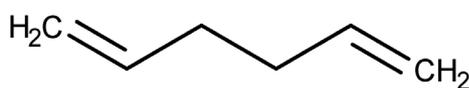
Na adição de um haleto de hidrogênio a um alceno, o hidrogênio do haleto liga-se ao átomo de carbono mais hidrogenado da dupla (o que tem mais ligações com hidrogênio)



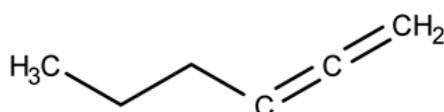
Reações de adição em alcadienos

Para entendermos as reações de adição em cadeias carbônicas com mais de duas ligações, é preciso recordar de como as ligações podem aparecer nelas. São três:

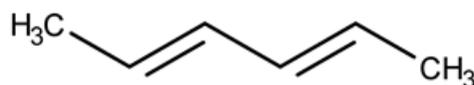
- ▶ **1. Alcadienos isolados:** as ligações duplas estão separadas por pelo menos um átomo de carbono saturado:



- ▶ **2. Alcadienos acumulados:** as ligações duplas são sequenciais, ou seja, seguidas.

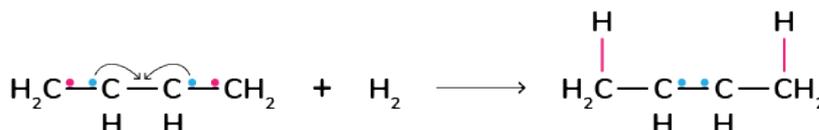


- ▶ **3. Alcadienos conjugados:** as ligações duplas são intercaladas com ligações simples ao longo da cadeia carbônica.



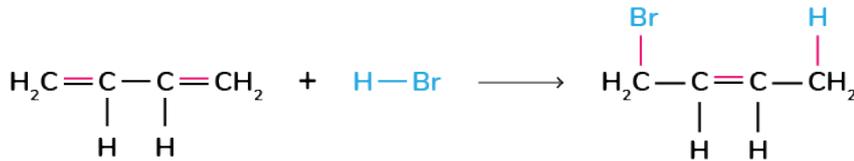
Tanto os alcadienos isolados e os acumulados sofrem os mesmos tipos de reações que os alcenos, porém diferem nas quantidades estequiométricas dos reagentes. Os alcadienos conjugados, sofrem uma reação de adição especial, chamada de **adição 1,4**.

Exemplo: adição de $H_2(g)$ ao 1,3 - butadieno formando but-2-eno.





Veja que as ligações duplas sofrem quebras homolíticas. Os elétrons da dupla serão responsáveis por formar ligações sigma com os reagentes. Como a formação de novas ligações ocorreram nos carbonos 1 e 4 (regra de Markovnikov), o nome é **adição 1,4**. O produto formado é um alceno.



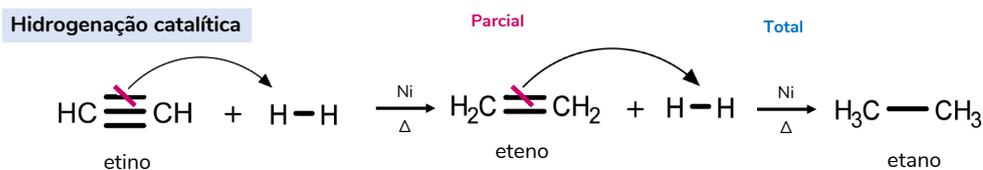
Reações em Alcinos

1. Adição em Alcinos

As reações de alcenos e alcinos são muito semelhantes. A grande diferença é que os alcinos, por terem duas ligações pi, exigem reagentes em maiores proporções estequiométricas até que se torne um alceno.

► a) Adição de hidrogênio (hidrogenação)

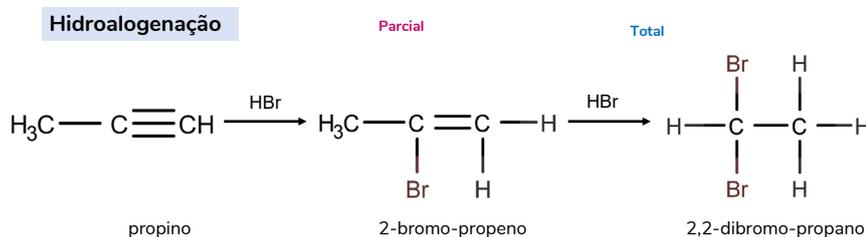
Assim como nos alcenos, os produtos formados são hidrocarbonetos:



Na presença de catalisadores moderados (Pd misturado com BaSO_4), a reação cessará no alceno e para catalisadores fortes (Ni ou Pt), a reação produzirá diretamente o alceno.

► b) Adição de haletos de hidrogênio (hidro-halogenação)

No caso dos alcinos, a regra de Markovnikov é obedecida na reação parcial e total. A primeira adição, parcial, forma haletos orgânicos com cadeia carbônica insaturada. Em uma reação de adição total, 2 mol de reagentes são necessários para completar a reação.



► c) Adição de halogênio (halogenação)

As reações ocorrem, também, com 2 mol de reagentes. As duas ligações pi são rompidas, e podem ser formadas duas ligações sigma, no caso da adição parcial. No caso da adição completa, quatro novas ligações sigma são formadas.



<p>Ciclopentano</p>	$\xrightarrow[300\text{ }^{\circ}\text{C}]{\text{Ni (pó)}}$	<p>Pentano</p>	<p>clorociclopropano</p> <p>+ HCl</p>
<p>Ciclo-hexano</p>	<p>Quaisquer condições</p>	<p>Não adiciona hidrogênio</p>	<p>Clorociclo-hexano</p> <p>+ HCl</p>

De acordo com a tabela acima, observe que, à medida que o cicloalcano aumenta a quantidade de membros, as condições reacionais são mais drásticas (energéticas). Ou seja, as reações de adição tornam-se mais difíceis. Como isso se explica?

Quando o átomo de carbono faz 4 ligações simples, assume a geometria tetraédrica, e seus ângulos de ligação ficam em 109° . Nos ciclos com 3 átomos de carbono (ângulo de ligação 60°) e 4 átomos de carbono (ângulo de ligação 90°), as ligações são muito tensionadas! Isso acontece porque os elétrons querem se afastar uns dos outros, e as nuvens eletrônicas das ligações acabam ficando muito próximas.

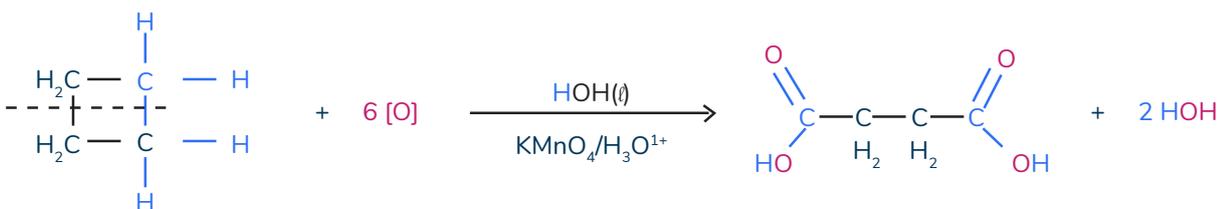
Assim, essa angulação é responsável por garantir maior reatividade (menor estabilidade) para o ciclopropano e para o ciclobutano. Veja suas condições reacionais mais brandas.

Assim como os alcanos os cicloalcanos, fazem preferencialmente reações de substituição em relação as reações de adição. Porém, os cicloalcanos tensionados reagem por adição. Nesses casos, o ciclo é aberto, porque a ligação que unia os carbonos, fechando a cadeia, é quebrada (ao invés de uma ligação pi, nos hidrocarbonetos insaturados).

Oxidação energética de ciclanos

Devido à estabilidade dos anéis dos hidrocarbonetos (ciclanos), eles não sofrem rompimento de sua cadeia através de uma oxidação branda. Contudo, é possível abrir a cadeia através de uma oxidação energética (na presença de permanganato de sódio em meio ácido).

- ▶ Caso o ciclano apresente cadeia cíclica normal (apenas carbono secundário), forma-se um diácido.



- ▶ Se o ciclano tiver uma cadeia carbônica com duas ramificações em carbonos vizinhos, forma-se uma dicetona.

