

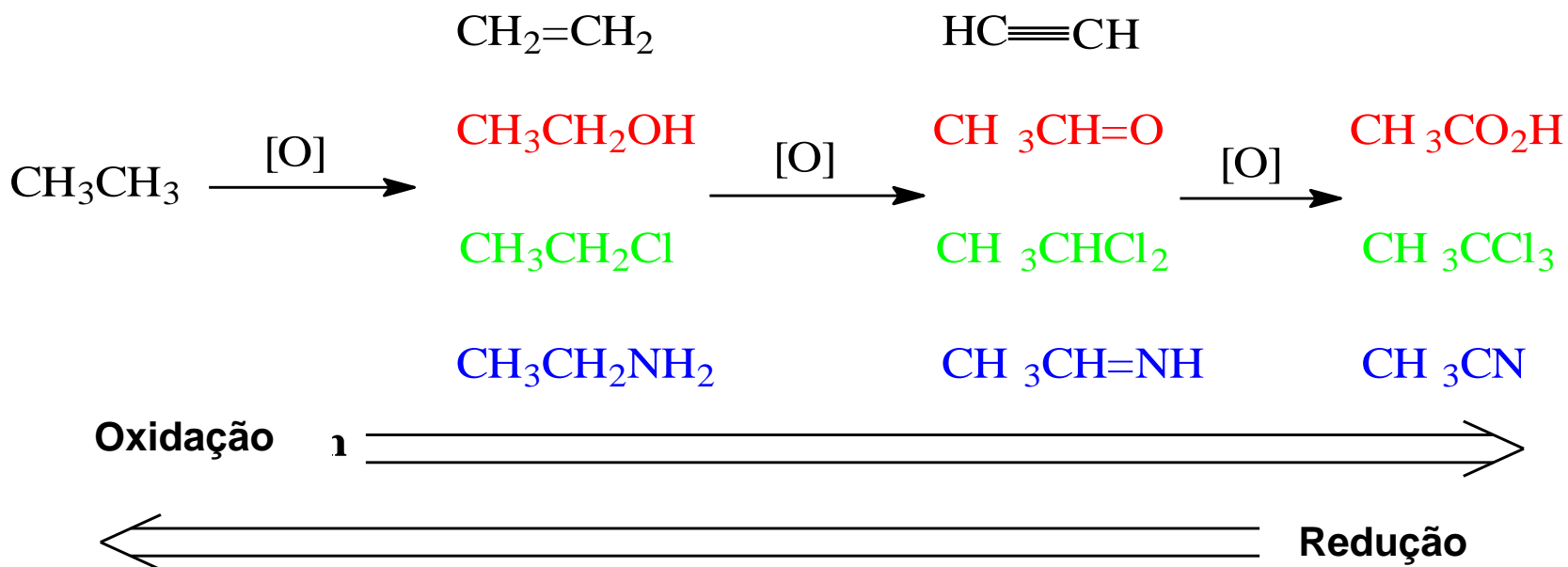
# QUÍMICA ORGÂNICA BÁSICA

## ÁLCOOIS

# Reações de Álcoois

- **Oxidação**
- **R-X, Éter, e Ester Preparação**
- **Proteção de Álcoois**
- **Síntese**
- **Mecanismos**

# Níveis de Oxidação em Moléculas contendo oxigênio - halogênio- e nitrogênio -



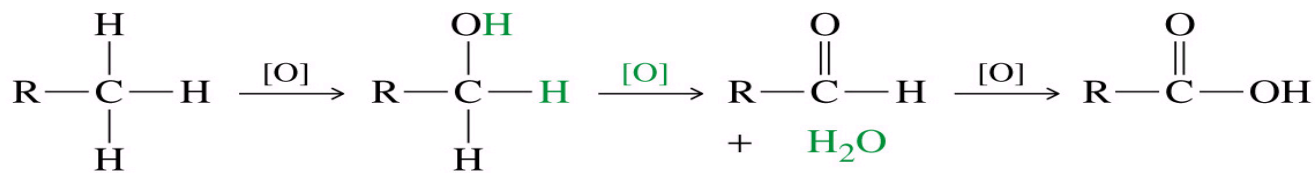
# Álcoois: Versatilidade sintética

## TABELA – Tipos de Reações de Álcoois

$R-OH$	Tipos de reação	Produtos
$R-OH$	<i>desidratação</i> → <i>alcenos</i>	
$R-OH$	<i>oxidação</i> → <i>Aldeídos, Cetonas</i> <i>Ácidos carboxílicos</i>	
$R-OH$	<i>substituição</i> → $R-X$ <i>Haletos</i>	
$R-OH$	<i>redução</i> → $R-H$ <i>Alcanos</i>	
$R-OH$	<i>esterificação</i> →	$R-O-\overset{O}{\parallel}C-R'$ <i>ésteres</i>
$R-OH$	<i>tosilação</i> →	$R-OTs$ <i>Tosilatos</i> <i>Bons LG</i>
$R-OH$	1. <i>alcóxido</i> 2. $R'-X$	$R-O-R'$ <i>éteres</i>

## Oxidação – Redução

OXIDAÇÃO

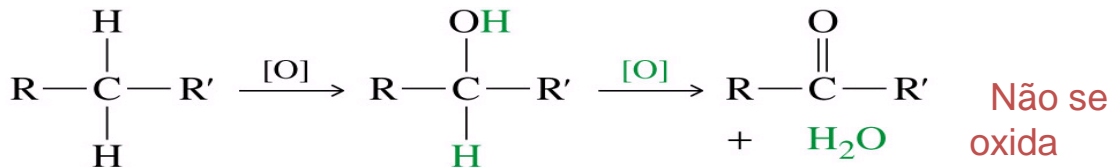


Alcanos

Álcool primário

Aldeído

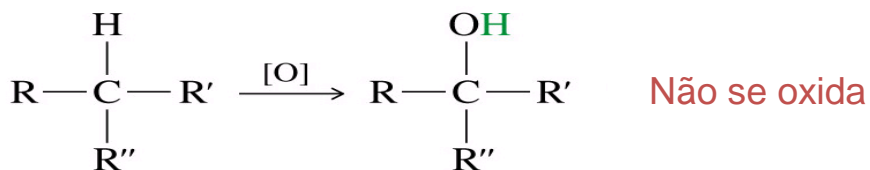
Ácido Carboxílico



Alcanos

Álcool secundário

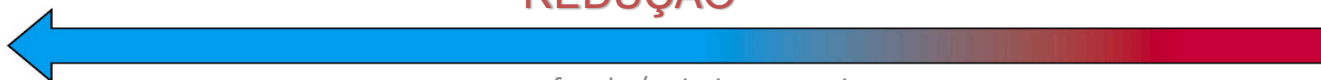
Cetona



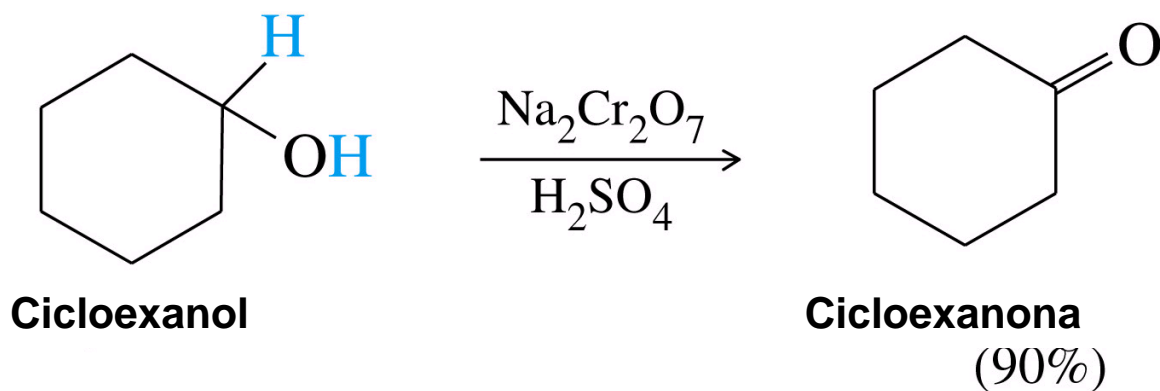
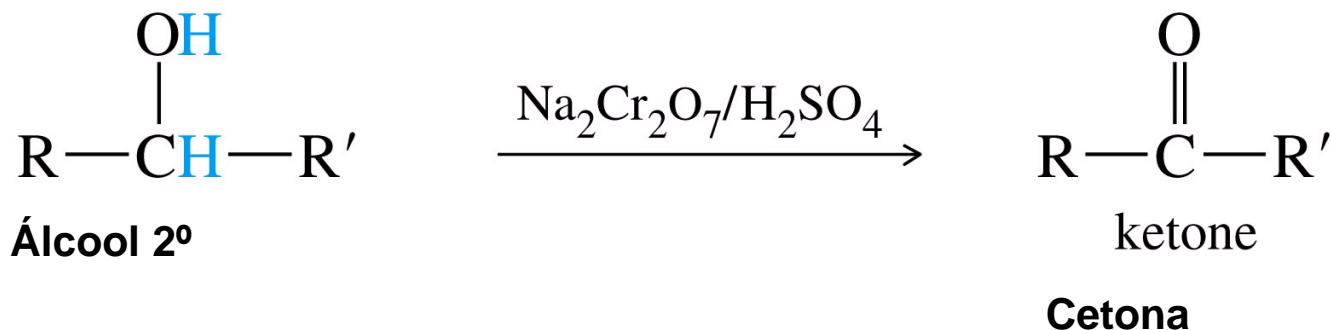
Alcanos

Álcool terciário

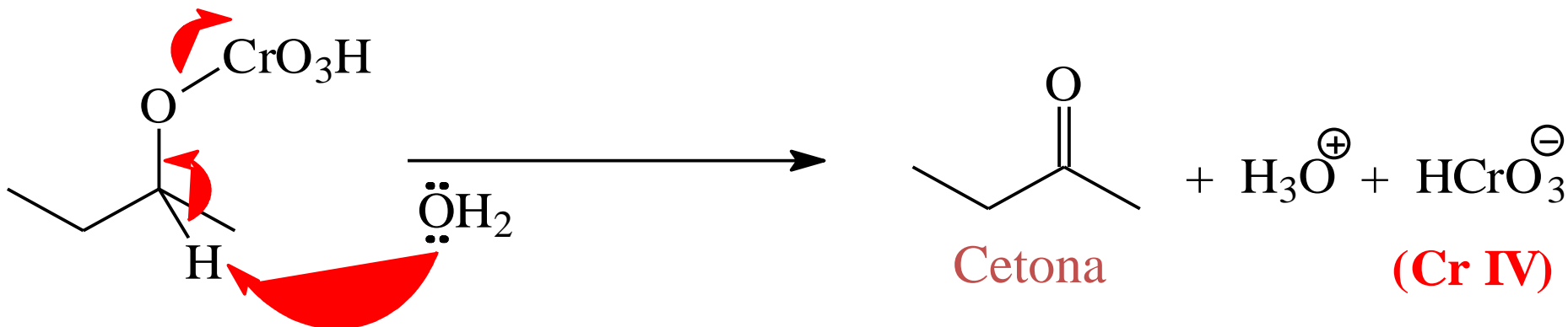
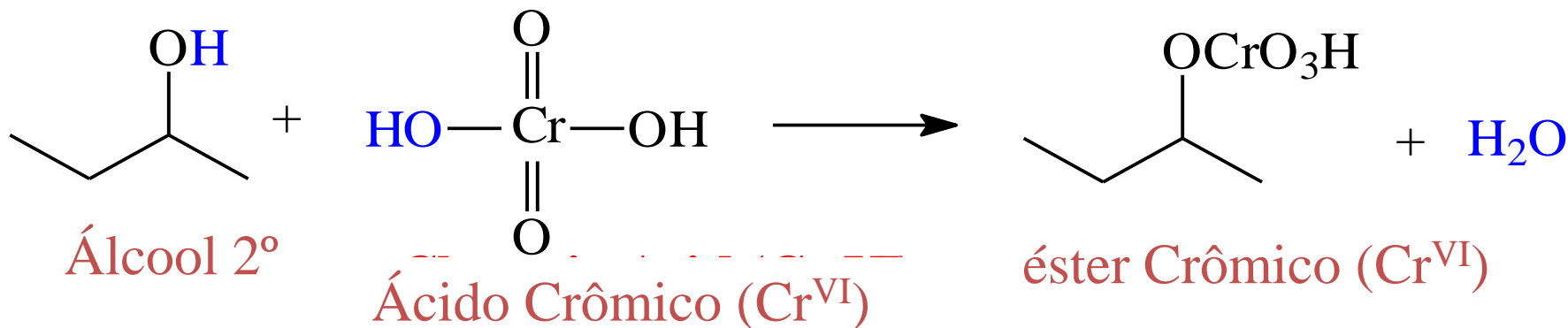
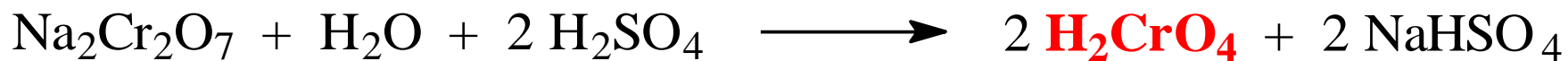
REDUÇÃO



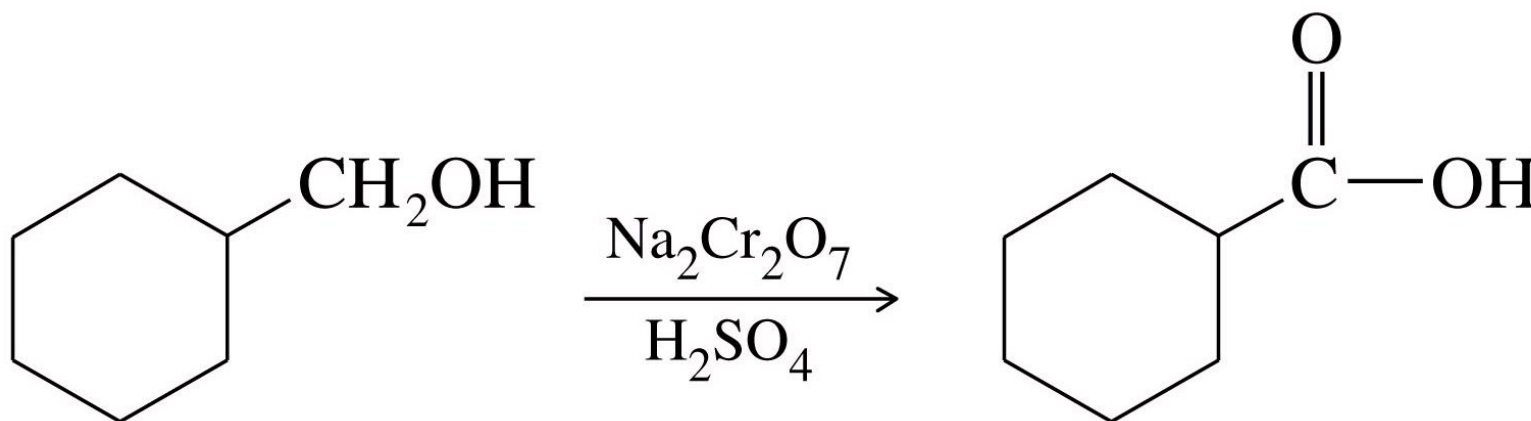
# Oxidação de Álcool 2º com Cr(VI)



## Mecanismo



# Oxidação de Álcool 1º

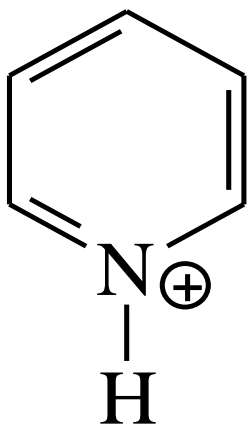


Cicloexil metanol

Ácido Cicloexanocarboxílico  
(92%)



## PCC Oxida Álcool 1º a Aldeído



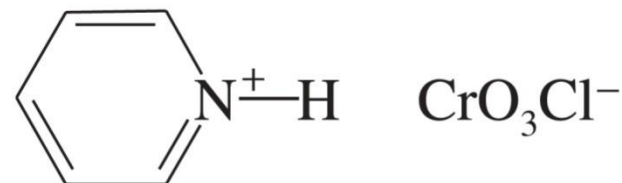
**PCC**

**Piridínio Clorocromato**

## Piridínio Clorocromato (PCC)

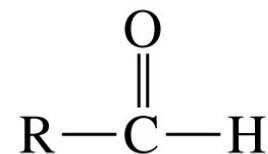
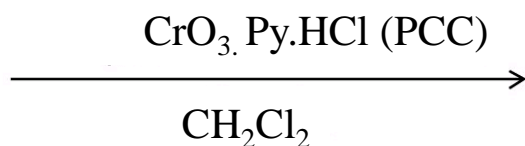
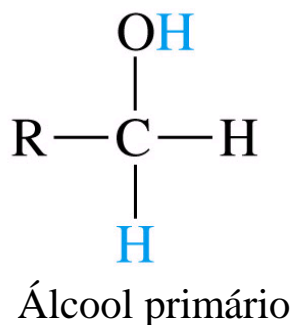
- **PCC** é um complexo de trióxido de cromo, piridina e HCl.
- Oxida álcoois primários a aldeídos.
- Oxida álcoois secundários a Cetonas.

*Piridínio Clorocromato (PCC):*

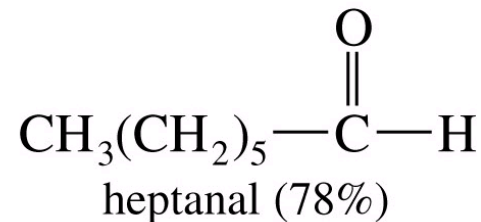
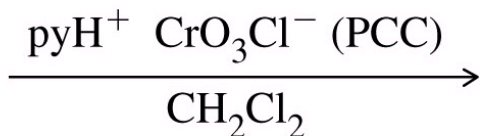
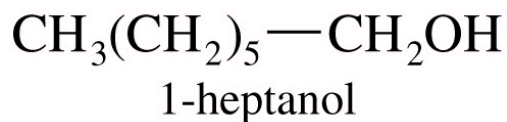


$\text{CrO}_3 \cdot \text{piridina} \cdot \text{HCl}$  ou  
 $\text{pyH}^+ \cdot \text{CrO}_3\text{Cl}^-$

# Oxidação Álcool 1º a Aldeído: PCC



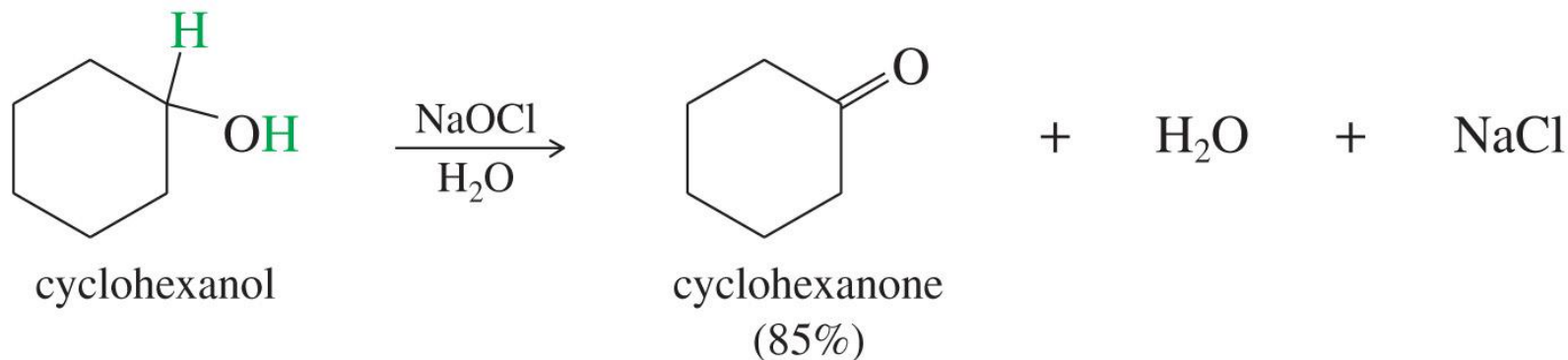
Aldeído



## Álcoois 3° não são Oxidados

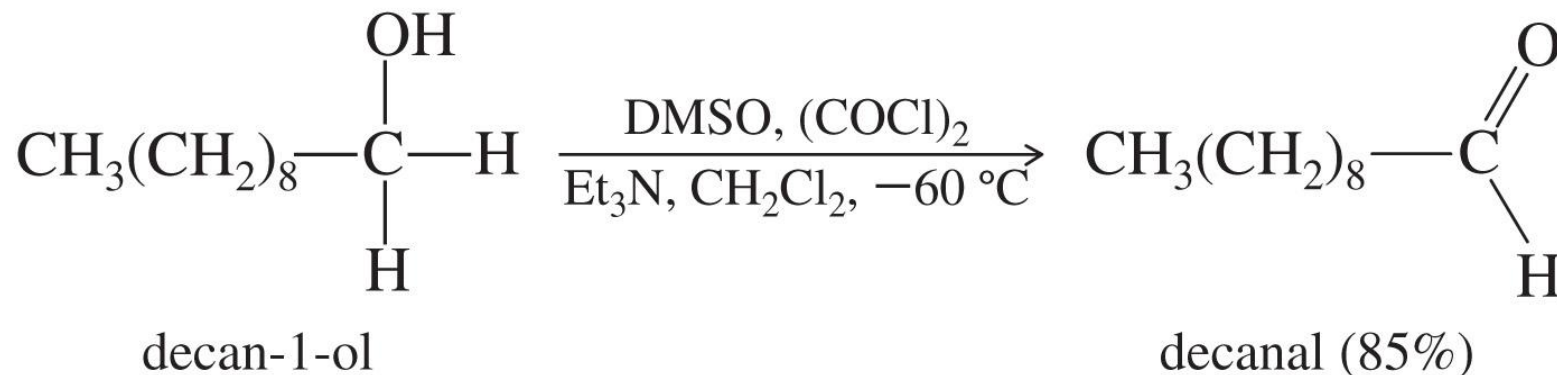
- Carbono não tem hidrogênio, a oxidação é difícil e envolve a quebra da ligação C—C.
- Ácido Crômico é um teste qualitativo para álcoois primários e secundários pois álcoois terciários não reagem.
- A **cor laranja** do  $\text{Cr}^{\text{VII}}$  torna-se **verde** -  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ;  
O álcool 3° não é oxidado, logo não troca de cor.

## Hipoclorito de Sódio (NaOCl)



- Hipoclorito de sódio (alvejante) pode oxidar álcoois sem usar metais pesados ou gerar resíduos agressivos.
- Esta é uma opção muito melhor para compostos sensíveis ao ácido.

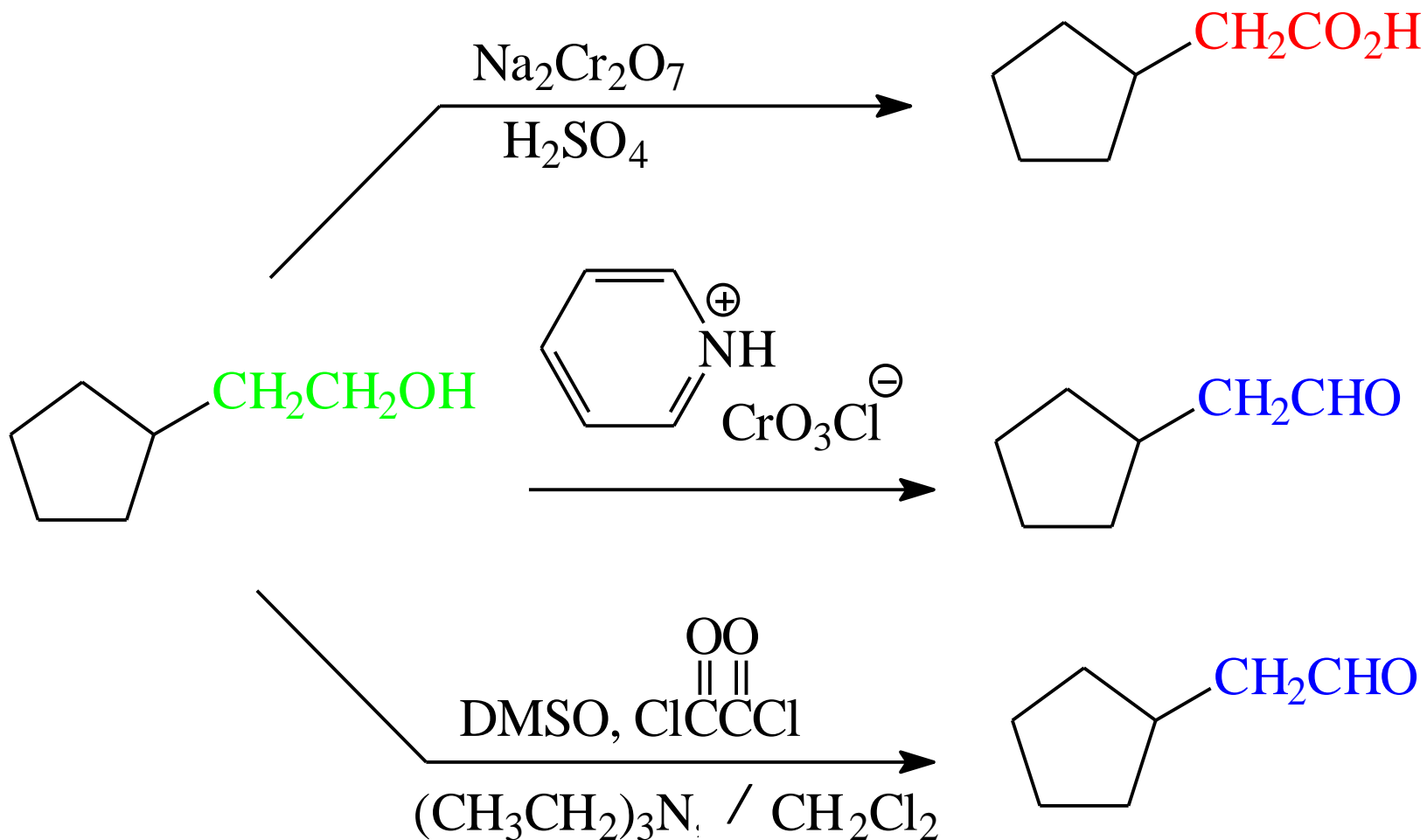
# Oxidação de Swern



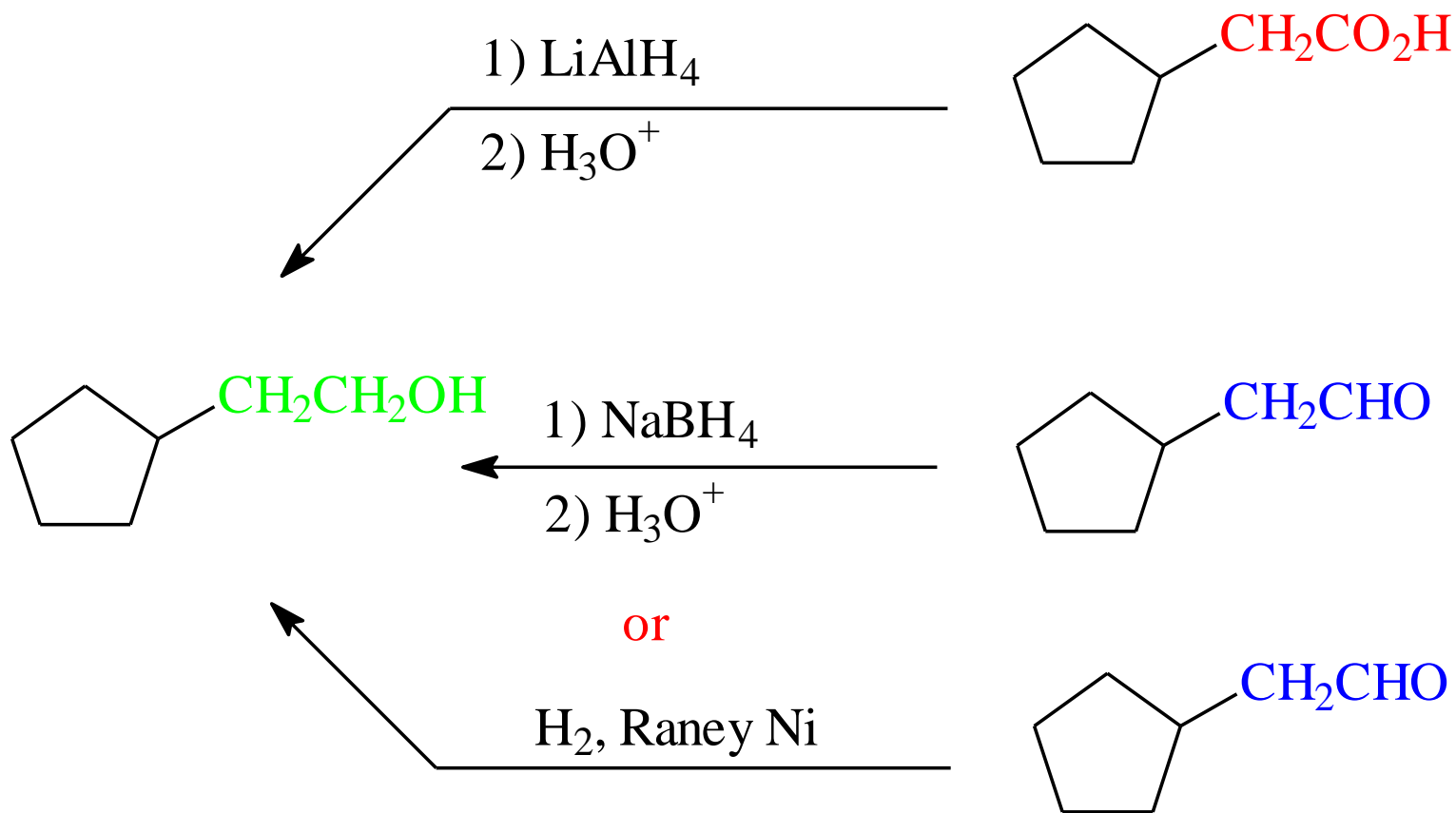
© 2013 Pearson Education, Inc.

- Dimetilsulfóxido (**DMSO**), com cloreto de oxalila e base impedida, oxida álcoois 2º para cetonas e álcoois 1º para aldeídos (**igual ao PCC**).

## Oxidação – Resumo



## Redução

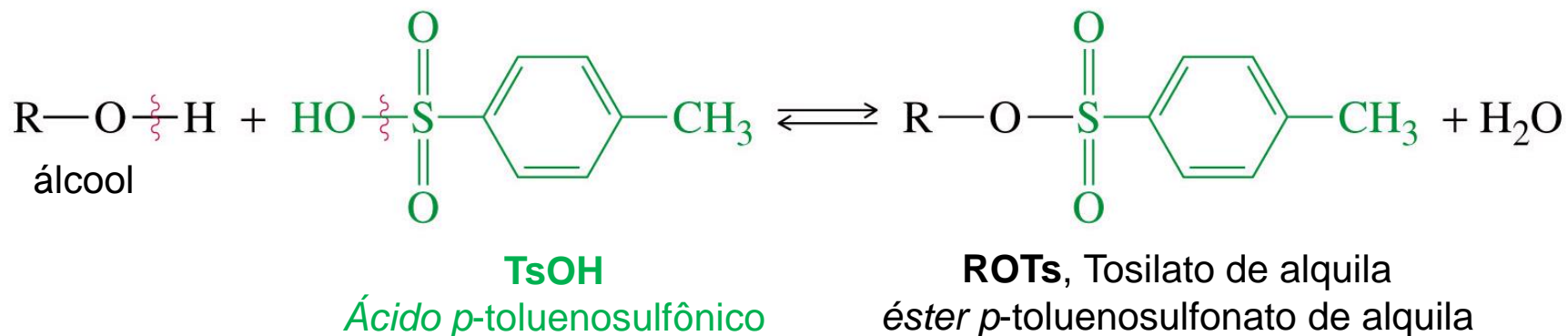




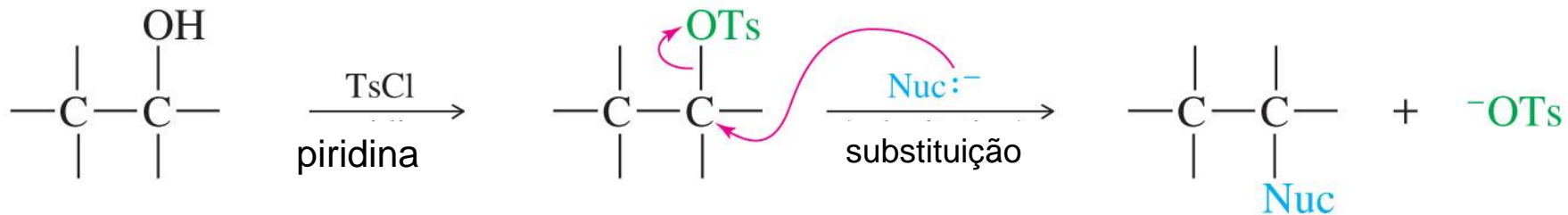
## Conversão de Álcoois em “Leaving Group”

- A partir de Tosilatos (p-TsCl, piridina)
- Usar ácido forte ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )
- Converter a Haleto de Alquila ( $\text{HX}$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PBr}_3$ )

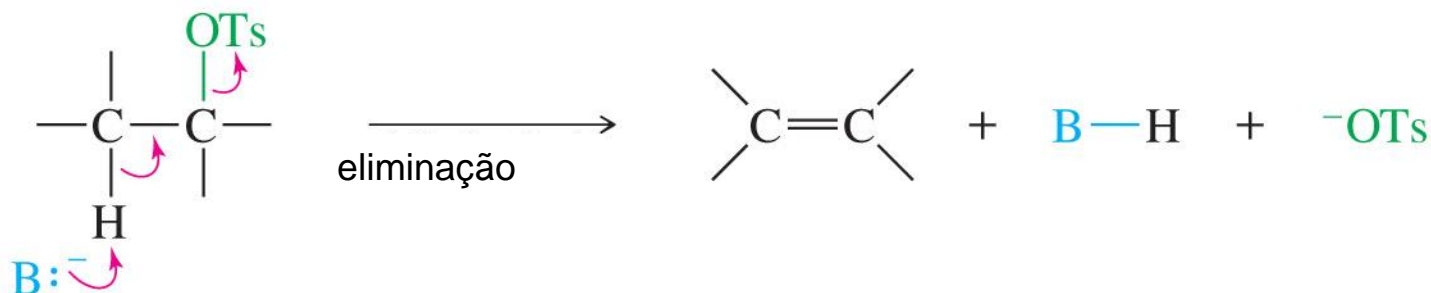
## Formação de Ésteres do p-toluenosulfonato



# Reações de Substituição e Eliminação Usando Tosilatos

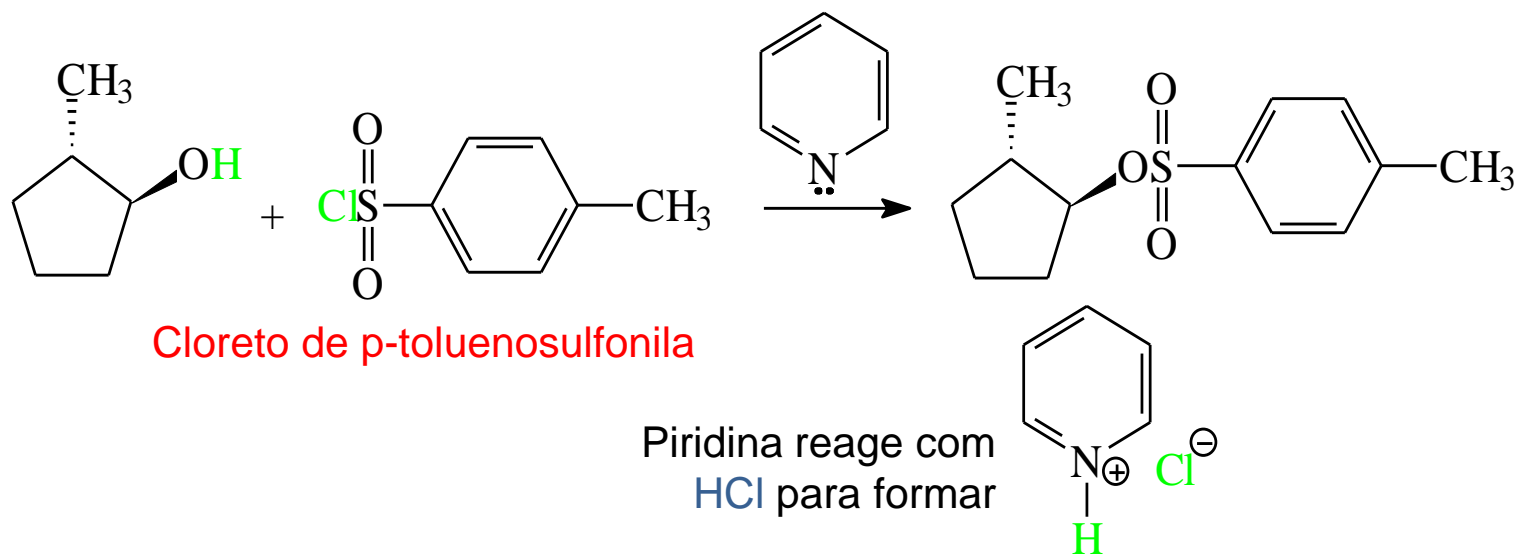


Ou eliminação

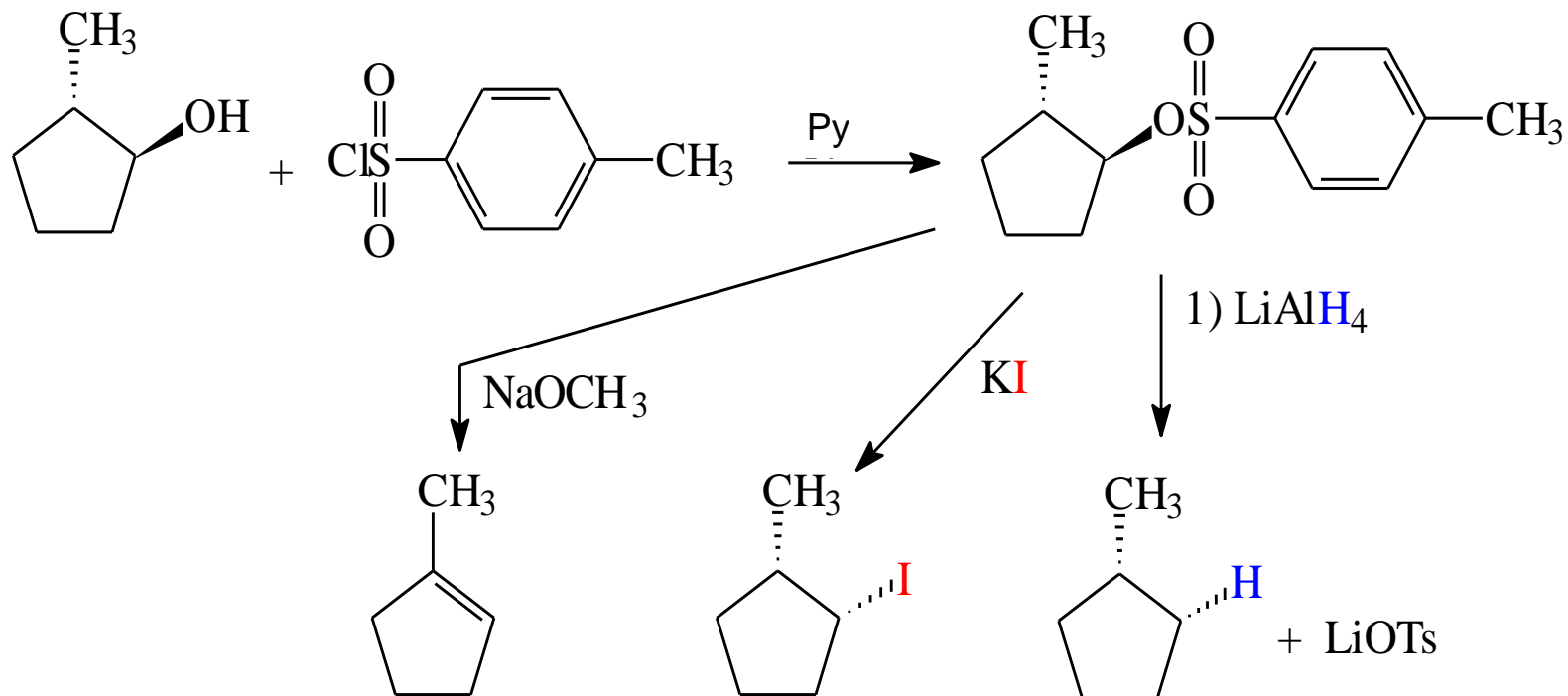




## Reação com p-TsCl e piridina (Py)

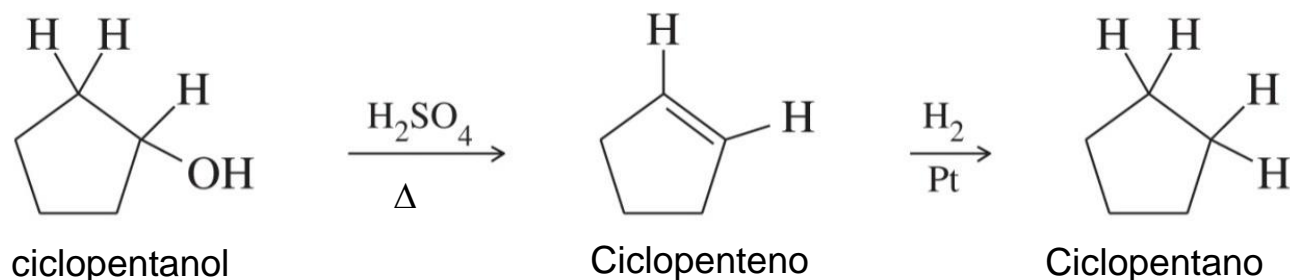


# Reações de Tosilatos: Eliminação, Substituição e Redução

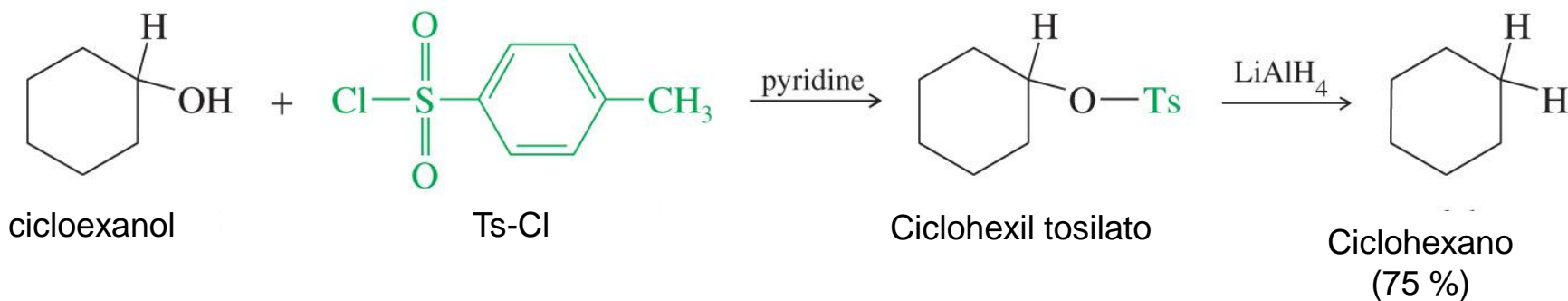


## Redução de Álcoois

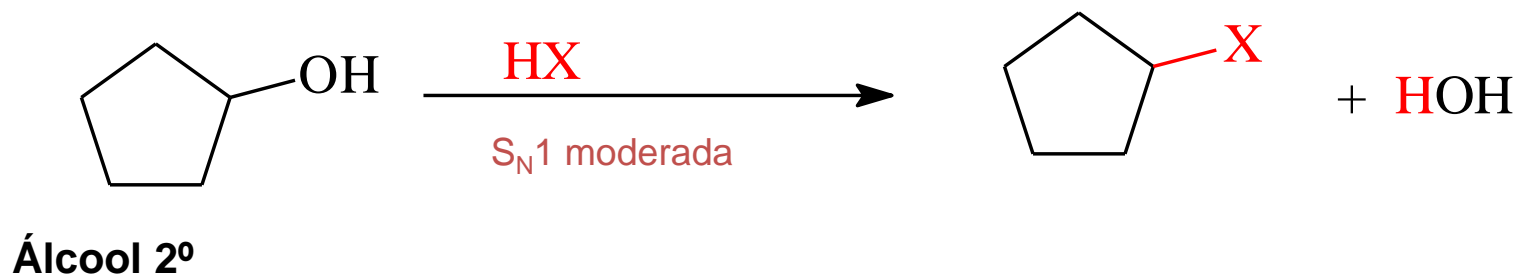
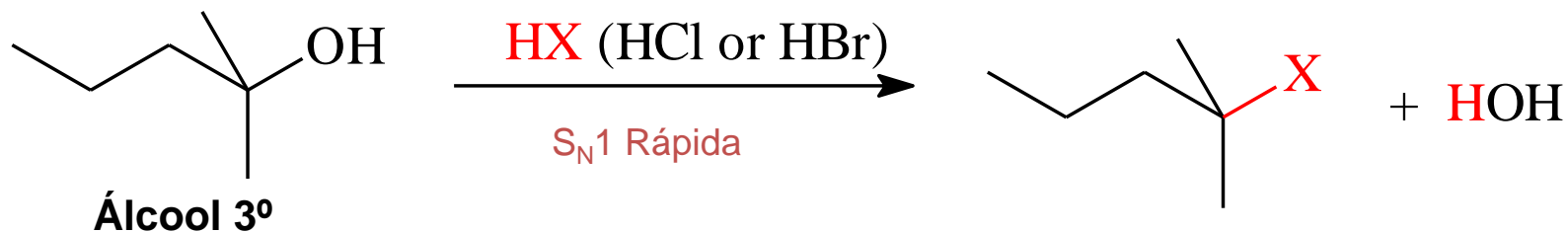
- Desidratar com  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , após adicionar  $\text{H}_2$ .



- Obter o tosilato, após reduzir com  $\text{LiAlH}_4$ .



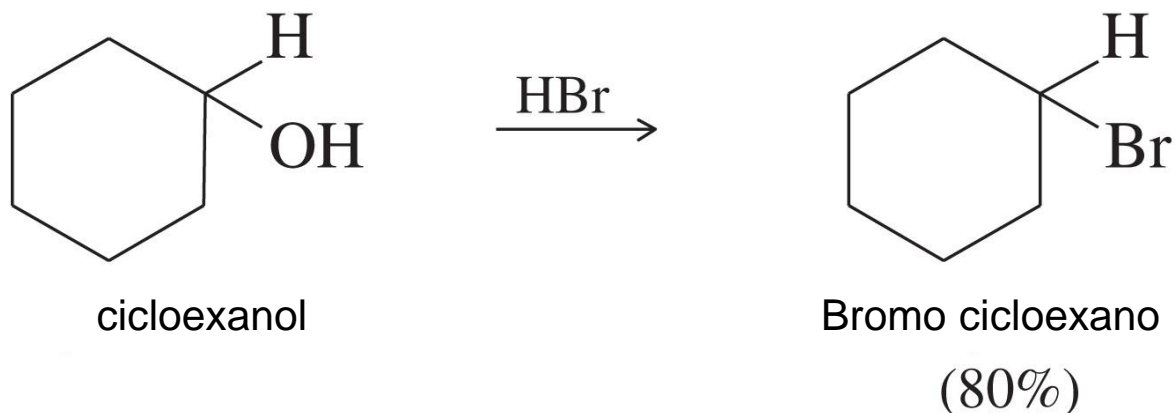
# Haletos de Alquila a partir de Álcoois







# Reação de Álcoois com HBr

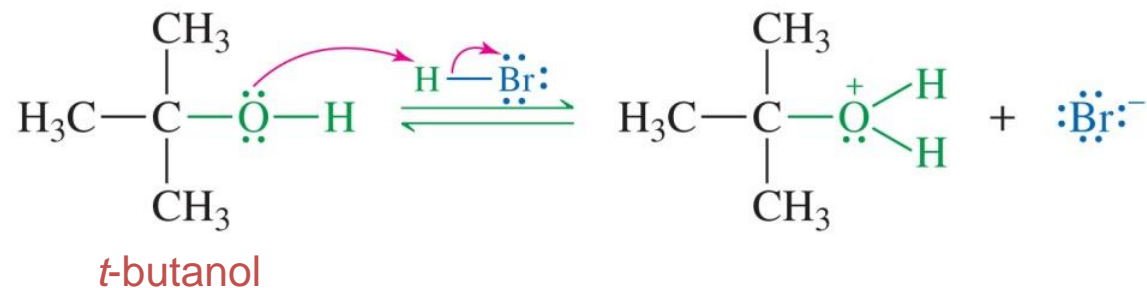


© 2013 Pearson Education, Inc.

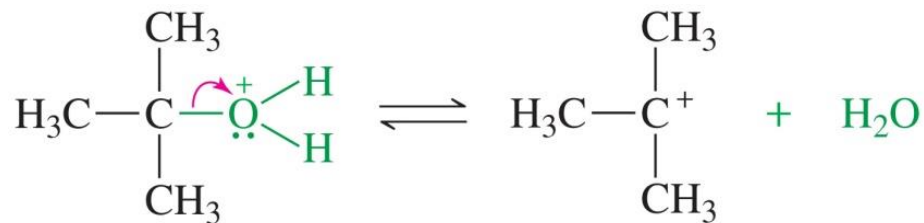
- $-\text{OH}$  do álcool é protonado.
- $-\text{OH}_2^+$  é um bom “leaving group” (LG)
- Álcoois  $3^\circ$  e  $2^\circ$  reagem com  $\text{Br}^-$  via  $\text{S}_{\text{N}}1$ .
- Álcoois  $1^\circ$  reagem via  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

# Mecanismo S<sub>N</sub>1

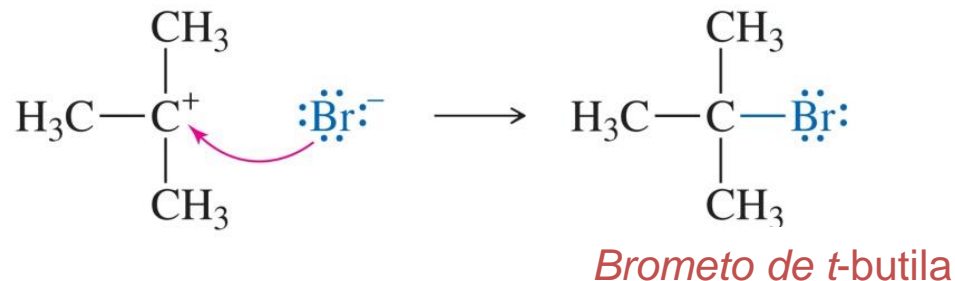
Etapa 1: Protonação.



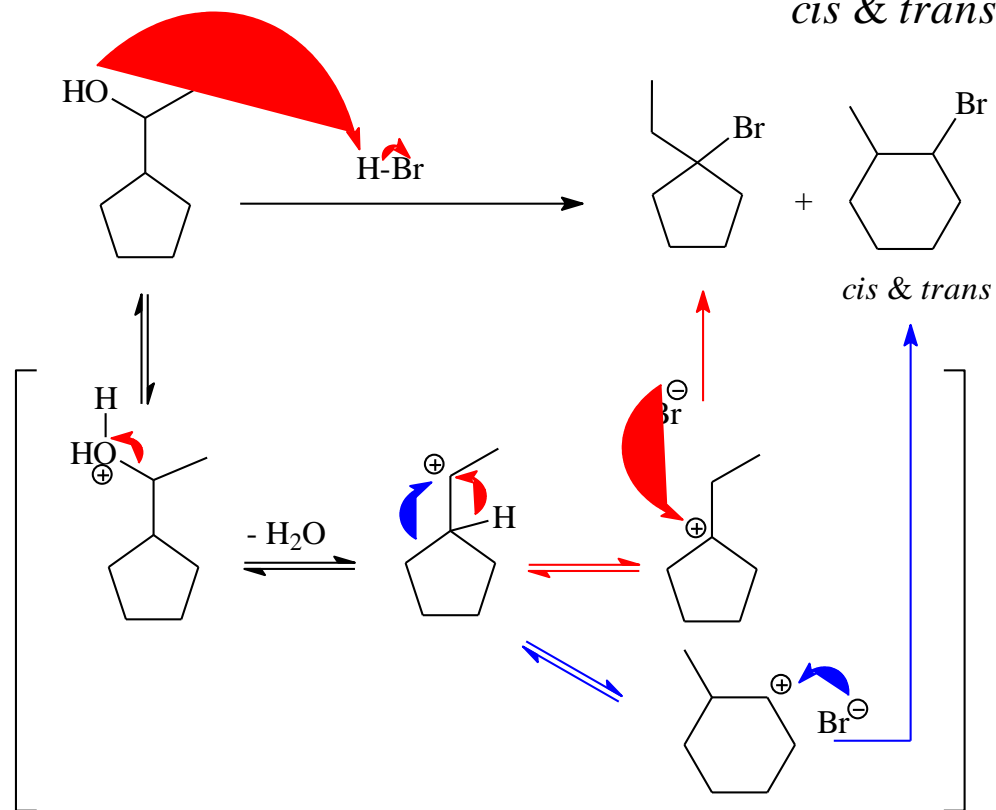
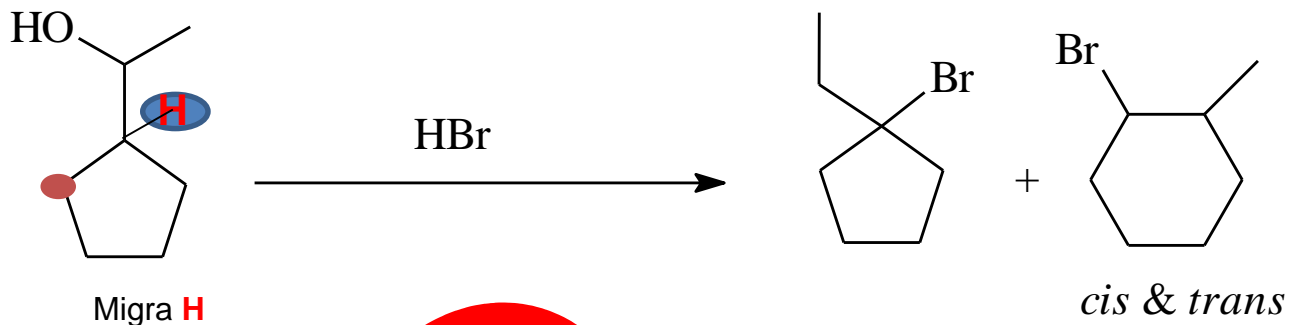
etapa 2: Formação do carbocátion.



etapa 3: Brometo ataca o carbocátion.



# $S_N1$ : Rearranjo de Carbocátions

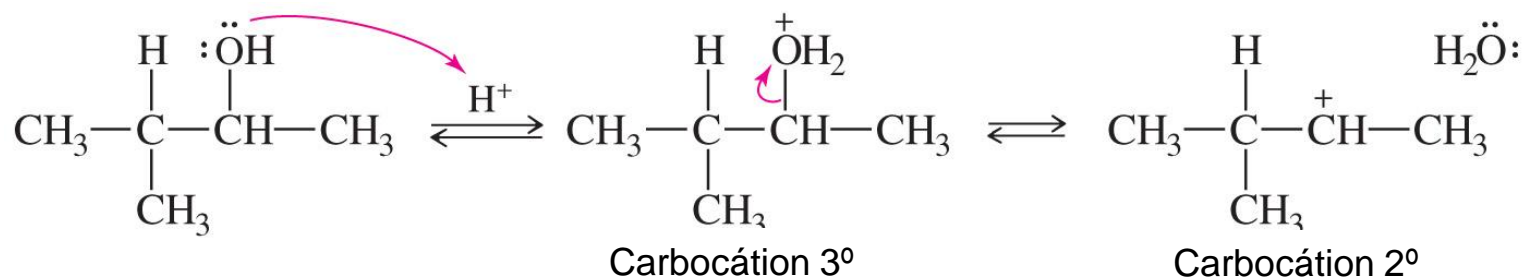


## Problema

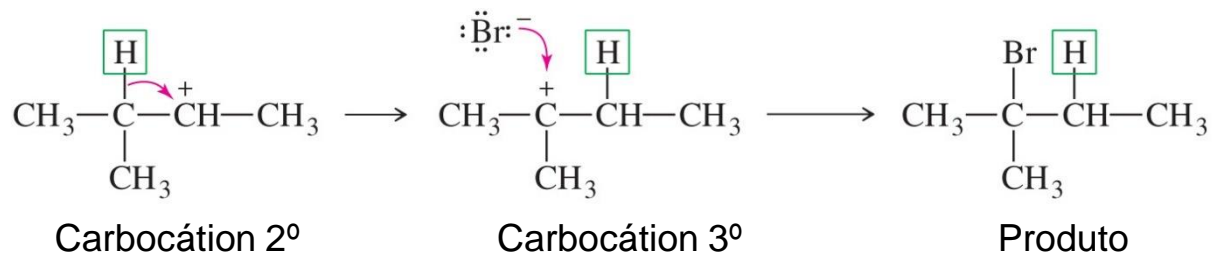
Quando o 3-metil-2-butanol é tratado com HBr concentrado, o produto principal é 2-bromo-2-metilbutano. Propor um mecanismo para a formação deste produto.

## Solução

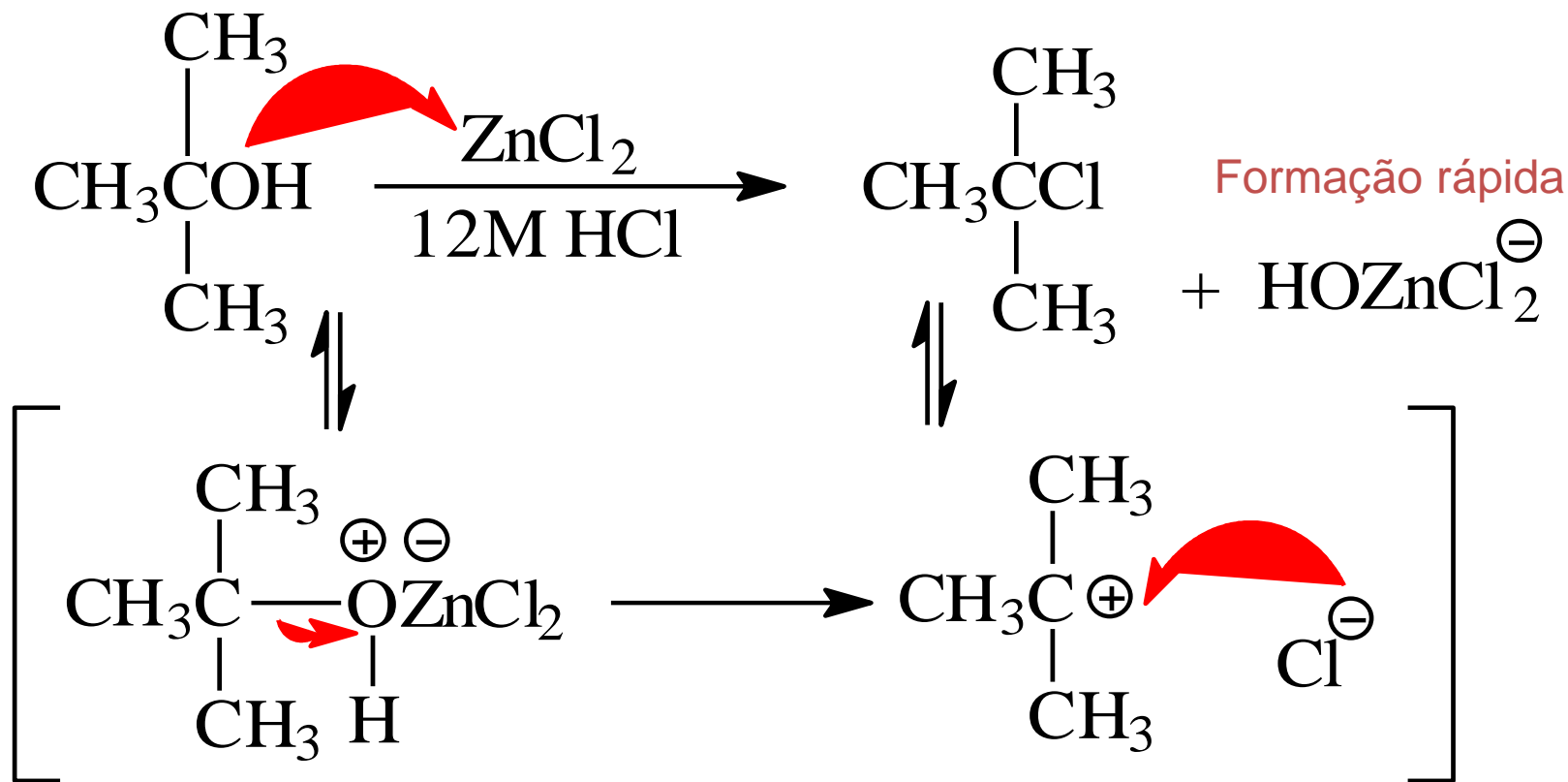
O álcool é protonado pelo ácido forte. Este álcool secundário protonado perde água e forma um carbocátion secundário.



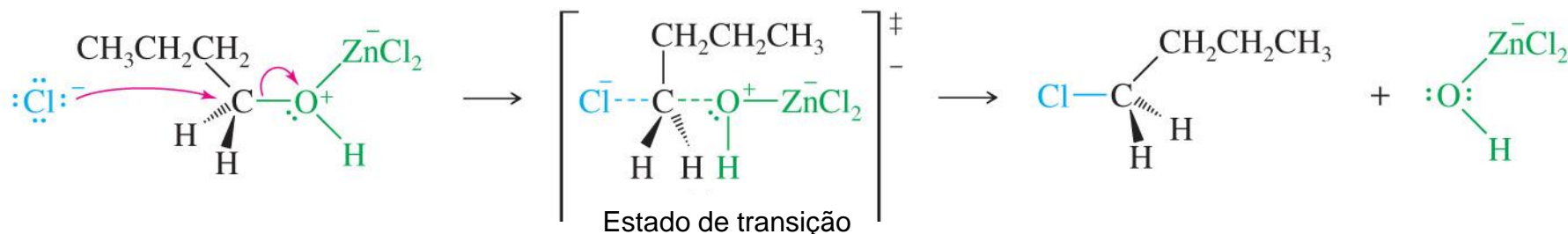
A migração de hidreto ao carbocátion secundário forma um cátion terciário mais estável. Ataque por brometo leva ao produto observado.



## Teste de Lucas

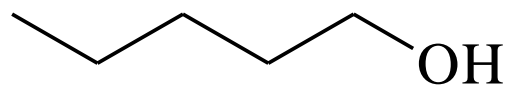


## Reação SN2 com o Reagente de Lucas

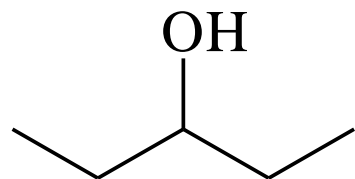


- Álcoois primários reagem com o reagente de Lucas (HCl e ZnCl<sub>2</sub>) pelo mecanismo S<sub>N</sub>2.
- A reação é muito lenta. A reação pode demorar vários minutos a vários dias.

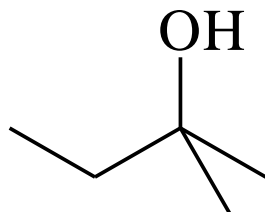
# Teste Qualitativo para Álcoois



primário

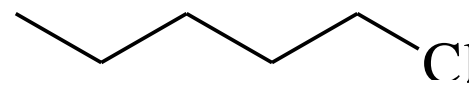


secundário

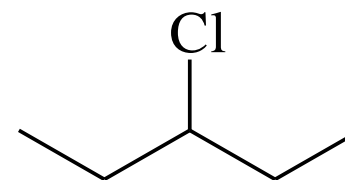


terciário

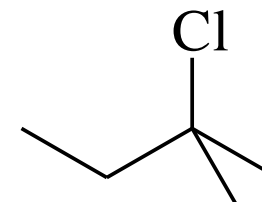
$\text{ZnCl}_2, \text{HCl}$



> 10 minutos  
OU MUITO MAIS



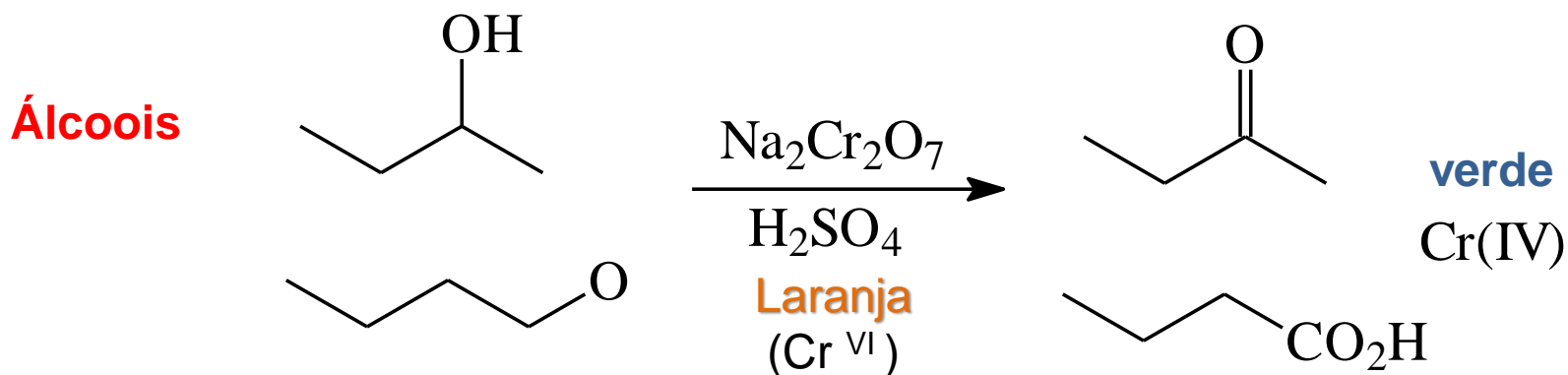
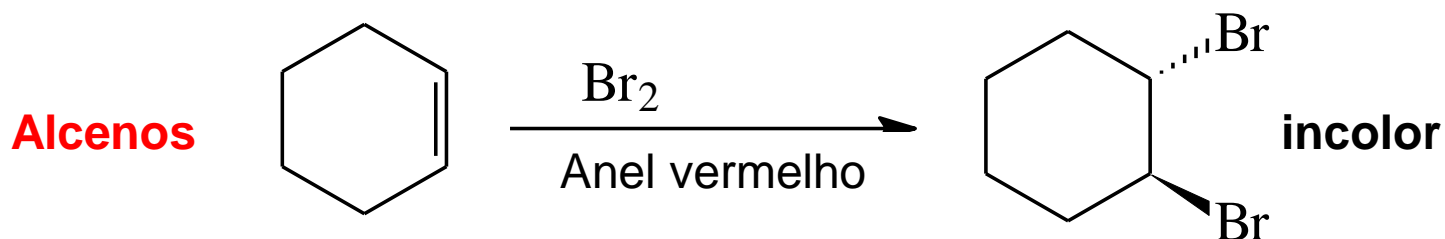
5 minutos



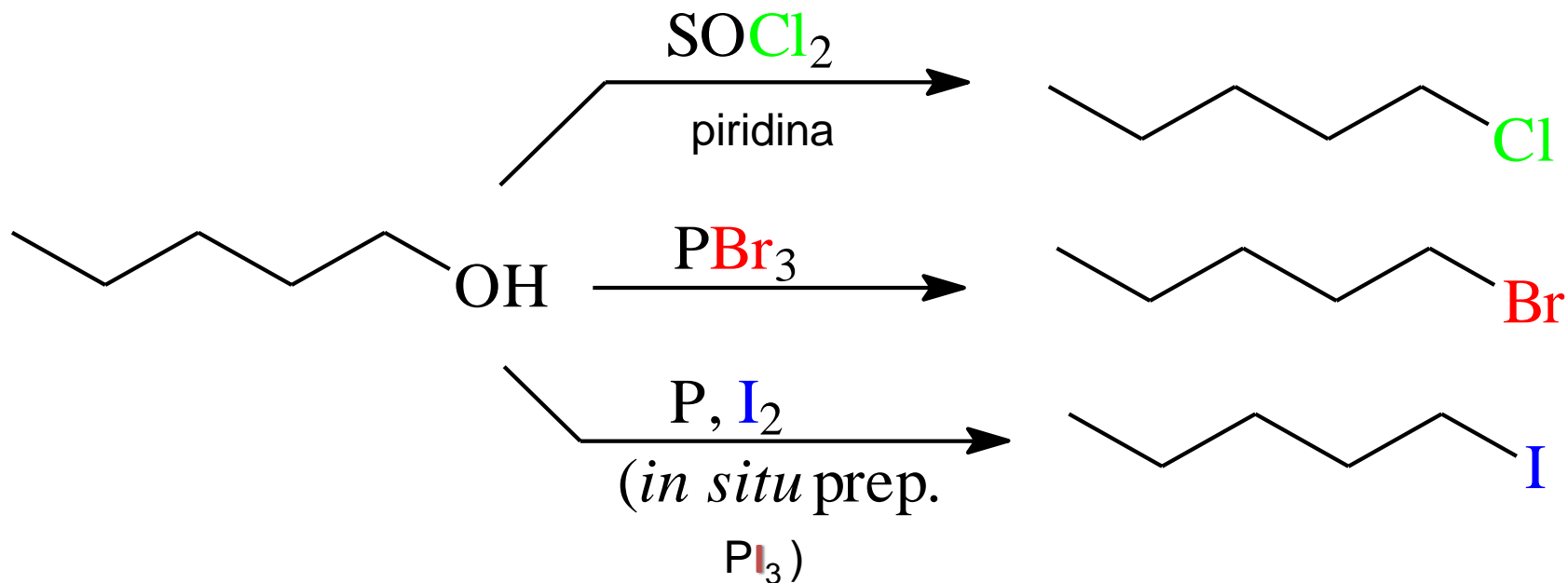
1 -2 segundos



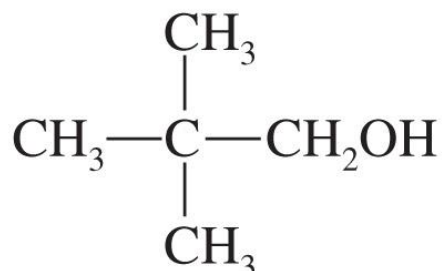
# Outros testes Qualitativos



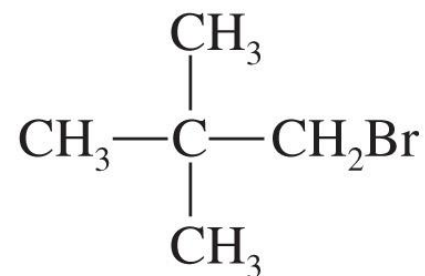
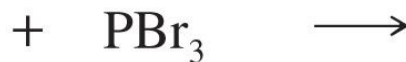
## Alcools 1o e 2o :

 $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PBr}_3$ , ou  $\text{P/I}_2$ Todos Reagem via  $\text{S}_{\text{N}}2$ 

## Exemplos

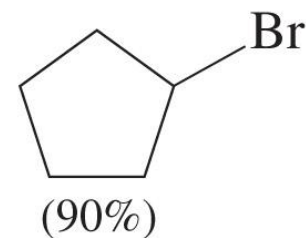
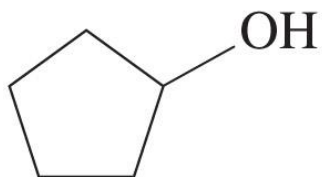
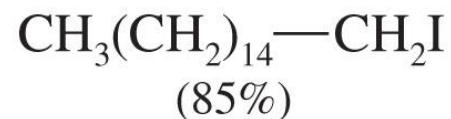
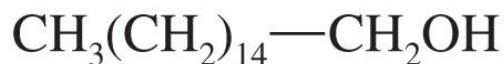


Álcool neopentílico



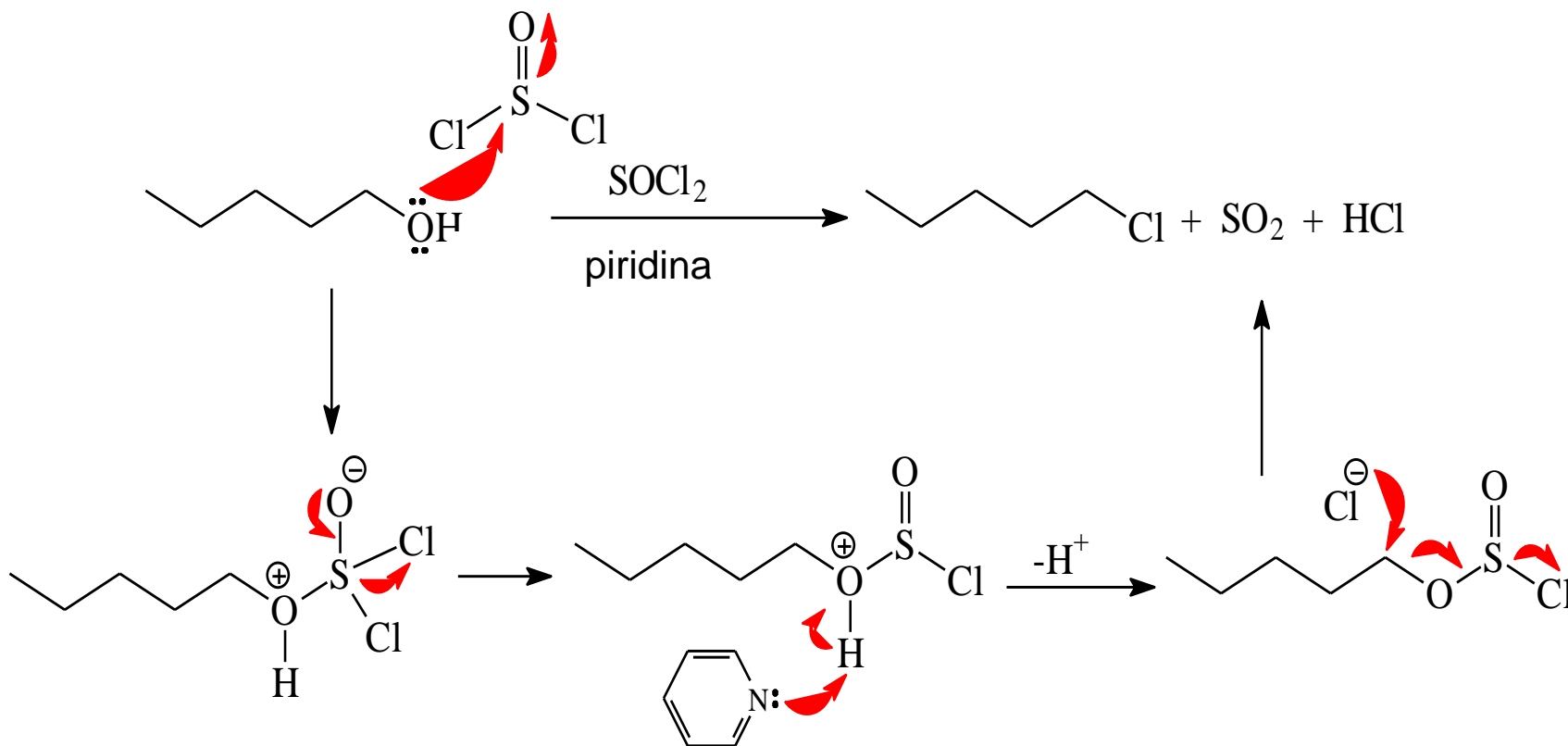
Brometo neopentílico

60 %

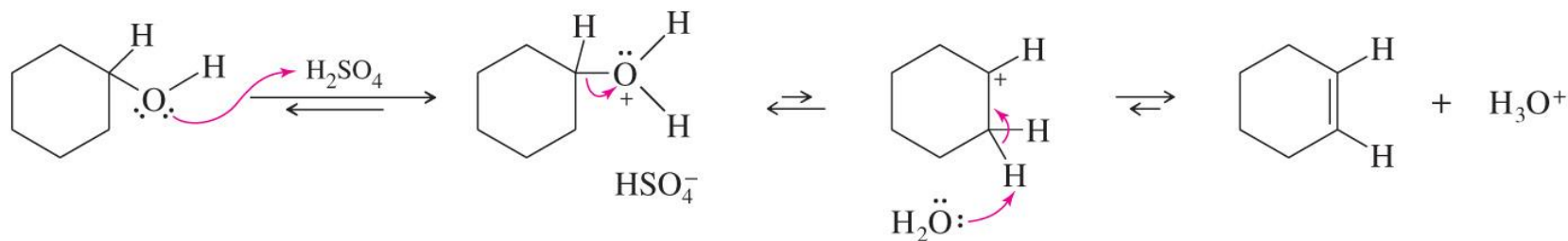


# Mecanismo

## Cloreto de Tionila em Piridina – S<sub>N</sub>2, Inversão

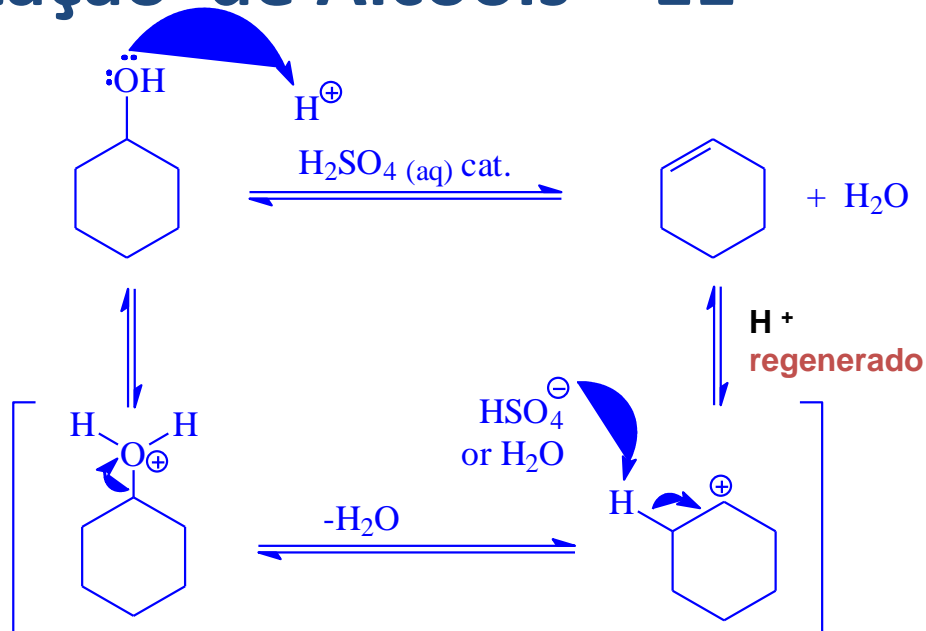


## Desidratação de Álcoois – E1

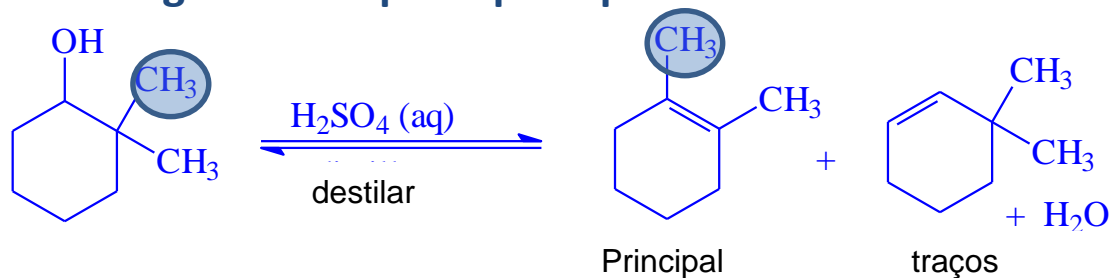


- Desidratação de álcool geralmente ocorre através do mecanismo de E1.
- Rearranjos são possíveis.
- A velocidade da reação segue no mesmo sentido que a taxa da facilidade de formação de carbocátions:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ .
- Rearranjo de álcoois primários, inibe o uso desta reação para a conversão de álcoois  $1^\circ$  em alcenos.

# Desidratação de Álcoois – E1

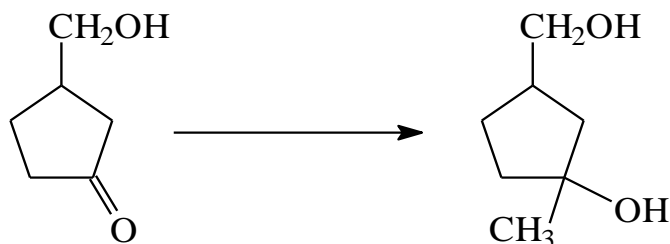


Metídeo migra mais rápido que a perda de  $\text{H}^+$



# Proteção de Álcoois

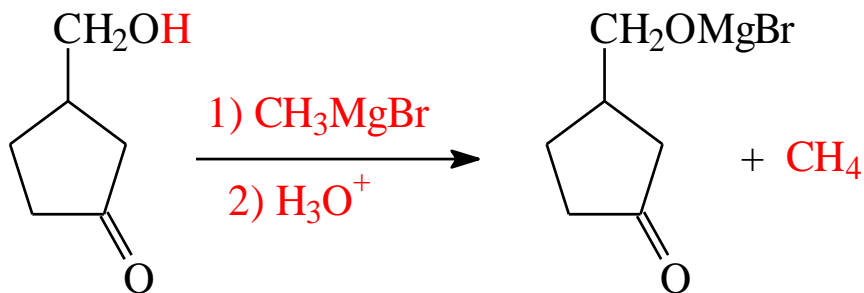
Para efetuar a seguinte transformação



Uma proposta seria usar o reagente de Grignard

1)  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  2)  $\text{H}_3\text{O}^+$

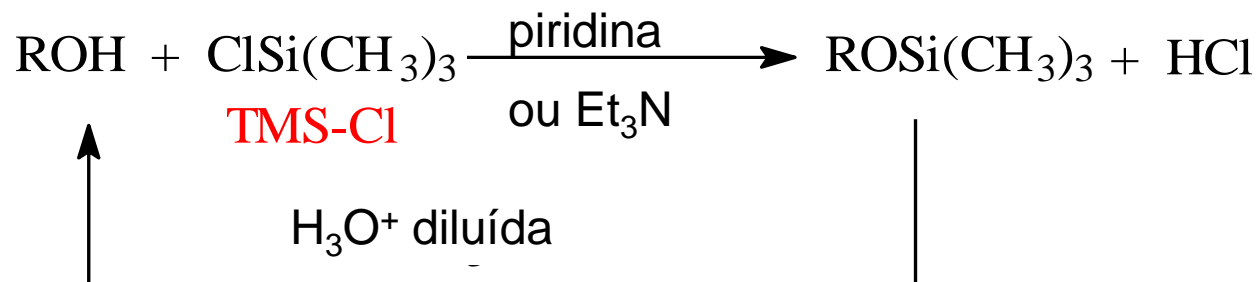
**Álcool é ácido** e reage preferencialmente com reagente de Grignard



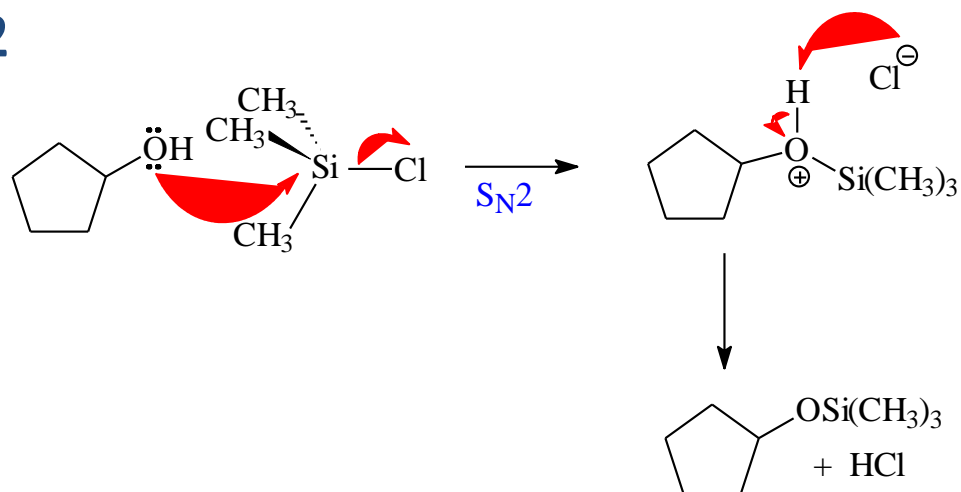
Então devemos usar grupo protetor....

# Clorotrimetilsilano (TMS-Cl)

**Grupo Protetor**, converte temporariamente um grupo funcional em grupo não reativo. Estas proteções são reações com alto rendimento

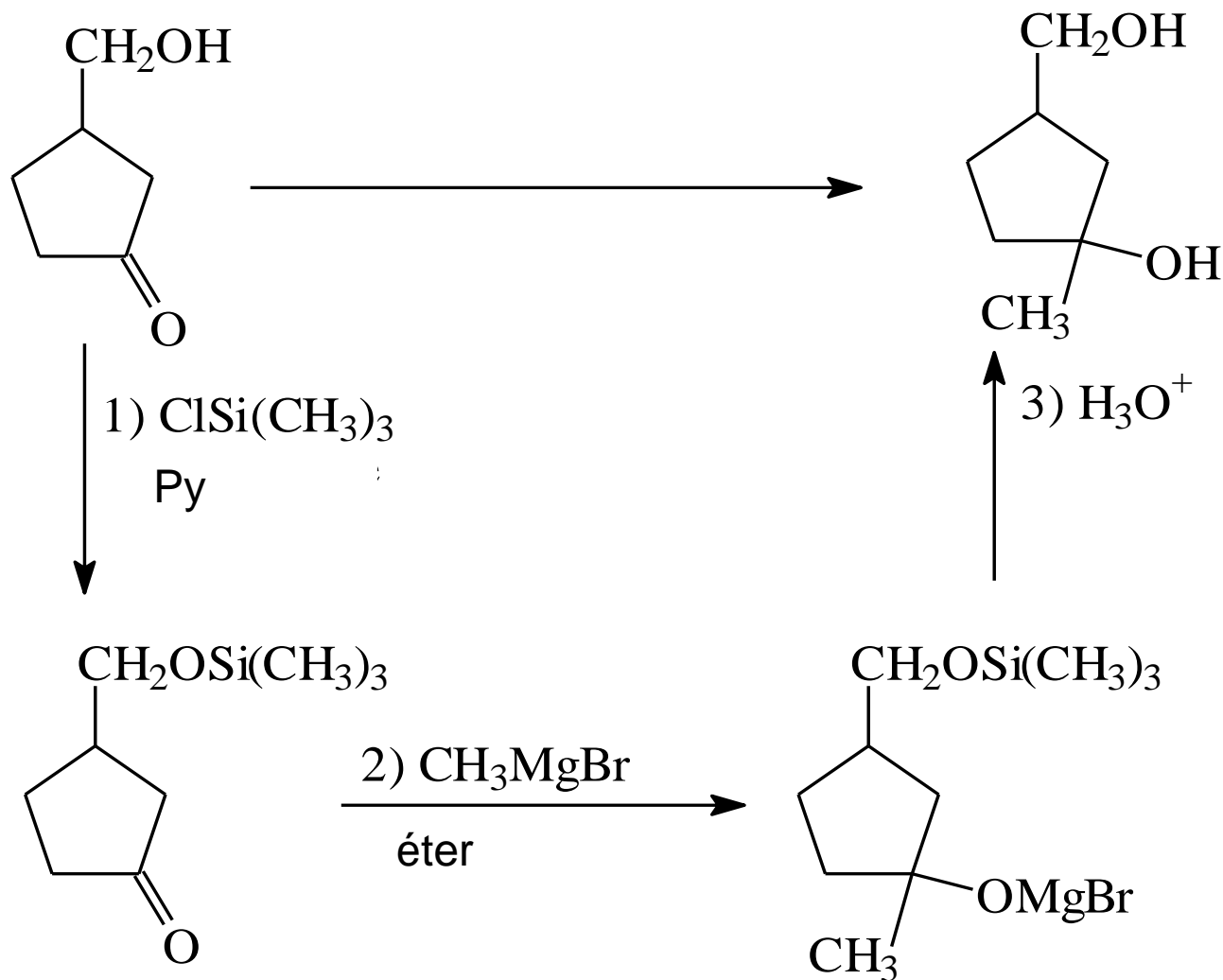


## Mecanismo é S<sub>N</sub>2

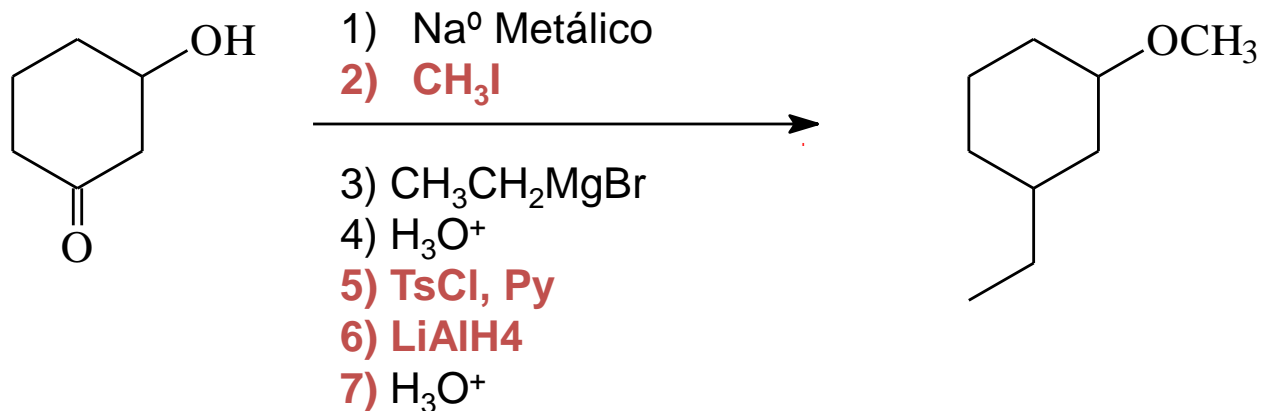




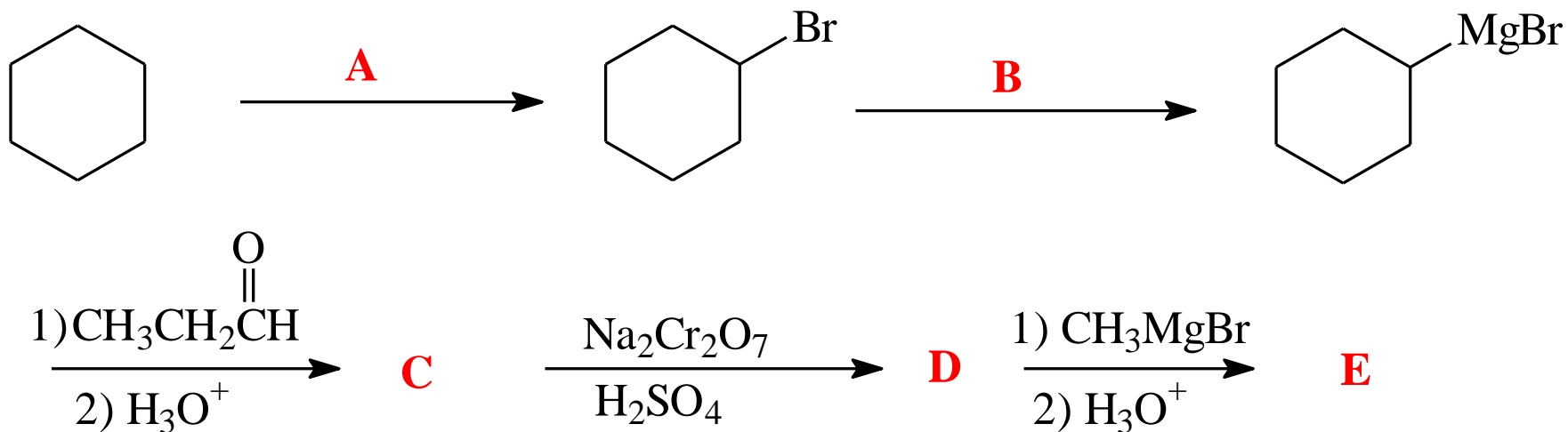
# Proteção usando trimetilsilil éter



## Indicar os Reagentes...

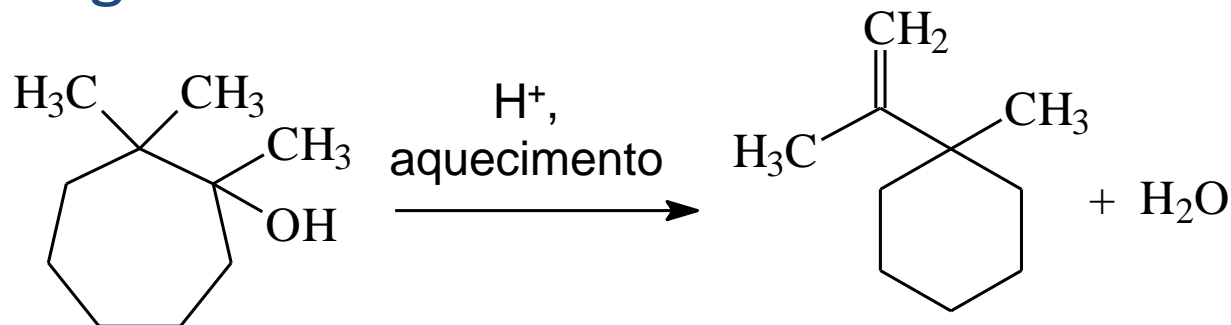


## Rota sintética - Problema

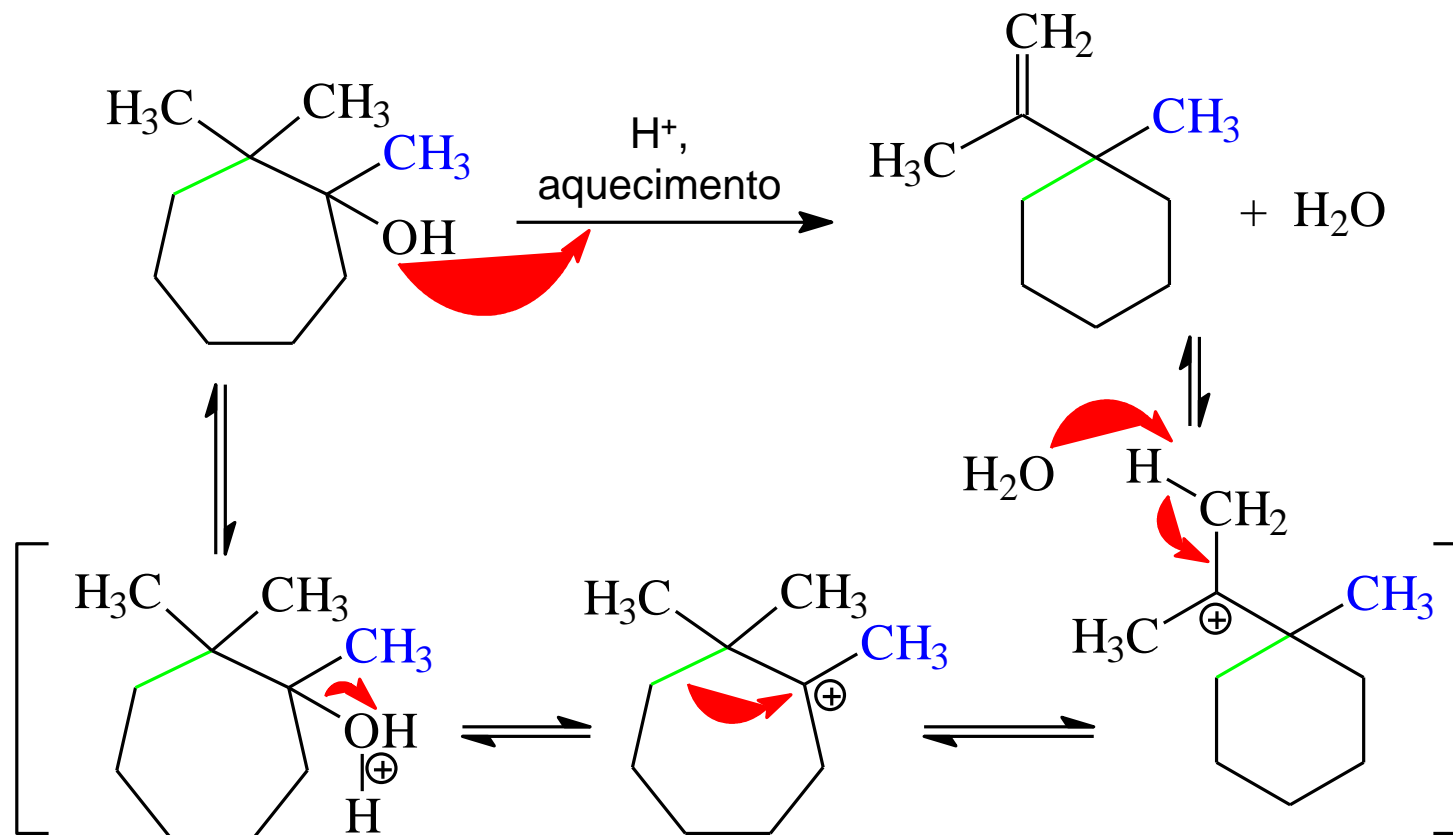


## Mecanismo - Proposta Lógica

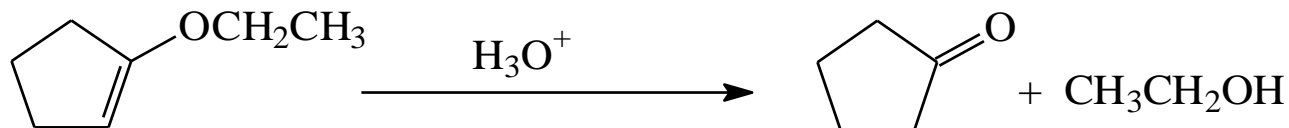
- Não use reagentes que não são dadas.
- É o produto resultado de um rearranjo? Podem reorganizar apenas intermediários.
- Um dos reagentes  $\text{H}_3\text{O}^+$ ? Em caso afirmativo, usá-lo na etapa 1. Não crie espécies carregadas negativamente em meio ácido.



## Rearranjo

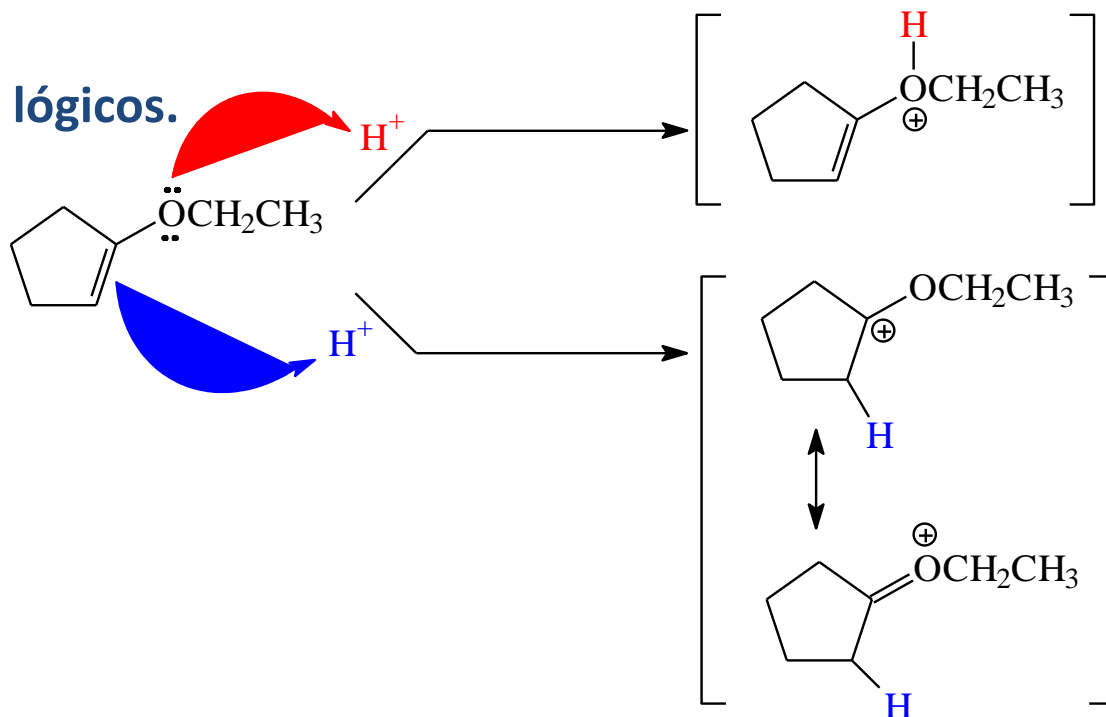


## Propor um Mecanismo



Onde ocorrerá a protonação ?

Ambos caminhos são lógicos.



## Siga a Rota Azul

