

# QUÍMICA

MÓDULO 3 QUÍMICA ORGÂNICA

CAPÍTULO 3.6 REAÇÕES ORGÂNICAS



## REAÇÕES

Grande parte das reações na Química Orgânica pode ser incluída num dos três tipos seguintes: reações de adição, reações de substituição e reações de eliminação. Algumas podem receber nomes particulares, quase sempre em função do reagente empregado, ou do produto obtido ou, ainda, pelo fato de apresentar o fenômeno de oxirredução ou de acidez-basidade. Outro ponto importante a ser anotado, é que a grande maioria delas é catalisada, para que tenham velocidades de interesse industrial, uma vez que exigem a quebra de ligações entre as moléculas reagentes, para que possam ser formadas novas ligações, gerando as moléculas dos produtos.

De um modo geral, essas reações são identificadas com relativa facilidade. Por exemplo, as reações de adição mostram uma síntese orgânica, onde um reagente inorgânico (atacante, ou simplesmente reagente) é adicionado a um composto orgânico (algumas vezes chamado substrato, ou molécula-alvo), geralmente insaturado, e no segundo membro aparece outro composto orgânico, que é o único produto da reação. É algo semelhante a incluir pelo menos dois estudantes (reagente) numa turma (substrato). O conjunto de alunos agora ficou maior com, pelo menos, mais duas pessoas a mais.

As reações de substituição, por seu lado, mostram que, pelo menos, um átomo de hidrogênio da molécula orgânica-alvo (quase sempre saturada) é substituído por outro átomo (ou por um grupo de átomos), vindo do reagente. No segundo membro, aparecem duas substâncias, sendo uma delas com a mesma quantidade de átomos de carbono da molécula-alvo, chamada produto da reação, e uma outra, o subproduto, quase sempre uma pequena molécula inorgânica. Quando se observa a equação química da reação fica a impressão de que pelo menos um estudante da sala foi substituído por outro (ou outros).

As reações de eliminação são, praticamente, o inverso da reação de adição, pois, ao se comparar a molécula orgânica obtida com a do substrato, percebe-se que pelo menos dois alunos foram retirados da sala de aula. Não, o motivo não interessa agora.

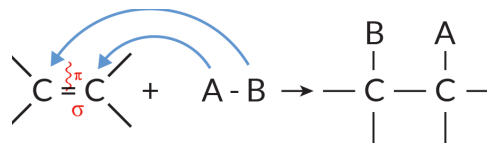
As reações de substituição e de eliminação, bem como outras reações particulares (oxirredução, ácido-base, combustão, condensação etc.) serão discutidas mais adiante. Por enquanto, vamos manter o foco nas reações de adição.

As equações químicas que serão mostradas a partir deste tópico não devem ser memorizadas à força. É bem mais importante que você saiba fazer a leitura correta da reação. Explicaremos isso com alguns exemplos.

## ★ REAÇÕES DE ADIÇÃO

As reações de adição mais exploradas envolvem moléculas orgânicas contendo pelo menos uma dupla, ou uma tripla ligação entre átomos de carbono. Essas moléculas podem ser de alcenos, alcinos, dienos, ciclenos, ou **qualquer outra, mesmo que não seja um hidrocarboneto**, como por exemplo as dos óleos extraídos de vegetais e de animais.

O exemplo genérico que mostramos a seguir ilustra a reação de adição da molécula-alvo que tem apenas uma dupla ligação entre átomos de carbono. O reagente A-B pode ser o H<sub>2</sub>, algum halogênio (F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>...), um halogenidreto (HCl, HBr...), e até mesmo a água (H-OH) em meio ácido. Para cada caso, a adição recebe o nome particular respectivo, como **hidrogenação, halogenação, adição de halogenidreto e hidratação**, respectivamente.

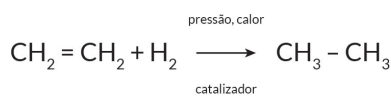


É importante perceber que a adição do reagente ocorreu no local da instauração e que a ligação pi não existe mais no produto obtido. Veja também que a estrutura da molécula-alvo é diferente daquela do produto. É importante também que, num exemplo particular, você identifique a função de cada substância, conhecer as nomenclaturas, comparar suas fórmulas estruturais e verificar o balanceamento da equação química. Isso é o que chamamos de uma primeira leitura da equação química.

### Hidrogenação catalítica

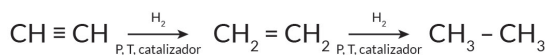
Em presença de catalisadores pulverizados, como níquel, platina ou paládio, alcenos, alcinos, dienos, ciclenos e qualquer outro composto orgânico de outra função, que apresente insaturação na cadeia, reagem com gás hidrogênio (H<sub>2</sub>). No caso de apresentarem ligação tripla na cadeia, a proporção molar entre substrato e reagente pode ser de 1:1 (uma adição parcial), ou de 1:2 (adição total).

Os exemplos que serão mostrados aqui envolvem apenas alcenos e alcinos, mas aplicam-se aos demais compostos assinalados anteriormente.



alceno

alceno



alcino

alceno

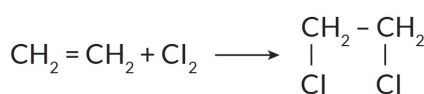
alceno

As reações de hidrogenação são reações de oxirredução. A molécula do gás atua como redutor e a molécula-alvo atua como oxidante. Observe, no caso do etileno, que os NOx dos átomos de hidrogênio aumentam de 0 para +1, enquanto que os NOx dos átomos de carbono diminuem de -2 para -3 (no etano).

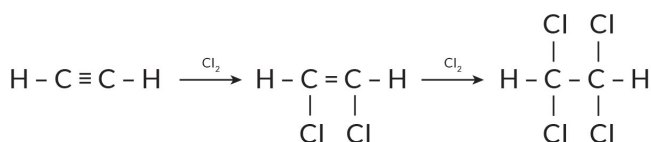
Tenha muita atenção à reação de hidrogenação de óleos vegetais, que são convertidos em gorduras vegetais, saturadas ou pouco insaturadas. Esse processo ficou conhecido como reação de adição de Sabatier.

### Halogenação

Alcenos e alcinos (e outros insaturados) reagem com halogênios (formando di-haletos ou tetra-haletos, respectivamente). Cloro (Cl<sub>2</sub>) e bromo (Br<sub>2</sub>) são os mais comuns.

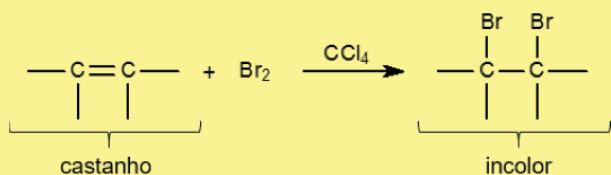


alceno → di-haleto



alcino → di-haleto → tetra-haleto

O processo de halogenação também é de oxirredução. Entretanto, aqui, o composto insaturado sofre oxidação e o halogênio sofre redução. Observe esse aspecto. Visualmente, a reação é bem interessante, porque a cor avermelhada do bromo (que está dissolvido em água, ou em tetracloreto de carbono) desaparece, uma vez que ele é consumido durante a reação. Veja o pequeno vídeo ao lado.



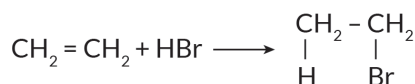
### SAIBA MAIS

Assista a um vídeo com a reação do teste de bromo

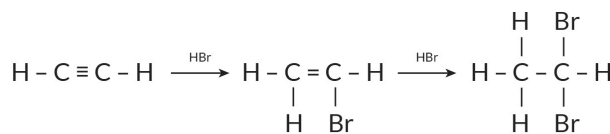


### Adição de halogenidreto

Nesse tipo de reação, os reagentes mais comuns são o cloreto e o brometo de hidrogênio (HCl e HBr).



alceno → haleto

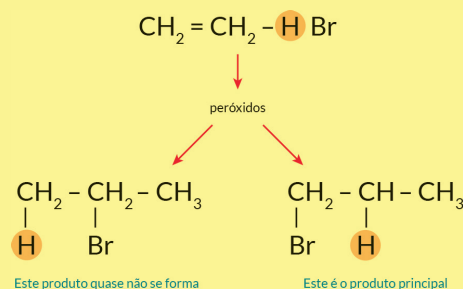


alcino → haleto → di-haleto

A adição de hidrogênio (H) e do halogênio (X) aos átomos de carbono da insaturados obedece a uma regra experimental, descoberta em 1868, pelo químico russo **Markovnikov**:

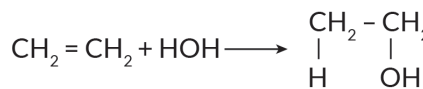
O hidrogênio do HX adiciona-se ao carbono da dupla ou tripla ligação mais hidrogenado.

No caso da adição de HBr ocorrer na presença de peróxidos orgânicos (R-O-O-R'), a reação segue um outro caminho (mecanismo), e a regra de Markovnikov é invertida, ou seja, o hidrogênio do HBr vai se ligar ao carbono menos hidrogenado. Esse detalhe é o chamado efeito Kharasch.

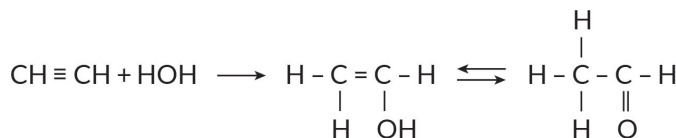


### Adição de água (Reação de hidratação).

Consistem na adição de água (H<sub>2</sub>O ou H-OH), na presença de catalisadores e em meio ácido, aos alcenos e alcinos e outros insaturados. A reação também obedece à regra de Markovnikov:



alceno → álcool

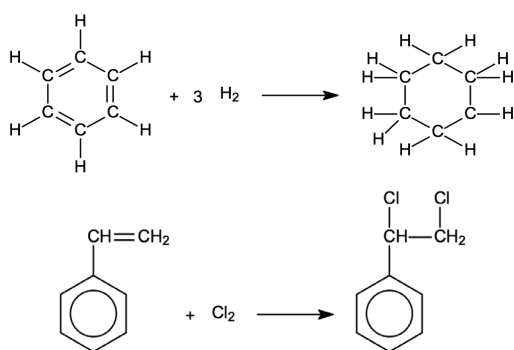


alcino → enol (instável) → aldeído

Quando o grupo OH do enol estiver ligado em carbono secundário, haverá a formação de cetona; entretanto, quando ele estiver preso em carbono primário, irá se formar aldeído. Como treinamento, faça a leitura da equação acima.

### Adição em aromáticos

O anel benzênico é muito estável devido ao efeito de ressonância e somente em condições muito enérgicas é possível hidrogenar ou halogenar o composto aromático. A reação exige condições drásticas de temperaturas e pressões, além de catalisadores adequados. Na hidrogenação do benzeno se obtém o ciclo-hexano (primeiro exemplo). No caso de o anel benzênico apresentar ramificação insaturada, a adição ocorre nesse local (segundo exemplo).

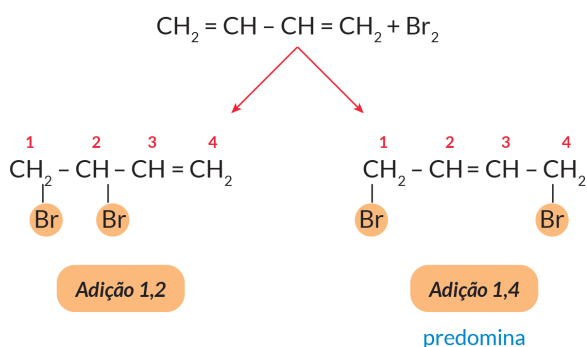


### Adição em dienos

Nos dienos acumulados e isolados (e em outros compostos de diversas funções onde há duas duplas na cadeia), a adição pode ocorrer em dobro quando comparada às dos alcenos. Assim, ela pode ser parcial, na estequiometria 1:1, e total, na estequiometria 1:2.

No caso dos dienos conjugados, e na estequiometria 1:1, a adição pode ser tanto a normal quanto a chamada adição 1-4, que é preferencial, mais fácil. Observe que, na molécula do dieno conjugado, há quatro átomos de carbono sp<sup>2</sup> em sequência. Na chamada adição 1-4, uma parte do reagente entra no carbono sp<sup>2</sup> de um lado (primeiro carbono sp<sup>2</sup>), e a outra parte do reagente entra no carbono sp<sup>2</sup> da outra extremidade (carbono 4). A ligação dupla ficará situada agora entre os carbonos sp<sup>2</sup> do meio, 2 e 3. Não se preocupe por enquanto com o porquê das duas opções de reação. Há sempre uma boa explicação para isso, embora não faça parte do contexto nesse momento.

Observe o exemplo abaixo das duas opções da adição em dienos conjugados:

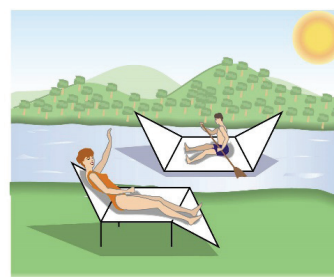


### Adição em ciclanos

#### Teoria das tensões de Baeyer e teoria complementar de Sachse-Mohr.

Os ciclanos com anéis de 3 e 4 átomos de carbono encontram-se sob tensão e são instáveis. Eles tendem a reagir com a abertura do anel, apresentando reações de adição. A instabilidade dos anéis dos ciclanos foi explicada parcialmente pela Teoria das Tensões (Bayer) que justificou a facilidade de abertura do ciclo pelas forças internas existentes, devido aos ângulos de 60° (nos anéis de três carbonos) e de 90° (anéis de quatro carbonos). De acordo com Bayer, o ciclopentano não deveria apresentar tensões (ângulos internos de 108°) e suas reações seriam de substituição. Entretanto, essas tensões voltariam a existir nos anéis maiores, com seis ou mais átomos de carbono, porque os ângulos internos seriam maiores do que o tetraédrico. As reações experimentais comprovavam a teoria de Bayer até o ciclopentano. Os ciclos com mais átomos de carbono davam reações de substituição e assim eram estáveis, sem tensões. As ideias de Sachse e Mohr, para explicar a estabilidade dos anéis maiores foram que os átomos de carbono não estariam todos num mesmo plano. Eles estariam dispostos no espaço de tal forma que os ângulos internos fossem tetraédricos, próximos de 109°28'. Por exemplo, para os anéis de seis carbonos eles sugeriram dois tipos de configurações, onde uma pode se converter na outra, sendo que a primeira delas é um pouco mais estável.

Realmente, parece razoável pensar que a maioria das pessoas gostem mais de uma boa e confortável cadeira de descanso, do que um barco, sem as laterais, num rio.



O quadro abaixo ajuda a compreender, resumidamente, as reações dos ciclanos.

Reagente Ciclano	H <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	HBr
	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> Adição (Ni; 120 °C)	 Adição	 Adição
	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> Adição (Ni; 200 °C)	 Adição	 Adição
	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> Adição (Pt; 300 °C)	 Substituição	Não há reação.
	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> Adição muito difícil	 Substituição	Não há reação.

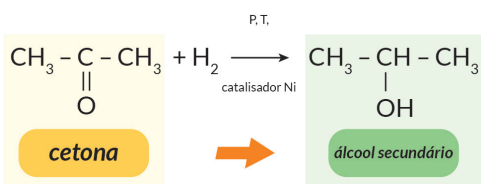
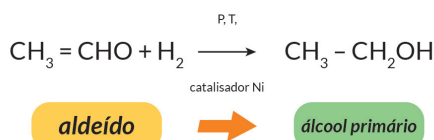
FELTRE, Ricardo. Química. São Paulo: Moderna, 2004.

### Adição ao grupo carbonila de aldeídos e cetonas

Os aldeídos são mais reativos do que as cetonas. Esse fato também pode ser explicado em outro momento. O grupo carbonila de qualquer um deles é o ponto de ataque do reagente numa reação de adição. Das várias reações adições que podem realizar citaremos três delas:

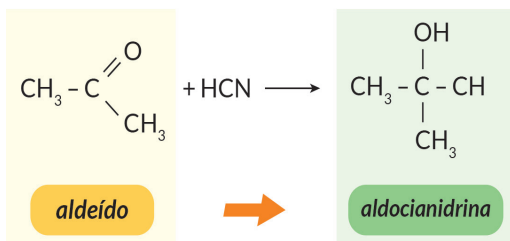
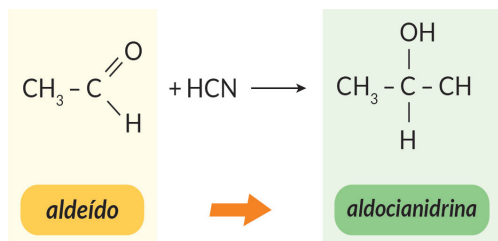
#### Adição de gás hidrogênio

Por apresentarem o grupo carbonila na extremidade da cadeia, os aldeídos produzem álcool primário. As cetonas formam álcool secundário.



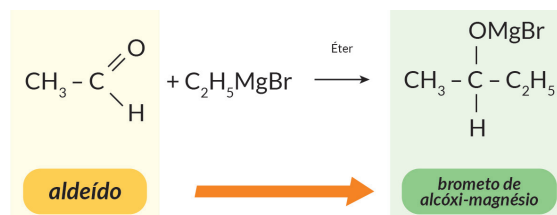
#### Adição de gás cianídrico

Os aldeídos formam compostos de função mista álcool-nitrilo, conhecidos como aldocianidrina. As cetonas, pelo mesmo raciocínio, formam as cetocianidrina.

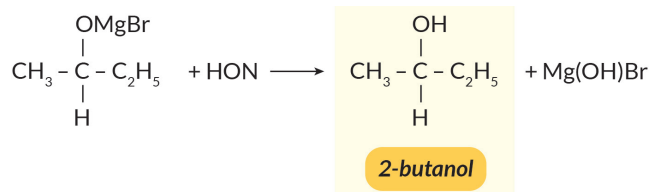


#### Adição de reagente de Grignard(R-MgX)

A reação ocorre em duas etapas. Na primeira, forma-se um composto de adição, com o nome genérico de halogeneto de alcóxi-magnésio. A palavra halogeneto pode ser substituída por cloreto, brometo ou iodeto, conforme o caso. O grupo alcóxi depende do total de carbonos que aparece no composto de adição formado. Esses compostos podem reagir com a água, numa hidrólise(substituição) para formar um álcool. Apenas o metanal produz álcool primário. Os demais aldeídos formam álcool secundário e as cetonas produzem álcool terciário.



O produto desta reação reage com a água (isto é, sofre hidrólise), produzindo álcool:



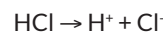
Pode-se mostrar que, segundo essa sequência de reações, temos: (a) a partir de aldeído fórmico → álcool primário; (b) a partir de um aldeído qualquer → álcool secundário; (c) a partir de uma cetona → álcool terciário.

#### Um pouco sobre o mecanismo da reação de adição

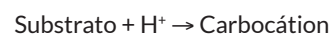
Alguns vestibulares podem cobrar esse tópico. Esse é o principal motivo de mostrarmos aqui, as linhas gerais do mecanismo da reação de adição. O segundo motivo, de boa, é tirar você da sua zona de conforto. O que nós chamamos de mecanismo de uma reação é a história da reação, ou seja, é o que acontece com os reagentes até se chegar ao produto.

Considere a molécula polar do gás clorídrico (HCl) se aproxima o suficiente da ligação dupla da molécula do substrato que atrai a extremidade positiva do reagente. Na primeira etapa, a molécula HCl sofre uma heterólise, gerando os íons H<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>. O cátion hidrogênio “vê” a ligação p do substrato, é atraído pela nuvem negativa, abre essa ligação e faz uma ligação sigma com o carbono mais negativo da dupla (aquele que já tem mais hidrogênios). Devido ao fato de ter afinidade (ser amigo) por carga negativa, o cátion hidrogênio é chamado de um reagente eletrófilo (o mesmo que ácido de Lewis). Portanto, na segunda etapa da reação, forma-se o que denominamos de carbocátion, que é a molécula do substrato protonada. Na terceira etapa, o ânion do reagente se adiciona ao carbocátion, formando o produto da reação.

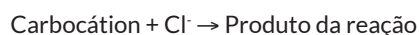
##### 1. Heterólise do HCl (primeira etapa):



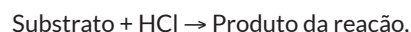
##### 2. Segunda etapa (lenta):



##### 3. Terceira etapa (rápida):



##### Reação global (soma das 3 etapas):



A segunda etapa da reação global é uma adição eletrófila, enquanto que a terceira é uma adição nucleófila (porque o ânion cloreto foi adicionado ao carbono positivo do carbocátion. Entretanto, como a reação do substrato foi iniciada pelo reagente eletrófilo, a reação global é chamada de **adição eletrófila** do do HCl ao substrato.

Por um raciocínio semelhante é possível explicar os mecanismos da hidrogenação, halogenação e da hidratação. A primeira etapa é sempre uma heterólise, onde se forma um cátion e um ânion. Depois vem a segunda etapa, com a adição do cátion ao substrato, formando-se o carbocátion. Finalmente (na terceira etapa), ocorre a reação do carbocátion com o ânion (vindo da heterólise) chegando-se ao produto da reação de adição.

Embora pareça uma história um tanto diferente daquelas que conhecemos no dia-a-dia, podemos garantir que ela é baseada em fatos reais, porque foi estudada e discutida por vários pesquisadores, mestres e doutores da Química que trabalham no domínio da cinética das reações.

## REVISÃO NA PLATAFORMA

### AULAS 06

3. QUÍMICA ORGÂNICA  
3.4. PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS



APOSTILAS: 2 resumos + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões  
CAIU NO ENEM: 15 questões  
CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 48 questões

## QUESTÕES ORIENTADAS

### QUESTÃO 01

A hidrogenação total das duplas ligações de 1 mol de benzeno produz qual composto químico?

### QUESTÃO 02

Escreva a equação da reação química entre HBr e propeno e dê o nome do composto obtido em maior proporção.

### QUESTÃO 03

Em meio ácido, o propino sofre uma hidratação formando inicialmente um diol instável que, em seguida, elimina uma molécula de água para produzir qual substância?

### QUESTÃO 04

A reação de hidrogenação do etanal é uma adição que produz o etanol.

Analisar a equação dessa reação com relação aos fenômenos da oxirredução, indicando números de oxidação dos átomos, quem é o oxidante, quem é o redutor, e quais elementos foram oxidado e reduzido.

### QUESTÃO 05

Escreva a equação da reação de adição do HBr ao buta-1,3-dieno. Indique apenas o produto obtido em maior quantidade.

## REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO

Ramo da física encarregado de estudar os fenômenos relacionados com a luz além de instrumentos e dispositivos de observação, tão importantes na correção dos defeitos de visão e no auxílio das diversas áreas da saúde e da engenharia.

Para ingressar nesse novo campo, devemos ter noção de alguns conceitos e características da luz visto que a visualização de imagens só é possível com a interação da luz com as células presentes na retina do globo ocular do observador.

De forma genérica, a substituição pode ser entendida pelo esquema dado a abaixo, onde R—H representa o substrato (molécula orgânica, que pode ser de qualquer composto saturado, como um alcano, um aromático ou, ainda, um ciclano estável) e A—B representa o reagente.

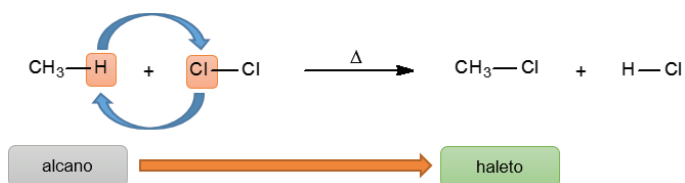
O esquema mostra que um átomo de hidrogênio do substrato é substituído por uma parte (A) do reagente, obtendo-se o produto orgânico R—A e o subproduto HB. O esquema é comparável ao da reação de dupla troca na química inorgânica.



Uma especial atenção é dada ao reagente A—B. Ele pode ser um halogênio (X—X), o ácido nítrico (OH—NO<sub>2</sub>) e o ácido sulfúrico (OH—SO<sub>3</sub>H). No primeiro, caso a reação de **substituição** recebe o nome particular de **halogenação** (entrada de halogênio), no segundo é chamada de **nitração** (entrada do grupo nitro, -NO<sub>2</sub>), e no terceiro caso, ela é uma reação de **sulfonação** (entrada do grupo sulfônico, -SO<sub>3</sub>H).

### ★ HALOGENAÇÃO

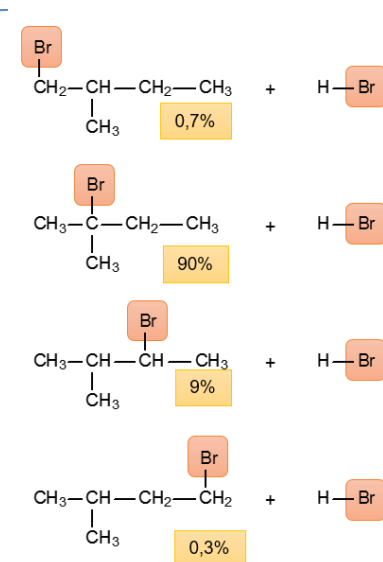
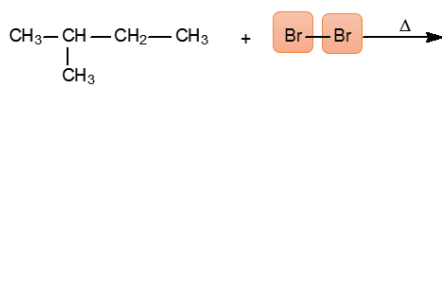
As moléculas de alcanos, aromáticos ou ciclano estáveis reagem com as substâncias dos halogênios: Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub> e I<sub>2</sub> (O gás flúor é um oxidante muito forte e a reação é muito violenta. Por isso, quase dificilmente é usado. O iodo também é pouco usado nas substituições, exatamente pelo contrário). Observe o esquema para a reação do metano como gás cloro.



Neste exemplo, fizemos a **mono**-substituição no metano (apenas um hidrogênio foi substituído), mas também é possível realizar, de forma semelhante, a substituição total de todos seus

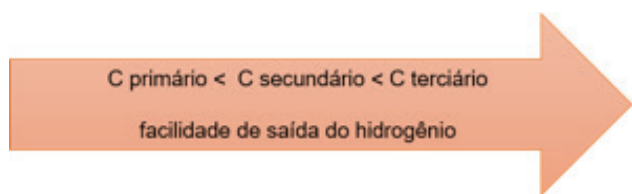
hidrogênios. Em alcanos com cadeias maiores, verifica-se que a substituição do átomo de hidrogênio pode ocorrer em diferentes carbonos e, desse modo, obtém-se uma mistura de diferentes produtos orgânicos. Essas reações que ocorrem em paralelo constituem ótimos quebra-cabeças e objetos de estudos em cursos de mestrado e doutorado na Química Orgânica.

Veja as possibilidades de reações na halogenação do metilbutano:



Veja que os produtos são obtidos em percentuais diferentes: 1-bromo-2-metilbutano (0,7%); 2-bromo-2-metilbutano (90%); 3-bromo-2-metilbutano (9%) e 4-bromo-2-metilbutano (0,3%).

Apesar de diversos fatores influenciarem na porcentagem dos produtos obtidos, pode-se fazer uma previsão de qual produto será formado em maior quantidade, por meio de uma regra de uso comum, que indica a ordem de facilidade com que um hidrogênio "sai" do hidrocarboneto:

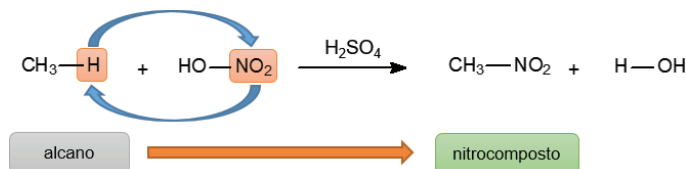


Quando escrevemos as equações das reações de substituição, é comum representar somente o produto obtido em maior quantidade. Assim, a reação de monobromação do metilbutano é normalmente representada da seguinte maneira:



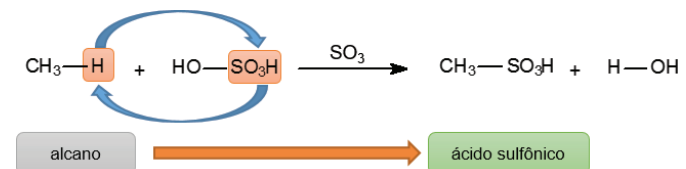
### ★ NITRAÇÃO

As moléculas de alcanos, aromáticos ou ciclanos estáveis reagem com ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> ou HO-NO<sub>2</sub>) na presença de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ocorre substituição de átomo de hidrogênio pelo grupo nitro, -NO<sub>2</sub>.



### ★ SULFONAÇÃO

As moléculas de alcanos, aromáticos ou ciclanos estáveis reagem com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HO-SO<sub>3</sub>H) na presença de SO<sub>3</sub>. Ocorre substituição de átomo de hidrogênio pelo grupo sulfônico, -SO<sub>3</sub>H.

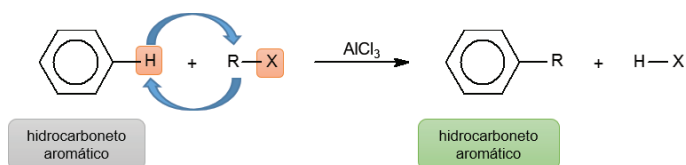


### ★ REAÇÕES CARACTERÍSTICAS DO AROMÁTICOS

São reações exclusivas com hidrocarbonetos (e outros compostos) aromáticos. São conhecidas como reações de Friedel-Crafts e podem ser de dois tipos.

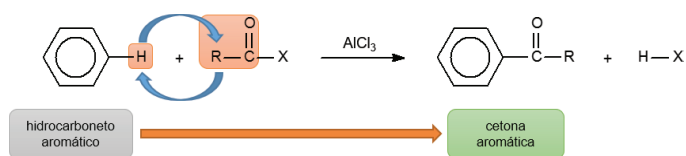
#### Alquilação (entrada do grupo alquil)

O hidrocarboneto aromático reage com haleto de alquila (R-X), na presença de AlCl<sub>3</sub>. O hidrogênio do anel aromático é substituído por um radical alquil (-R).



### Acilação (entrada do grupo acila)

O hidrocarboneto aromático reage com haleto de ácido (R-COX), na presença de  $AlCl_3$ . O hidrogênio do anel aromático é substituído por um radical acila (-CO-R).



### Atenção para a dirigência (orientação) da substituição nos compostos aromáticos

Quando o benzeno reage por substituição com um dos reagentes citados acima, o composto formado é chamado derivado do benzeno. Esses derivados incluem alquilbenzenos, nitrobenzenos, ácido benzoico, aldeído benzoico, fenilamina etc. Pois bem, o grupo que já se encontra no anel (alquil, nitro, carboxila...) dirige a nova reação de substituição para determinados locais do anel, conhecidas como posições orto, meta e para.

O grupo que se encontra no anel da molécula-alvo pode ser classificado em *orto-para dirigente*, ou *meta-dirigente*. Os grupos *orto-para* facilitam a reação de substituição e são chamados de *ativantes* (a reação é mais rápida). Os grupos *meta* são *desativantes* do anel e dificultam a substituição (a reação fica mais lenta).

### Grupos orto-para dirigentes ou ativantes

São grupos que orientam as substituições para as posições 2, 4 e 6 em relação a eles, conhecidas como *orto* e *para*. Os principais orto-para-dirigentes são:  $-NH_2$ ,  $-OH$ ;  $-OCH_3$ ;  $-CH_3$ ;  $-CH_2CH_3$ ;

A substituição na posição meta tem rendimento muito baixo e pode ser considerado desprezível.

Os halogênios são dirigentes o-p, mas desativam o anel.

### Grupos meta-dirigentes ou desativantes

São os grupos que orientam as substituições para as posições 3 e 5 em relação a eles, conhecidos como grupos *meta-dirigentes*. Os principais são:  $-NO_2$ ,  $-SO_3H$ ;  $-COOH$ ;  $-CHO$ ;  $-CO-$ ;  $-CN$ .

### Como saber se o grupo é orto-para ou meta-dirigente (uma regra útil)

Observe o grupo que está preso ao anel. Considere que esse grupo seja amina ( $-NH_2$ ). Sabemos que o átomo de nitrogênio é *mais eletronegativo* que o átomo de hidrogênio.

**Regra 1:** Quando o átomo ligado diretamente ao anel (Nitrogênio) for *mais eletronegativo* do que os átomos com quem está ligado fora do anel (Hidrogênio), esse grupo é orto-para dirigente. Imagine agora que o grupo nitro ( $-NO_2$ ) esteja ligado ao anel. Sabemos que o átomo de nitrogênio é *menos eletronegativo*

que o de oxigênio.

**Regra 2:** Quando o átomo ligado diretamente ao anel (Nitrogênio) é *menos eletronegativo* do que os outros com quem está ligado (Oxigênio) esse grupo é meta-dirigente.

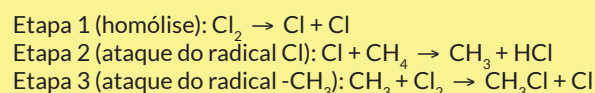
Outra regra para saber onde vai ocorrer a substituição com os dirigentes acima: No grupo amina, o átomo de nitrogênio é mais negativo do que os átomos de hidrogênio. Desse modo, ele atrai a carga negativa do carbono 1, com o qual está ligado, e este carbono fica positivo (+). Por indução elétrica os demais átomos de carbono passam a ter cargas: carbono 2 (-); carbono 3 (+); carbono 4 (-); carbono 5 (+) e carbono 6 (-). As posições que ficam negativas são as duas posições **orto** (2 e 6), e a posição **para** (4).

No caso do grupo nitro se encontrar inicialmente no anel, veja que ocorre o contrário, porque o nitrogênio é positivo em relação ao oxigênio. Sendo assim, ele provoca a inversão dos sinais e as posições de substituição passam a ser 3 e 5, as duas posições **meta**.

### ★ UM POUCO DO MECANISMO DA REAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO

Considere agora que um reagente, tal como o gás cloro ( $Cl_2$ ) está submetido a uma irradiação, cuja luz tem comprimento de onda suficiente para quebrar a ligação entre os dois átomos da molécula, realizando uma **homólise** (Etapa 1). Os átomos livres (também chamados Radicais) têm o octeto incompleto e, por isso, são extremamente reativos. Imagine agora uma caixa fechada, na qual o metano (substrato) está misturado com as moléculas e os átomos livres de cloro. O que acontece?

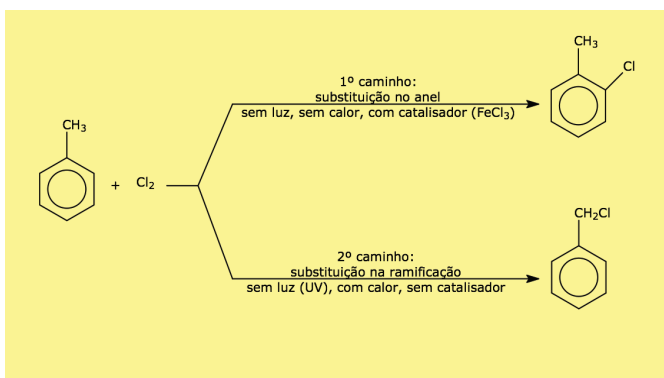
Na escala mínima possível, um átomo de cloro livre ataca a molécula do metano e combina-se com um dos átomos de hidrogênio para formar o gás HCl. Com isso, a molécula do metano se transforma no radical  $-CH_3$ , que é também muito reativo porque tem também um elétron livre (Etapa 2). Esse radical, por sua vez, ataca uma molécula de  $Cl_2$  e forma o  $CH_3Cl$  (Etapa 3) e libera um átomo livre de cloro. O átomo de cloro pode reagir sobre outra molécula de metano como na Etapa 2 e tudo recomeça. Outra vez. Esse tipo de mecanismo é conhecido como reação química em cadeia:



Quando a molécula do alcano tem vários átomos de carbono, qualquer um dos átomos de hidrogênio, em princípio, pode ser "roubado" pelo radical (na Etapa 2). Entretanto, o mais fácil de ser capturado é aquele que se encontra menos preso ao carbono, que é o carbono terciário.

Tenha muita atenção na estequiometria das reações de substituição que envolvem os derivados do benzeno: Os **dirigentes o-p** permitem substituições nas estequiometrias 1:1, 1:2 e 1:3). Os **m-dirigentes** permitem estequiometrias apenas de 1:1 e 1:2.

O mecanismo da reação de substituição pode ser afetado por condições experimentais, chegando-se a produtos diferentes. O exemplo a seguir não deve ser memorizado. Entretanto, essa observação é útil: A substituição na cadeia lateral (**CL**) necessita de calor (**C**) e luz (**L**).



### REVISÃO NA PLATAFORMA

AULAS 08

3. QUÍMICA ORGÂNICA  
3.6. REAÇÕES ORGÂNICAS



APOSTILAS: 2 resumos + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões  
CAIU NO ENEM: 5 questões  
CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 6 questões

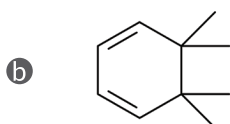
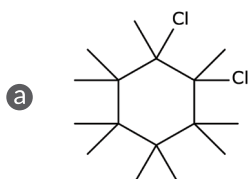
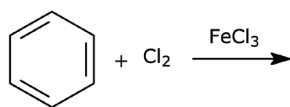
### QUESTÕES ORIENTADAS

#### QUESTÃO 01

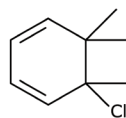
Quando substituímos apenas um átomo de hidrogênio por um átomo de cloro na molécula do propano, quantos compostos diferentes são possíveis?

#### QUESTÃO 02

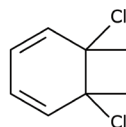
Assinale, entre as alternativas abaixo, um produto formado pela reação:



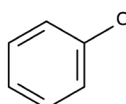
c



d



e

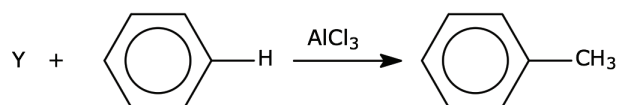
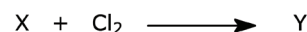


#### QUESTÃO 03

Para se obter o composto etil-fenilcetona pela síntese de Friedel-Crafts, devemos fazer a reação entre o benzeno com cloreto de etanoíla ou cloreto de propanoíla?

#### QUESTÃO 04

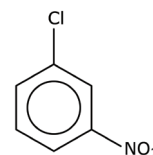
Nas equações de substituição a seguir X e Y representam compostos orgânicos. O subproduto de cada reação não é descrito.



Identifique o composto X.

#### QUESTÃO 05

Em relação aos grupo  $-\text{NO}_2$  e  $-\text{Cl}$ , quando ligados a, o anel aromático, sabe-se que: o grupo cloro é *orto-para dirigente* e o grupo nitro é *meta dirigente*. Assim, na obtenção do composto a seguir, realizou-se a nitração do clorobenzeno ou a nitração do tolueno?



## AS REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

As reações de eliminação na Química Orgânica são caracterizadas por dois pontos importantes:

(1) a molécula orgânica que é obtida na reação possui, em geral, a **mesma** quantidade de átomos de carbono da molécula orgânica reagente.

(2) A molécula orgânica que é obtida na reação tem **menor** massa molar do que a da molécula orgânica reagente.

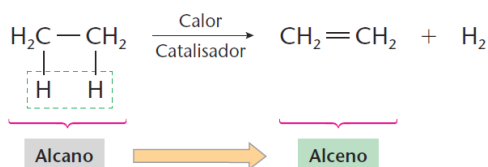
A interpretação desses pontos indica que alguma substância inorgânica é eliminada da reação, na forma de um subproduto. A reação de eliminação é quase sempre do tipo intramolecular: A molécula orgânica do reagente perde dois ou mais átomos devido a um processo de aquecimento, ou mesmo no seu aquecimento na presença de algum reagente inorgânico.

Há um outro tipo de reação de eliminação, menos comum, conhecida como reação de **condensação ou de eliminação intermolecular**, que ocorre quando "n" (n=2,3,4...) moléculas orgânicas (iguais ou diferentes) do reagente, em conjunto, eliminam n-1 moléculas de subproduto inorgânico (quase sempre água). Nesse caso, o produto orgânico formado terá a mesma quantidade de átomos de carbono das "n" moléculas orgânicas reagentes.

Ao analisar com atenção as reações de eliminação é importante identificar os seguintes casos:

### ★ DESIDROGENAÇÃO DE HIDROCARBONETOS SATURADOS (INTRAMOLECULAR)

Como diz o próprio nome, a reação consiste em eliminar um número par de átomos de hidrogênio da molécula do hidrocarboneto, obtendo-se um outro, insaturado, e o subproduto gás hidrogênio.



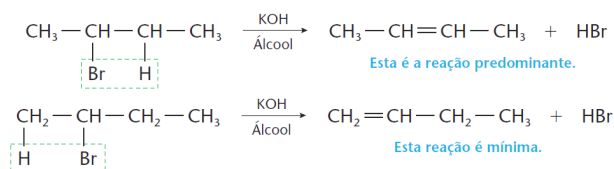
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

### ★ ELIMINAÇÃO DE HALOGENO-HIDRETOS HX = HF, HCl, HBr, HI (INTRAMOLECULAR).

A eliminação de **HX** ocorre nos derivados mono-halogenados de hidrocarbonetos saturados (conhecidos como haletos de alquila): O átomo do halogênio é eliminado junto com o hidrogênio do carbono vizinho menos hidrogenado (Regra de Saytzeff). Observe aqui dois pontos:

1. A reação ocorre em meio **alcoólico**, e na presença de KOH, produzindo o alceno e obedecendo a regra de Saytzeff.

2. Há, entretanto, outra reação concorrente, que ocorre em paralelo nas mesmas condições, com menor velocidade, e que não obedece a regra acima. Geralmente consideramos a primeira reação como a mais importante. A existência de reações concorrentes é um fato muito comum na química orgânica.

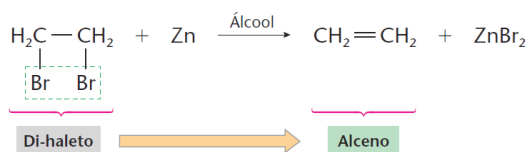


FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

### ★ ELIMINAÇÃO DE HALOGENÍOS EM DERIVADOS DI-HALOGENADOS DE ALCANOS (INTRAMOLECULAR).

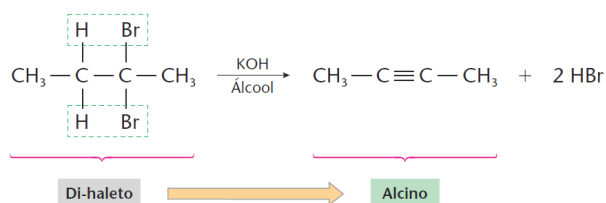
Quando os dois átomos do halogênio são **vicinais** (vizinhos), a reação de eliminação produz alcenos. Se eles são **geminados** há uma dupla eliminação com formação de alcino. No caso se encontrarem afastados (ou seja, não são geminados e nem são vicinais), a eliminação ocorre com a ciclização da cadeia. Observe os três casos distintos:

1. os halogênios são vicinais:



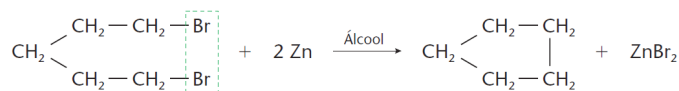
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

2. os halogênios são geminados:



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

3. os halogênios não são geminados e nem vicinais:



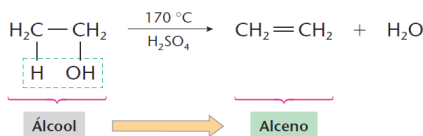
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

### ★ ELIMINAÇÃO DE ÁGUA OU DESIDRATAÇÃO (INTRAMOLECULAR; E INTERMOLECULAR)

Os principais casos de eliminação de água são os da desidratação de álcoois (**intramolecular e intermolecular**), de ácidos carboxílicos (**intermolecular**), de sais de amônio dos ácidos carboxílicos (**intramolecular**) e de aminoácidos (**intermolecular**).

### A desidratação intramolecular de álcoois

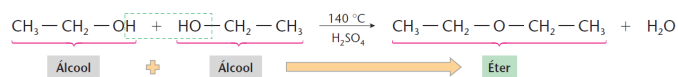
Nesse caso forma-se um alceno, com a eliminação do grupo OH e o hidrogênio do carbono vizinho (aplique, quando for necessário, a regra de Saytzeff). O ácido sulfúrico é o catalisador e ajuda a fixar a água formada por ser um poderoso desidratante.



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

### A desidratação intermolecular dos álcoois (uma Condensação)

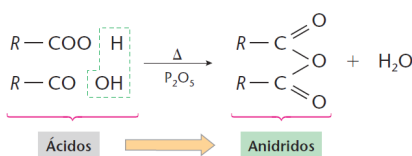
Numa temperatura um pouco mais baixa que a da reação anterior, duas moléculas do álcool, conjuntamente, eliminam uma molécula de água e produzem um éter. Se as duas moléculas do álcool são diferentes, há formação de até três moléculas de diferentes éteres, além da água.



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

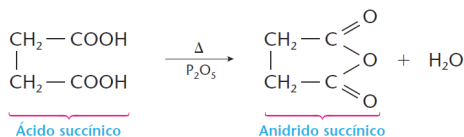
### A desidratação intermolecular dos ácidos carboxílicos (uma Condensação)

Mais uma vez, a ação do calor e a presença de um desidratante permitem ocorrer o processo. Aqui, o agente auxiliar da desidratação é o pentóxido de fósforo. No caso de moléculas de um mesmo ácido forma-se apenas um anidrido. No caso de moléculas do ácido serem diferentes, formam-se três anidridos distintos.



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

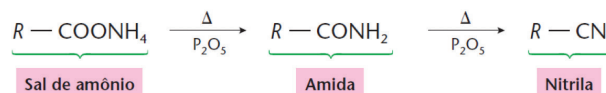
- O ácido fórmico é o único ácido carboxílico que não produz anidrido. Ele forma o monóxido de carbono.
- Se o ácido é dicarboxílico, a desidratação é **intramolecular** e permite a obtenção de anidrido de ácido com a cadeia fechada.



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

### A desidratação intramolecular de sais de amônio de ácidos carboxílicos

A reação produz inicialmente uma amida e, numa segunda etapa, pode-se chegar a um nitrilo. O subproduto é água.



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

### A desidratação Intermolecular de alfa-aminoácidos (uma Condensação)

Essa desidratação é uma das mais importantes no campo da bioquímica. Na reação conjunta de alfa-aminoácidos, iguais ou diferentes, formam-se compostos conhecidos como peptídeos. As reações de condensação de aminoácidos serão estudadas no capítulo B5.

## REVISÃO NA PLATAFORMA

AULAS 10

3. QUÍMICA ORGÂNICA  
3.6 REAÇÕES ORGÂNICAS



APOSTILAS: 1 resumo + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões

CAIU NO ENEM: 14 questões

CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 20 questões

## QUESTÕES ORIENTADAS

### QUESTÃO 01

É possível preparar etileno e éter etílico, a partir do álcool etílico, de acordo com o esquema abaixo, onde os números indicam a proporção mínima molecular de cada reação:

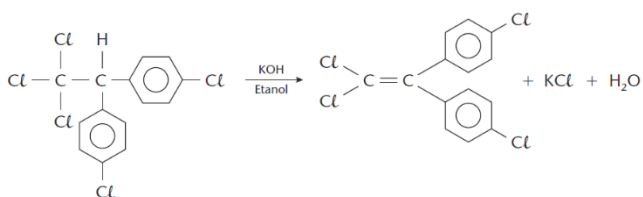
- 1 Álcool etílico → 1 etileno + 1 substância X
- 2 Álcool etílico → 1 éter etílico + 1 substância X

Escreva as equações químicas dos processos I e II e dê o nome da substância X.

### QUESTÃO 02

Em amostras coletadas num rio próximo a uma fábrica de produtos químicos, constatou-se a presença do inseticida DDT (dicloro-difenil-tricloretoano). A substância, quando é utilizada na agricultura sem os devidos cuidados, pode causar problemas ao homem e ao meio ambiente. Existem insetos resistentes ao DDT, pois são capazes de transformá-lo em uma nova substância sem efeito inseticida— o DDE (diclorodifenil-dicloroetileno).

Em laboratório, obtém-se o DDE partindo-se do DDT, por meio da reação:



A reação descrita acima é de adição, de condensação, de substituição ou de eliminação?

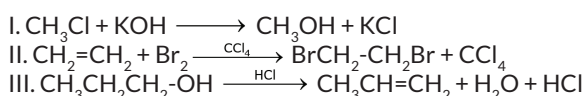
### QUESTÃO 03

Uma mistura de etanol, propan-2-ol e ácido sulfúrico foi aquecida sob determinada temperatura e alguns éteres foram destilados além da água, um subproduto.

- A) Escrever as equações químicas das possíveis reações dessas desidratações intermoleculares.
- B) Dar os nomes oficiais e comuns dos éteres obtidos.

### QUESTÃO 04

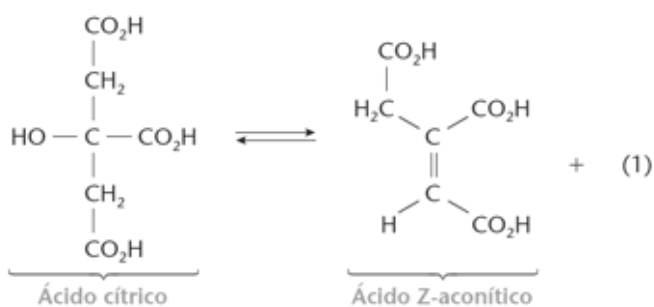
Muitas reações orgânicas podem ser classificadas como sendo de adição, de substituição, ou de eliminação. Analise as equações químicas apresentadas abaixo:



Qual das reações é de eliminação? Justifique sua resposta.

### QUESTÃO 05

No ciclo de Krebs, o ácido cítrico é convertido no ácido isocítrico tendo como intermediário o ácido Z-aconítico:



- A) Identifique o subproduto (1).
- B) Qual o nome particular dessa reação de eliminação?

### QUESTÃO 06

A reação de 1 mol de 3-etil-3-pentanol com ácido sulfúrico sob aquecimento leva à formação de um único produto orgânico com 50% de rendimento.

Pede-se:

- A) dar a fórmula e o nome oficial do composto orgânico obtido.
- B) calcular a massa(gramas) do produto orgânico formado.

Massas molares(g/mol): C=12;H=1;O=16.



## REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E DE HIDRÓLISE

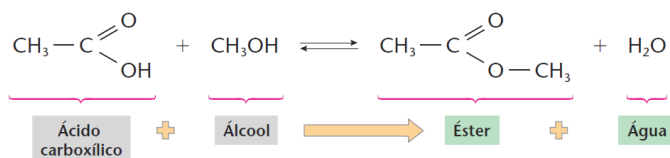
Os casos clássicos de reações orgânicas (adição, substituição e eliminação) foram estudados nos capítulos anteriores. A partir desse ponto passaremos a discutir, pontualmente, outras reações muito exploradas nos exames vestibulares. As esterificações são as reações que formam ésteres, compostos de grande importância para os seres vivos, como também em diversos processos químicos industriais.

Na hidrólise orgânica de um éster são produzidos um álcool e um(ou mais) ácido(s) carboxílico(s).

Há outras reações muito semelhantes com as de hidrólise de um éster, onde se emprega o mesmo esquema para construir as equações químicas correspondentes. Elas são conhecidas como alcoólise, amonólise e aminólise.

### ★ ESTERIFICAÇÃO

A forma mais conhecida de se produzir um éster é fazer reagir um ácido carboxílico com um álcool, obtendo-se água como subproduto. Lembramos aqui que a molécula de água é formada pelo grupo OH do ácido e o hidrogênio do grupo do álcool. A reação é reversível, sendo realizada em meio ácido. O rendimento do processo é maior quando o álcool é primário, e menor quando ele é terciário

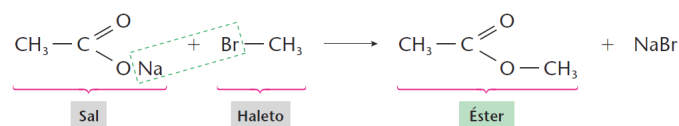


FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Não confundir a reação de esterificação com a reação de salificação ácido + base → sal + água. Na esterificação participam somente compostos moleculares, enquanto que na salificação participam íons. Além disso, um éster orgânico é muito diferente em propriedades se comparado a um sal inorgânico.

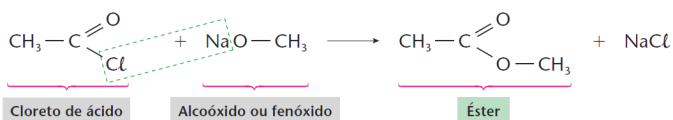
Para evitar o equilíbrio químico da esterificação (que não permite obter o éster de forma completa), há duas variações da reação que são de interesse industrial:

- Substituir o ácido pelo sal alcalino de mesma cadeia, e álcool pelo haleto de alquila correspondente:



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

- Substituir o ácido pelo haleto de acila de mesma cadeia e o álcool pelo alcóxido (ou fenóxido) correspondente:



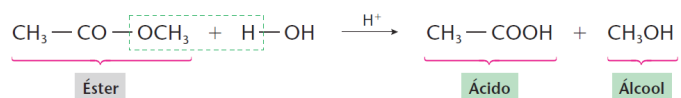
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Observe que nos dois casos o subproduto é um halogeneto alcalino. Nesse momento, tenha atenção para o seguinte: Na grande maioria dos vestibulares (inclusive ENEM), não se pede a equação orgânica completa. Costuma-se explorar, por exemplo, algum aspecto (função, nome, fórmula...) de uma das substâncias presentes, sendo conhecidos alguns dados das demais participantes da reação. Lembramos que o subproduto desempenha um papel importante nessa análise.

Há um grupo de ésteres muito importante, conhecido como triglicéridos, que será estudado no capítulo B5, mais adiante.

### ★ A HIDRÓLISE DE UM ÉSTER

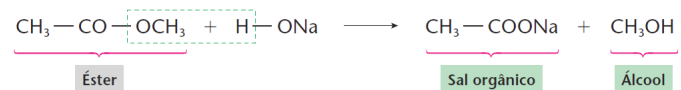
A hidrólise do éster pode ser realizada em meio ácido e, nesse aspecto, corresponde ao inverso da reação de esterificação, mostrada no início do capítulo.



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

A linha tracejada indica como formar a molécula do álcool.

Quando se realiza a hidrólise em meio básico (hidrólise alcalina) o ácido que seria formado reage com a base formando um sal orgânico:

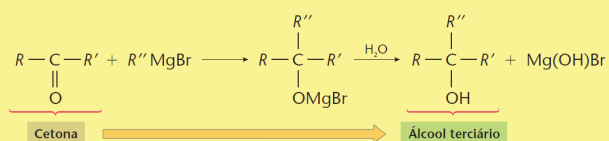


FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

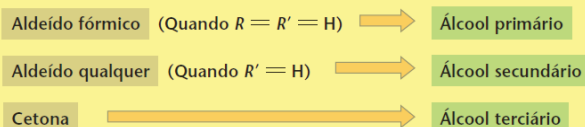
No caso particular de o éster ser um triglicérido (componente de óleos e gorduras animais e vegetais), a hidrólise ácida irá produzir uma mistura de ácidos graxos. Se a hidrólise for alcalina, formam-se misturas de sais desses ácidos graxos, conhecidas como sabões. Tenha muita atenção para a correspondência do texto com as equações logo acima.

Uma reação de hidrólise importante envolve, numa etapa inicial, a adição do composto de Grignard a um aldeído, ou a uma cetona. O composto de adição formado (intermediário) sofre hidrólise e forma um álcool. O exemplo dado logo abaixo é genérico.

Tenha muita atenção aos grupos R e R', presos ao carbonila, e ao grupo R'' do composto de Grignard.

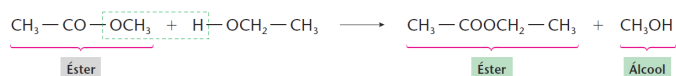


Não é difícil entender que:



### ★ A ALCOÓLISE DE UM ÉSTER

A alcoólise de um éster segue o mesmo caminho da hidrólise, substituindo-se a água (hidrólise) por um álcool. Nesse processo forma-se outro éster, além de outro álcool. Por esse motivo, a alcoólise de um éster é também conhecida como reação de TRANSESTERIFICAÇÃO:



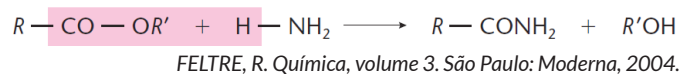
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Na equação, o etanoato de metila foi convertido no etanoato de etila. O etanol, por sua vez, foi transformado em metanol. Num resumo, trocamos os ésteres e, também, trocamos os álcoois. A linha tracejada indica como formar a molécula do subproduto.

Quando o éster inicial é um triglicérido, a reação de transesterificação com metanol, ou etanol, produz uma mistura de outros ésteres, conhecida como Biodiesel e o subproduto chamado glicerina (propanotriol).

### ★ AMONÓLISE DE UM ÉSTER

De modo semelhante aos dois processos anteriores, de hidrólise e alcoólise, a amonólise de um éster é a sua reação com a amônia (NH<sub>3</sub>). A ligação éster é sempre quebrada nos três casos. Na hidrólise, a parte R-CO do éster produz o ácido carboxílico. Na alcoólise, a parte R-CO produz o outro éster. Na amonólise a parte R-CO produz amida. O grupo R' do éster inicial vai sempre formar um álcool.



## REVISÃO NA PLATAFORMA

AULAS 10

3. QUÍMICA ORGÂNICA  
3.6 REAÇÕES ORGÂNICAS



APOSTILAS: 1 resumo + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões

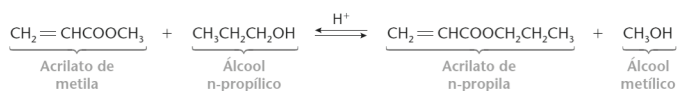
CAIU NO ENEM: 14 questões

CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 20 questões

## QUESTÕES ORIENTADAS

### QUESTÃO 01

Dada a equação química abaixo

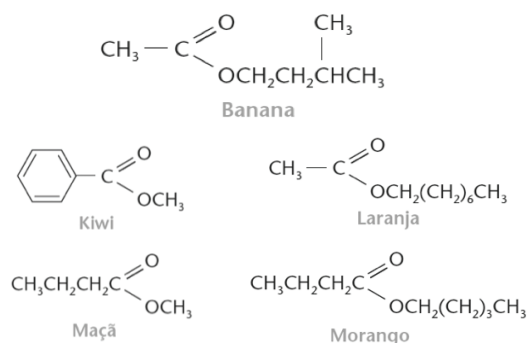


Pede-se:

- A** Ela representa uma hidrólise, uma alcoólise ou uma amonólise?  
**B** Escrever a equação no caso da reação entre o acetato de isopropila e a amônia e dar os nomes dos produtos obtidos.

### QUESTÃO 02

O cheiro agradável das frutas deve-se, principalmente, à presença de ésteres de pequenas massas molares. Esses ésteres podem ser sintetizados no laboratório, pela reação entre um álcool e um ácido carboxílico, gerando essências artificiais, utilizadas em sorvetes e bolos. Abaixo estão as fórmulas estruturais de alguns ésteres e a indicação de suas respectivas fontes.



Quais os reagentes necessários para a produção da essência de morango? Escrever a equação química do processo.

### QUESTÃO 03

Os ésteres são, algumas vezes, obtidos pela reação de um ácido carboxílico e um álcool. São encontrados abundantemente na natureza e, quando apresentam pequeno número de átomos de carbono, podem ser classificados como essências, por exemplo:

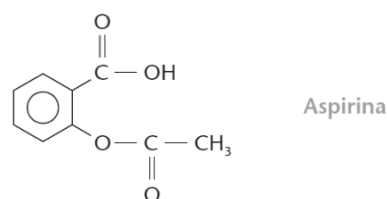
Essência	Éster
abacaxi	butanoato de etila
laranja	acetato de n-octila
banana	acetato de isoamila

Quando se realiza a hidrólise completa, simultânea, dos três ésteres, quantos produtos orgânicos diferentes são obtidos? Quais são eles?

### QUESTÃO 04

Muitos compostos orgânicos sintéticos fazem parte do nosso

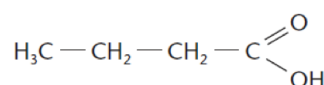
cotidiano, tendo as mais diversas aplicações. Um bom exemplo é a aspirina, que é muito utilizada como analgésico e antitérmico.



- A** Escrever a equação da hidrólise completa da aspirina.  
**B** Dar os nomes dos produtos orgânicos obtidos.

### QUESTÃO 05

O ácido butanoico,



encontrado na manteiga rançosa, também está presente na transpiração humana.

Com qual dos reagentes listados a seguir, o ácido produz uma substância flavorizante?

- metilamina.
- cloreto de sódio.
- álcool etílico.

## REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO ENVOLVENDO HIDROCARBONETOS

As reações de oxirredução estão presentes em diversos processos químicos bem conhecidos, como na obtenção de metais a partir de óxidos e sulfetos, nas eletrólises, nas pilhas eletroquímicas, nas combustões, e em inúmeras reações que ocorrem nas indústrias químicas e nos organismos vivos.

Este assunto é bastante exigido nos exames vestibulares, seja no reconhecimento da reação de oxirredução em si, seja no balanceamento da equação química e na interpretação qualitativa e quantitativa de fenômenos, bem como na identificação dos agentes oxidante e do redutor e dos elementos que foram oxidados e reduzidos, respectivamente.

Antes de prosseguir é conveniente fazer uma rápida revisão dos princípios gerais da oxirredução:

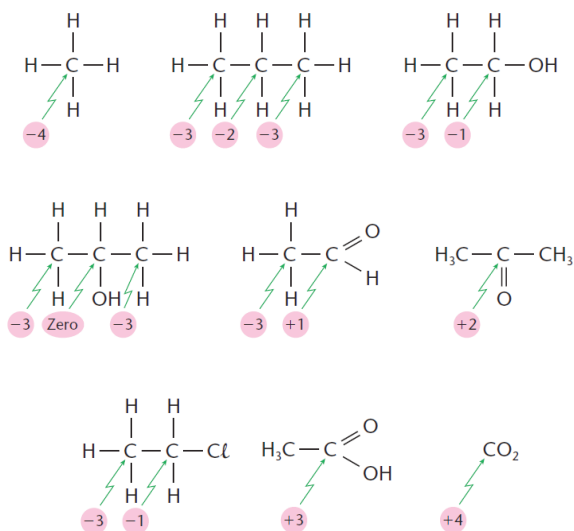
1. **Reação de oxirredução** é toda reação química onde há transferência de elétrons de uma espécie química (a espécie pode ser um átomo, uma molécula, um íon) para outra. Fique certo que há centenas de reações de oxirredução conhecidas na Química. Quando se explora uma delas, boa parte do raciocínio desenvolvido pode ser transportado para todas as outras.
2. A espécie química que faz a doação de elétrons é chamada REDUTOR. A espécie química que aceita os elétrons é o OXIDANTE.

- Os elétrons doados pelo (agente) Redutor devem ser integralmente aceitos pelo (agente) Oxidante.
- A grandeza conhecida como Número de Oxidação (abreviadamente NOx) é definida para o **átomo de um elemento que está contido numa dada espécie química**. O valor do NOx do átomo depende da espécie química (fórmula estrutural) onde ele se encontra e das eletronegatividades dos átomos com os quais esse átomo está ligado por covalência.

Admitindo-se que a ligação covalente entre dois átomos seja rompida, o mais eletronegativo deles ficará com o elétron do outro. Cada elétron "perdido" por um átomo significa que ele adquiriu uma carga +1. Cada elétron "recebido" pelo outro átomo significa que ele adquiriu uma carga -1.

- Por exemplo, na molécula do metano há quatro ligações entre o carbono e os hidrogênios. Se elas fossem quebradas, o carbono (mais eletronegativo) ficaria com o NOx = -4 e cada hidrogênio ficaria com o NOx = +1.
- As eletronegatividades dos principais elementos presentes nos compostos orgânicos obedecem a sequência: F > O > N > Cl > Br > I > S > C > H.

Veja em aula os NOx do carbonos nas estruturas a seguir:



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Devido ao grande número de compostos orgânicos, o átomo de carbono tem NOx no intervalo fechado de **-4 até +4, inclusive 0**. A forma mais correta de identificar o NOx de cada carbono na molécula é, portanto, verificar com quais átomos ele está ligado e aplicar o conhecimento das eletronegatividades dado anteriormente.

**Para reconhecer uma reação orgânica de oxirredução faça o seguinte:**

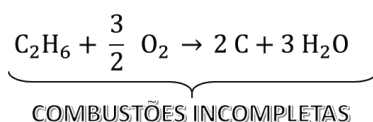
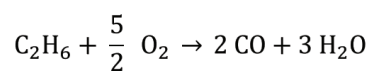
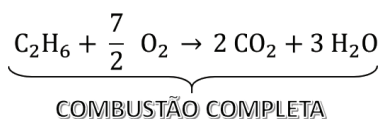
Obtenha os NOx de todos os átomos de carbono, tanto no reagente quanto no produto da reação. Em seguida, analise as possibilidades:

- Se o NOx do carbono aumentou ao passar do primeiro para o segundo membro da equação, significa que ele (o carbono) sofreu oxidação e que a substância onde ele se encontrava no reagente é o (agente) Redutor.
- Se o NOx do carbono diminuiu ao passar do primeiro para o segundo membro da equação, significa que ele (o carbono) sofreu redução e que a substância onde ele se encontrava no reagente é o (agente) Oxidante.
- Se NOx do carbono não sofre variação do primeiro para o segundo membro, a reação, provavelmente, não é de oxirredução. Entretanto,
- Para chegar na conclusão anterior certifique-se que nenhum outro átomo de outro elemento, presente na reação, apresentou variação do NOx (O, N, S...).

### Oxirredução envolvendo alcanos

A principal reação de oxirredução envolvendo alcanos é a combustão. Sua grande importância reside na produção de calor (energia) quando reagem com o gás oxigênio. Nesse processo, os átomos de carbono do hidrocarboneto são oxidados geralmente até CO<sub>2</sub> (se a combustão é completa, o carbono alcança NOx máximo = +4), ou a CO (combustão incompleta, onde o carbono tem NOx = +2) e até mesmo a C(s) (fuligem, onde o átomo tem NOx = zero).

Na reação de combustão o alcano atua como redutor. O agente oxidante utilizado é quase sempre o gás oxigênio (atmosférico, ou puro).



A combustão completa ocorre somente à primeira reação equacionada.

Quando a combustão é incompleta, o calor liberado por mol do alcano é sempre menor que o da combustão completa e depende do gás oxigênio consumido. Na combustão incompleta podemos ter todas as três reações acima ocorrendo ao mesmo tempo, ou apenas as duas primeiras, ou a primeira com a terceira, ou a segunda com a terceira, ou apenas a segunda, ou apenas a terceira. No caso de a reação produzir carbono sem queimar a fumaça é fuliginosa.

Como se percebe, a combustão incompleta do alcano não pode ser traduzida somente pela segunda ou pela terceira equação.

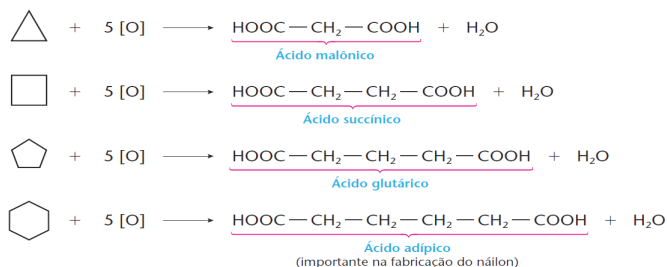
Em princípio, qualquer composto orgânico pode sofrer combustão como é o caso, principalmente, dos álcoois, dos óleos e das gorduras vegetais. Entretanto, os derivados do petróleo e o gás natural são os mais empregados.



### Oxirredução envolvendo compostos cíclicos

#### Ciclanos

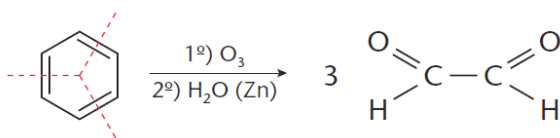
Pela teoria das tensões, os anéis formados com três e com quatro átomos de carbono são quebrados com relativa facilidade. Os anéis maiores exigem condições mais severas. Entretanto, em todos os casos, o agente oxidante é empregado em condições enérgicas. Isto pode ser visto nas reações na página seguinte.



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

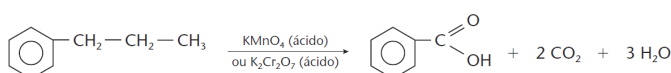
#### Aromáticos

O anel benzênico tem grande estabilidade e o seu rompimento se dá com a ozonólise, na presença de zinco:



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Quando há cadeia lateral, a oxirredução do hidrocarboneto benzênico é realizada em condições enérgicas com o  $\text{KMnO}_4$ , formando o ácido benzoico:



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

## REVISÃO NA PLATAFORMA

AULAS 10

3. QUÍMICA ORGÂNICA  
3.6 REAÇÕES ORGÂNICAS



APOSTILAS: 1 resumo + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões

CAIU NO ENEM: 14 questões

CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 20 questões

## QUESTÕES ORIENTADAS

### QUESTÃO 01

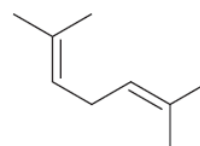
Um alceno X foi oxidado energeticamente pela mistura sulfopermangânica ( $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ). Os produtos da reação foram butanona e ácido metilpropanoico.

Identificar o alceno X com a sua fórmula estrutural e dar seu nome IUPAC.

### QUESTÃO 02

A reação de adição de  $\text{O}_3$  a alcenos, seguida de hidrólise, é denominada ozonólise. No passado, essa reação foi empregada como uma forma de determinar a estrutura de um alceno a partir da análise dos produtos formados.

Nesse sentido, quantos compostos orgânicos diferentes podem ser produzidos pela ozonólise do dieno mostrado a seguir?



### QUESTÃO 03

Qual o nome oficial do alcino que, por oxidação enérgica em meio sulfúrico, origina o ácido acético como único produto orgânico?

- 1- Escrever a equação química simplificada da reação e dar a estrutura do alcino.
- 2- Discutir sobre a geometria da molécula do alcino.

### QUESTÃO 04

Qual o alceno que, oxidado por  $\text{KMnO}_4$  em meio sulfúrico, irá produzir apenas a acetona (propanona) comum?

Escrever a equação simplificada do processo.

### QUESTÃO 05

A reação do tolueno com permanganato de potássio em meio ácido leva à formação do ácido benzoico. Essa transformação envolve uma reação de oxirredução.

- 1-Determine os NOx dos átomos de carbono nas duas substâncias orgânicas envolvidas nessa reação.
- 2-Houve alteração do NOx de algum átomo de carbono?

### QUESTÃO 06

No tratamento de um alceno W com ozônio, e a posterior hidrólise do ozoneto (composto de adição produzido) na presença de zinco, chega-se aos compostos orgânicos propanona e etanal.

Pesquisar a estrutura do alceno reagente e escrever as equações químicas de forma simplificada.

### REAÇÃO DE OXIRREDUÇÃO ENVOLVENDO OUTRAS FUNÇÕES ORGÂNICAS

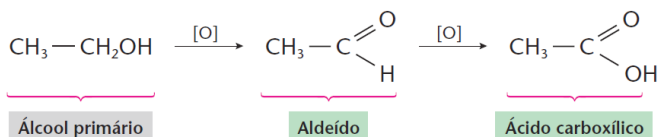
Além das reações de oxirredução já estudadas para os hidrocarbonetos, outras, igualmente importantes, envolvem as principais funções oxigenadas e nitrogenadas. Apresentaremos a seguir um resumo desses processos.

Mais uma vez chamamos a sua atenção para não pensar na memorização das equações químicas. O mais importante é (1) reconhecer as funções das substâncias presentes na reação, (2) que a equação representa um processo químico de oxirredução, (3) saber identificar a substâncias oxidante e redutora e quais os elementos oxidado e reduzido, além de (4) observar que a lei de Lavoisier deve ser sempre obedecida (balanceamento da equação).

#### ★ OXIRREDUÇÃO ENVOLVENDO ÁLCOOIS

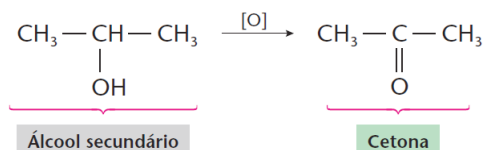
Os álcoois, a exemplo dos hidrocarbonetos, são combustíveis por excelência. No entanto, embora possam ser usados na geração de calor, mostram aplicações mais nobres. Desse modo, vamos analisar aqui as reações mais importantes dos compostos dessa função.

Na presença de oxidantes como o  $\text{KMnO}_4$  e em meio aquoso ácido, os álcoois primários são oxidados e transformados em aldeídos



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

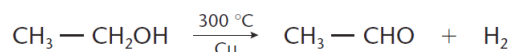
Se o álcool for secundário, o processo de oxidação é um pouco mais difícil, e se obtém a cetona heteróloga respectiva:



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Os álcoois terciários são resistentes à oxidação nas condições dadas. Em condições extremas a cadeia tende a quebrar nos dois lados do carbono terciário, produzindo cetonas.

É importante destacar que os álcoois primários podem ser usados industrialmente na produção de aldeídos e, também, na obtenção de hidrocarbonetos (Reação de Berthelot). No primeiro processo o álcool sofre oxidação, enquanto que no segundo sofre redução.



Reação de Berthelot

FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

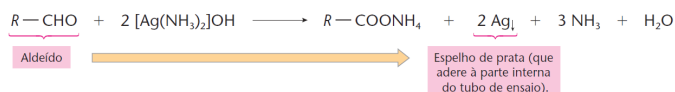
#### ★ OXIRREDUÇÃO ENVOLVENDO ALDEÍDOS E CETONAS

Os aldeídos, ao contrário das cetonas, são oxidados com extrema facilidade. Vimos há pouco a transformação de aldeídos nos ácidos carboxílicos correspondentes. Esse comportamento é muito usado em laboratórios para diferenciar o grupo carbonila de aldeídos do grupo carbonila de cetonas. Os reagentes adequados para essa finalidade são conhecidos como reagente de Tollens e reagente de Fehling:



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.


O reagente de Tollens é uma solução aquosa amoniacal de nitrato de prata. Na reação com o carbonila aldeídico os cátions de prata são reduzidos a prata metálica formando um espelho de prata na parte interna no tubo de ensaio, enquanto que o aldeído é transformado no sal de amônio do ácido carboxílico correspondente:



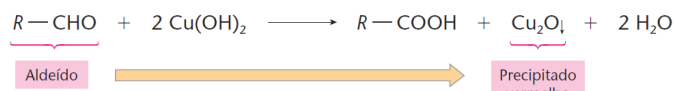
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

**SAIBA MAIS**

Espelho de sal e açúcar

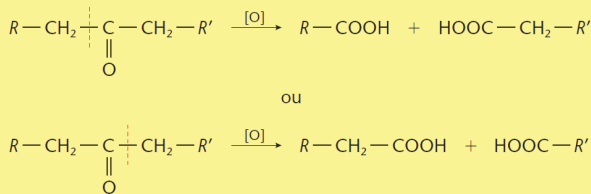


O reagente de Fehling é uma mistura aquosa de sulfato de cobre e de soda cáustica, contendo um sal orgânico (que impede a precipitação do cátion de cobre). A mistura é preparada no momento do teste. O precipitado avermelhado de óxido de cobre indica a reação com o aldeído (teste positivo). Para facilitar a escrita da equação costuma-se representar a mistura de Fehling apenas pelo hidróxido de cobre:



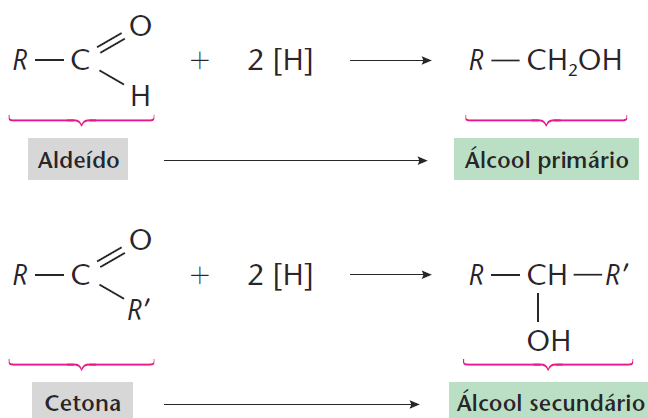
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Em condições extremas as cetonas podem ser oxidadas com a quebra da cadeia carbônica nos dois lados do grupo carbonila, formando uma mistura de ácidos carboxílicos:



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

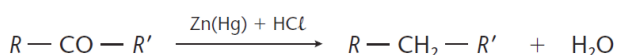
Os aldeídos e cetonas podem sofrer redução através do hidrogênio nascente (hidrogênio atômico) regenerando os álcoois primários e secundários, respectivamente.



Redução branda de aldeídos e cetonas: produção de álcoois

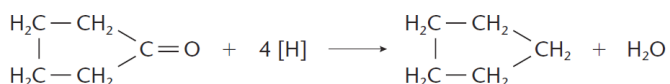
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Alterando-se as condições de trabalho, a reação de redução produz os hidrocarbonetos correspondentes, com eliminação de água (Redução de Clemmensen).



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

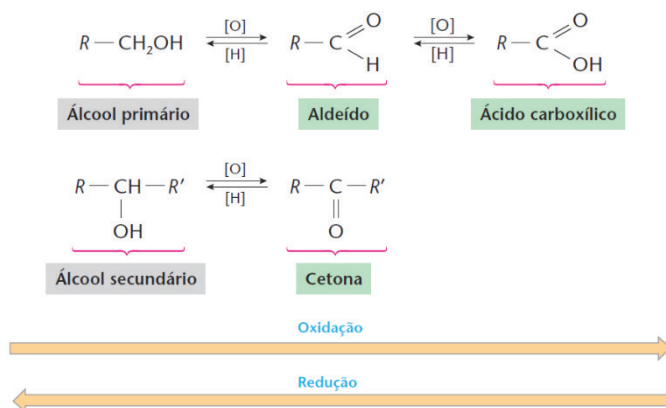
Esta reação é importante para cetonas cíclicas:



Redução de Clemmensen

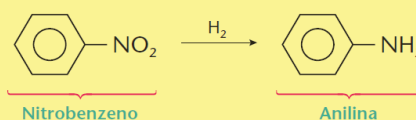
FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

O quadro dado a seguir ajuda bastante a lembrar as oxirreduções envolvendo aldeídos e cetonas:



FELTRE, R. Química, volume 3. São Paulo: Moderna, 2004.

Podemos destacar aqui uma oxirredução importante, envolvendo compostos orgânicos nitrogenados:



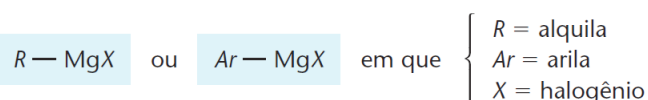
O nitrocomposto é o (agente) oxidante e o gás hidrogênio é o (agente) redutor. O subproduto da reação, não indicado, é água. Observe que aqui todos os átomos de carbono mantiveram seus NOx. O átomo de nitrogênio sofreu redução (seu NOx passou de +3 no reagente para -3 no produto), enquanto cada átomo de hidrogênio reagente sofreu oxidação (seu NOx passou de zero para +1). Veja que os menores coeficientes inteiros na equação balanceada são, respectivamente, 1, 3, 1 e 2.

## ★ COMPLEMENTOS

### Reações dos Compostos de Grignard

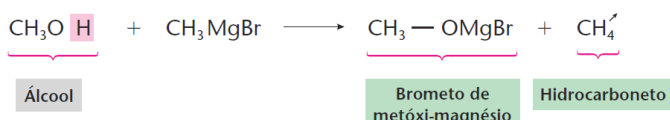
O reagente de Grignard, também conhecido como composto organo-magnésiano, obedece a fórmula geral R-MgX, ou Ar-MgX, onde R e Ar representam grupos Alquila e Aрил, respectivamente.

O composto não é natural. É preparado em laboratório dissolvendo-se pó de magnésio numa solução etérea (o éter não deve ter qualquer traço de água) que contém um haleto de alquila, ou um haleto de arila.

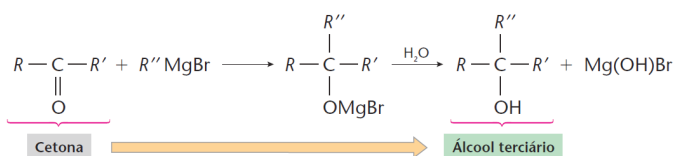


Os compostos de Grignard são muito reativos pelo fato de serem iônicos, formados pelo cátion MgX<sup>+</sup> e o ânion R<sup>-</sup> (carbânion). O carbânion R<sup>-</sup> pode reagir com o átomo de hidrogênio de um grupo hidroxil (da água ou de um álcool) formando R-H ou Ar-H. O subproduto da reação com a água é Mg(OH)X, o sal genérico hidróxi-haleto de magnésio. O subproduto da reação com um álcool alcóxi-haleto de magnésio. Observe as semelhanças.





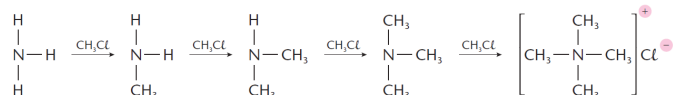
A reação do composto de Grignard com aldeídos e cetonas foi mostrada anteriormente, quando vimos as reações de hidrólise. Explicando de outra forma: O cátion  $\text{MgBr}^+$  do reagente de Grignard se adiciona ao oxigênio do grupo carbonila, enquanto o ânion  $\text{R}^-$  liga-se ao carbono deste carbonila. A hidrólise forma o subproduto  $\text{Mg(OH)X}$  e um produto orgânico que pode ser um álcool primário (se o reagente for aldeído fórmico), secundário (se o reagente for outro aldeído), ou terciário (como no exemplo abaixo, onde o reagente é uma cetona).



Tenha muita atenção nessa reação, principalmente em como saber identificar os reagentes orgânicos que produziram um determinado álcool (primário, secundário ou terciário).

#### Alquilação da amônia e de aminas

Finalizando o capítulo, é interessante conhecer, resumidamente, as reações de alquilação da amônia e das aminas. O esquema simplificado a seguir ilustra as etapas da alquilação, partindo-se da amônia e do clorometano. Em lugar deste reagente podemos generalizar para qualquer R-X:



Na primeira etapa, a amônia é convertida numa amina primária (metilamina). Na segunda, a amina primária é transformada na amina secundária (dimetilamina) que, na terceira etapa, produz a amina terciária (trimetilamina).

Finalmente, o par eletrônico livre sobre o átomo de nitrogênio permite ainda uma ligação covalente dativa, formando-se o que chamamos de sal de amônio quaternário (no caso o cloreto de tetrametil-amônio, um composto iônico).

#### Diferenciação de aminas e de amidas com ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ )

As aminas primárias reagem com o ácido nitroso e liberam gás nitrogênio ao tempo que formam álcool primário. As aminas secundárias reagem formando um precipitado amarelo e as terciárias não reagem com esse ácido.

As amidas primárias reagem com  $\text{HNO}_2$  liberando gás nitrogênio ao tempo que formam um ácido carboxílico. As amidas secundárias reagem formando um precipitado, enquanto as amidas terciárias não reagem.

Mais uma vez, lembramos que não há necessidade de memorizar as equações.

## REVISÃO NA PLATAFORMA

AULAS 10

3. QUÍMICA ORGÂNICA  
3.6 REAÇÕES ORGÂNICAS



APOSTILAS: 1 resumo + 20 questões

EXERCÍCIOS ONLINE: 30 questões  
CAIU NO ENEM: 14 questões  
CAIU NA CONSULTEC + STRIX: 20 questões

## QUESTÕES ORIENTADAS

### QUESTÃO 01

Um processo bem conhecido para se obter pequenas quantidades de alcanos em laboratório consiste na reação genérica, conhecida como síntese de Wurtz, descrita de forma simplificada por



Na equação, R-X representa um haleto de alquila genérico reagindo com o sódio metálico.

Fazendo-se a reação de uma mistura de cloreto de metila + cloreto de etila + sódio metálico, quantos hidrocarbonetos diferentes podem ser obtidos?

Escrever as equações químicas correspondentes.

### QUESTÃO 02

Um cloreto de alquila A, quando tratado por magnésio metálico em éter anidro, dá origem a um material conhecido como reagente de Grignard, R-MgX. A hidrólise desse reagente produz n-butano. Quando se trata o composto A com sódio metálico, forma-se o composto 3,4-dimetilhexano.

Resolva em grupo como identificar o composto A.

### QUESTÃO 03

Por meio da reação de butanona com cloreto de metil-magnésio ( $\text{H}_3\text{C-MgCl}$ ), obtém-se o composto X. A hidrólise do composto X produz um álcool.

Pede-se:

- 1- Descrever de forma simplificada os dois processos.
- 2- Dar o nome do álcool obtido.

### QUESTÃO 04

Diversas substâncias químicas são sugeridas para atuar como germicidas, em substituição aos eficientes desinfetantes

derivados de haletos de amônio quaternário. Dentre essas, incluem-se: amônia (em solução aquosa), bicarbonato de sódio, borato de sódio e o ácido acético. Contudo, investigações sobre a ação desses compostos sobre culturas de *Staphylococcus aureus* e *Salmonella choleraesuis* comprovaram que tais substâncias não têm a capacidade de matar bactérias, o suficiente para classificá-las como desinfetantes.

Indicar a estrutura geral de um haleto de amônio quaternário e discutir o procedimento para a sua obtenção.

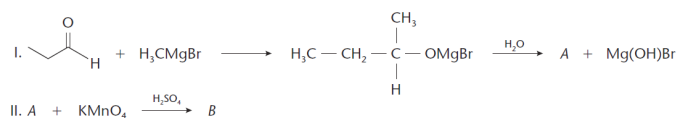
### QUESTÃO 05

As aminas primárias, secundárias e terciárias podem ser diferenciadas através da reação com ácido nitroso.

Qual delas libera gás nitrogênio na reação?

### QUESTÃO 06

A produção de álcoois primários, secundários ou terciários a partir de aldeídos ou cetonas pode ser representada pela equação I, e a oxidação de álcoois por  $\text{KMnO}_4$ , ou  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , em meio sulfúrico, pode ser representada pela equação II.



Quais as fórmulas e os nomes oficiais dos compostos A e B?