

Outras Reações na Química Orgânica

1 REAÇÕES DOS COMPOSTOS DE GRIGNARD

$$CH_{3}-C \nearrow O \\ H \\ + C_{2}H_{5}MgBr \\ \xrightarrow{\text{Éter}} CH_{3}-C-C_{2}H_{5} \\ H \\ \xrightarrow{\text{H}} H \\ \xrightarrow{\text{2-butanol}} Prometo de alcóxi-magnésio}$$

É fácil perceber que, de acordo com a sequência apresentada pelas duas últimas equações químicas, teremos:

- a partir de aldeído fórmico

 álcool primário;
- a partir de um aldeído qualquer alcool secundário;
- a partir de uma cetona álcool terciário.

Também temos obtenção de moléculas maiores a partir de moléculas menores:

Reações com sódio metálico

2.1. Síntese de Wurtz

2.2. Reação com Álcoois

$$CH_3 - CH_2 - OH + Na \longrightarrow CH_3 - CH_2 - ONa + \frac{1}{2}H_2'$$

Etóxido de sódio

(nome geral: alcóxidos ou alcolatos) (radical alcóxi: R — O —)

Normalmente, temos nessas reações a seguinte ordem de reatividade:

2.3. Reação com Alcinos Verdadeiros

Costuma-se classificar os alcinos em:

• alcinos terminais, quando têm hidrogênio ligado ao carbono da ligação tripla:

$$H - C \equiv C - H$$
 e $R - C \equiv C - H$

• alcinos não-terminais (esse é o caso contrário ao anterior):

$$R - C \equiv C - R'$$
 $(R = R' \text{ ou } R \neq R')$

Nos alcinos terminais, o átomo de hidrogênio, que está ligado diretamente a um carbono da ligação tripla, adquire polaridade positiva (δ +), porque a ligação tripla torna-se mais negativa (δ -), em virtude do acúmulo de elétrons em ligações π. Em outras palavras, esse hidrogênio tem um ligeiro caráter ácido, podendo, portanto, ser substituído por metais, dando origem aos acetiletos. Por exemplo:

$$R-C \equiv C-H + Na (ou NaNH2) \xrightarrow{Em NH3} R-C \equiv CNa + \frac{1}{2}H'_2$$

Acetileto
de sódio

O exemplo mais importante é o do acetileto (ou carbeto) de cálcio, ou simplesmente carbureto (CaC2), usado na produção do acetileno:

$$CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2$$

EXERCÍCIOS DE APLICAÇÃO

- 01 (Mackenzie-SP) O produto orgânico da reação entre 2-bromo-3,4-dimetil-pentano com sódio metálico é:
- a) 2,3,4,5,6,7-hexametil-octano.
- b) brometo de sódio.
- c) 2,3-dimetil-pentano.
- d) 3,4-dimetil-2-penteno.
- e) 2,3,8,9-tetrametil-decano.
- 02 (Efoa-MG) Considere a sequência de reações:

$$H_2C = C - CH_3 + HBr \longrightarrow X$$

$$X + 2 \text{ Na} \longrightarrow C_6 H_{14} + 2 \text{ NaCl}$$

Sabe-se que na adição de HBr a uma ligação insaturada, o átomo de hidrogênio do ácido adiciona-se ao átomo de carbono mais hidrogenado da ligação insaturada (Regra de Markovnikov). Com base nesta informação, escreva as fórmulas estruturais e os nomes oficiais do intermediário X e do produto orgânico final.

- 03 (UFMA-MA) Uma das formas de obtenção de álcool é pela reação do aldeído ou cetona com o reagente de Grignard. Partindo da propanona e do brometo de etilmagnésio em meio aquoso, escreva a equação correspondente à reação global e dê o nome do produto principal.
- 04 Dada a sequência:

$$A \xrightarrow{[O]} B \xrightarrow{C_2H_5MgX} C_2H_5 - C - CH_3$$

$$CH_3$$

Identifique os compostos A e B.

- 05 A reação entre cloroetano e sódio metálico produz um hidrocarboneto com ______ átomos de carbono.
- a) 1
- b) 2
- c) 3
- d) 4
- 06 (UFSM-RS) A estrutura que representa um composto de Grignard é:



$$c)$$
 MgS

07 (FCC-SP) A reação de um composto de Grignard com formaldeído, seguida de hidrólise, produz:
a) álcool primário.
b) álcool secundário.

- c) álcool terciário.
- d) aldeído.
- e) cetona.
- 08 (Unisa-SP) Pela reação entre cloreto de metilmagnésio com um composto A e posterior hidrólise, obteve-se o propan-2-ol. O composto A é:
- a) propanona
- b) etanol
- c) metanal
- d) etanal
- e) propanal
- 09 Preencha com sinal + quando a reação ocorre e com quando não ocorre:

	Na	NaOH
álcool		
fenol		
ácido carboxílico		

- 10 Qual dos alcinos abaixo pode sofrer reação de substituição?
- a) propino
- b) hex-2-ino
- c) pent-2-ino
- d) hex-3-ino
- 11 Qual o produto obtido na reação entre ácido acético e sódio metálico?
- 12 (FUVEST-SP) A reação representada abaixo é um exemplo do método de Wurtz para a síntese de hidrocarbonetos:

$$H_3C - I + 2Na + I - CH3 \rightarrow H_3C - CH_3 + 2NaI$$

Quais hidrocarbonetos podem se formar quando uma mistura de iodoetano e 1-iodopropano reage com sódio?

- 13 (VUNESP-SP) Um dos métodos de obtenção de alcanos é a síntese de Wurtz, que consiste na reação de haletos orgânicos com sódio metálico. Uma mistura de 2-cloropropano e clorometano foi tratada com sódio, observando-se a ocorrência de três reações, que deram origem a três reações, que deram origem a três alcanos diferentes. Escreva:
- a) as equações balanceadas das três reações;
- b) os nomes dos três hidrocarbonetos formados.

14 (UFMT-MT) Ao reagir o acetaldeído com brometo de etilmagnésio	o, seguido de hidrólise, o produto orgânico final sera
0:	

- a) isobutanol
- b) tercbutanol
- c) propan-2-ol
- d) butan-2-ol
- e) butan-1-ol
- 15 (UFRJ-RJ) V. Grignard, prêmio Nobel de Química em 1912, desenvolveu importantes estudos utilizando reagentes de fórmula geral RMgX, mais tarde conhecidos como reagentes de Grignard. Um composto orgânico Y de massa molecular 58 sofre reação de adição com reagente de Grignard (1) e posterior hidrólise (2), como esquematizado a seguir:

$$Y \xrightarrow{(1) \text{ RMgCl}} CH_3 - CH_2 - C - OH + MgOHCl$$

$$H$$

- a) Qual o nome do composto Y?
- b) Apresente a fórmula estrutural de um isômero de função do produto dessa reação, quando utilizamos como reagente de Grignard o composto CH₃MgCℓ.
- 16 (Ufop-MG) Analisando a transformação abaixo responda quais as formas estruturais dos produtos A e B.

$$CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} B$$

17 (FUVEST-SP) O aquecimento a seco de sais de bário de ácidos carboxílicos produz cetonas:

Para obtermos cicloexanona (C₆H₁₀O), por esse método, devemos aquecer o sal de bário do ácido:

- a) dodecanóico.
- b) hexanóico.
- c) hexadecanóico.
- d) heptanodióico.
- e) hexanodióico.
- 18 Completar:

A reação do butanal com brometo de etilmagnésio, seguida de hidrólise, produz uma substância que, reagindo com CrO₃ (oxidante) em meio ácido resulta ______.

19 (UEL-PR) Considere um composto orgânico X, para o qual foram sugeridas algumas estruturas:

B)
$$HO - CH_2 - CH_2 - OH$$

C)
$$H_3C - O - CH_2 - OH$$

D)
$$H_3C - O - O - CH_3$$

E)
$$H_3C - CH_2 - O - OH$$

Massas moleculares (g): H = 1,0; C = 12,0; O = 16,0

Sabe-se que 1,0 mol do composto X reagindo com excesso de sódio metálico produz 1,0 mol de hidrogênio gasoso. Portanto, a estrutura que melhor representa todas as informações a respeito de X é:

20 Complete as equações a seguir e indique o nome do produto orgânico final:

a)
$$H-C = H + H_3C - CH_2 - MgBr - * + Mg(OH)Br$$

d) D

b)
$$H_3C - CH_2 - C \stackrel{O}{\underset{H}{\circ}} + H_3C - CH_2 - MgBr \stackrel{*}{\longrightarrow} * \frac{\text{hidrólise}}{\underset{H}{\circ}} * + Mg(OH)Br$$

c) $H_3C - C - CH_3 + H_3C - CH_2 - MgBr - * * \frac{\text{hidrólise}}{\underset{H}{\circ}} * + Mg(OH)Br$

21 (UFPR-PR) O propanal reage com o cloreto de metilmagnésio dando um produto de adição, o qual, por hidrólise, produz o composto orgânico A.

Pedem-se:

- a) a reação citada;
- b) o nome do composto A, a função à qual pertence e, se for o caso, sua classificação quanto à posição do grupo funcional na cadeia carbônica.
- 22 (UFSC-SC) Os aldeídos e as cetonas reagem com os compostos de Grignard (R MgX), originando um composto intermediário que, por hidrólise, dá origem a diferentes álcoois.

Indique o(s) álcool(is) que pode(m) ser obtido(s) pela reação, em separado, do metanal, do etanal e da propanona com o cloreto de metil magnésio.

I — Somente etanol.

II — Etanol.

III — propan-2-ol.

IV — Metanol.

V — Metil-propan-2-ol.

VI — propan-1-ol.

VII — butan-2-ol.

23 (UFOP-MG) A partir de um composto A, dê a fórmula estrutural dos produtos orgânicos obtidos nas diversas etapas:

24 (UFRO-RO) Identifique, entre as alternativas, o produto principal da sequência de reações abaixo:

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

1) CH₃ — Mg — C*l* 2) H₂O/H⁺

- a) n-butanol
- b) sec-butanol
- c) iso-butanol
- d) terc-butanol
- e) neo-butanol

25 (UFF-RJ) Por meio da reação de butanona com cloreto de metilmagnésio (H_3C - $MgC\ell$), obtém-se o composto X que, por sua vez, em reação com a água, origina o composto denominado:

- a) 2-metil-butan-2-ol
- b) pentan-2-ona
- c) pentanal
- d) 3-metil-2-butanol
- e) pentan-2-ol

26 (Cesgranrio-RJ) Identifique, entre as equações abaixo, aquela que representa os reagentes de uma reação para obtenção do pent-2-ino.

- a) $HC \equiv C CH_2 CH_2 CH_3 + H_2$
- b) $CH_3 C \equiv C CH_2 CH_3 + H_2$
- c) $CH_3 C \equiv C CH_2 CH_3 + H_2O$
- d) $HC \equiv C CH_3 + HC \equiv C CH_2 CH_3$
- e) $CH_3Cl + NaC \equiv C CH_2CH_3$

27 (EEM-SP) Dois alcinos foram tratados, separadamente, com solução de nitrato de prata amoniacal e apenas um deles reagiu. Dê fórmulas estruturais dos dois alcinos, admitindo que tenham o menor número possível de átomos de carbono.

28 (Ceeteps-SP) O carbeto de cálcio pode ser empregado como gerador de gás acetileno ao reagir com água. A equação da reação é:

$$CaC_2 + 2 H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

A quantidade mínima de carbeto de cálcio, em gramas, necessária para produzir 5,6 metros cúbicos de gás acetileno, medidos nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), é:

(Dados: volume molar (nas CNTP) = $22.4 \text{ dm}^3/\text{mol}$; massas molares (em g/mol): Ca = 40.0; O = 16.0; H = 1.0; C = 12.0.)

- a) 1.600
- b) 3.200
- c) 6.400
- d) 16.000
- e) 32.000
- 29 (UEMA-MA) Na equação abaixo:

$$2 CH_3-CH_2-CH_2-I+2 Na \rightarrow A+2 NaI$$

a fórmula do composto representado por A e seu nome oficial são, respectivamente:

- a) C_6H_{14} , hexano.
- b) C₃H₇, propano.
- c) C_6H_{12} , hex-1-eno.
- d) C_3H_6 , prop-1-eno.
- e) C₆H₁₂, hex-2-eno.

- 30 (Mackenzie-SP) O produto orgânico da reação entre 2-bromo-3,4-dimetil-pentano com sódio metálico é:
- a) 2,3,4,5,6,7-hexametil-octano
- b) brometo de sódio
- c) 2,3-dimetil-pentano
- d) 3,4-dimetil-2-penteno
- e) 2,3,8,9-tetrametil-decano
- 31 (Mackenzie-SP) Na mono-halogenação de metil-propano em presença de luz, obteve-se o composto orgânico A, que reagiu em seguida com sódio metálico, formando o composto orgânico B. Os compostos A e B são, respectivamente:
- a) 2-cloro-metil-propano e tetrametil-butano.
- b) 1-cloro-metil-propano e octano.
- c) 1,2-dicloro-metil-propano e 1,1,2,2-tetrametil-ciclobutano.
- d) 2-cloro-metil-propano e 2,4-dimetil-hexano.
- e) 1-cloro-propano e propano.
- 32 (UEPG-PR) Determinado cloreto de alquila A, quando tratado por magnésio metálico em éter anidro, dá origem ao reagente de Grignard, cuja hidrólise produz n-butano. Quando se trata A com sódio metálico, forma-se o composto 3,4-dimetilhexano.

O composto A é:

- a) 1-cloro-butano
- b) 1-cloro-2-metil-propano
- c) 2-cloro-2-metil-propano
- d) 2-cloro-2-metil-butano
- e) 2-cloro-butano
- 33 (Cefet-RJ) 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 KMnO₄, ou K₂Cr₂O₇, em meio sulfúrico pode ser representada pela equação II.

I.
$$H$$
 + H_3CMgBr $H_3C - CH_2 - C - OMgBr$ H_2O A + $Mg(OH)Br$ H

II. A + $KMnO_4$ H_2SO_4 B

As nomenclaturas (IUPAC) das substâncias A e B são respectivamente:

- a) propan-1-ol e propanona
- b) propan-1-al e butanona
- c) propan-2 e propanona
- d) butan-1-ol e butanal
- e) butan-2-ol e butanona
- 34 (UFF-RJ) Por meio da reação de butanona com cloreto de metilmagnésio ($H_3C MgC\ell$), obtém-se o composto X que, por sua vez, em reação com a água, origina o composto denominado:
- a) 2-metil-butan-2-ol
- b) pentan-2-ona
- c) pentanal
- d) 3-metil-butan-2-ol
- e) pentan-2-ol

35 (UFF-RJ) A partir de um álcool X, proveniente da cana-de-açúcar, tem-se a seguinte sequência de reações:

$$X + HBr \xrightarrow{} Y + H_2O$$
 $Y + Mg \xrightarrow{\text{Éter}} C_2H_5MgBr$
 $C_2H_5MgBr + C_2H_4O \xrightarrow{} C_4H_9OMgBr$
 $C_4H_9OMgBr + H_2O \xrightarrow{} Z + Mg(OH)Br$
 $Z \xrightarrow{\text{KMnO}_4} W + H_2O$

- a) Dê o nome (IUPAC) dos compostos X, Y, Z e W.
- b) Dê as estruturas dos isômeros funcionais do composto W.
- 36 O propanal reage com o cloreto de metilmagnésio dando um produto de adição, o qual, por hidrólise, produz o composto orgânico A. O nome do composto A, e sua classificação quanto à posição do grupo funcional na cadeia carbônica é:
- a) Butan-1-ol (álcool primário)
- b) 2-metil -butan-2-ol (álcool terciário)
- c) Butanona (cetona alifática)
- d) Butan-2-ol (álcool secundário)
- e) Propan-2-ol (álcool secundário)
- 37 (UFMS-MS) Álcoois podem ser preparados pela reação de aldeídos e cetonas com compostos de Grignard seguido de hidrólise. Essa reação deve ser desenvolvida com reagentes e recipientes secos antes da adição do composto de Grignard. Sobre essas reações com compostos de Grignard, é correto afirmar que:
- (001) o composto de Grignard apresenta duas ligações iônicas com o átomo de magnésio e, por isso, é extremamente reativo.
- (002) o ácido carboxílico pode ser formado nessa reação se o sistema reacional (reagentes e recipiente) não estiver totalmente seco.
- (004) o metanal sempre leva à formação de álcoois secundários.
- (008) o 2-propanol pode ser obtido da reação entre cloreto de metilmagnésio e etanal.
- (016) o terc-butanol pode ser obtido da reação entre propanona e cloreto de metilmagnésio.
- 38 (UNAMA-MA) Com a fórmula C_7H_8O , temos a possibilidade de 3 compostos isômeros, X, Y e Z, pertencentes a funções diferentes: um álcool, um fenol e um éter, respectivamente. Para que seja feita uma identificação correta para a fórmula foram feitos os testes a seguir:
- A substância C₇H₈O foi submetida à reação com sódio metálico.
- A substância C₇H₈O foi colocada para reagir com hidróxido de sódio.

Observando os resultados obtidos, a conclusão lógica é que:

- a) X reagiu com hidróxido de sódio, mas permaneceu inerte frente ao sódio metálico.
- b) Y reagiu com hidróxido de sódio, mas permaneceu inerte frente ao sódio metálico.
- c) Z reagiu com sódio, mas permaneceu inerte frente ao hidróxido de sódio.
- d) Y reagiu com ambas as substâncias.

39 (UPE-PE) Observando reações laboratoriais de obtenção e de identificação, analise as afirmativas a seguir e assinale-as devidamente.

ı Ш 0 0 A adição de água ao propeno produz, em condições convenientes de laboratório, um álcool. 1 1 A reação do permanganato de potássio em meio básico ou neutro é muito usada para identificar o número de carbono de um alceno alifático saturado. 2 2 O zinco é usado na reação de ozonólise com o objetivo de reduzir a água oxigenada, que se forma na reação, e impedi-la de reagir com a cetona, transformando-a em aldeído. 3 3 O etanal e a butanona podem ser obtidos em laboratório, pela ozonólise do 3-metil-2propeno, usando como redutor o zinco metálico. 4 4 A síntese de Wurtz é utilizada para a obtenção de alcanos, a partir da reação entre um derivado halogenado alifático saturado e o sódio metálico.

40 (MACKENZIE-SP)

$$2 R - C\ell + 2 - Na \rightarrow 2 NaC\ell + R - R$$

A equação acima representa a reação de um cloreto de alquila com sódio metálico em éter (síntese de Wurtz). Assim, se o reagente for o cloreto de etila, o produto orgânico obtido será o:

- a) etano;
- b) eteno;
- c) propano;
- d) butano;
- e) pentano.

GABARITO

01- Alternativa A

02-

$$\begin{array}{cccc} & H & & & \\ & I & & & \\ H_3C-C-CH_3 & & H_3C-CH-CH-CH_3 \\ & I & I & I \\ & Br & & CH_3 & CH_3 \\ \end{array}$$
 2-bromopropano 2,3-dimetilbutano

03-

$$\begin{array}{c} O \\ \parallel \\ H_3C-C-CH_3+CH_3CH_2MgBr \longrightarrow H_3C-C \\ C-CH_3 & \underbrace{H_2O}_{C} & H_3C-CH_3 & + & Mg(OH)Br \\ \parallel \\ CH_2 & & CH_2 \\ \parallel & & & CH_2 \\ \parallel & & & CH_3 \\ \end{array}$$

04-

OH
$$A \Rightarrow H_3C - C - CH_3 \quad 2\text{-propano}$$

$$H$$

$$O$$

$$H$$

$$R \Rightarrow H_3C - C - CH_3 \quad \text{propanona}$$

$$2H_3C-C-Cl+2 Na^0 \longrightarrow 2 NaCl+H_3C-C-C-CH_3$$
 $H_2 H_2$
butano

06- Alternativa A

07- Alternativa A

08- Alternativa D

	Na	NaOH
álcool	+	-
fenol	+	+
ácido carboxílico	+	+

10- Alternativa A

11-

$$H_3C - C$$
 O $O + Na^{\circ} \rightarrow H_3C - C$ O $O + 1/2 H_2$ O $O - Na^{+}$

acetato de sódio (sal)

12-

Butano, pentano e hexano.

13-
a)
$$H_{3}C - Cl + 2 Na + Cl - CH_{3} \rightarrow H_{3}C - CH_{3} + 2 NaCl$$

$$H_{3}C - Cl + 2 Na + Cl - CH - CH_{3} \rightarrow H_{3}C - CH - CH_{3} + 2 NaCl$$

$$CH_{3} \qquad CH_{3}$$

$$H_{3}C - CH - Cl + 2 Na + Cl - CH - CH_{3} \rightarrow H_{3}C - CH - CH - CH_{3}$$

$$CH_{3} \qquad CH_{3} \qquad CH_{3}$$

b) etano, metilpropano, 2,3-dimetilbutano.

14- Alternativa D

15-

a) Propanal

b)
$$H_3C - CH_2 - O - CH_2 - CH_3$$
 ou $H_3C - O - CH_2 - CH_2 - CH_3$

16-

$$O \longrightarrow CH_2MgBr \longrightarrow CH_2MgBr \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH$$

18- Hexa-3-ona

19- Alternativa A

$$\begin{array}{cccc} \text{OH} & \text{OH} & \text{ONa} & \text{ONa} \\ \text{I} & \text{I} & \text{I} & \text{I} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 + 2 \text{ Na} \rightarrow \text{CH}_2 - \text{CH}_2 + 1 \text{ H}_2 \end{array}$$

20-

a)
$$O^{-}Mg^{+}Br$$
 OH
 $H - C - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{hidrólise} H_2C - CH_2 - CH_3$
 H

a)
$$O^{-}Mg^{+}Br$$
 OH
 $H - C - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{hidrólise} H_2C - CH_2 - CH_3$;

 H
 $O^{-}Mg^{+}Br$
 $O^{-}Mg^{+}Br$

b)
$$H_3C - CH_2 - CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{\text{nidrolise}} H_3$$

 $O^{-}Mg^{+}Br$ $OH_3C - C - CH_3 \xrightarrow{\text{hidrólise}} H_3C - C - CH_3$;
 $CH_2 - CH_3 - CH_3 - CH_3$
 $CH_3 - CH_3$
 $CH_3 - CH_3$
 $CH_3 - CH_3$

21-

22- II, III e V

23-

D:
$$H_3C$$
 — C — CH — CH_3 — CH_3 — CH_3

E:
$$H_3C - C = C - CH_3$$

 $CH_3 CH_3$

24- Alternativa D

25- Alternativa A

26- Alternativa E

27-

 $HC \equiv CH \text{ (reage) e } CH_3 - C \equiv C - CH_3 \text{ (não reage)}$

28- Alternativa D

29- Alternativa A

30- Alternativa A

31- Alternativa A

32- Alternativa E

33- Alternativa E

34- Alternativa A

35-

a) X: etanol, Y: brometo de etila, Z: butan-2-ol; W: butanona

b)

$$CH_{3}-CH_{2}-CH_{2}-C < 0$$
 H
 $CH_{3}-CH-C < 0$
 H
 CH_{3}

36- Alternativa D

37- Soma: 24 (8+16)

38- Alternativa D

39-

- (0) Verdadeiro
- (1) Falso. A reação do KMnO₄ em meio básico ou neutro (oxidação branda) é usada para identificar alcenos de ciclanos.
- (2) Falso. A função do zinco é impedir que o aldeído se oxide à ácido carboxílico.
- (3) Falso. O composto mencionado não existe.
- (4) Verdadeiro.
- 40- Alternativa D