

***CURSO INTENSIVO 2022***

# ITA - 2022

# Química

**Prof. Thiago**





# Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| <b>APRESENTAÇÃO DA AULA</b>                                     | <b>4</b>  |
| <b>1. ÁLCOOIS</b>   | <b>4</b>  |
| <b>1.1. Propriedades Físicas dos Álcoois</b>                    | <b>5</b>  |
| <b>1.2. Síntese de Álcoois</b>                                  | <b>6</b>  |
| 1.2.1. A partir do Açúcar                                       | 6         |
| 1.2.2. Redução de Aldeídos, Cetonas e Ácidos Carboxílicos       | 7         |
| 1.2.3. Hidratação de Alcenos                                    | 8         |
| 1.2.4. Síntese de Grignard                                      | 8         |
| 1.2.5. Síntese de Dióis Vicinais                                | 9         |
| <b>1.3. Reações de Álcoois</b>                                  | <b>9</b>  |
| 1.3.1. Oxidação   | 10        |
| 1.3.2. Desidratação   | 10        |
| 1.3.3. Produção de Haletos com $\text{SOCl}_2$ e $\text{PCl}_5$ | 11        |
| 1.3.4. Síntese de Alcanos com HI concentrado e a quente         | 11        |
| 1.3.5. Esterificação  | 11        |
| <b>2. FENÓIS</b>  | <b>14</b> |
| <b>2.1. Propriedades Físicas</b>                                | <b>14</b> |
| <b>2.2. Síntese de Fenóis</b>                                   | <b>15</b> |
| 2.2.1. Oxidação Controlada do Cumeno                            | 15        |
| 2.2.2. Hidrólise de Sais de Aril-Diazônio                       | 15        |
| 2.2.3. Hidrólise do Cloro-Benzeno                               | 15        |
| 2.2.3. Fusão alcalina do benzeno-sulfonato de sódio             | 16        |
| <b>2.3. Reações dos Fenóis</b>                                  | <b>17</b> |
| 2.3.1. Esterificação  | 17        |
| 2.3.2. Substituições no grupo $-\text{OH}$                      | 17        |
| 2.3.3. Substituições Eletrofílicas no Anel Aromático            | 18        |
| 2.3.4. Reações de Oxidação                                      | 18        |
| 2.3.5. Reações de Redução                                       | 19        |
| <b>2.4. Aplicações dos Fenóis</b>                               | <b>19</b> |
| <b>3. ÉTERES</b>  | <b>22</b> |
| <b>3.1. Propriedades Físicas</b>                                | <b>22</b> |
| <b>3.2. Síntese de Éteres</b>                                   | <b>22</b> |
| 3.2.1. Desidratação de Álcoois                                  | 22        |
| 3.2.2. Substituição Nucleofílica em Haletos de Alquila          | 23        |
| <b>3.3. Reações dos Éteres</b>                                  | <b>23</b> |
| 3.3.1. Cisão por Ácidos   | 23        |
| 3.3.2. Oxidação   | 23        |



|  |           |
|--|-----------|
| <b>4. ALDEÍDOS E CETONAS</b>   | <b>24</b> |
| <b>4.1. Forma Geral e Nomenclatura</b>                                 | <b>24</b> |
| <b>4.2. Propriedades Físicas</b>                                       | <b>25</b> |
| <b>4.3. Métodos Gerais de Síntese de Aldeídos e Cetonas</b>            | <b>26</b> |
| 4.3.1. Oxidação (ou dehidrogenação) de Álcoois                         | 26        |
| 4.3.2. Hidratação de Alcinos ou de Haletos Geminados                   | 26        |
| 4.3.3. Ozonólise   | 27        |
| <b>4.4. Métodos de Síntese de Aldeídos</b>                             | <b>27</b> |
| 4.4.1. Redução de Cloretos de Ácidos                                   | 27        |
| 4.4.2. Substituição Eletrofílica de CO                                 | 28        |
| <b>4.5. Métodos de Síntese de Cetonas</b>                              | <b>28</b> |
| 4.5.1. Reação de Nitrilas com Compostos de Grignard                    | 28        |
| 4.5.2. Reação de Friedel-Crafts  | 28        |
| 4.5.4. Aquecimento de Sais de Cálcio (ou bário) de Ácidos Carboxílicos | 29        |
| <b>4.6. Reações dos Aldeídos e Cetonas</b>                             | <b>29</b> |
| 4.6.1. Reações de Oxidação   | 29        |
| 4.6.1.1. Diferenciação entre Aldeídos e Cetonas                        | 30        |
| 4.6.1.2. Auto-Oxirredução de Aldeídos em Meio Básico                   | 30        |
| 4.6.2. Reações de Redução  | 31        |
| 4.6.3. Reações de Adição Nucleofílica                                  | 31        |
| 4.6.4. Reações de Substituição dos Hidrogênios Alfa                    | 31        |
| 4.6.4.1. Tautomeria  | 31        |
| 4.6.4.2. Condensações Aldólicas  | 32        |
| <b>4.7. Aplicações</b>   | <b>32</b> |
| 4.7.1. Metanal   | 32        |
| 4.7.2. Etanal  | 32        |
| 4.7.3. Propanona   | 33        |
| <b>5. LISTA DE QUESTÕES PROPOSTAS</b>                                  | <b>35</b> |
| <b>5.1. Gabarito</b>   | <b>43</b> |
| <b>6. LISTA DE QUESTÕES COMENTADAS</b>                                 | <b>44</b> |

## Apresentação da Aula

Nesse Capítulo, vamos estudar os ácidos carboxílicos, seus derivados e as funções nitrogenadas.

### 1. Álcoois

Uma célula eletroquímica ou galvânica é um dispositivo que utiliza reações de óxido-redução para produzir a interconversão de energia química e elétrica. São classificadas em dois tipos:

A nomenclatura dos álcoois pode ser feita de duas maneiras:

- Usando o sufixo **—ol**;
- Utilizando o sistema: álcool **nome do radical + —ílico**

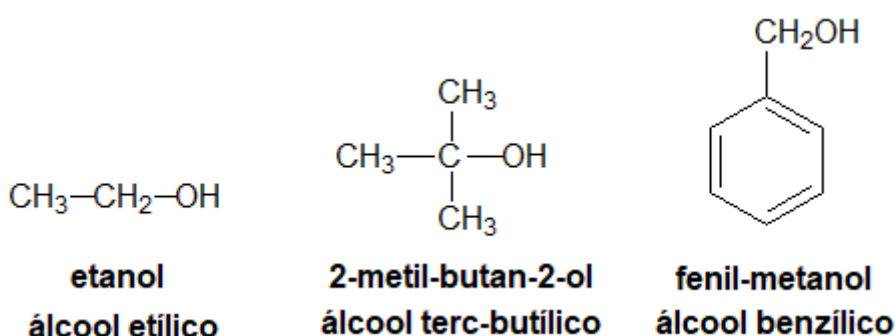


Figura 1: Exemplos de Álcoois

O álcool benzílico poderia também ser chamado de **fenil-metanol**. Porém, embora seja a nomenclatura extraída das regras da IUPAC, não é comum utilizar esse nome para o composto. Portanto, não estranhe, caso algum enunciado.

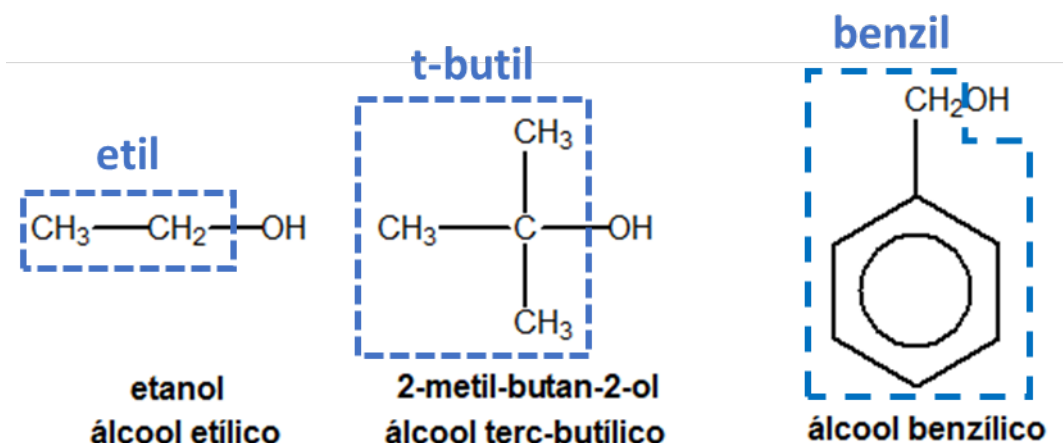


Figura 2: Nomenclatura de Álcoois usando o sufixo —ílico

Os álcoois se classificam em três categorias, de acordo com o carbono que está diretamente ligado à hidroxila em: primário, secundário e terciário.



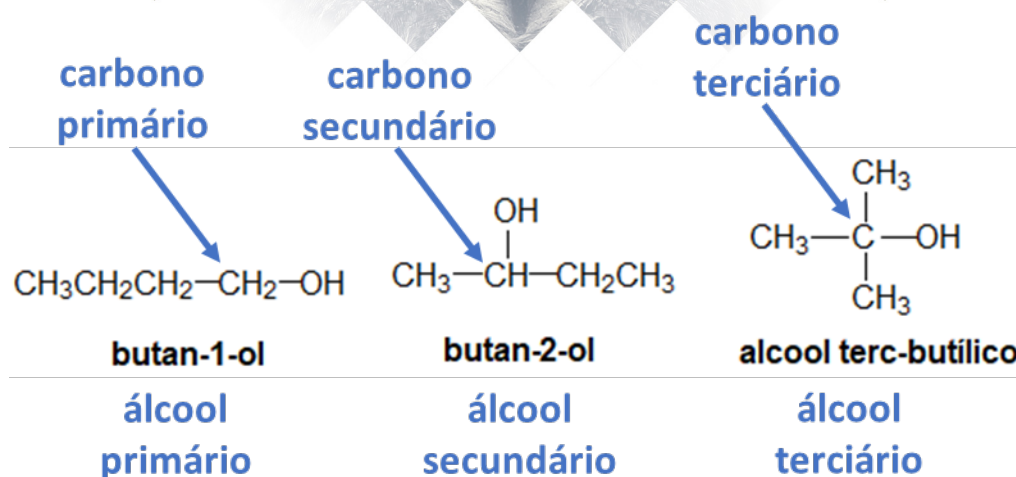


Figura 3: Álcoois Primário, Secundário e Terciário

Agora, vamos estudar um pouco mais profundamente as propriedades dessa função orgânica.

## 1.1. Propriedades Físicas dos Álcoois

O grupo hidroxila é bastante polar e pode formar pontes de hidrogênio. Por isso, os álcoois apresentam temperaturas de fusão e ebulição bastante altas. Os álcoois de cadeia curta, em geral, são líquidos. Os álcoois maiores ou até mesmo os poliálcoois de seis carbonos são sólidos.

Os monoálcoois como o etanol ( $0,79 \text{ g/cm}^3$ ) são menos polares que a água, por isso são menos densos e viscosos que ela. O gelo, por exemplo, flutua na água, mas afunda em álcool. É por isso que o gelo afunda no uísque (bebida alcóolica com 40% de álcool).

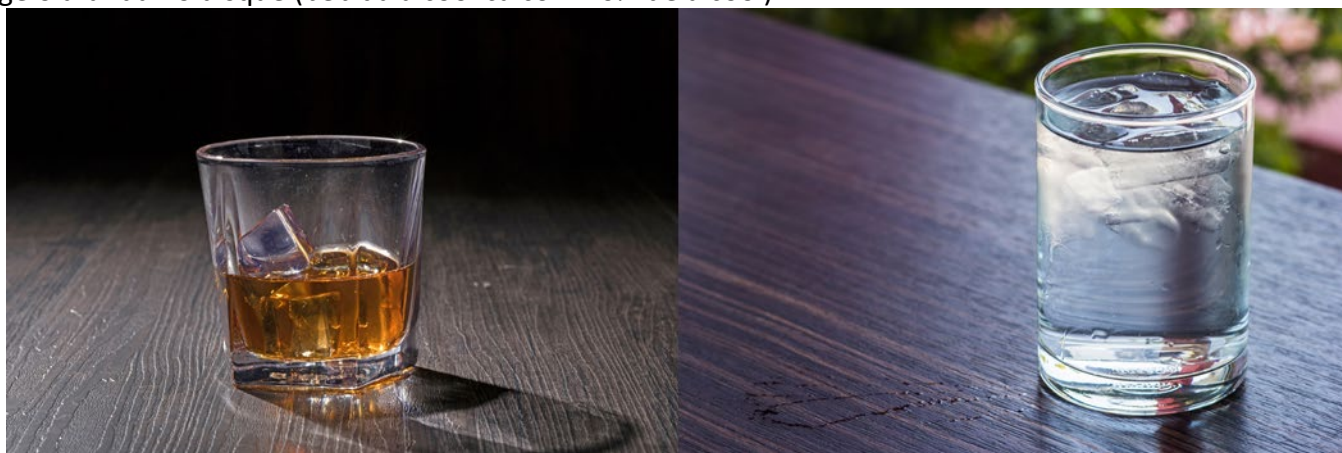


Figura 4: Gelo afundando em uísque e flutuando em água (fontes: [1] e [2])

Os álcoois primários apresentam maior temperatura de ebulição, porém menor solubilidade em água em relação aos álcoois terciários. A explicação para isso é que a cadeia normal favorece as interações intermoleculares do álcool primário, porém, dificultam a sua interação com a água, pois gera uma cadeia carbônica mais comprida.

**Álcool Primário**      **Álcool Secundário**      **Álcool Terciário**

← **Temperatura de Ebulição**

**Solubilidade em Água** →

Vamos analisar dados reais na Tabela 1.

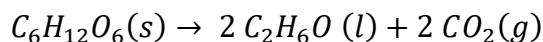
Tabela 1: Comparação entre as Propriedades Físicas dos Isômeros do Butanol

| Fórmula Estrutural   | Composto            | Temperatura de Ebulição | Solubilidade em Água |
|--|---------------------|-------------------------|----------------------|
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—OH}$  | Butan-1-ol          | 117 °C                  | 73 g/L               |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{OH} \end{array}$         | 2-metil-propan-1-ol | 108 °C                  | 87 g/L               |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$         | Butan-2-ol          | 99 °C                   | 290 g/L              |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{—C—OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 2-metil-propan-2-ol | 82 °C                   | Infinita             |

## 1.2. Síntese de Álcoois

### 1.2.1. A partir do Açúcar

A fermentação do açúcar é o método mais conhecido para a produção do etanol. A levedura *Saccharomyces cerevisiae* é um organismo unicelular bastante utilizado na produção de pão, cerveja e também do álcool combustível.



Porém, é importante observar que não é possível obter concentrações significativas de álcool a partir somente da fermentação, até mesmo porque a própria levedura não seria capaz de sobreviver em um ambiente com elevado teor alcóolico.

Quando se precisa de maior teor alcóolico, é preciso recorrer à técnica de destilação.

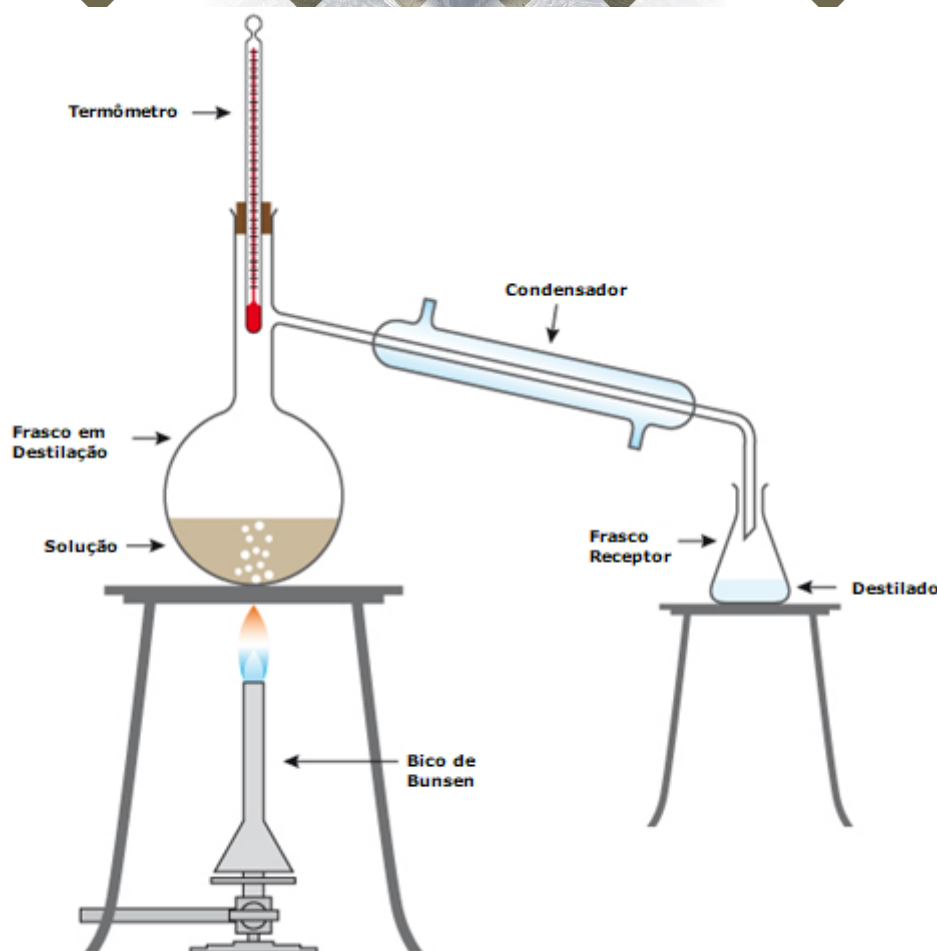
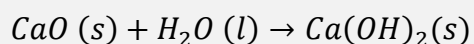


Figura 5: Esquema da Destilação Simples

Como o etanol é mais volátil que a água, o vapor terá um teor maior de etanol do que a mistura líquida. Portanto, depois de passar pelo condensador, o líquido destilado terá um teor maior de etanol. Entre as bebidas destiladas, encontram-se: o uísque, a vodka e o conhaque.

Porém, é importante lembrar que a mistura 96% em volume de etanol em água é uma **mistura azeotrópica**. Isso significa que a composição do vapor é exatamente igual à composição da mistura líquida.

Quando se precisa do álcool realmente puro, que é o caso do álcool combustível, é necessária uma terceira etapa de produção. Reage-se a mistura de etanol e água com cal virgem ( $\text{CaO}$ ), que reage com a água, produzindo um precipitado insolúvel em etanol.



### 1.2.2. Redução de Aldeídos, Cetonas e Ácidos Carboxílicos

A redução de cetonas produz álcoois secundários, já a redução de aldeídos e ácidos produz álcoois primários.

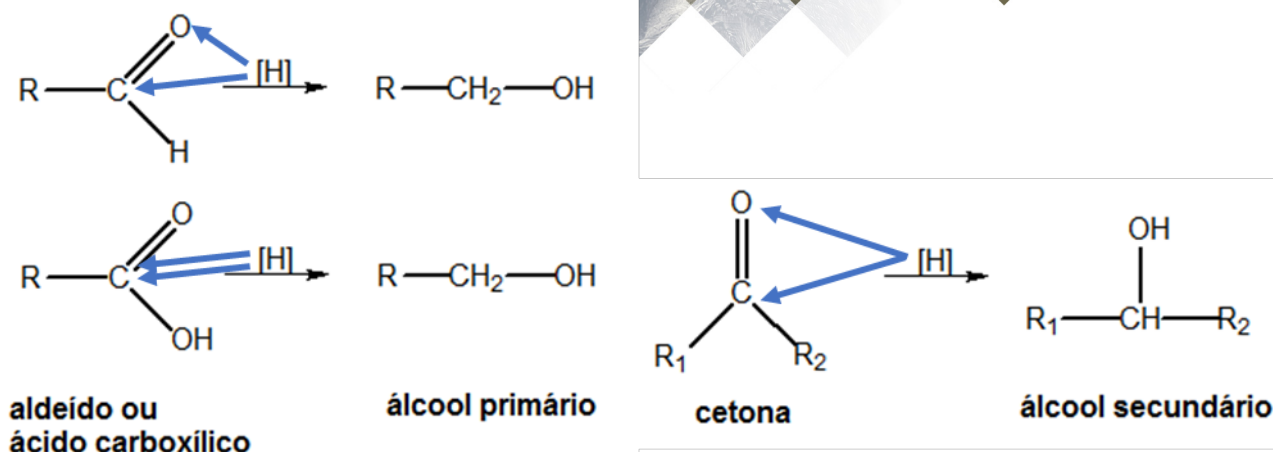


Figura 6: Redução de Aldeídos, Cetonas e Ácidos Carboxílicos

### 1.2.3. Hidratação de Alcenos

A hidratação de alcenos é uma adição eletrofílica, que segue a Regra de Markovnikov.

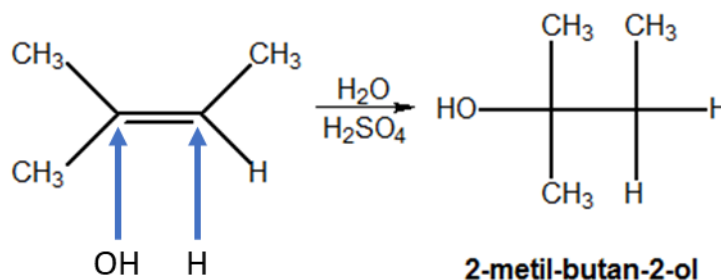


Figura 7: Exemplo de Hidratação de Alcenos

### 1.2.4. Síntese de Grignard

A primeira etapa é uma adição nucleofílica de Compostos de Grignard a um aldeído ou cetona em meio éter.

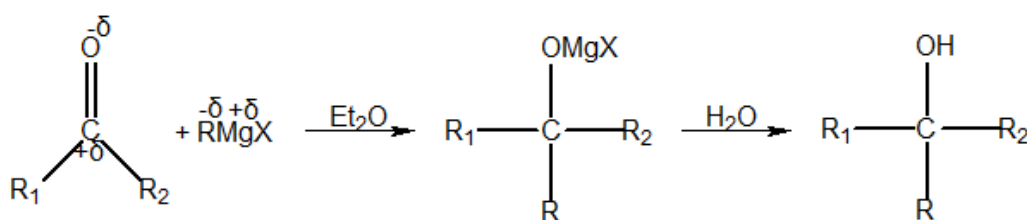


Figura 8: Síntese de Grignard

A seguir, o composto formado é hidrolisado, liberando um álcool.

O álcool formado pode ser primário, secundário ou terciário a depender do aldeído ou cetona utilizado.

- Metanal forma álcoois primários;
- Outros aldeídos formam álcoois secundários;
- Cetonas formam álcoois terciários.



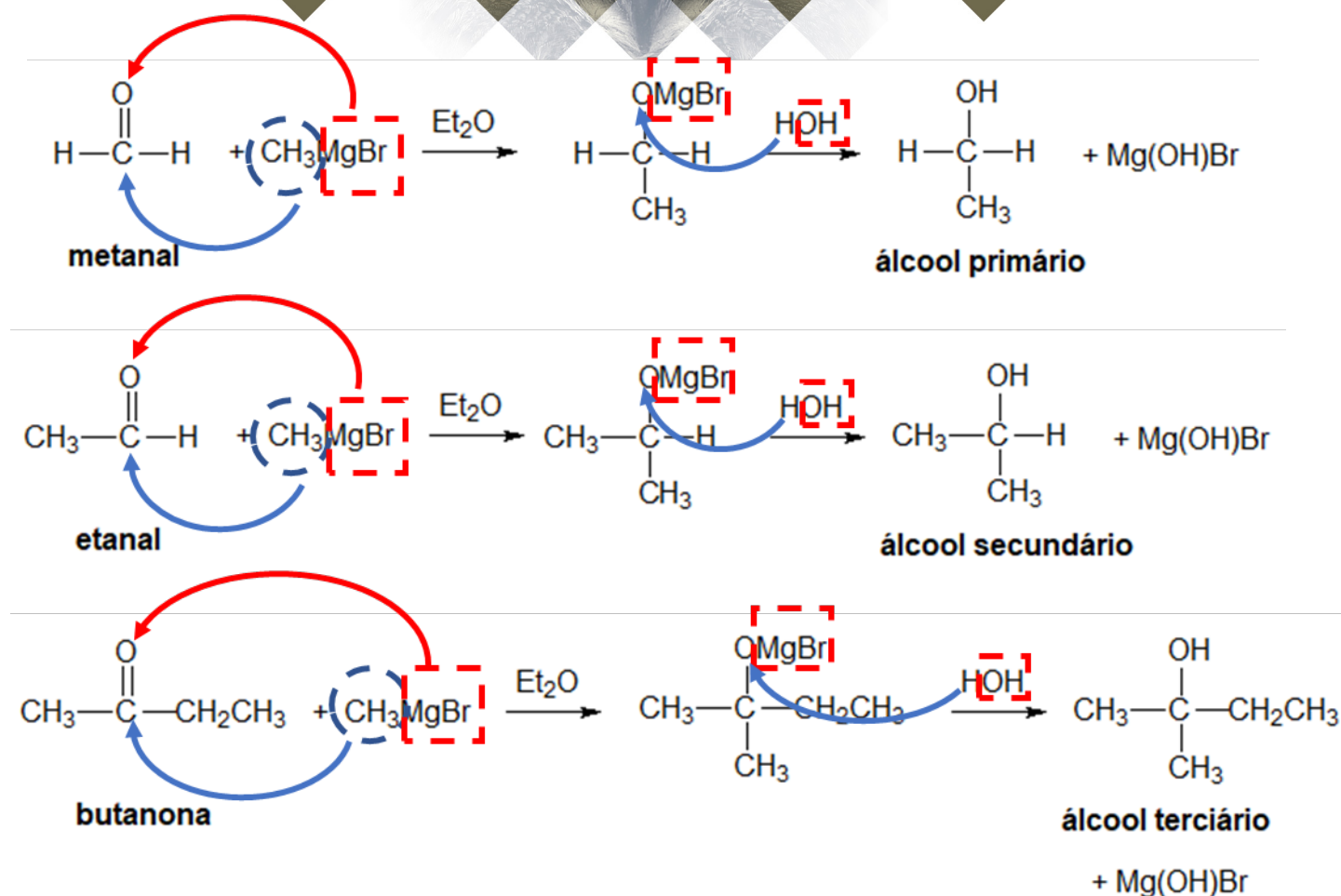


Figura 9: Exemplos de Síntese de Grignard para Álcoois

A Síntese de Grignard é um importante método para a produção de álcoois terciários.

### 1.2.5. Síntese de Dióis Vicinais

O método mais comum de síntese de dióis é a oxidação branca de alcenos com **permanganato de potássio em meio básico ou neutro**. Muita atenção para o fato de que, em meio ácido, o permanganato de potássio é um agente oxidante forte, que é capaz de quebrar a cadeia do alceno.

Porém, em meio básico, o alceno é oxidado apenas a um diol geminado.



Figura 10: Oxidação Branda de Alcenos

## 1.3. Reações de Álcoois

Os álcoois são bastante reativos. Portanto, vamos estudar um bom número de reações nesse capítulo.

### 1.3.1. Oxidação

Os álcoois primários se oxidam a aldeídos e ácidos carboxílicos. Quando se utiliza um fornecedor de [O], como dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ), o próprio aldeído é um agente mais reativo que o álcool, por isso, é muito difícil para a oxidação no estágio do aldeído. Os álcoois secundários, por sua vez, se oxidam a cetonas.

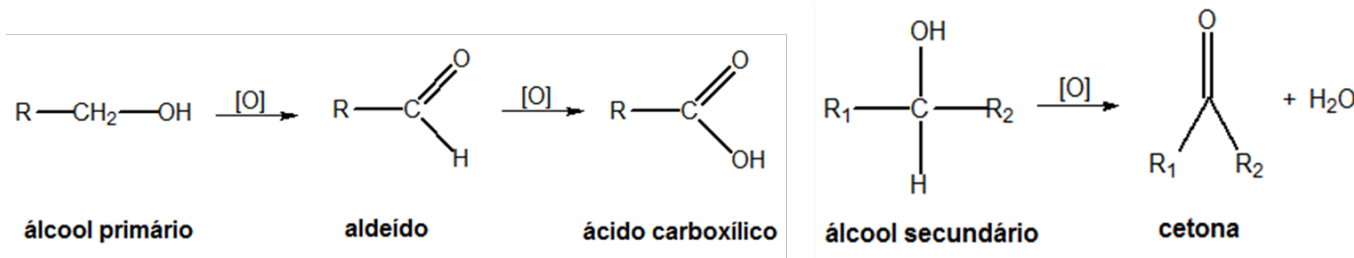


Figura 11: Oxidação de Álcoois

Os álcoois terciários não sofrem oxidação.

### 1.3.2. Desidratação

Os álcoois sofrem desidratações na presença de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado e a quente ou de alumina ( $Al_2O_3$ ).

A eliminação de água é favorecida por temperaturas mais altas. Em temperaturas mais baixas, a reação favorecida é a substituição nucleofílica, conhecida como desidratação intramolecular.

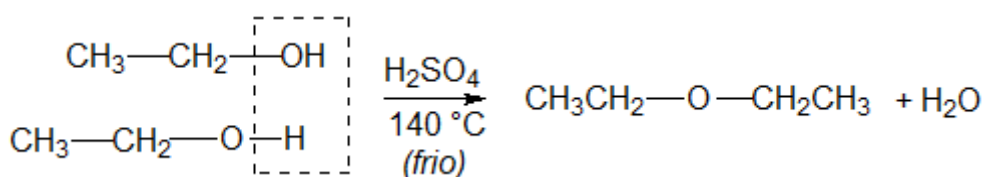


Figura 12: Desidratação Intermolecular de Álcoois

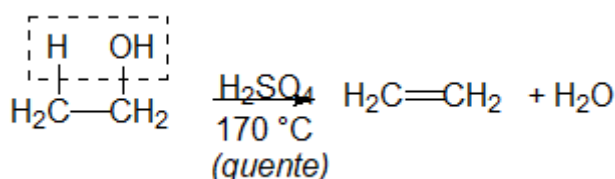


Figura 13: Desidratação Intramolecular de Álcoois

É interessante observar, ainda, que os álcoois terciários podem ser desidratados a temperaturas significativamente mais baixas que os primários.

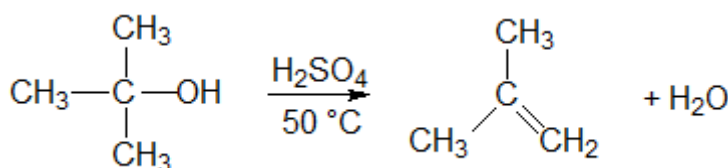
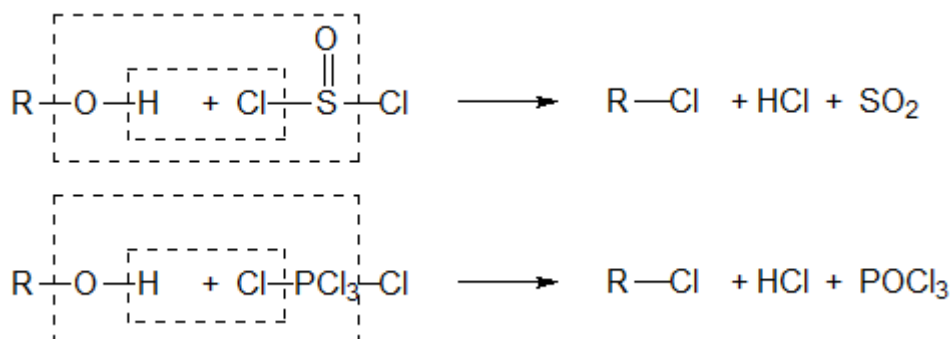


Figura 14: Desidratação de Álcool Terciário

### 1.3.3. Produção de Haletos com $\text{SOCl}_2$ e $\text{PCl}_5$

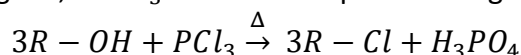
Os compostos hiperhalogenados são compostos em que o elemento central apresenta uma elevada carga positiva e possui vários halogênios. Os mais importantes são: o pentacloreto de fósforo ( $\text{PCl}_5$ ) e o cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ).

Podemos esquematizar as duas reações globais.



Convém notar que essas reações são essencialmente reações de ácido-base de Lewis. Como toda reação ácido-base, **não envolvem oxirredução**.

Em condições mais enérgicas, o  $\text{PCl}_3$  também é capaz de halogenar um álcool.



### 1.3.4. Síntese de Alcanos com HI concentrado e a quente

Também conhecida como Método de Berthelot, esse método é particularmente importante partindo de álcoois primários.

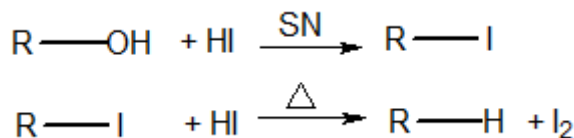


Figura 15: Síntese de Berthelot

### 1.3.5. Esterificação

Os álcoois podem reagir diretamente ácidos, produzindo ésteres. Esse processo é conhecido como **Esterificação de Fischer**.

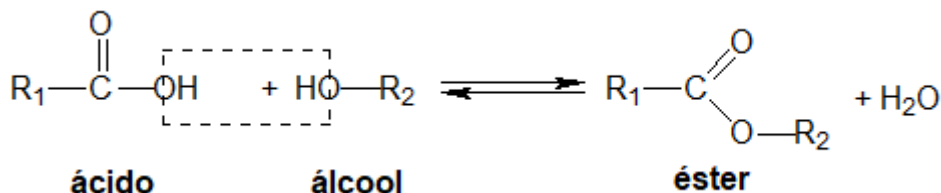


Figura 16: Esterificação de Fischer

O oxigênio da água normalmente é proveniente do ácido carboxílico. A principal exceção para essa regra é quando o álcool é terciário. Nesse caso, o oxigênio da água é proveniente do álcool, porque ele sofre um mecanismo  $\text{SN}_1$ , com formação de carbocátion.

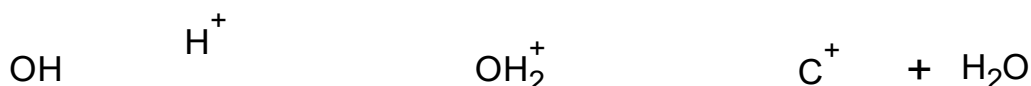


Figura 17: Desidratação de Álcoois Terciários



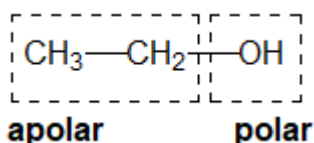
## 1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A respeito das propriedades físicas dos álcoois, explique:

- Por que o etanol pode se dissolver tanto em água como em gasolina?
- Por que o etanol apresenta maior temperatura de ebulição que o éter dimetílico, mas apresenta menor temperatura de ebulição que o ácido metanoico?

### Comentários

a) O etanol possui uma pequena cadeia carbônica apolar e um grupo hidroxila, fortemente polar. Sendo assim, é capaz de interagir com a água por meio de pontes de hidrogênio, mas também é capaz de interagir com a gasolina por meio da cadeia carbônica.



b) O etanol forma pontes de hidrogênio, enquanto que o éter dimetílico não forma. Por outro lado, o ácido metanoico, que também forma pontes de hidrogênio, é muito mais polar que o álcool, de modo que suas pontes de hidrogênio são mais intensas.

**Gabarito: discursiva**

## 2. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) é um agente oxidante versátil, importante na Química Orgânica.

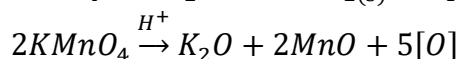
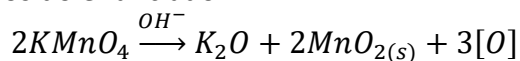
a) Escreva as decomposições do permanganato de potássio em meio ácido e em meio básico, formando os respectivos óxidos de cada elemento. Considere que, em meio ácido, o manganês se reduz a +2 e, em meio básico, a +4. Considere ainda que é liberado oxigênio atômico, denotado por  $[\text{O}]$ . Qual deles pode ser considerado um oxidante mais forte, ou seja, aquele que libera mais  $[\text{O}]$ ?

b) Sabendo que a redução do manganês a +2 somente acontece em meio ácido, pode-se dizer que o  $\text{H}^+$  é um catalisador da reação.

c) Escreva as reações do  $\text{KMnO}_4$  com 2-buteno em meios básico e ácido.

### Comentários

a) De acordo com os dados do enunciado:

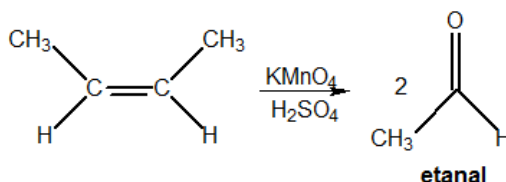
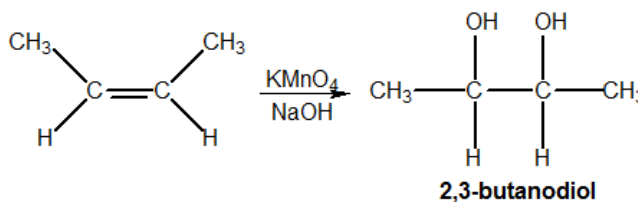


**Obs.:** Esse é um modo puramente teórico de escrever a decomposição de um agente oxidante. No entanto, é bastante útil para mostrar a quantidade de oxigênio nascente liberada.

Sendo assim, o permanganato de potássio é um agente oxidante mais forte em meio ácido.

b) Não. O catalisador não altera a espontaneidade de uma reação, apenas a velocidade. Na verdade,  $\text{H}^+$  é um reagente.

c) Em meio básico, ocorre a oxidação branda, formando um diol. Porém, em meio ácido, a oxidação é energia, quebrando a cadeia.



### Gabarito: discursiva



## 2. Fenóis

Os fenóis são caracterizados pelo grupo funcional **Ar—OH**, em que o grupo hidroxila está ligado a **carbono aromático**. A nomenclatura dos fenóis é feita utilizando o termo **–hidróxi** para o grupo **–OH**.

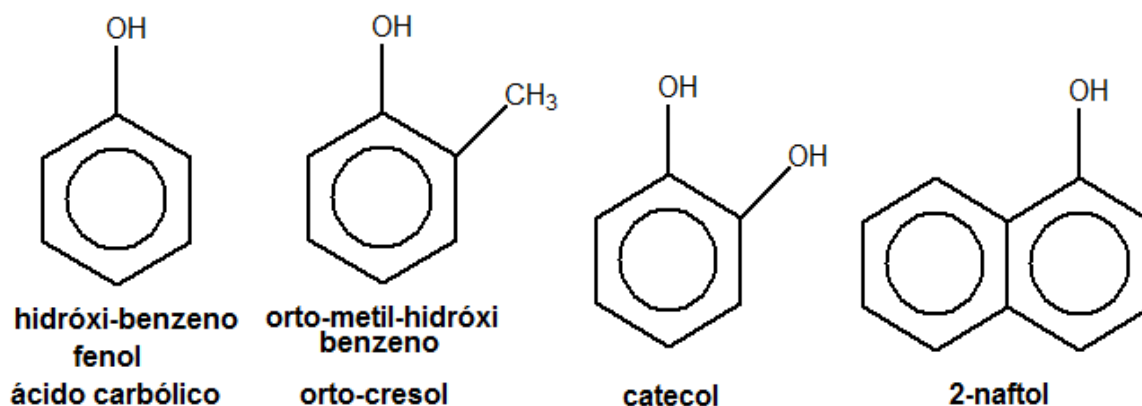


Figura 18: Exemplos de Fenóis

### 2.1. Propriedades Físicas

Os fenóis são, em geral, sólidos, de cheiro forte e característico. São tóxicos e tem ação cáustica sobre a pele.

Como o anel aromático é um forte grupo removedor de elétrons, os fenóis são muito mais ácidos que os álcoois, sendo inclusive mais ácidos que a própria água. Por isso, eles são capazes de reagir com bases, não apenas com metais.

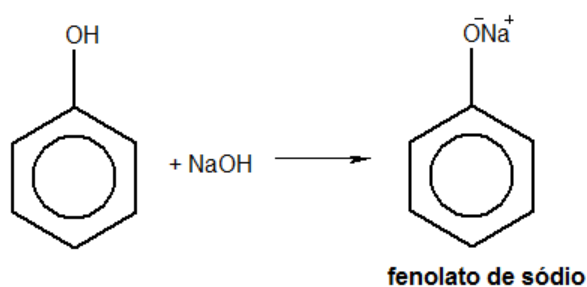


Figura 19: Reação dos Fenóis com Bases Fortes



Outra característica importante dos fenóis é que **os fenolatos são solúveis em água**. Por outro lado, devido à longa cadeia carbônica, os próprios fenóis costumam ser pouco solúveis em água.

O composto iônico é mais solúvel em água, porque apresenta cargas positivas e negativas, o que facilita a interação com a água.

## 2.2. Síntese de Fenóis

### 2.2.1. Oxidação Controlada do Cumeno

A grande importância do cumeno é que sua oxidação controlada produz fenol comum e acetona. A grande vantagem dessa síntese é transformar dois produtos baratos (benzeno e propeno) em dois produtos valiosos (fenol e acetona). Atualmente, a maior parte da produção mundial do fenol comum e acetona vem desse método.

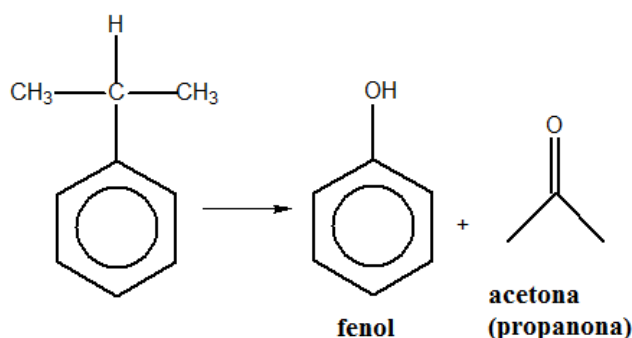


Figura 20: Produção de Fenol e Acetona a partir do Cumeno

### 2.2.2. Hidrólise de Sais de Aril-Diazônio

Os sais de aril-diazônio contêm um excelente grupo abandonador ( $N_2$ ), portanto são bons substratos para substituição nucleofílica. Basta fazê-los reagir com água que eles produzirão fenóis.

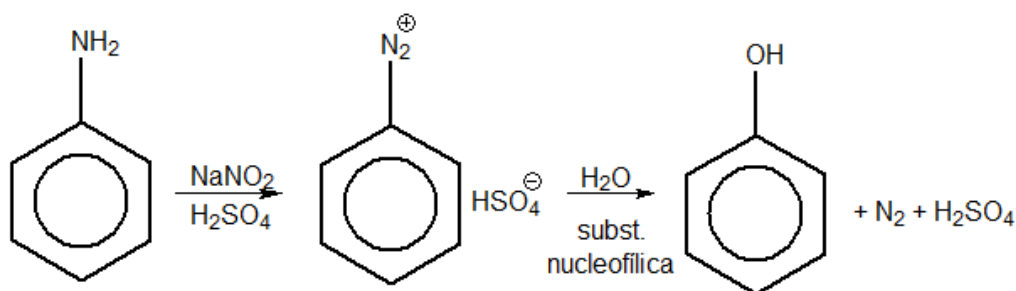


Figura 21: Produção de Fenol a partir de Hidrólise de Sal de Aril-Diazônio

### 2.2.3. Hidrólise do Cloro-Benzeno

O clorobenzeno pode ser hidrolisado de duas maneiras para produzir o fenol comum.

- **Processo Dow:** solução alcalina, altas pressões e temperaturas;
- **Processo Raschig:** sílica, altas pressões e temperaturas.

**Processo Dow: Hidrólise Alcalina**

Nesse caso, o fenolato de sódio é produzido numa primeira etapa.

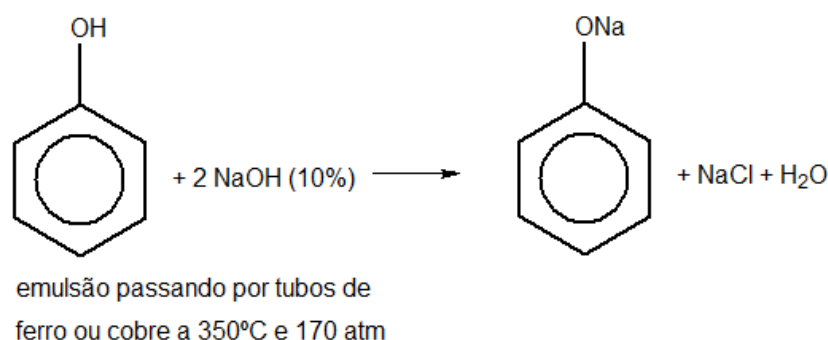


Figura 22: Processo Dow

O fenol pode ser extraído a partir do fenolato de sódio por meio da acidificação da solução.

### Processo Raschig: Hidrólise com Sílica

Esse é um processo industrial mais moderno, pois constitui uma variante econômica do processo anterior.

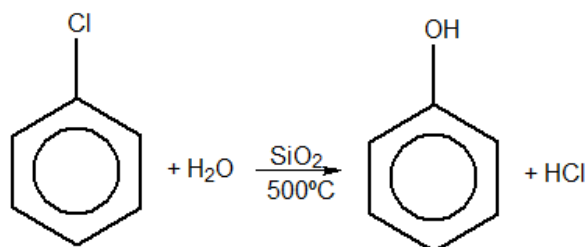
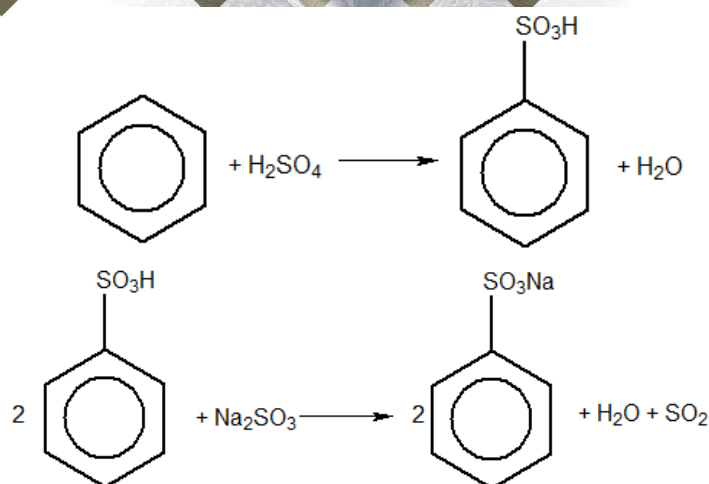


Figura 23: Processo Raschig

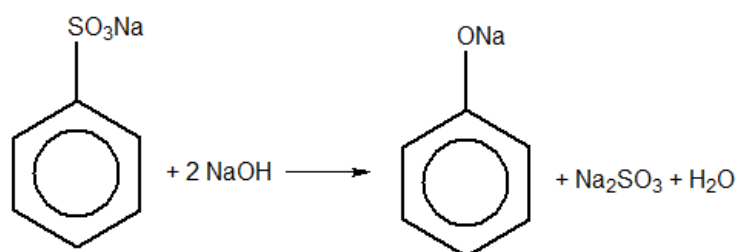
### 2.2.3. Fusão alcalina do benzeno-sulfonato de sódio

Esse é um processo industrial antigo e pouco usado para o fenol comum. Porém, o processo pode ser adaptado para a obtenção de fenóis maiores, como o  $\beta$ -naftol.

A primeira etapa da reação visa à produção do ácido benzenossulfônico por meio da sulfonação do benzeno. A seguir, o ácido benzenossulfônico reage com sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) liberando o ácido sulfuroso ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), que é instável e se decompõe em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$ .



O benzenossulfonato de sódio, por sua vez, sofre hidrólise alcalina, regenerando o sulfito de sódio e liberando água. O produto orgânico dessa etapa é o fenolato de sódio.



## 2.3. Reações dos Fenóis

### 2.3.1. Esterificação

Como os fenóis são muito mais ácidos que os álcoois, a esterificação não acontece diretamente com os ácidos carboxílicos. Os fenóis somente formam ésteres quando reagem diretamente com cloretos de ácido ou anidridos, que são muito mais reativos que os ácidos carboxílicos.

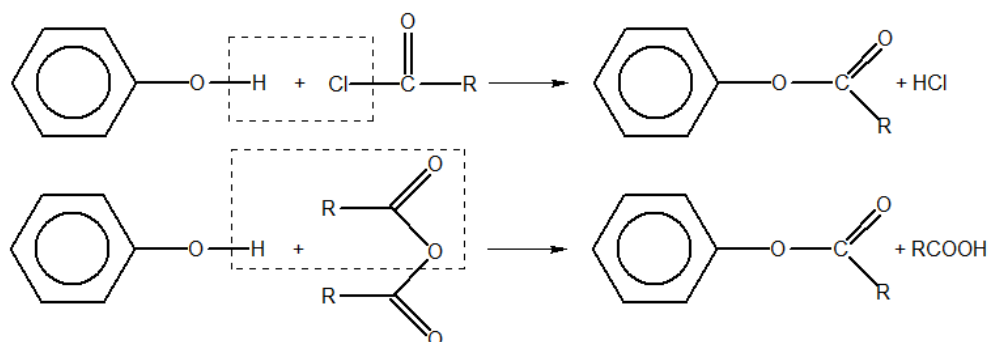
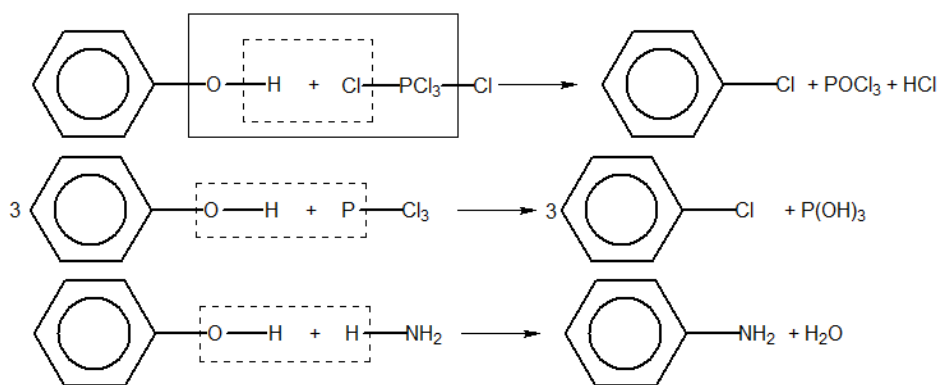


Figura 24: Esterificação dos Fenóis

### 2.3.2. Substituições no grupo -OH

São reações difíceis, que requerem condições enérgicas.

Figura 25: Substituição do grupo  $-OH$  em fenóis

### 2.3.3. Substituições Eletrofílicas no Anel Aromático

O grupo  $-OH$  é um grupo doador de elétrons para o anel aromático, por isso, provoca um efeito ativador nas posições orto e para. As substituições eletrofílicas aromáticas com o fenol são bem mais rápidas.

Por exemplo, a bromação direta do fenol dispensa até mesmo o uso de catalisador e produz o produto tribromado. Enquanto o benzeno somente reage com  $HNO_3$  concentrado na presença de  $H_2SO_4$ , o fenol reage até mesmo com  $HNO_3$  diluído.

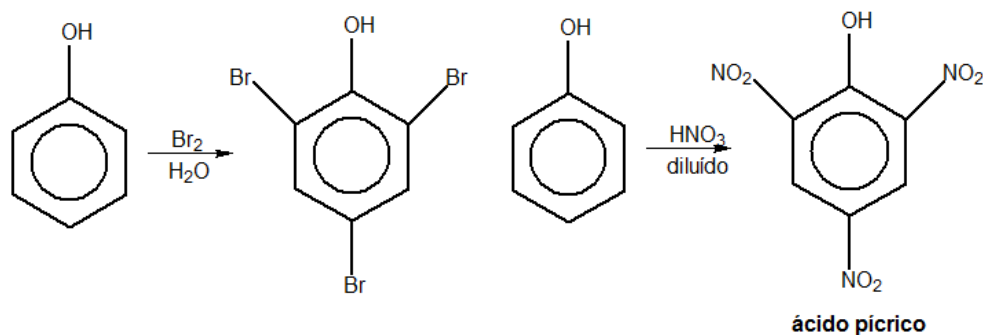


Figura 26: Substituição Eletrofílica no Fenol

### 2.3.4. Reações de Oxidação

O fenol é capaz de se oxidar até mesmo com o oxigênio do ar à temperatura ambiente, produzindo misturas complexas. Por exemplo:

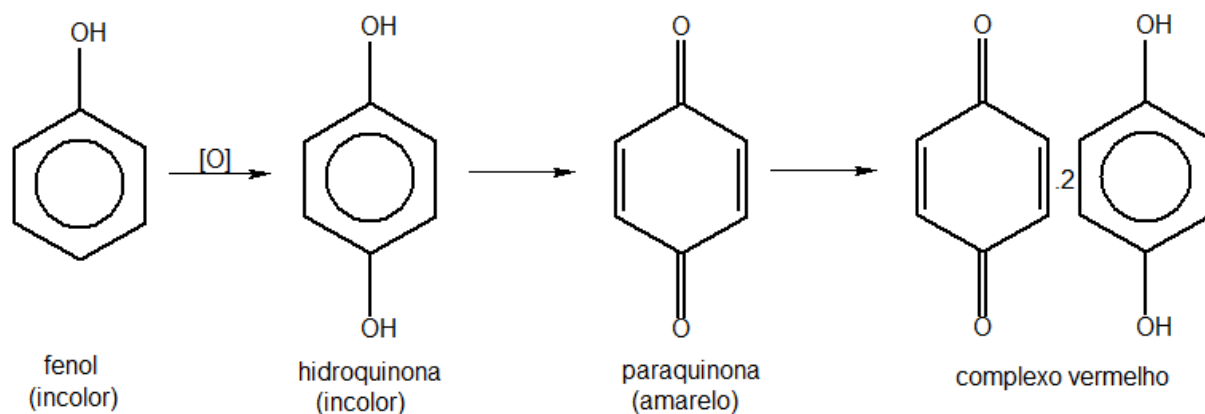


Figura 27: Oxidação do Fenol



Por isso, o fenol comum vai avermelhando com o tempo devido à formação de um complexo entre a quinona e a hidroquinona.

### 2.3.5. Reações de Redução

Os fenóis são reduzidos com mais facilidade que os álcoois. É importante observar que o produto da reação depende do agente redutor utilizado.

- **Zn:** o grupo  $-OH$  é reduzido;
- **$H_2/Ni$ :** o anel aromático é reduzido.

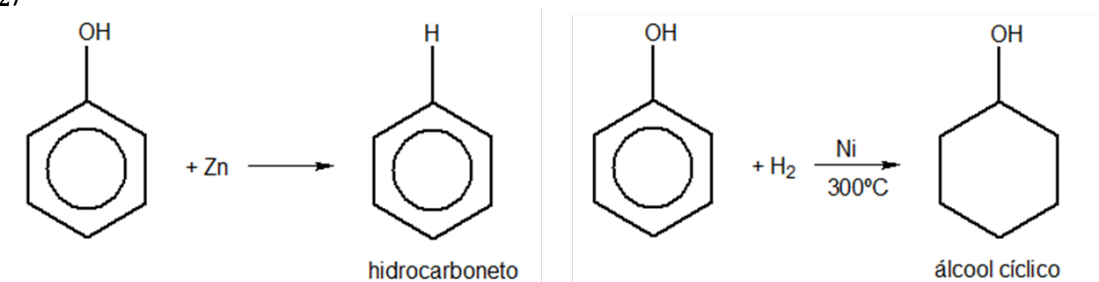


Figura 28: Redução do Fenol na Presença de Zinco e de Hidrogênio e Níquel

Para entender os produtos da Figura 28, o aluno deve se lembrar que:

- O zinco é metal, portanto, tem afinidade pelo oxigênio, formando o subproduto  $ZnO$ ;
- O gás hidrogênio é muito utilizado para hidrogenar duplas ligações, podendo, até mesmo, hidrogenar o anel aromático em condições mais extremas.

## 2.4. Aplicações dos Fenóis

O fenol comum é um sólido ( $p_f = 41^\circ C$ ;  $p_e = 182^\circ C$ ) cristalino, incolor, tóxico, corrosivo e ligeiramente solúvel em água (8,4 g/L). É utilizado:

- Como desinfetante e germicida;
- Na fabricação de fenolftaleína, utilizada como indicador ácido-base ou como laxante.
- Na produção de corantes sintéticos;
- Na produção de ácido pícrico e seus derivados:
  - Picrato de amônio: explosivo;
  - Picrato de butesina: medicamento contra queimaduras.



## 3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

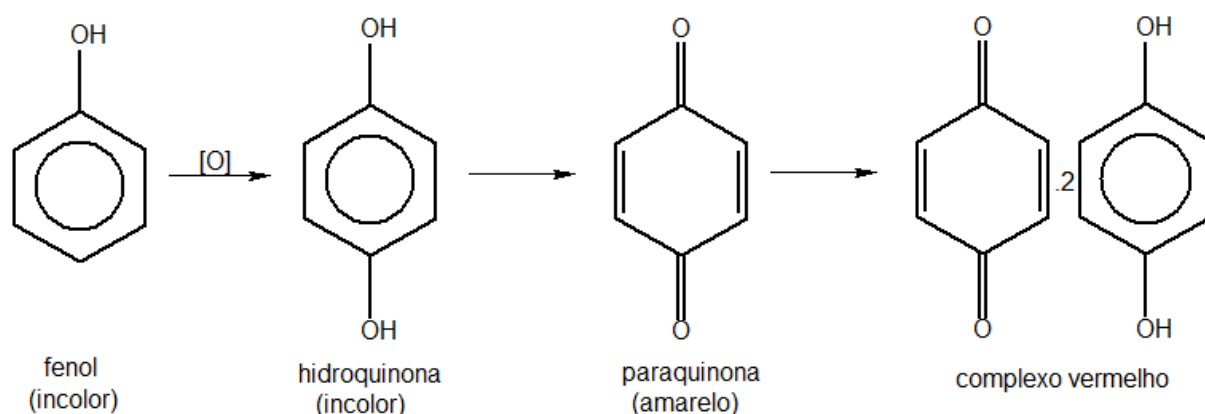
A respeito do fenol comum (hidróxi-benzeno), pode-se afirmar que:

- a) O fenol dificilmente se oxida, porque a oxidação implicaria a quebra do anel aromático.
- b) O fenol é bastante solúvel em água por apresentar elevada polaridade.
- c) O fenol é um ácido mais fraco que os álcoois, porque possui uma cadeia carbônica maior.
- d) O fenol não reage com ácidos para formar ésteres.
- e) O fenol, quando dissolvido em etanol, pode ser considerado um soluto não-volátil.

### Comentários

Vamos analisar cada uma das afirmações.

- a) Embora seja um composto aromático, o fenol se oxida com facilidade produzindo uma mistura de compostos. Afirmação errada.



- b) O fenol tem uma cadeia carbônica bastante longa, portanto, é apolar e pouco solúvel em água. Afirmação errada.
- c) O anel aromático é um poderoso removedor de elétrons, portanto, aumenta a força ácida. Logo, os fenóis são ácidos mais fortes que os álcoois. Afirmação errada.
- d) É possível sim a formação de ésteres a partir de fenóis. Para isso, normalmente se utiliza compostos mais reativos que os ácidos, como os cloretos de ácido. Afirmação errada.
- e) Primeiramente, o fenol é bastante solúvel em etanol, já que, por ter cadeia carbônica mais longa, o fenol é menos volátil que o etanol. Portanto, é considerado um soluto não-volátil. Afirmação correta.

### Gabarito: E

#### 4. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Como podemos diferenciar, quimicamente, um cresol (metil hidroxibenzeno) do álcool benzílico, que são isômeros entre si?

### Comentários

O cresol é um fenol, portanto, reage com bases fortes, enquanto que o álcool somente reage diretamente com metais.

**Gabarito: E**

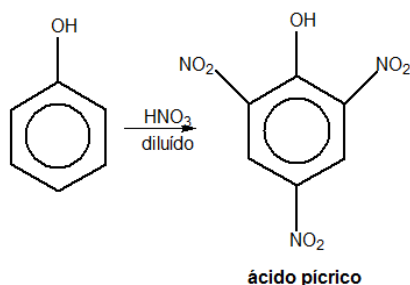
### 5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O fenol pode reagir com ácido nítrico.

- a) Essa reação é uma substituição eletrofílica ou nucleofílica?
- b) Essa reação é mais fácil ou mais difícil de acontecer com o benzeno?
- c) Escreva os produtos da reação.
- d) O composto formado é um ácido mais forte ou mais fraco que o fenol?

#### Comentários

O fenol pode reagir com ácido nítrico por substituição eletrofílica.



Essa reação é bem mais fácil do que o que acontece com o benzeno, porque o grupo  $\text{-OH}$  é um grupo doador de elétrons para o anel, portanto, um grupo ativador.

O ácido pícrico formado é um ácido mais forte que o fenol devido à presença dos grupos  $\text{-NO}_2$ , que são grupos removedores de elétrons.

**Gabarito: B**

### 3. Éteres

Os éteres se caracterizam pelo grupo funcional  $\text{—O—}$ , em que o **oxigênio é o heteroátomo**.

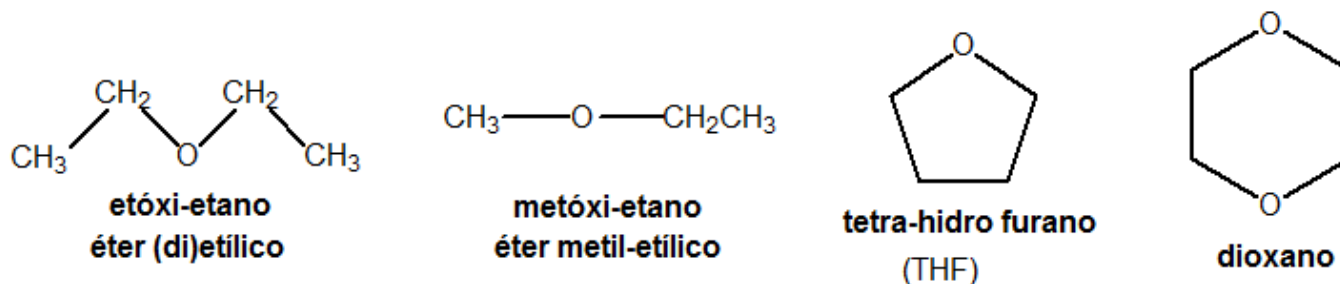


Figura 29: Exemplos de Éteres

O éter mais conhecido é o éter dietílico. É um líquido muito volátil, com ponto de ebulição de  $35^\circ\text{C}$ , muito inflamável e com odor característico. Foi bastante utilizado como anestésico em cirurgias. Atualmente, pode ser encontrado como solvente em graxas, óleos, resinas e tintas. Os éteres cíclicos, como o THF e o dioxano, são importantes solventes para compostos orgânicos.

#### 3.1. Propriedades Físicas

Os éteres são substâncias pouco polares. Por isso, podem se dissolver muito bem em água, mas também podem dissolver compostos orgânicos. No entanto, eles não são capazes de dissolver compostos iônicos nem algumas substâncias muito polares, como a sacarose.

Os éteres apresentam temperaturas de ebulição menores que os álcoois, porque não são capazes de formar pontes de hidrogênio entre si.

Tabela 2: Comparação entre Propriedades Físicas de Éteres e Álcoois

| Composto      | Massa Molar | Temperatura de Ebulição | Solubilidade em Água |
|---------------|-------------|-------------------------|----------------------|
| Etanol        | 46 g/mol    | $78,4^\circ\text{C}$    | Infinita             |
| Éter metílico | 46 g/mol    | $-24^\circ\text{C}$     | Infinita             |
| Butan-1-ol    | 74 g/mol    | $118^\circ\text{C}$     | 90 g/L               |
| Éter etílico  | 74 g/mol    | $34,6^\circ\text{C}$    | 69 g/L               |

#### 3.2. Síntese de Éteres

##### 3.2.1. Desidratação de Álcoois

A desidratação de álcoois na presença de ácido sulfúrico a baixas temperaturas favorece a formação de éteres, que é um produto de substituição nucleofílica.

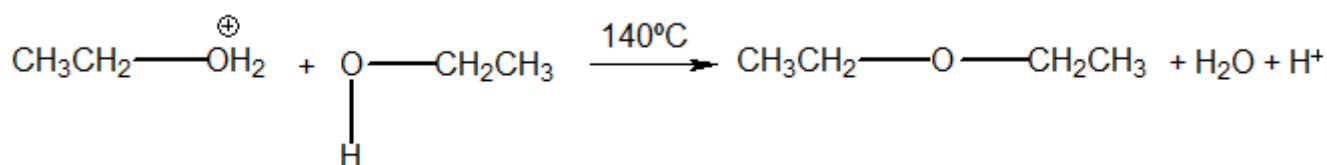


Figura 30: Desidratação Intermolecular de Álcoois

### 3.2.2. Substituição Nucleofílica em Haletos de Alquila

A grande limitação da desidratação é que, quando se deseja produzir um éter assimétrico, normalmente chega-se a uma mistura de produtos.

Para resolver esse problema, foi proposta a conhecida como Síntese de Williamson, que é baseada em uma reação de substituição nucleofílica.

Utiliza-se um alcóxido (ou fenóxido) como nucleófilo. O alcóxido é um ânion derivado de um álcool, que pode ser produzido a partir da reação entre o álcool e sódio metálico. Segue a reação entre o cloreto de metila e o fenóxido de sódio, produzindo o éter metil-fenílico.

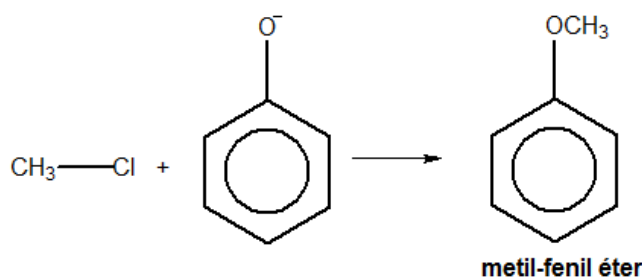


Figura 31: Síntese de Williamson

## 3.3. Reações dos Éteres

Os éteres, em geral, são pouco reativos. Essa pouca reatividade aliada ao fato de que são bons solventes tanto para substâncias polares como para substâncias apolares, faz que os éteres sejam muito usados como solventes para muitas reações químicas.

### 3.3.1. Cisão por Ácidos

Quando aquecidos, os éteres sofrem cisão diante de ácidos fortes, como o ácido sulfúrico, ácidos halogenídricos (HCl, HBr e HI). Esse é um modo particularmente interessante de sintetizar di-haletos.

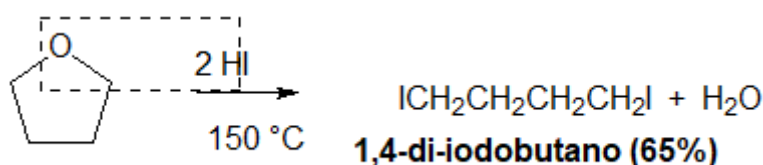
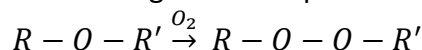


Figura 32: Cisão do THF por Ácido Iodídrico

### 3.3.2. Oxidação

Os éteres oxidam lentamente com o oxigênio do ar produzindo peróxidos.



Os peróxidos, por sua vez, sofrem cisão da ligação O–O com relativa facilidade na presença de luz. Por isso, o uso de éter envelhecido na adição de HBr a alcenos pode originar o Efeito Kharash, em que ocorre uma adição anti-Markovnikov.





## 6. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Assinale a alternativa que apresenta um composto que **NÃO** é solúvel em éter etílico:

- a) Ácido Sulfúrico.
- b) Cloreto de metil-magnésio.
- c) Cloreto de metila.
- d) Cloreto de Sódio.
- e) n-Hexano.

### Comentários

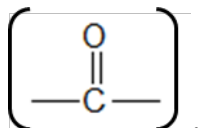
Os éteres são substâncias pouco polares e também bases de Brönsted, devido aos pares de elétrons não-ligantes presentes no heteroátomo. Por isso, eles são bons solventes para ácidos fortes, como o ácido sulfúrico, e para ácidos de Lewis, como o cloreto de metil-magnésio. Por outro lado, os éteres também apresentam uma cadeia carbônica. Por isso, eles são bons solventes para substâncias apolares (como o n-hexano e o cloreto de metila).

No entanto, como os éteres são pouco polares, eles são incapazes de dissolver compostos iônicos ou outros compostos muito polares, como a glicose.

**Gabarito: D**

## 4. Aldeídos e Cetonas

Os aldeídos e as cetonas são genericamente denominados **compostos carbonílicos** devido à



presença do radical funcional carbonila

### 4.1. Forma Geral e Nomenclatura

A nomenclatura dos aldeídos é feita utilizando o sufixo **-al**. Como o grupo funcional se localiza necessariamente na ponta da cadeia, não há necessidade de numerá-la. Em alguns casos, utiliza-se uma nomenclatura vulgar **aldeído + nome do radical + -ílico**.

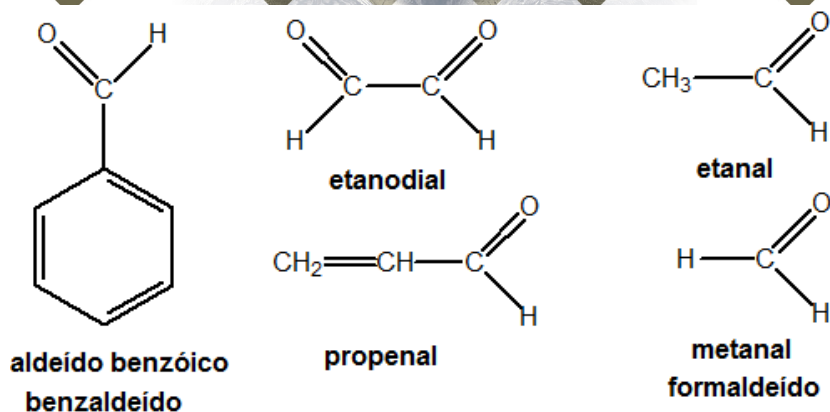


Figura 33: Exemplos de Aldeídos

Por outro lado, as cetonas são nomeadas com o sufixo **-ona**. Em geral, deve-se numerá-las, porque a posição do grupo funcional pode variar. Em alguns casos, utiliza-se uma nomenclatura vulgar: **radical 1 + radical 2 + cetona**.

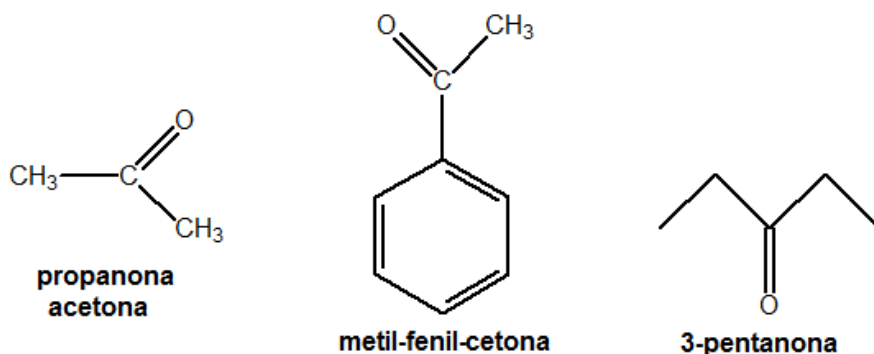


Figura 34: Exemplos de Cetonas

## 4.2. Propriedades Físicas

Aldeídos e cetonas são polares. Somente o metanal e o etanal são gases. Os aldeídos seguintes e as cetonas de menor cadeia carbônica são líquidas. Somente os aldeídos e cetonas maiores são sólidos.

Os aldeídos e as cetonas mais simples são solúveis em água. A solubilidade diminui com o aumento da cadeia, de modo que os superiores são insolúveis.

De modo geral, a solubilidade em água e a temperatura de ebulição dos aldeídos e cetonas **são sempre menores que a dos álcoois correspondentes**. Além disso, as cetonas são ligeiramente mais polares que os aldeídos. Portanto, entre uma cetona e um aldeído que são isômeros, é comum que a cetona apresente a temperatura de ebulição mais alta.

Tabela 3: Comparação entre as Propriedades Físicas de Álcoois, Aldeídos e Cetonas

| Função Orgânica | Composto    | Temperatura de Ebulição | Solubilidade em Água |
|-----------------|-------------|-------------------------|----------------------|
| Álcool          | Propan-2-ol | 82,5 °C                 | infinita             |
| Aldeído         | Propanal    | 48,8 °C                 | Infinita             |
| Cetona          | Propanona   | 56 °C                   | Infinita             |

Vale ressaltar que os aldeídos e cetonas, embora não formem pontes de hidrogênio entre suas próprias moléculas, podem formar pontes de hidrogênio com a água, haja vista que o aldeído apresenta pares de elétrons não-ligantes no átomo de oxigênio.

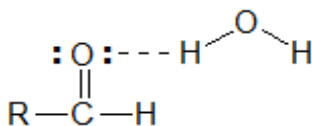


Figura 35: Ligações de Hidrogênio do Aldeído com a Água

## 4.3. Métodos Gerais de Síntese de Aldeídos e Cetonas

### 4.3.1. Oxidação (ou dehidrogenação) de Álcoois

Como vimos no Capítulo de Álcoois, a oxidação de álcoois produz:

Tabela 4: Produtos da Oxidação de Álcoois

| Tipo de Álcool | Produto                      |
|----------------|------------------------------|
| Primário       | Aldeído ou Ácido Carboxílico |
| Secundário     | Cetona                       |
| Terciário      | Não oxida                    |

Não é difícil produzir as cetonas dessa forma. Basta utilizar um álcool secundário e um agente oxidante comum, como o permanganato de potássio.

Por outro lado, em geral, os aldeídos são mais reativos que os próprios álcoois. Por isso, ao utilizar um reagente, como o permanganato de potássio em meio ácido, é, em geral, muito difícil parar a oxidação no aldeído. Porém, uma técnica muito utilizada industrialmente consiste em se aproveitar do fato que a temperatura de ebulição do aldeído é menor que a temperatura de ebulição do álcool e do ácido.

Ao contrário dos álcoois e dos ácidos carboxílicos, as moléculas de aldeído não formam pontes de hidrogênio entre si. Portanto, o aldeído é sempre **mais volátil** que o álcool e o ácido a ele correspondentes.

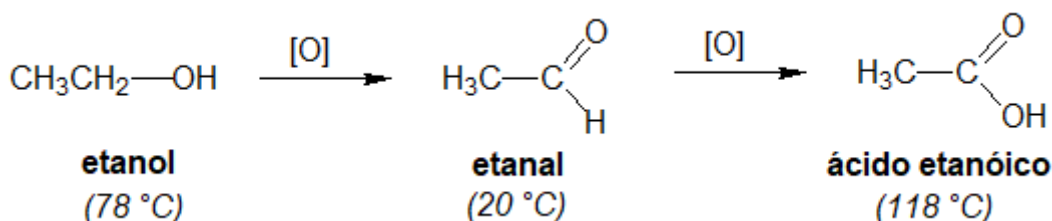


Figura 36: Etapas da Oxidação do Etanol

É possível realizar a oxidação em temperatura **ligeiramente acima da temperatura de ebulição do aldeído**. Nessa temperatura, o aldeído será gasoso, porém, o álcool e o ácido serão líquidos com baixa pressão de vapor.

Dessa forma, assim que o aldeído é produzido, ele passa para o estado gasoso, não dando tempo para que ele seja oxidado a ácido carboxílico.

### 4.3.2. Hidratação de Alcinos ou de Haletos Geminados

A hidratação de alcinos produziria enóis. Porém, os enóis, geralmente, se convertem no aldeído ou cetona correspondente, porque são menos estáveis. Em geral, o aldeído ou cetona corresponde a mais de 90% do equilíbrio.

A hidratação de alcinos pode ocorrer na presença do reagente  $HgSO_4/H_2SO_4$ . É importante lembrar que o ácido sulfúrico é um catalisador da desidratação, portanto também catalisa a reação inversa.

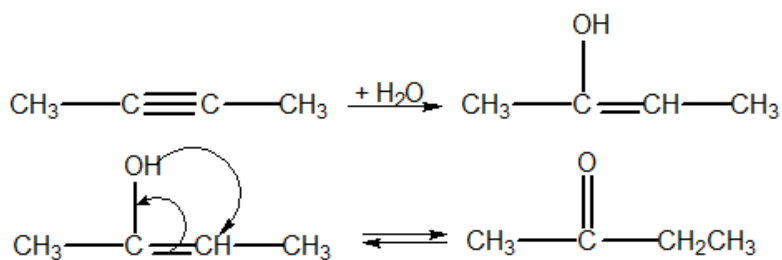


Figura 37: Hidratação de Alcinos

### 4.3.3. Ozonólise

Diante de zinco, os produtos da ozonólise são aldeídos e cetonas. O ozônio não é capaz de oxidar os aldeídos formados.

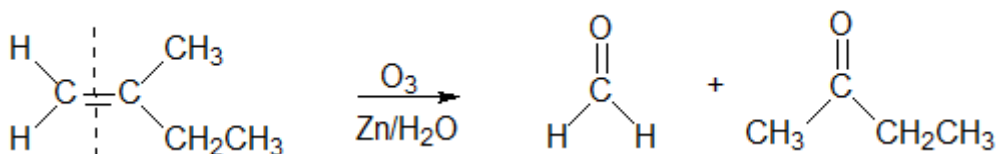


Figura 38: Exemplo de Ozonólise

Vale notar que:

- Se o carbono for terciário, o produto é uma cetona;
- Se o carbono for primário ou secundário, o produto é um aldeído.

## 4.4. Métodos de Síntese de Aldeídos

### 4.4.1. Redução de Cloretos de Ácidos

Também conhecida como Síntese de Rosenmund, trata-se da redução branda de cloretos de ácidos produz aldeídos.

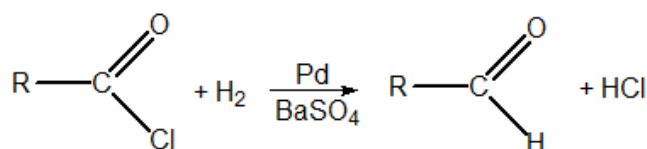


Figura 39: Método de Rosenmund

O sulfato de bário é um **veneno de catalisador**, ou seja, é utilizado para diminuir o poder catalítico do paládio.

### 4.4.2. Substituição Eletrofílica de CO

Essa reação, na verdade, é uma variante da Síntese de Rosenmund, conhecida como Gatterman-Koch. Trata-se de uma substituição eletrofílica, em que o monóxido de carbono (CO) se liga ao benzeno.

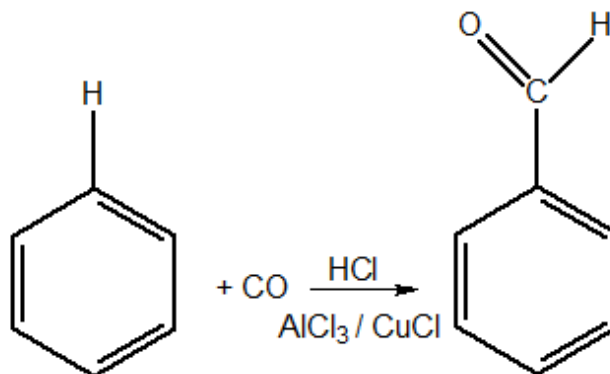


Figura 40: Síntese de Gatterman-Koch

## 4.5. Métodos de Síntese de Cetonas

### 4.5.1. Reação de Nitrilas com Compostos de Grignard

É um método interessante para obter cetonas de cadeias (R) longas, pois as nitrilas correspondentes (RCN) podem ser obtidos a partir de ácidos graxos.

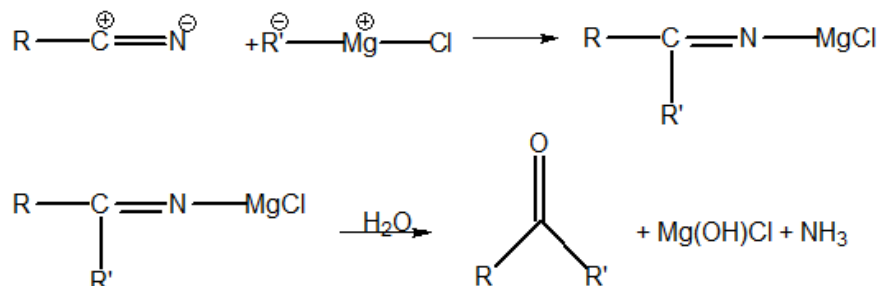


Figura 41: Reação de nitrilas com compostos de Grignard

### 4.5.2. Reação de Friedel-Crafts

É uma adição eletrofílica, normalmente catalisada por ácidos de Lewis.

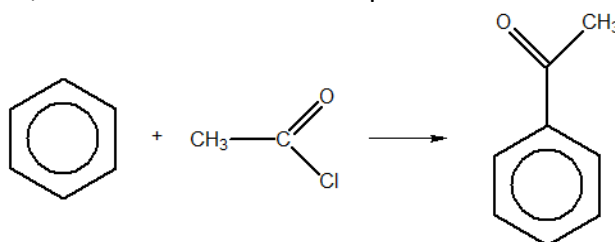


Figura 42: Reação de Friedel-Crafts para Cetonas Aromáticas



#### 4.5.4. Aquecimento de Sais de Cálcio (ou bário) de Ácidos Carboxílicos

Também conhecida como Método de Piria, consiste em aquecer um sal de cálcio e ácido carboxílico.

Devemos nos lembrar que o aquecimento libera moléculas pequenas. Dentro de duas ânions do ácido carboxílico, é possível eliminar uma molécula de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).

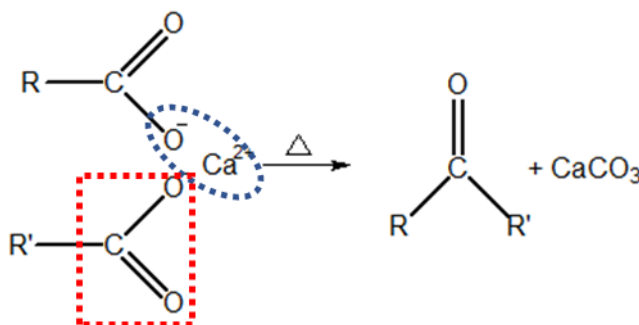


Figura 43: Método de Piria

#### 4.6. Reações dos Aldeídos e Cetonas

Os aldeídos e as cetonas são bastante reativos. Os aldeídos são ligeiramente mais reativos, especialmente nas reações de oxidação. E os compostos carbonílicos alifáticos são mais reativos que os aromáticos.

##### 4.6.1. Reações de Oxidação

Essas reações são úteis para diferenciar aldeídos de cetonas.

Os aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos com muita facilidade. Até mesmo os oxidantes mais brandos podem provocar essa reação. Desse modo, é comum dizer que os **aldeídos são redutores**.

Por outro lado, as cetonas não podem ser oxidadas a menos por agentes oxidantes muito fortes, capazes de quebrar a cadeia. Por isso, **as cetonas não são redutoras**.

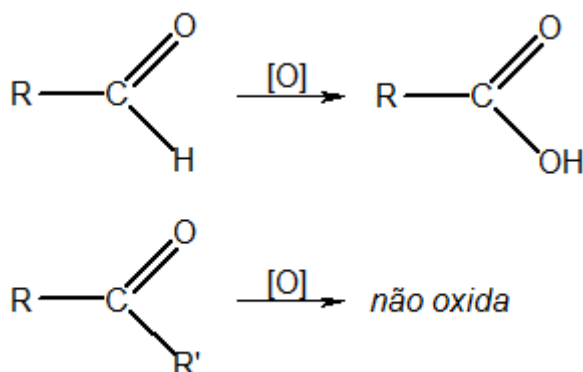


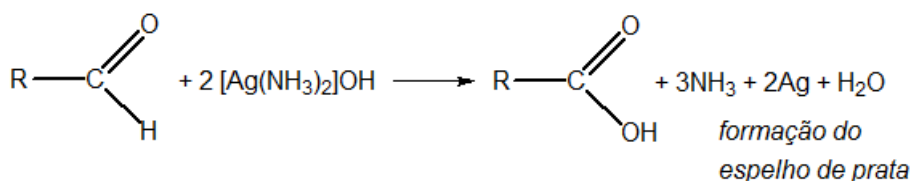
Figura 44: Oxidação de Aldeídos

Com base nessa diferença de comportamento, é possível criar vários processos analíticos para diferenciar aldeídos de cetonas.

#### 4.6.1.1. Diferenciação entre Aldeídos e Cetonas

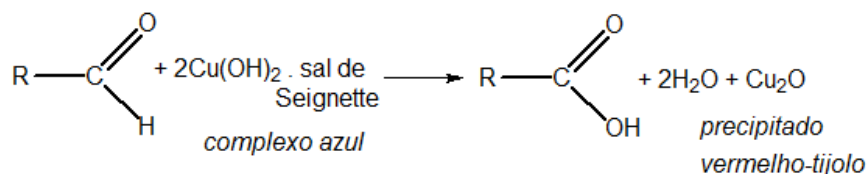
Estudaremos os Reativos de Tollens e Fehling. **Os aldeídos provocam reações com formação de precipitado nesses reativos, enquanto as cetonas não reagem.**

- **Reativo de Tollens:** é uma solução amoniacal de nitrato de prata. O aldeído é capaz de reduzir os íons  $Ag^+$  a prata metálica, o que forma um espelho de prata nas paredes do tubo de ensaio. **As cetonas não provocam essa reação.**



- **Reativo de Fehling:** é preparado, no instante da reação, misturando-se duas soluções aquosas: uma de sulfato de cobre II e outra de hidróxido de sódio e um sal de Seignette (tartarato duplo de sódio e potássio), cuja função é complexar o íon  $Cu^{2+}$ , de modo a evitar a precipitação de  $Cu(OH)_2$ .

Os aldeídos são também capazes de reduzir o  $Cu^{2+}$  a  $Cu_2O$ . As cetonas também não provocam essa reação.



**Dica:** Não é preciso memorizar completamente a composição dos Reagentes de Tollens e de Fehling. Lembre-se apenas que os aldeídos provocam a formação de precipitados, enquanto que as cetonas permanecem inertes, porque não se oxidam.

#### 4.6.1.2. Auto-Oxirredução de Aldeídos em Meio Básico

Também conhecida como reação de Canizzaro, é uma auto-oxirredução de aldeídos em meio básico, formando um sal de ácido carboxílico e um álcool. Essa reação não acontece com cetonas.

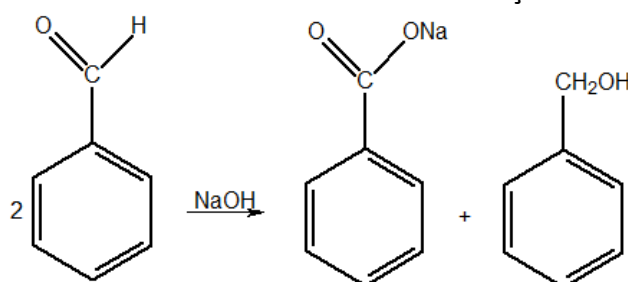


Figura 45: Reação de Canizzaro

### 4.6.2. Reações de Redução

Os aldeídos e as cetonas sofrem redução, produzindo álcoois primário e secundário, respectivamente.

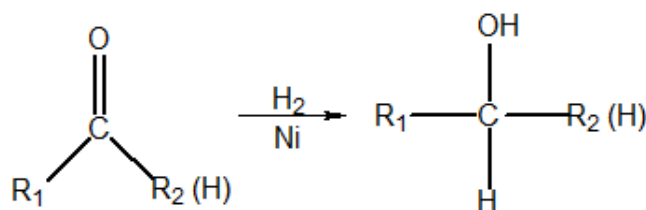


Figura 46: Redução de Compostos Carbonílicos

### 4.6.3. Reações de Adição Nucleofílica

Os mais importantes substratos nucleófilos são o ácido cianídrico (HCN) e os compostos de Grignard (RMgX). No entanto, outras substâncias, como H<sub>2</sub>O, ROH e até mesmo alcinos podem ser usados.

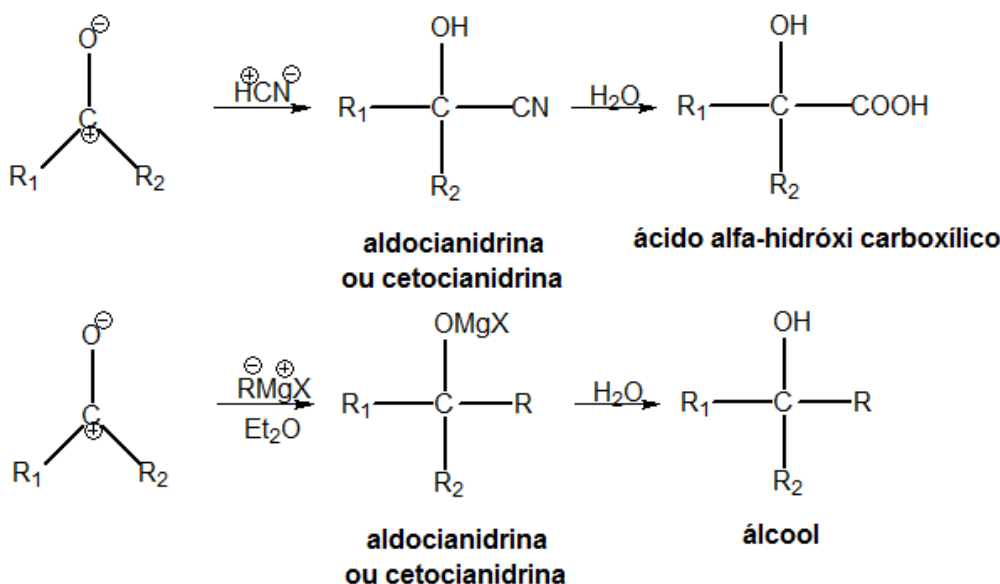


Figura 47: Adições Nucleofílicas a Compostos Carbonílicos

### 4.6.4. Reações de Substituição dos Hidrogênios Alfa

Com o grupo carbonila é muito polar, os hidrogênios dos carbonos vizinhos a esse grupo (denominados hidrogênios alfa) são relativamente ácidos. Essa acidez traz certas propriedades químicas importantes aos aldeídos e cetonas.

#### 4.6.4.1. Tautomeria

Uma característica muito importante dos aldeídos e cetonas é o fenômeno da tautomeria, que é um equilíbrio dinâmico com um enol. A tautomeria é uma propriedade decorrente da **acidez do hidrogênio do carbono alfa à carbonila**.

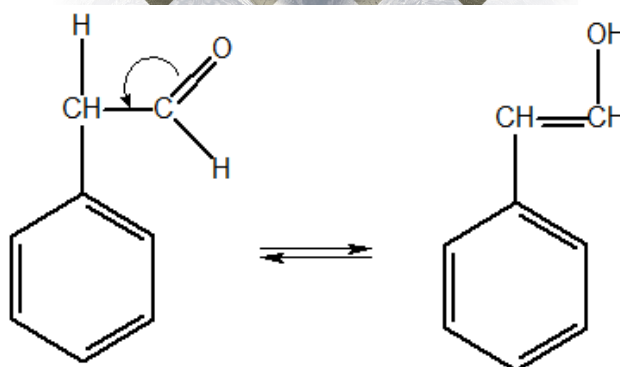


Figura 48: Formas de Equilíbrio Tautomérico do Aldeído Benzílico

#### 4.6.4.2. Condensações Aldólicas

O esquema geral da condensação aldólica é:

- O oxigênio presente no grupo aldeído ou cetona de uma das moléculas é eliminado na forma de  $\text{H}_2\text{O}$  com os dois hidrogênios do carbono alfa da segunda molécula;
- Forma-se uma ligação dupla entre o carbono da carbonila na primeira molécula e o carbono alfa da segunda molécula;
- Note que uma das carbonilas é conservada.



Figura 49: Condensação Aldólica em um par de moléculas de etanal

## 4.7. Aplicações

Aldeídos e cetonas superiores, incluindo alguns de cadeia cíclica são muito utilizados como perfumes e essências. Além disso, os aldeídos menores têm outras aplicações industriais.

### 4.7.1. Metanal

O metanal (aldeído fórmico ou formaldeído) é um gás (PE =  $-21^\circ\text{C}$ ) incolor, de cheiro característico irritante e bastante solúvel em água. O formol é uma solução aquosa contendo cerca de 40% de metanal, bastante usada como desinfetante e na conservação de cadáveres e peças anatômicas.

### 4.7.2. Etanal

O etanal é o primeiro produto da oxidação do etanol e o principal responsável pela ressaca. Em condições ambientes, é um gás, porém é líquido em condições um pouco mais frias (PE =  $21^\circ\text{C}$ ).

Suas principais aplicações são:

- Fabricação de espelhos de prata;

- Produção de ácido acético;
- Produção de resinas;
- Produção do cloral (tricloroetanal)

### 4.7.3. Propanona

Popularmente conhecida como acetona, é um líquido inflamável ( $PE = 56^{\circ}C$ ), muito volátil, inflamável, de cheiro agradável. É muito solúvel em água e nos solventes orgânicos comuns, por isso é bastante usada como solvente para diversas reações, em particular, nas reações  $SN_2$ .

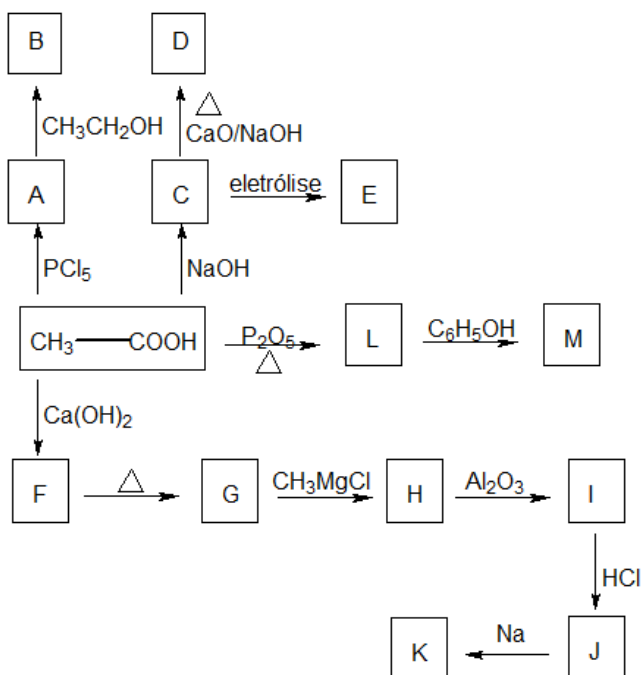
As principais aplicações da acetona são:

- Como solvente para compostos orgânicos, sedas artificiais, tintas, vernizes e esmaltes.
- Extração de óleos e gorduras de sementes;
- Fabricação de pólvora sem fumaça;
- Fabricação de medicamentos hipnóticos
- Na produção de anidrido acético.



## 7. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determine os compostos indicados pelas letras no esquema:





## Comentários

**Gabarito:** A – cloreto de acetila; B – acetato de etila; C – acetato de sódio; D – metano; E – etano; F – acetato de cálcio; G – acetona ; H – álcool terc-butílico; I – metil-propeno; J – cloreto de terc-butila; K – 2,2,3,3-tetrametil-butano; L – anidrido acético; M – acetato de fenila

### 8. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Deseja-se determinar se uma amostra de propanona líquida está contaminada por etanal. Proponha um método para detectar e eliminar o etanal dessa amostra.

## Comentários

Basta adicionar uma pequena quantidade do reativo de Tollens ou Fehling à amostra. Todo o aldeído formado se oxidará a ácido carboxílico e aparecerá na forma de sal, que é insolúvel em propanona.

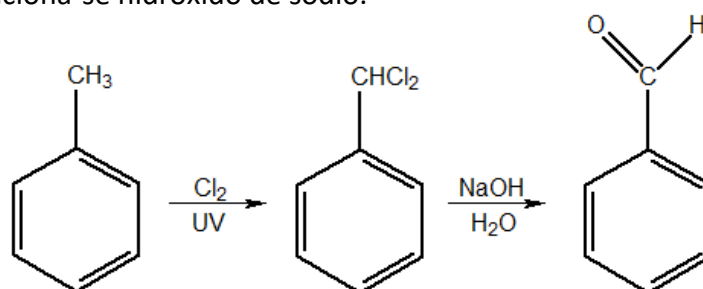
**Gabarito:** discursiva

### 9. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Proponha um método para obter benzaldeído a partir de tolueno.

## Comentários

É preciso converter o tolueno em diclorotolueno por meio de cloração na presença de luz ultravioleta. A seguir, adiciona-se hidróxido de sódio.



**Gabarito:** discursiva

## 5. Lista de Questões Propostas

### CONSTANTES

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Constante de Avogadro ( $N_A$ ) | $= 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$   |
| Constante de Faraday (F)        | $= 9,65 \times 10^4 \text{ } ^\circ\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Volume molar de gás ideal       | $= 22,4 \text{ L (CNTP)}$  |
| Carga elementar                 | $= 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  |
| Constante dos gases (R)         | $= 8,21 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  |
| Constante gravitacional (g)     | $= 9,81 \text{ m s}^{-2}$  |
| Constante de Planck (h)         | $= 6,626 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$  |
| Velocidade da luz no vácuo      | $= 3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$   |
| Número de Euler (e)             | $= 2,72$   |

### DEFINIÇÕES

Pressão:  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1,01325 \times 10^5 \text{ N m}^{-2} = 760 \text{ Torr} = 1,01325 \text{ bar}$

Energia:  $1 \text{ J} = 1 \text{ N m} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP):  $0^\circ\text{C}$  e  $760 \text{ mmHg}$

Condições ambientes:  $25^\circ\text{C}$  e  $1 \text{ atm}$

Condições padrão:  $1 \text{ bar}$ ; concentração das soluções  $= 1 \text{ mol L}^{-1}$  (rigorosamente: atividade unitária das espécies); sólido com estrutura cristalina mais estável nas condições de pressão e temperatura em questão

(s) = sólido. (l) = líquido. (g) = gás. (aq) = aquoso. (CM) = circuito metálico. (conc) = concentrado.

(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em  $\text{mol L}^{-1}$

### MASSAS MOLARES

| Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ) | Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar ( $\text{g mol}^{-1}$ ) |
|------------------|----------------|-------------------------------------|------------------|----------------|-------------------------------------|
| H                | 1              | 1,01                                | Mn               | 25             | 54,94                               |
| Li               | 3              | 6,94                                | Fe               | 26             | 55,85                               |
| C                | 6              | 12,01                               | Co               | 27             | 58,93                               |
| N                | 7              | 14,01                               | Cu               | 29             | 63,55                               |
| O                | 8              | 16,00                               | Zn               | 30             | 65,39                               |
| F                | 9              | 19,00                               | As               | 33             | 74,92                               |

| Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> ) | Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> ) |
|------------------|----------------|------------------------------------|------------------|----------------|------------------------------------|
| Ne               | 10             | 20,18                              | Br               | 35             | 79,90                              |
| Na               | 11             | 22,99                              | Mo               | 42             | 95,94                              |
| Mg               | 12             | 24,30                              | Sb               | 51             | 121,76                             |
| Al               | 13             | 26,98                              | I                | 53             | 126,90                             |
| Si               | 14             | 28,08                              | Ba               | 56             | 137,33                             |
| S                | 16             | 32,07                              | Pt               | 78             | 195,08                             |
| Cl               | 17             | 35,45                              | Au               | 79             | 196,97                             |
| Ca               | 20             | 40,08                              | Hg               | 80             | 200,59                             |

### 1. (TFC – INÉDITA)

A respeito das propriedades físicas dos álcoois, explique:

- Por que o etanol pode se dissolver tanto em água como em gasolina?
- Por que o etanol apresenta maior temperatura de ebulição que o éter dimetílico, mas apresenta menor temperatura de ebulição que o ácido metanoico?

### 2. (TFC – INÉDITA)

O permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>) é um agente oxidante versátil, importante na Química Orgânica.

- Escreva as decomposições do permanganato de potássio em meio ácido e em meio básico, formando os respectivos óxidos de cada elemento. Considere que, em meio ácido, o manganês se reduz a +2 e, em meio básico, a +4. Considere ainda que é liberado oxigênio atômico, denotado por [O]. Qual deles pode ser considerado um oxidante mais forte, ou seja, aquele que libera mais [O]?
- Sabendo que a redução do manganês a +2 somente acontece em meio ácido, pode-se dizer que o H<sup>+</sup> é um catalisador da reação.
- Escreva as reações do KMnO<sub>4</sub> com 2-buteno em meios básico e ácido.

### 3. (TFC – INÉDITA)

A respeito do fenol comum (hidróxi-benzeno), pode-se afirmar que:

- O fenol dificilmente se oxida, porque a oxidação implicaria a quebra do anel aromático.
- O fenol é bastante solúvel em água por apresentar elevada polaridade.
- O fenol é um ácido mais fraco que os álcoois, porque possui uma cadeia carbônica maior.



- d) O fenol não reage com ácidos para formar ésteres.
- e) O fenol, quando dissolvido em etanol, pode ser considerado um soluto não-volátil.

#### 4. (TFC – INÉDITA)

Como podemos diferenciar, quimicamente, um cresol (metil hidroxí benzeno) do álcool benzílico, que são isômeros entre si?

#### 5. (TFC – INÉDITA)

O fenol pode reagir com ácido nítrico.

- a) Essa reação é uma substituição eletrofílica ou nucleofílica?
- b) Essa reação é mais fácil ou mais difícil de acontecer com o benzeno?
- c) Escreva os produtos da reação.
- d) O composto formado é um ácido mais forte ou mais fraco que o fenol?

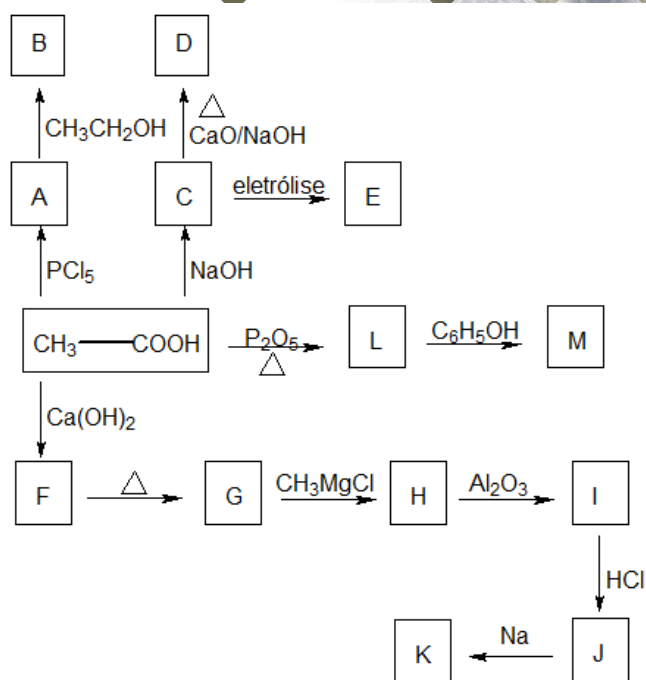
#### 6. (TFC – INÉDITA)

Assinale a alternativa que apresenta um composto que NÃO é solúvel em éter etílico:

- a) Ácido Sulfúrico.
- b) Cloreto de metil-magnésio.
- c) Cloreto de metila.
- d) Cloreto de Sódio.
- e) n-Hexano.

#### 7. (TFC – INÉDITA)

Determine os compostos indicados pelas letras no esquema:



#### 8. (TFC – INÉDITA)

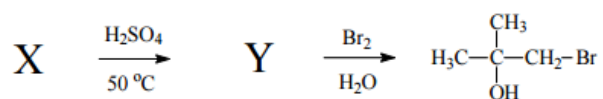
Deseja-se determinar se uma amostra de propanona líquida está contaminada por etanal. Proponha um método para detectar e eliminar o etanal dessa amostra.

#### 9. (TFC – INÉDITA)

Proponha um método para obter benzaldeído a partir de tolueno.

#### 10. (ITA-2016)

Considere a rota de síntese do 1-bromo-2-metil-2-propanol mostrada abaixo:



- Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico X.
- Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico Y.
- Escreva a fórmula do composto orgânico que seria formado se, ao invés de água, o solvente utilizado na última reação química fosse o metanol.

#### 11. (ITA-2009)

Foi observada a reação entre um composto X e uma solução aquosa de permanganato de potássio, a quente, ocorrendo aumento do pH da solução e a formação de um composto Y sólido. Após a separação do composto Y e a neutralização da solução resultante, verificou-se a formação de um composto Z pouco solúvel em água. Assinale a opção que melhor apresenta o grupo funcional do composto orgânico X.

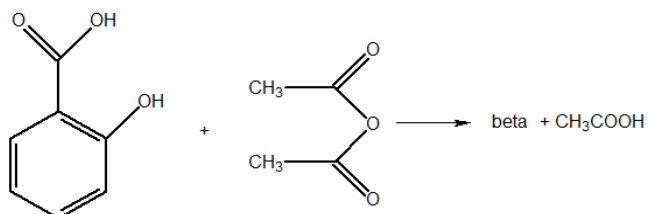
- Álcool



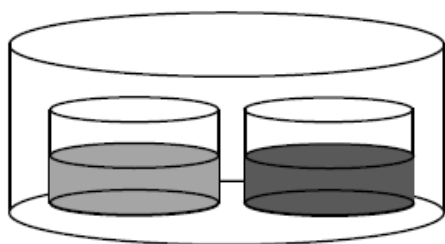
- b) Amida
- c) Amina
- d) Éster
- e) Éter

**12. (IME-2014)**

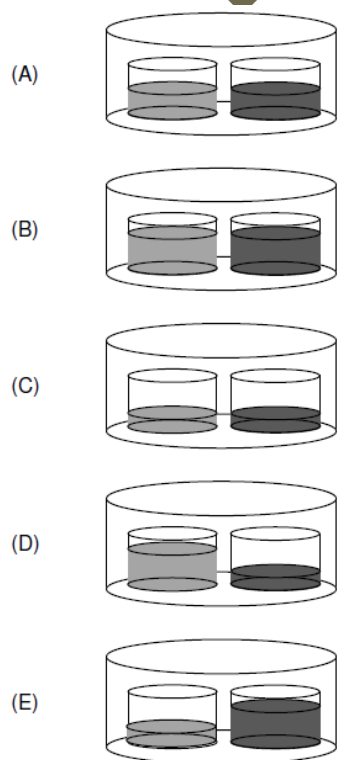
Certo composto  $\beta$  é produzido através da reação:



Dois bécheres são colocados em um sistema fechado, mantido a 40°C. O bécher da esquerda contém 200 mL de etanol, enquanto o da direita contém uma solução de 500 mg do composto  $\beta$  em 200 mL de etanol, conforme a representação a seguir.



Assinale a alternativa que melhor representa os níveis de líquido nos bécheres três horas após o início do confinamento.



**13. (IME-2011)**

Para cada composto abaixo, apresente as fórmulas estruturais planas das formas tautoméricas, se houver, ou justifique a inexistência de tautomeria.

a)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{COCH}_3$

b) Aldeído benzoico

**14. (IME-2017)**

Dê as fórmulas estruturais planas dos compostos orgânicos eletronicamente neutros, oriundos do etanal, em cada uma das reações abaixo:

a) Oxidação com ácido crômico;

b) Adição de cianeto de hidrogênio;

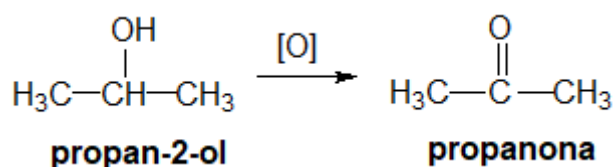
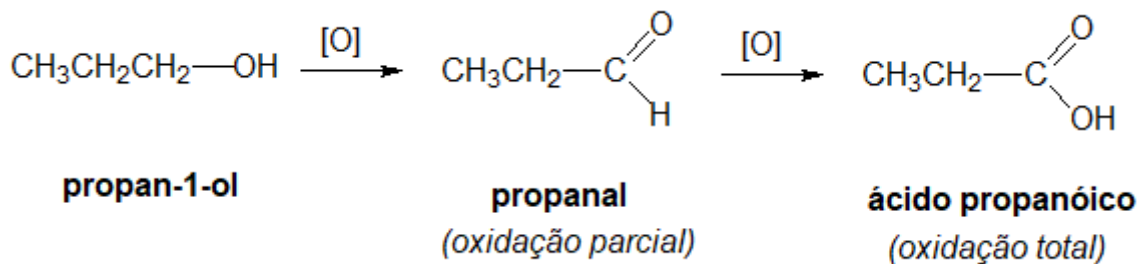
c) Adição de bissulfito de sódio;

d) Redução com boroidreto de sódio;

e) Reação de Tollens (solução de nitrato de prata amoniacal).

**15. (TFC – INÉDITA)**

Escreva as reações de oxidação parcial e total do propan-1-ol e do propan-2-ol. Os produtos formados são diferentes?



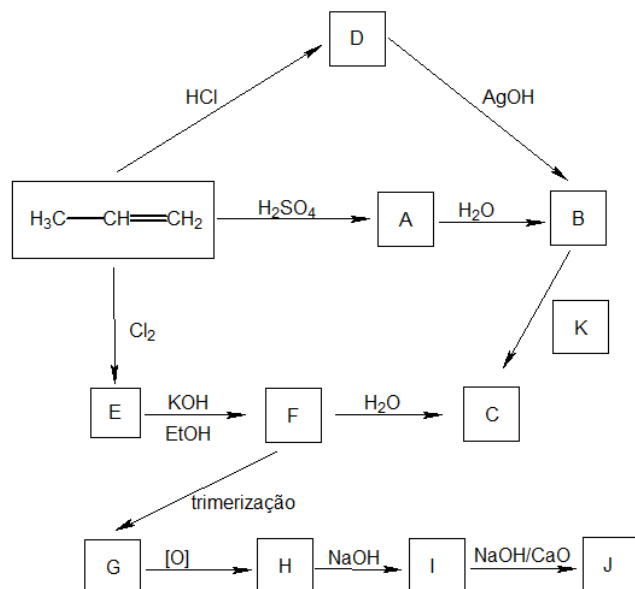
**16. (TFC – INÉDITA)**

Escreva todos os quatro possíveis produtos das seguintes reações do etanol:

- desidratação, em presença de ácido sulfúrico.
- de oxidação, em presença de dicromato de potássio e ácido sulfúrico.

**17. (V. NEHMI)**

Determine os compostos indicados no esquema:



Obs.: Na hidratação de alcenos, Victor Nehmi considera a formação de um composto intermediário A, resultante da adição eletrofílica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ao alceno. Esse composto é, então, hidrolisado formando o produto conhecido.

**18. (TFC – INÉDITA)**

Como podemos diferenciar, quimicamente, um cresol (metil hidroxibenzeno) do álcool benzílico, que são isômeros entre si?

**19. (TFC – INÉDITA)**

A oxidação de um determinado álcool com permanganato de potássio produziu o seguinte composto:



Esse composto apresenta estereoisômeros?

- a) Determine a fórmula estrutural do álcool que, quando oxidado, produz esse composto.
- b) Esse álcool apresenta estereoisômeros?
- c) Determine o produto da eliminação completa de água do álcool obtido no item b.
- d) É possível regenerar o álcool do item b pela adição de água em meio ácido.

**20. (TFC – INÉDITA)**

O terc-butilmetiléter é muito utilizado como agente antidetonante para a gasolina. A respeito dessa substância, pede-se:

- a) A sua fórmula estrutural.
- b) As fórmulas estruturais e os nomes oficiais dos álcoois que podem formá-la por meio de reação de desidratação intermolecular conjunta.
- c) A sua nomenclatura IUPAC utilizando o prefixo –oxi.

**21. (TFC – INÉDITA)**

As funções oxigenadas podem reagir com metais devido à sua polaridade. Escreva as seguintes reações.

- a) Etanol com sódio metálico.
- b) Fenol com zinco.

**22. (TFC – INÉDITA)**

A síntese de éteres simétricos a partir da desidratação de álcoois é complicada, principalmente devido ao fato de concorrer com a eliminação.

- a) Proponha um reagente para converter o etanol ao cloreto de etila.
- b) Explique por que a reação do cloreto de etila com óxido de prata gera o éter (produto de substituição nucleofílica) como produto principal, em vez de produzir o produto de eliminação.



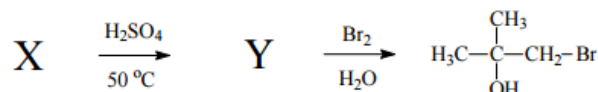
## 5.1. Gabarito

1. discursiva
2. discursiva
3. E
4. E
5. B
6. D
7. A – cloreto de acetila; B – acetato de etila; C – acetato de sódio; D – metano; E – etano; F – acetato de cálcio; G – acetona ; H – álcool terc-butílico; I – metil-propeno; J – cloreto de terc-butila; K – 2,2,3,3-tetrametil-butano; L – anidrido acético; M – acetato de fenila
8. discursiva
9. discursiva
10. discursiva
11. A
12. E
13. discursiva
14. discursiva
15. discursiva
16. discursiva
17. A – ácido isopropil-sulfúrico; B – propan-2-ol; C – propanona; D – cloreto de isopropila; E – 1,2-dicloropropano; F – propino; G – 1,3,5-trimetil-benzeno; H – ácido benzeno-tricarboxílico-1,3,5; I – benzeno-tricarboxilato de sódio-1,3,5; J – benzeno; K –  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$
18. reação com hidróxido de sódio
19. discursiva
20. discursiva
21. discursiva
22. discursiva

## 6. Lista de Questões Comentadas

### 10. (ITA-2016)

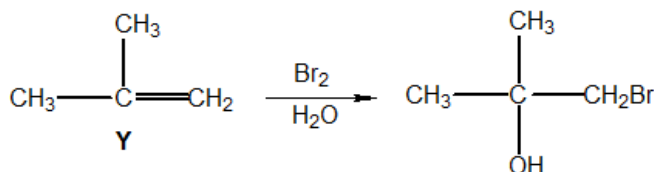
Considere a rota de síntese do 1-bromo-2-metil-2-propanol mostrada abaixo:



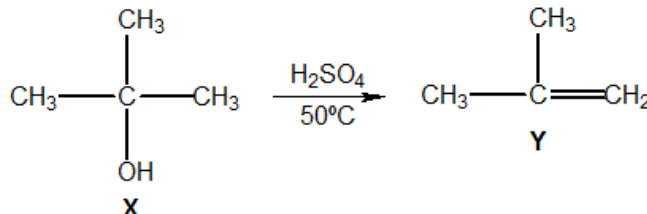
- Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico X.
- Escreva a fórmula estrutural do composto orgânico Y.
- Escreva a fórmula do composto orgânico que seria formado se, ao invés de água, o solvente utilizado na última reação química fosse o metanol.

### Comentários

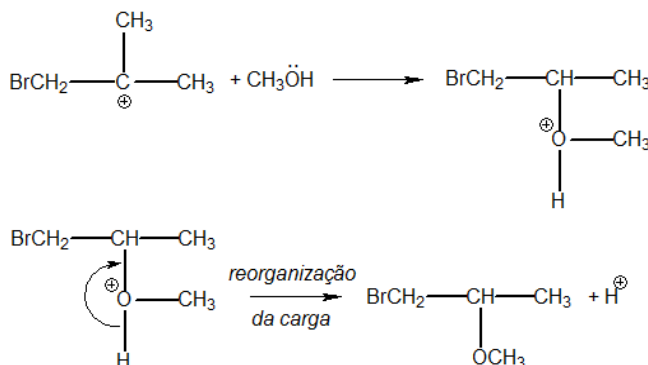
Mais uma daquelas maravilhosas questões do ITA com bastante intertextualidade entre matérias. O composto Y é um alceno, que sofre adição de halogênios e água para formar uma haloidrina.



Já o composto X deve ser um álcool, que, quando desidratado, produz o alceno Y.



No item c, acontecerá a seguinte reação diante do metanol. A primeira etapa é uma adição eletrofílica de  $\text{Br}^+$  produzindo o carbocátion terciário, que é mais estável. A seguir, o carbocátion reagirá com uma base.



Observe que a base  $\text{Br}^-$  é bem mais fraca do que o metanol, portanto, a reação acontecerá preferencialmente com o metanol, não com o brometo.



## Gabarito: discursiva

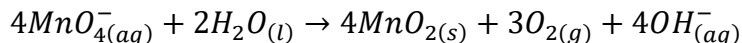
## 11. (ITA-2009)

Foi observada a reação entre um composto X e uma solução aquosa de permanganato de potássio, a quente, ocorrendo aumento do pH da solução e a formação de um composto Y sólido. Após a separação do composto Y e a neutralização da solução resultante, verificou-se a formação de um composto Z pouco solúvel em água. Assinale a opção que melhor apresenta o grupo funcional do composto orgânico X.

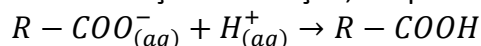
- a) Álcool
- b) Amida
- c) Amina
- d) Éster
- e) Éter

## Comentários

Questão bastante complicada. O composto X pode ser um álcool primário de cadeia longa. Ocorre aumento do pH da solução devido à formação de dióxido de manganês (Y).



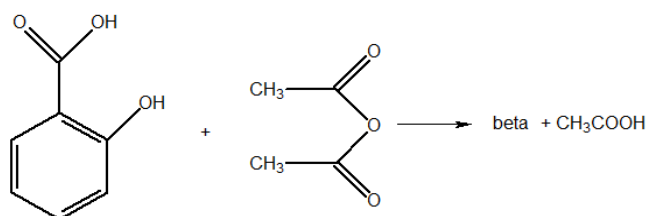
O ácido carboxílico resultante da oxidação do álcool é solúvel em soluções básicas devido à formação de um sal. Porém, com a neutralização da solução, ele passa a ser insolúvel:



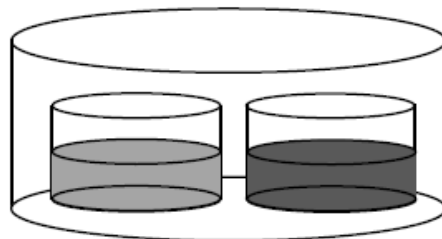
## Gabarito: A

## 12. (IME-2014)

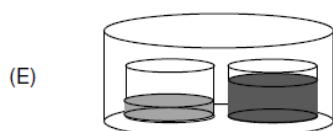
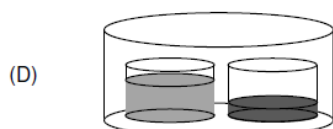
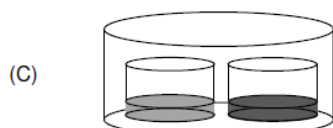
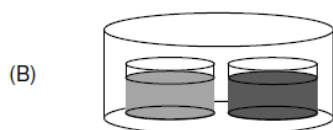
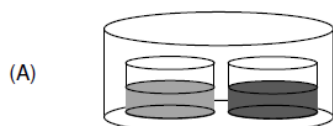
Certo composto  $\beta$  é produzido através da reação:



Dois bécheres são colocados em um sistema fechado, mantido a 40°C. O bécher da esquerda contém 200 mL de etanol, enquanto o da direita contém uma solução de 500 mg do composto  $\beta$  em 200 mL de etanol, conforme a representação a seguir.

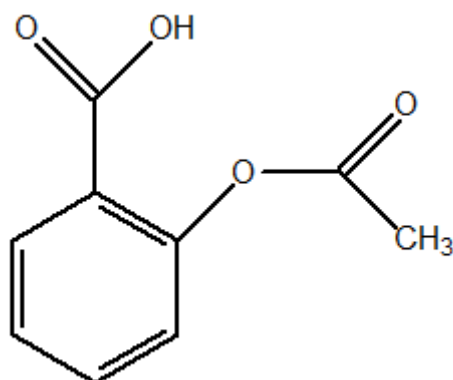


Assinale a alternativa que melhor representa os níveis de líquido nos bécheres três horas após o início do confinamento.



### Comentários

O composto beta é um éster formado pelo ácido acético com o para-hidróxi benzoico (que contém a função fenol). Portanto, é o seguinte composto:



Esse composto é, portanto, pouco volátil devido à elevada massa molecular.

Dessa forma, no bécher da esquerda, tem-se etanol puro. No bécher da direita, tem-se uma solução de etanol com um soluto não-volátil, que, portanto, apresenta uma pressão de vapor menor devido ao efeito tonoscópico.

A tendência, portanto, é de haver transferência de etanol do bécher da esquerda para o bécher da direita. A razão para isso é que o bécher da esquerda vai produzir constante uma pressão de vapor superior ao do bécher da direita. Sendo assim, na superfície da solução, ocorrerá uma tendência constante ao etanol se condensar, passando à forma líquida.

O equilíbrio aconteceria somente quando as concentrações dos solutos de ambas as soluções se igualassem, de modo que suas pressões de vapor de etanol de equilíbrio seriam iguais. Porém, como o bécher da esquerda não contém soluto, esse equilíbrio só verificaria quando esse bécher efetivamente secasse, transferindo todo o etanol para o outro bécher.

No entanto, a questão pergunta apenas o que acontece depois de três horas, não necessariamente quando o equilíbrio é atingido. Portanto, pode-se afirmar simplesmente que o bécher contendo etanol puro seca, enquanto que o outro recebe mais etanol.

**Gabarito: E**

### 13. (IME-2011)

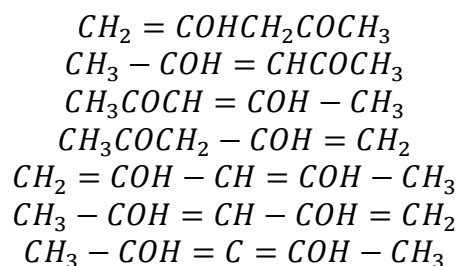
Para cada composto abaixo, apresente as fórmulas estruturais planas das formas tautoméricas, se houver, ou justifique a inexistência de tautomeria.

a)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3\text{COCH}_3$

b) Aldeído benzoico

### Comentários

a) A 2,4-pentanodiona apresenta várias formas tautoméricas:



b) O aldeído benzoico não apresenta formas tautoméricas, pois a tautomeria implicaria quebrar o anel benzênico, que é muito estável.

**Gabarito: discursiva**

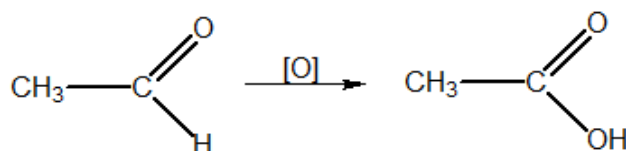
## 14. (IME-2017)

Dê as fórmulas estruturais planas dos compostos orgânicos eletronicamente neutros, oriundos do etanal, em cada uma das reações abaixo:

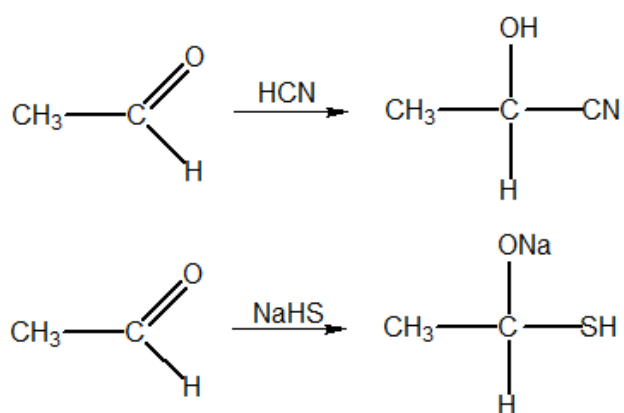
- a) Oxidação com ácido crômico;
- b) Adição de cianeto de hidrogênio;
- c) Adição de bissulfito de sódio;
- d) Redução com boroidreto de sódio;
- e) Reação de Tollens (solução de nitrato de prata amoniacal).

## Comentários

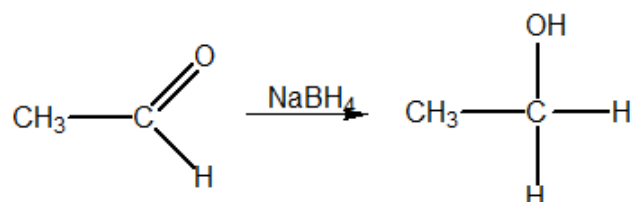
A oxidação de aldeídos produz ácidos carboxílicos. Essa é a principal reação que diferencia os aldeídos de cetonas.



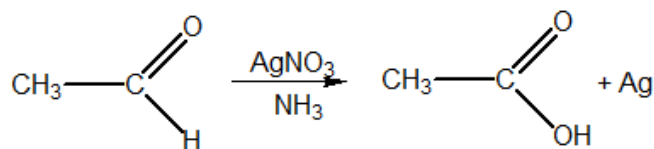
A seguir, exploramos a importante reação de substituição nucleofílica em aldeídos e cetonas. Tanto o HCN como o NaHS são nucleófilos.



A reação com boroidreto de sódio é uma redução, tendo que em vista que o  $\text{BH}_4^-$  possui hidreto, que é um poderoso redutor.



Por fim, temos a famosa reação de Tollens, que provoca a oxidação de aldeídos com a formação do espelho de prata.

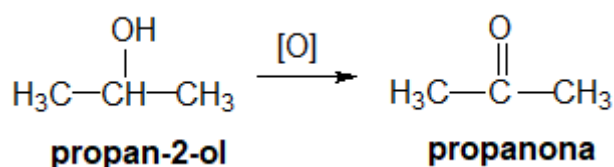
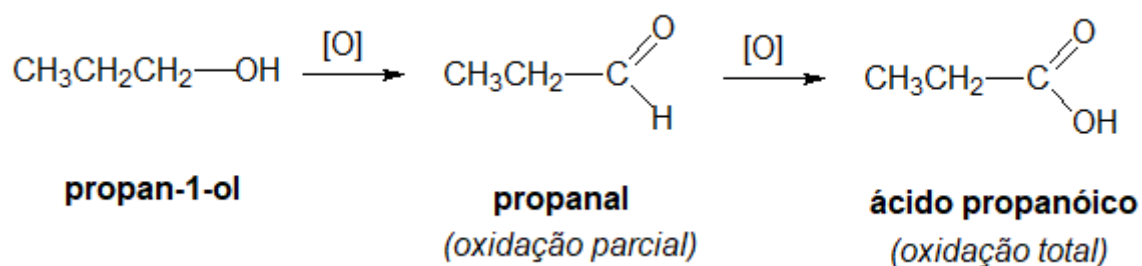


**Gabarito: discursiva**

**15. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)**

Escreva as reações de oxidação parcial e total do propan-1-ol e do propan-2-ol. Os produtos formados são diferentes?

**Comentários**



**Gabarito: discursiva**

**16. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)**

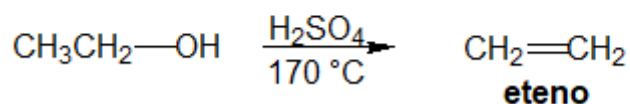
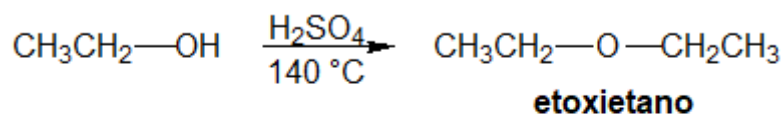
Escreva todos os quatro possíveis produtos das seguintes reações do etanol:

a) desidratação, em presença de ácido sulfúrico.

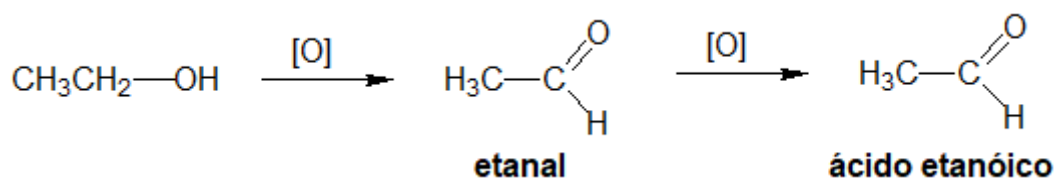
b) de oxidação, em presença de dicromato de potássio e ácido sulfúrico.

**Comentários**

a)



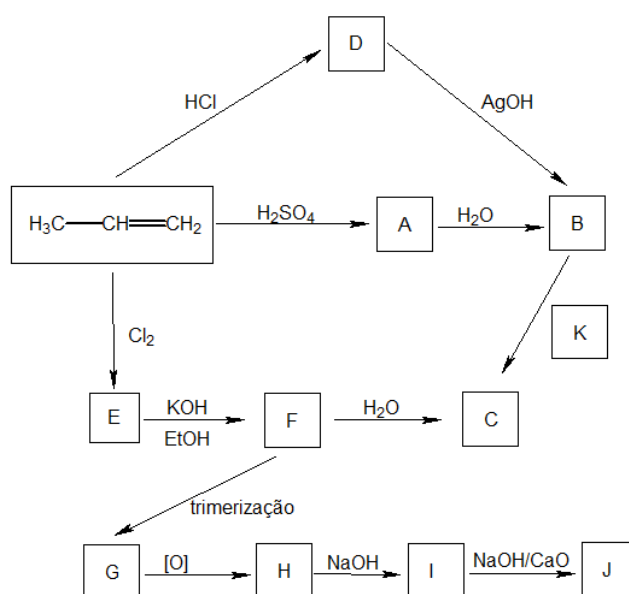
b)



**Gabarito: discursiva**

**17. (V. Nehmi)**

Determine os compostos indicados no esquema:





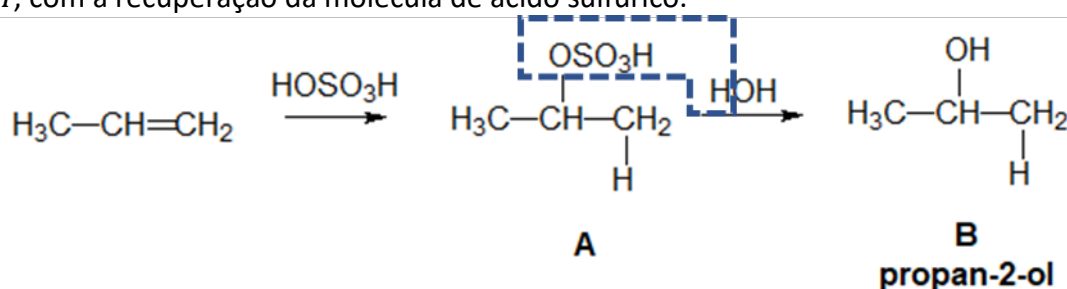


**Obs.: Na hidratação de alcenos, Victor Nehmi considera a formação de um composto intermediário A, resultante da adição eletrofílica de  $H_2SO_4$  ao alceno. Esse composto é, então, hidrolisado formando o produto conhecido.**

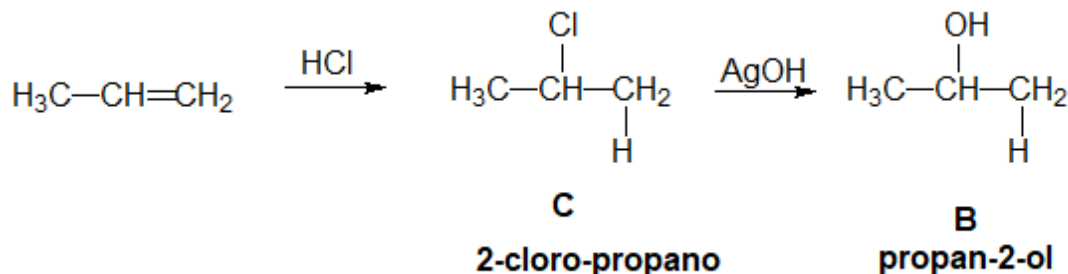
### Comentários

A questão começa com diversas reações do propeno. As adições de  $HCl$ , do  $H_2SO_4$  e do  $Cl_2$  são adições eletrofílicas. Para facilitar, podemos escrever o ácido sulfúrico como  $HOSO_3H$ . Vale ressaltar que as adições de  $HCl$  e  $H_2SO_4$  seguem a Regra de Markovnikov, em que o  $H$  se adiciona ao carbono mais hidrogenado, no caso, o carbono em  $=CH_2$ .

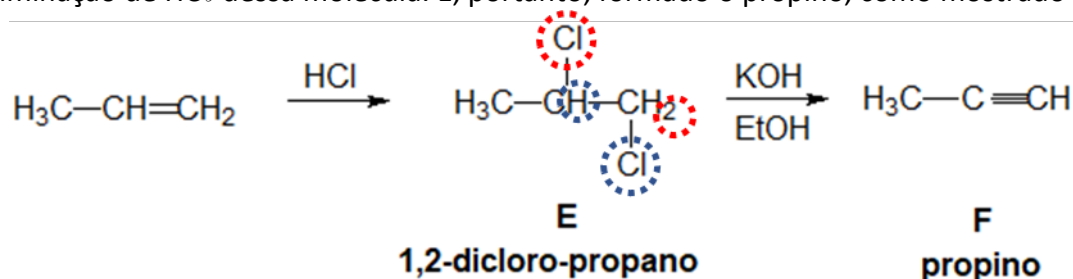
Primeiramente, vamos escrever a reação de hidratação do propeno na presença de água. Na primeira etapa, ocorre a adição de ácido sulfúrico. A seguir, o grupo  $-OSO_3H$  é substituído pelo grupo  $-OH$ , com a recuperação da molécula de ácido sulfúrico.



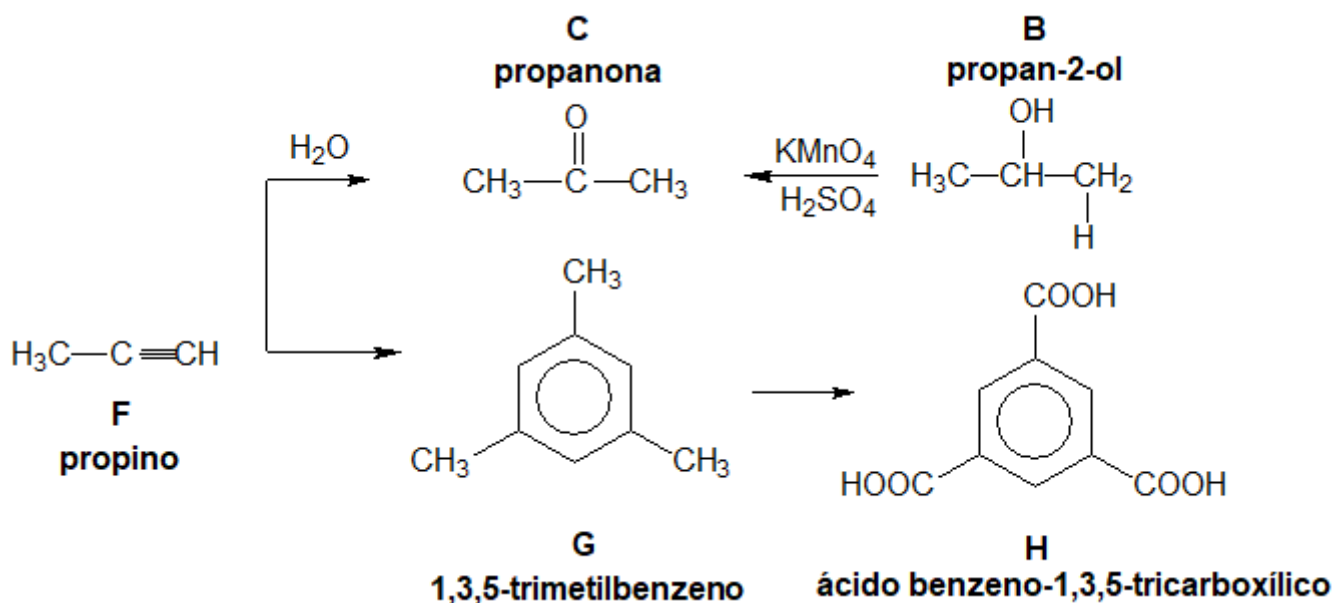
A adição de  $HCl$  também segue a Regra de Markovnikov. A adição de  $AgOH$ , que é uma base fraca, por sua vez, induz à substituição nucleofílica. Lembre-se que as bases fortes promovem eliminação, enquanto as bases fracas promovem substituição nucleofílica.



A adição de  $Cl_2$  promove a formação de 1,2-dicloro-propano (E). A adição de potassa alcóolica induz à eliminação de  $HCl$  dessa molécula. É, portanto, formado o propino, como mostrado a seguir.

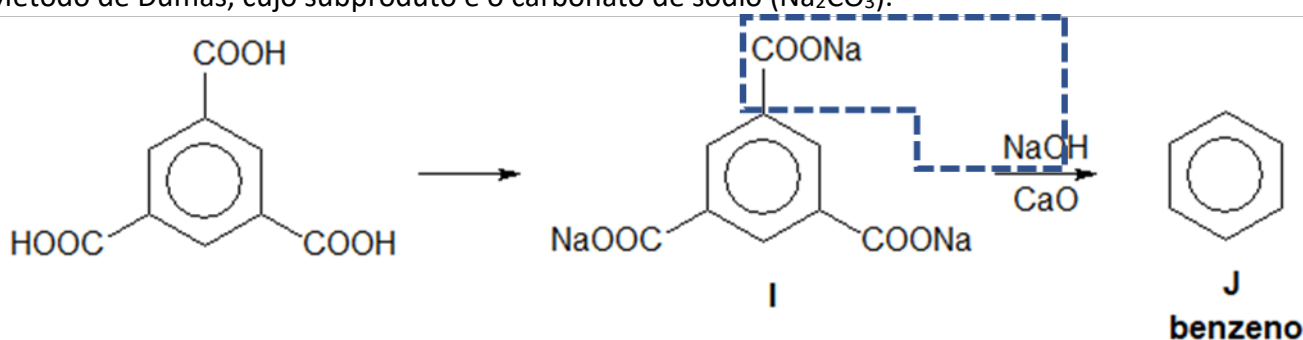


O propino, por sua vez, é um alcino, portanto, quando hidratado, produz uma cetona (C). Essa cetona, que é a propanona, pode ser produzida também pela oxidação do propano-2-ol (B).



Outra reação explorada do propino foi a trimerização, que forma o 1,3,5-trimetilbenzeno (G). Quando oxidado, esse composto produz um ácido tricarboxílico (H).

O ácido H reage com hidróxido de sódio para formar um sal. A seguir, esse sal sofre descarboxilação, formando o benzeno, diante da mistura NaOH/CaO. Essa reação é conhecida como Método de Dumas, cujo subproduto é o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).



**Gabarito:** A – ácido isopropil-sulfúrico; B – propan-2-ol; C – propanona; D – cloreto de isopropila; E – 1,2-dicloropropano; F – propino; G – 1,3,5-trimetil-benzeno; H – ácido benzeno-tricarboxílico-1,3,5; I – benzeno-tricarboxilato de sódio-1,3,5; J – benzeno; K –  $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$

### 18. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Como podemos diferenciar, quimicamente, um cresol (metil hidroxí benzeno) do álcool benzílico, que são isômeros entre si?

#### Comentários

O cresol é um fenol, portanto, reage com bases fortes, enquanto que o álcool somente reage diretamente com metais.

Portanto, basta reagir o composto desconhecido com hidróxido de sódio. Se houver reação, é um fenol, portanto, um cresol. Se não houver reação, é um álcool, portanto, o álcool benzílico.

**Gabarito:** reação com hidróxido de sódio



**19. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)**

A oxidação de um determinado álcool com permanganato de potássio produziu o seguinte composto:



Esse composto apresenta estereoisômeros?

- Determine a fórmula estrutural do álcool que, quando oxidado, produz esse composto.
- Esse álcool apresenta estereoisômeros?
- Determine o produto da eliminação completa de água do álcool obtido no item b.
- É possível regenerar o álcool do item b pela adição de água em meio ácido.

**Comentários**

- O carbono 3 é assimétrico, portanto, o composto apresenta dois estereoisômeros.
- $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
- Esse álcool apresenta dois carbonos assimétricos, portanto, quatro estereoisômeros.
- $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$
- Não, porque o produto formado é da adição Markovnikov:  
 $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) - \text{CHOH} - \text{CH}_3$

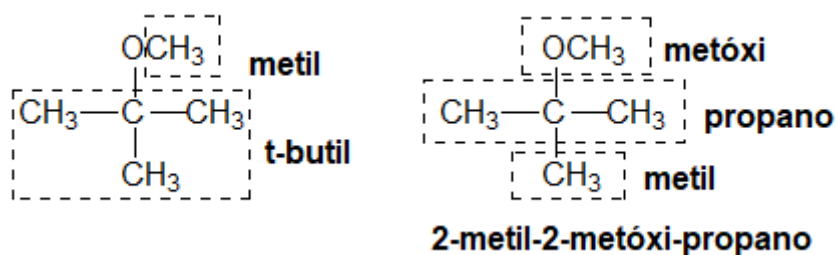
**Gabarito: discursiva**

**20. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)**

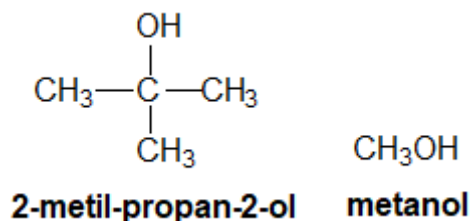
O terc-butilmetiléter é muito utilizado como agente antidetonante para a gasolina. A respeito dessa substância, pede-se:

- A sua fórmula estrutural.
- As fórmulas estruturais e os nomes oficiais dos álcoois que podem formá-la por meio de reação de desidratação intermolecular conjunta.
- A sua nomenclatura IUPAC utilizando o prefixo –oxi.

## Comentários



O 2-metil-2-metóxi-propano pode ser originado pela reação entre o metanol e o propano-2-ol.



## Gabarito: discursiva

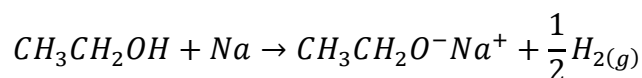
### 21. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

As funções oxigenadas podem reagir com metais devido à sua polaridade. Escreva as seguintes reações.

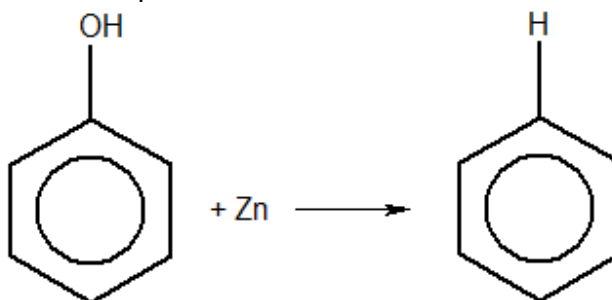
- Etanol com sódio metálico.
- Fenol com zinco.

## Comentários

As primeiras é uma reação de deslocamento.



O fenol, por sua vez, é reduzido pelo zinco.



## Gabarito: discursiva

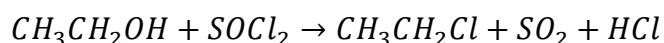
**22. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)**

A síntese de éteres simétricos a partir da desidratação de álcoois é complicada, principalmente devido ao fato de concorrer com a eliminação.

- a) Proponha um reagente para converter o etanol ao cloreto de etila.
- b) Explique por que a reação do cloreto de etila com óxido de prata gera o éter (produto de substituição nucleofílica) como produto principal, em vez de produzir o produto de eliminação.

**Comentários**

O etanol pode ser convertido ao cloreto de etila com o uso de compostos hiperhalogenados, como o cloreto de tionila ( $SOCl_2$ )



O óxido de prata, por sua vez, é uma base muito fraca, portanto favorece a substituição nucleofílica. Na presença de bases fortes e volumosas, com o íon tert-butóxido, a reação produziria principalmente o alceno, produto de eliminação.

**Gabarito: discursiva**

---