

CURSO INTENSIVO 2022

ITA - 2022

Química

Prof. Thiago





Sumário

APRESENTAÇÃO DA AULA	5
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS E FUNÇÕES NITROGENADAS NAS PROVAS DO ITA	5
1. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	5
1.1. Propriedades Físicas dos Ácidos Carboxílicos	6
1.2. Ácidos Graxos	7
1.2.1. Gorduras Trans	8
1.3. Síntese de Ácidos Carboxílicos	8
1.3.1. Reações de Oxidação	9
1.3.1.1. Oxidação de Álcoois Primários ou Aldeídos	9
1.3.1.2. Oxidação Enérgica de Alcenos Secundários	9
1.3.1.3. Oxidação das cadeias laterais em anéis aromáticos	9
1.3.1. Adição de CO ₂ a Compostos de Grignard	10
1.3.3. Aquecimento de derivados do Ácido Malônico	11
1.3.4. Hidrólise de Derivados de Ácidos	11
1.4. Reações dos Ácidos Carboxílicos	11
1.4.1. Caráter Ácido	11
1.4.2. Reação de esterificação	12
1.4.3. Reações com Compostos Hiper-Halogenados	13
1.4.4. Halogenação no Carbono alfa	13
1.4.7. Reações do Ácido Fórmico	13
2. DERIVADOS DE ÁCIDOS	14
2.1. Forma Geral e Nomenclatura	14
2.1.1. Ésteres	14
2.1.2. Anidridos e Cloretos de Ácido	15
2.3. Síntese	15
2.3.1. Síntese de Ésteres	15
2.3.2. Síntese de Anidridos	16
2.3.3. Síntese de Cloretos de Ácido	16
2.4. Reações dos Ésteres	17
2.4.1. Hidrólise Alcalina	17
2.4.2. Redução	17
2.4.3. Alcoolise (Transesterificação)	17
2.4.4. Amonólise	18
2.5. Reações dos Anidridos e Cloretos de Ácidos	18
2.5.1. Redução de Haletos de Alquila	19
3. COMPOSTOS SULFURADOS	25
3.1. O Átomo de Enxofre	25



3.2. Tióis	25
3.3. Reações dos Fenóis	26
3.3.1. Propriedades Físicas e Químicas dos Tióis	26
3.4. Tioéteres	27
3.5. Ácidos Sulfônicos	27
4. AMINAS	27
4.1. O Átomo de Nitrogênio	28
4.1.1. Compostos com Hidrogênio	28
4.1.2. Compostos com Oxigênio	28
4.2. Forma geral e Nomenclatura	29
4.2.1. Propriedades Físicas	30
4.2.2. Caráter Básico	31
4.2.3. Sais e Hidróxido de Amínio Quaternário	33
4.3. Síntese de Aminas	33
4.3.1. Alquilação da Amônia	33
4.3.2. Adição de Amônia a Aldeídos e Cetonas	34
4.3.3. Redução de vários compostos nitrogenados	35
4.3.4. Síntese da Anilina	35
4.4. Reações de Aminas	36
4.4.1. Reações de Acilação	36
4.4.2. Reação com Clorofórmio	36
4.5. Reações de Aminas com Ácido Nitroso	37
4.5.1. Aminas Primárias Aromáticas	37
4.5.2. Aminas Primárias Alifáticas	38
4.5.3. Aminas Secundárias	38
4.5.4. Aminas Terciárias	38
4.5.5. Identificação de Aminas	39
4.5.5. Reação com Cloreto de Benzeno-Sulfonila	40
5. AMIDAS	47
5.1. Propriedades Físicas	48
5.2. Síntese	49
5.2.1. Aquecimento de Sais de Amônio	49
5.2.2. Hidratação de Nitrilas	49
5.2.3. Reação de Cloretos de Ácido com Amônia ou Aminas	49
5.3. Reações	49
5.3.1. Síntese de Gabriel para aminas primárias	49
5.3.2. Hidrogenação Catalítica	50
5.3.3. Desidratação	51
5.3.3. Hidratação	51
5.3.4. Reações com Ácido Nitroso	51
6. NITRILAS E ISONITRILAS	52
6.1. Síntese	52
6.1.1. Substituição Nucleofílica em Haletos	52
6.1.2. Nitrilas: Desidratação de Sais de Amônio	53



6.1.3. Isonitrilas: Reação de Aminas Primárias com Clorofórmio	53
6.2. Reações	53
6.2.1. Hidrólise	53
6.2.2. Hidrogenação Catalítica	54
6.2.3. Adição de Compostos de Grignard	54
6.2.3. Alcóolise	54
6.2.3. Reações de Adição	55
7. LISTA DE QUESTÕES PROPOSTAS	56
7.1. Gabarito	64
8. LISTA DE QUESTÕES COMENTADAS	65

Apresentação da Aula

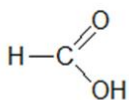
Nesse Capítulo, vamos estudar os ácidos carboxílicos, seus derivados e as funções nitrogenadas.

Ácidos Carboxílicos e Funções Nitrogenadas nas Provas do ITA

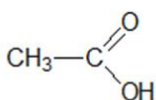
Os ácidos carboxílicos são muito cobrados nas provas do ITA. Portanto, você precisa ler esse capítulo com muita atenção.

1. Ácidos Carboxílicos

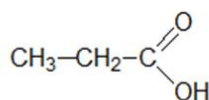
Os ácidos carboxílicos são os principais ácidos da Química Orgânica. Eles são caracterizados pelo seguinte grupo funcional, denominado **carboxila**. Sua nomenclatura é feita utilizando o sufixo **–óico**. Como o grupo funcional se localiza necessariamente na ponta da cadeia, não há necessidade de marcar a posição desse grupo funcional.



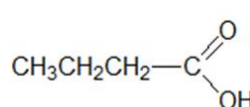
ácido metanóico
ácido fórmico



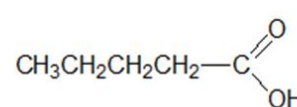
ácido etanóico
ácido acético



ácido propanóico
ácido propiônico



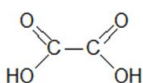
ácido butanóico
ácido butírico



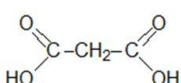
ácido pentanóico
ácido valérico

Figura 1: Exemplos de Ácidos Carboxílicos

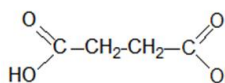
Existem também os ácidos dicarboxílicos, ou seja, os que possuem duas carboxilas.



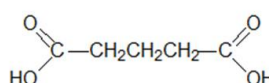
ácido etanodióico
ácido oxálico



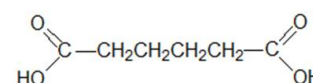
ácido propanodióico
ácido malônico



ácido butanodióico
ácido succínico



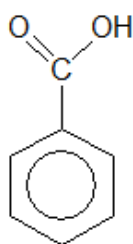
ácido pentanodióico
ácido glutárico



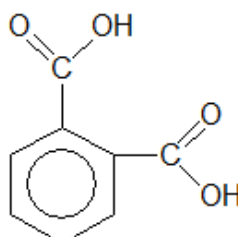
ácido hexanodióico
ácido adipico

Figura 2: Exemplos de Ácidos Dicarboxílicos

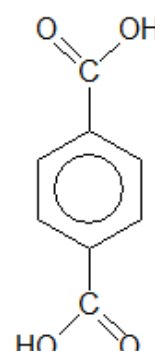
Vamos ver, agora, alguns exemplos de ácidos carboxílicos aromáticos.



ácido fenil-metanóico
ácido benzóico



ácido 1,2-benzoldicarboxílico
ácido ftálico

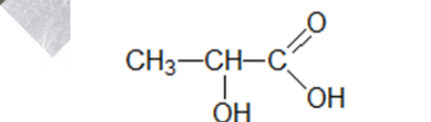


ácido 1,4-benzoldicarboxílico
ácido tereftálico

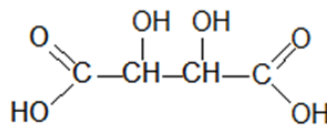
Figura 3: Exemplos de Ácidos Carboxílicos Aromáticos

O ácido carboxílico é geralmente considerado o principal grupo funcional de um composto orgânico. Portanto, no caso de funções mistas, o grupo funcional associado a outra função é nomeado como um radical, conforme mostrado na Figura 4.

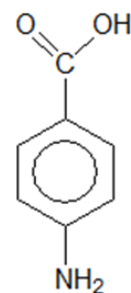
Radical	Nome
$-OH$	hidróxi
$-OCH_3$	metóxi
$-NH_2$	amino
$-CO-$	oxo



ácido 2-hidróxi-propanóico
ácido láctico



ácido 2,3-di-hidróxi-butanodióico
ácido tartárico



ácido para-aminobenzóico

Figura 4: Exemplos de Funções Mistas

1.1. Propriedades Físicas dos Ácidos Carboxílicos

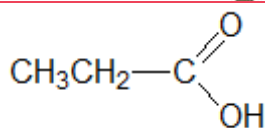
Os ácidos carboxílicos são bastante polares e, por isso, apresentam elevadas temperaturas de ebulição em comparação aos álcoois, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Comparação entre as temperaturas de ebulição de diversas espécies

Fórmula Estrutural	Composto	Massa Molar	Função	Temperatura de Ebulição
CH_3-CH_2-OH	Etanol	46 g/mol	Álcool	78°C
$CH_3-C(=O)OH$	Ácido Etanóico	60 g/mol	Ácido	118°C
$CH_3-CH(OH)-CH_3$	Propan-2-ol	60 g/mol	Álcool	82,6°C
$CH_3CH_2-C(=O)OH$	Ácido Propanóico	74 g/mol	Ácido	141,2°C

Tabela 2: Comparação entre as temperaturas de ebulição de diversas espécies

Fórmula Estrutural	Composto	Massa Molar	Função	Temperatura de Ebulição
CH_3-CH_2-OH	Etanol	46 g/mol	Álcool	78°C
$CH_3-C(=O)OH$	Ácido Etanóico	60 g/mol	Ácido	118°C
CH_3-O-CH_3	Metoximetano	46 g/mol	Éter	-24°C
$CH_3-CH(OH)-CH_3$	Propan-2-ol	60 g/mol	Álcool	82,6°C



Ácido Propanóico

74 g/mol

Ácido

141,2°C

Os ácidos de cadeia curta e seus respectivos sais são bastante solúveis em água. É importante observar que, à medida que a cadeia carbônica cresce, a solubilidade em água do ácido diminui.

Os ácidos a partir de 6 carbonos passam a apresentar solubilidade bastante limitada. A partir de 10 carbonos, são considerados pouco solúveis.

Porém, os sais, por serem iônicos, apresentam interações muito mais intensas com a molécula de água. Por isso, mesmo os sais de cadeia muito longa são solúveis.

CURIOSIDADE



O nome vulgar do ácido etanoico é **ácido acético**, que vem do latim *acetum*, que significa *azedo*. A razão para isso é que esses ácidos é o principal constituinte do vinagre, que nada mais é do que uma solução aquosa dessa substância.

O nome vinagre, por sua vez, vem de *vin aigre*, que significa *vinho azedo*, em francês. É uma alusão ao fato de que o vinagre pode ser obtido a partir do vinho, deixando-o em contato com o oxigênio do ar.

1.2. Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos de cadeia alquílica longa, que pode conter de 4 a 28 carbonos, saturada ou insaturada. Normalmente, os ácidos apresentam um número de par de carbonos, mas existem alguns casos de ácidos graxos com número ímpar de carbonos.

Quando insaturados, é comum a numeração usando o sistema **ômega**, em que a numeração começa da extremidade oposta à carboxila.

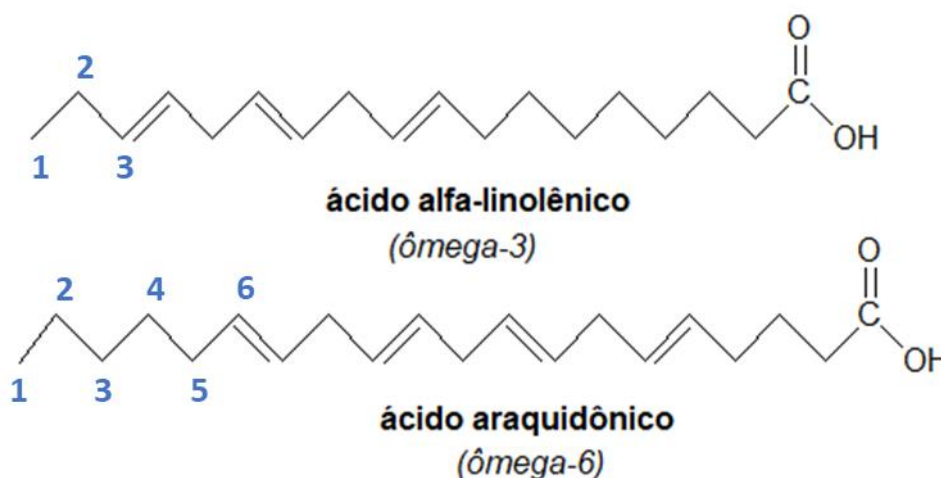


Figura 5: Exemplos de Ácidos Graxos Insaturados

Os óleos e as gorduras são ésteres dos ácidos graxos com o glicerol (propanotriol):

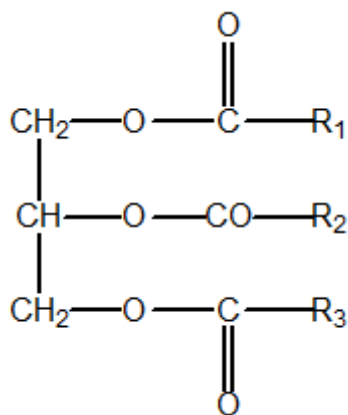


Figura 6: Forma Geral de um Óleo ou Gordura

A literatura cita que as principais diferenças entre os óleos e as gorduras são que as gorduras são formadas por ácidos graxos saturados e são sólidas à temperatura ambiente, enquanto os óleos são formados por ácidos graxos insaturados e são líquidos à temperatura ambiente.

Tabela 3: Diferenças entre Óleos e Gorduras

Óleos	Gorduras
Ácidos graxos insaturados	Ácidos graxos saturados
Líquidos à temperatura ambiente	Sólidas à temperatura ambiente
Origem Vegetal	Origem Animal

1.2.1. Gorduras Trans

Como os óleos são insaturados, intrinsecamente, eles apresentam isomeria cis-trans. As gorduras **trans** são consideradas o grande terror da alimentação moderna.

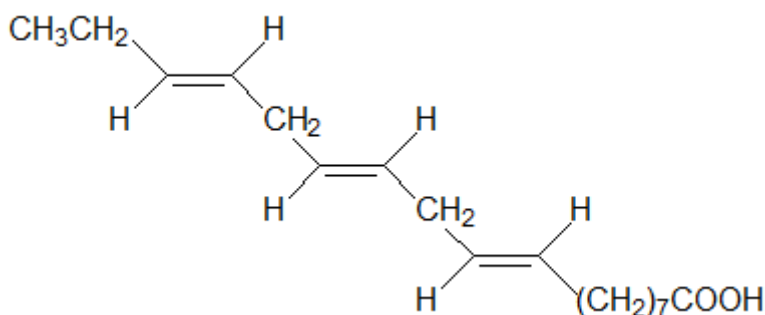


Figura 7: Exemplo de Gordura Trans

Para resolver esse problema, é muito comum o processo de **hidrogenação**, que consiste em transformar um óleo insaturado em uma gordura saturada. A hidrogenação pode ser:

- **Natural**, que ocorre nos ruminantes. Ao ingerir óleos vegetais insaturados, eles hidrogenam com o auxílio das enzimas providas por sua flora microbiana intestinal.
- **Industrial**, em que os óleos insaturados recebem diretamente a adição de H_2/Ni .

1.3. Síntese de Ácidos Carboxílicos

1.3.1. Reações de Oxidação

É relativamente fácil produzir ácidos carboxílicos com o uso de permanganato de potássio em meio ácido ou outros agentes oxidantes comuns.

1.3.1.1. Oxidação de Álcoois Primários ou Aldeídos

Os álcoois primários, quando oxidados, produzem aldeídos e, depois, ácidos carboxílicos.

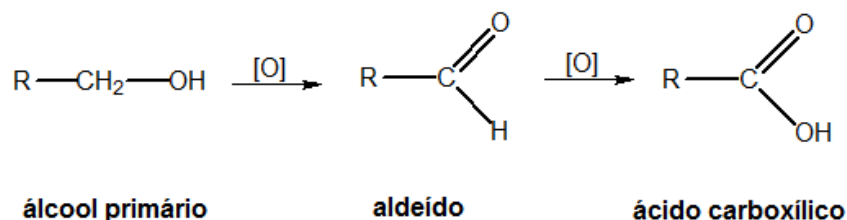


Figura 8: Oxidação de Álcoois Primários e Aldeídos

1.3.1.2. Oxidação Enérgica de Alcenos Secundários

O permanganato de potássio em meio ácido é um poderoso agente oxidante. Por isso, quando em meio ácido, os produtos da

Portanto, os produtos da oxidação enérgica são:

Tabela 4: Produtos da Oxidação Enérgica

Tipo de Carbono	Produto
Primário	CO ₂ e H ₂ O
Secundário	Ácido Carboxílico
Terciário	Cetona

Considere a oxidação enérgica do 2,4-dimetil 1,3-hexadieno.

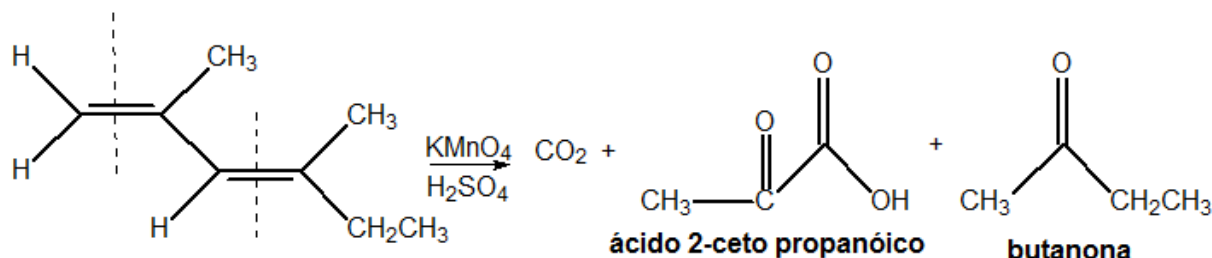


Figura 9: Exemplo de Oxidação Enérgica

1.3.1.3. Oxidação das cadeias laterais em anéis aromáticos

A oxidação de uma ramificação qualquer no composto aromático sempre produz uma carboxila, independentemente de quantos carbonos tiver a ramificação.

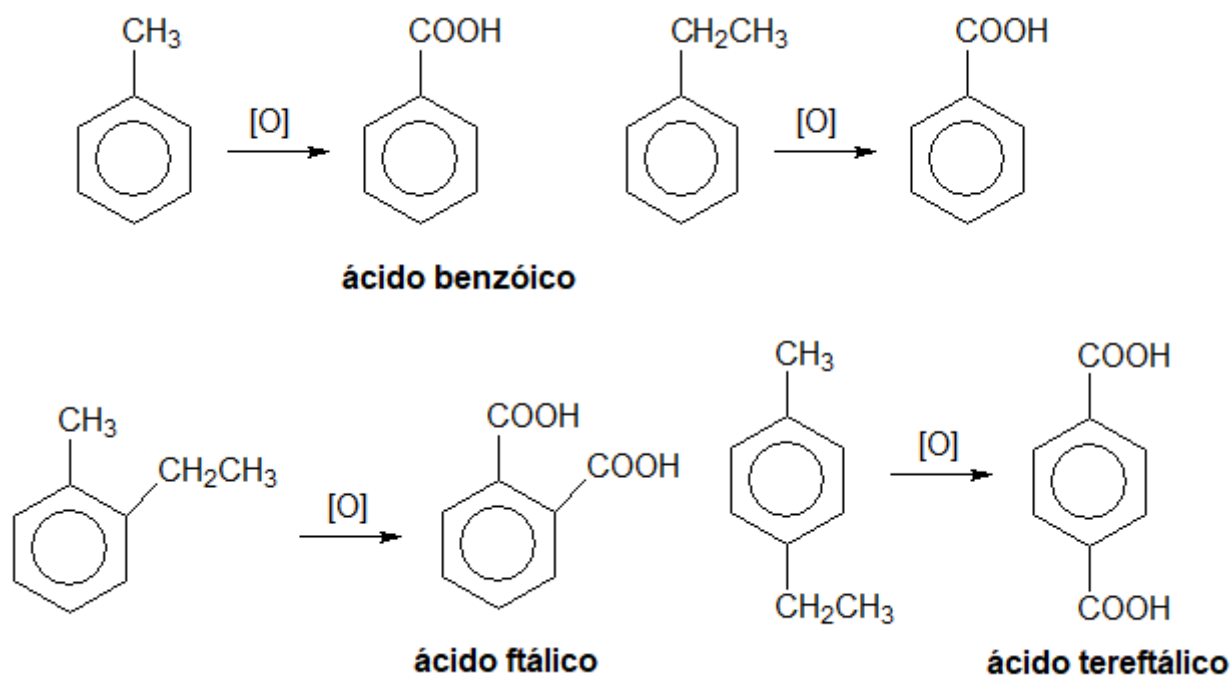
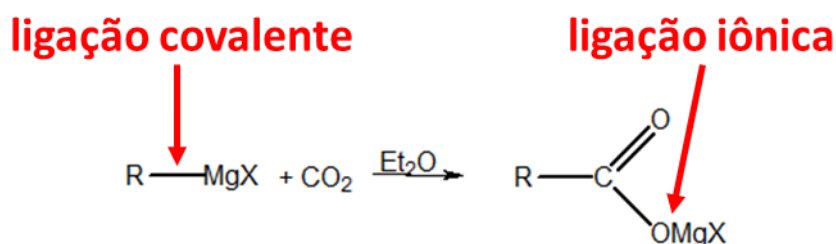


Figura 10: Oxidação de Cadeias Laterais de Compostos Aromáticos

1.3.1. Adição de CO_2 a Compostos de Grignard

Os compostos de Grignard possuem uma ligação bastante interessante. Trata-se do magnésio, que é um dos metais mais eletropositivos da Tabela Periódica, forma uma **ligação covalente** com o átomo de carbono.

O dióxido de carbono (CO_2), por sua vez, que é um óxido ácido, pode, portanto, reagir com os compostos de Grignard, de modo a formar uma ligação iônica com o magnésio.

Figura 11: Reação dos Compostos de Grignard com CO_2

O composto iônico formado pela reação entre o reagente de Grignard e o dióxido de carbono é um sal de magnésio misto entre carboxilato e haleto. Esse sal, ao ser hidrolisado, libera um ácido carboxílico e, como subproduto, um haleto básico de magnésio – $\text{Mg}(\text{OH})\text{X}$.

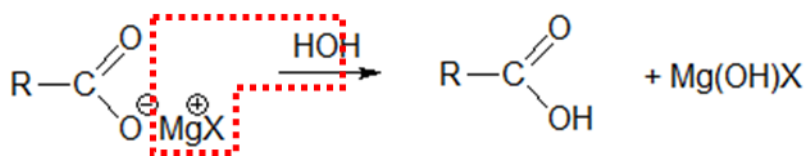


Figura 12: Síntese de Ácidos Carboxílicos a partir de Compostos de Grignard

1.3.3. Aquecimento de derivados do Ácido Malônico

De maneira resumida, nessa reação, ocorre a perda de uma molécula de CO_2 .

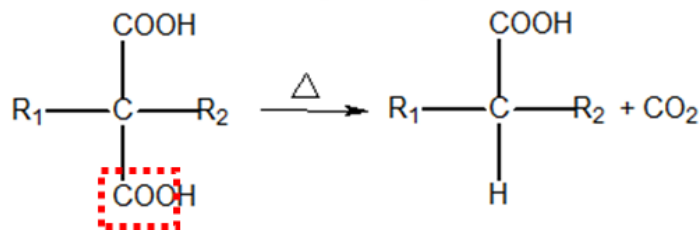


Figura 13: Aquecimento de Derivados do Ácido Malônico

1.3.4. Hidrólise de Derivados de Ácidos

Os derivados de ácidos incluem sais, ésteres, anidridos, amidas, nitrilas e cloretos de ácidos.

A hidrólise de ésteres é bastante importante, pois muitos ésteres são encontrados na natureza, entre os quais se destacam as gorduras e algumas essências vegetais.

Em meio básico, os ésteres sofrem hidrólise, revelando a porção de sua molécula constituída por ácido carboxílico, que reage com a base presente no meio.

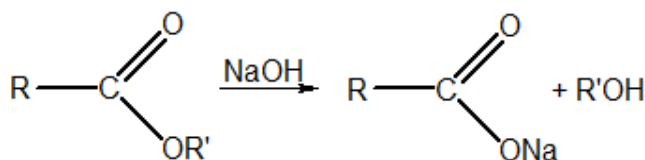


Figura 14: Hidrólise de Ésteres

As nitrilas podem ser hidrolisadas ocorrer em meio ácido ou em meio básico, como ilustrado na Figura 15. Inicialmente, a hidratação produz amidas, que são estáveis em meio neutro. Porém, quando submetidas a faixas de pH mais extremas, elas produzem ácido carboxílico.

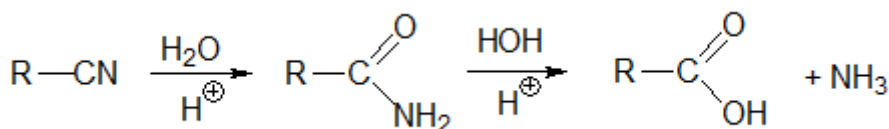


Figura 15: Hidrólise de Nitrilas

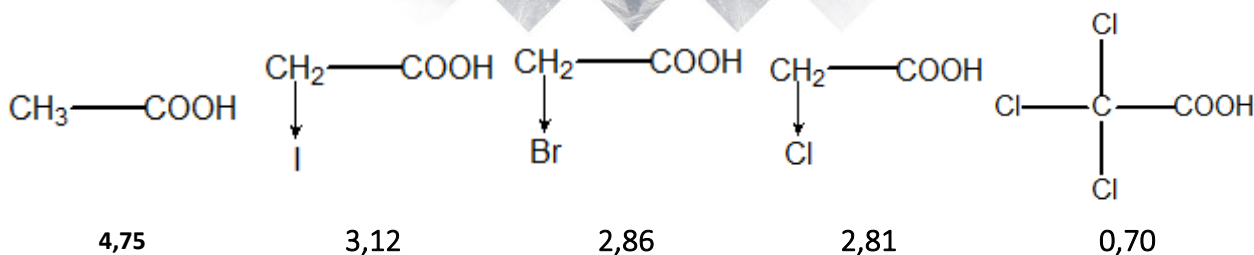
1.4. Reações dos Ácidos Carboxílicos

Embora apresentem uma carbonila e uma hidroxila, os ácidos carboxílicos não reagem como aldeídos nem como cetonas nem como álcoois. Eles apresentam um conjunto próprio de reações que precisa ser memorizado.

1.4.1. Caráter Ácido

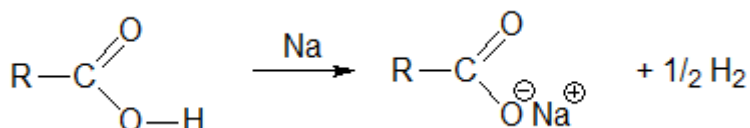
Os ácidos carboxílicos são os ácidos mais importantes da Química Orgânica. O aumento da força ácida é ainda mais notável quando se utiliza grupos removedores mais fortes. Considere os seguintes ácidos.

Tabela 5: Aumento da Força Ácida

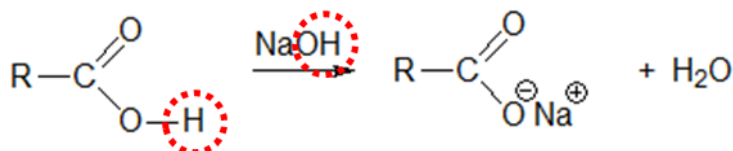


Devido ao seu caráter ácido, os ácidos carboxílicos sofrem as mesmas reações conhecidas dos ácidos inorgânicos:

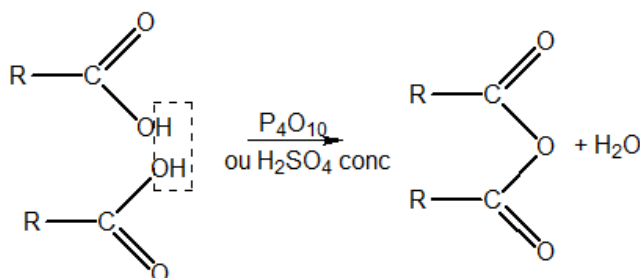
- **Reações com metais**, exceto os nobres, formando um sal e liberando gás hidrogênio:



- **Reações com bases**, liberando sal e água:



- **Desidratação**, formando anidridos:



1.4.2. Reação de esterificação

A esterificação direta ou **esterificação de Fischer** é a reação entre o ácido e o álcool. É uma reação lenta, reversível (rendimento da ordem de 60%) e é catalisada por ácidos minerais fortes (H_2SO_4 e HCl concentrados).

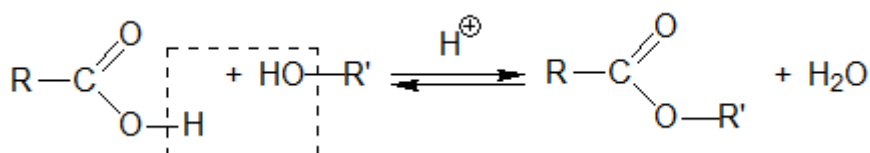
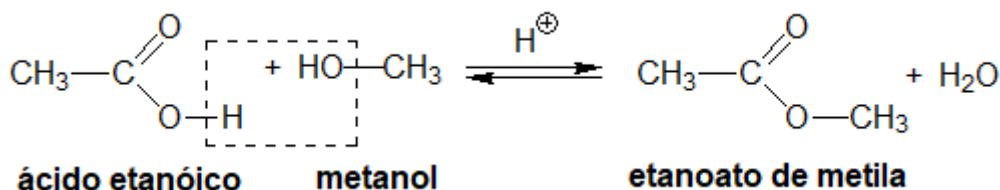


Figura 16: Esterificação de Fischer

Os álcoois primários são os mais reativos. Vejamos alguns exemplos.



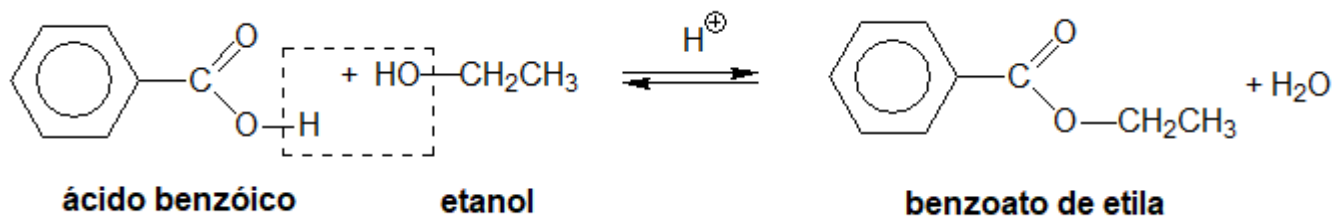


Figura 17: Exemplos de Esterificação de Fischer

Os fenóis, por sua vez, são poucos reativos e não reagem diretamente com os ácidos. Veremos mais adiante que são utilizados derivados de ácidos para produzir ésteres de fenóis.

1.4.3. Reações com Compostos Hiper-Halogenados

A reação dos ácidos com PCl_5 e SOCl_2 é semelhante à dos álcoois e produz cloretos de ácido.

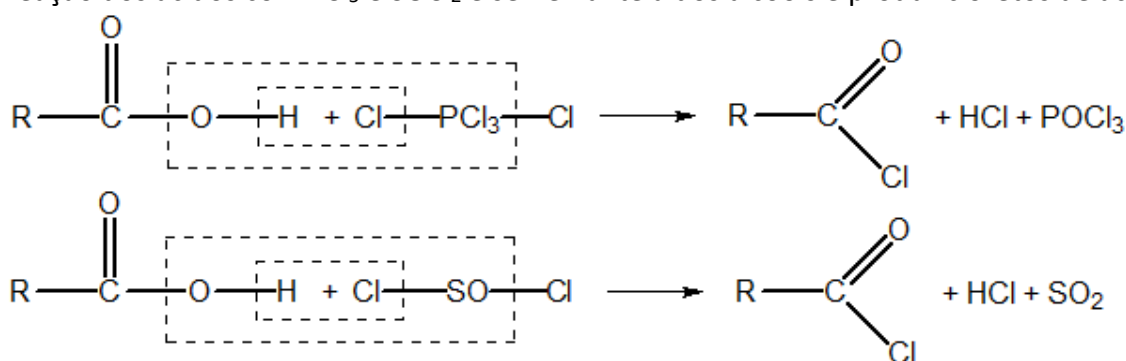
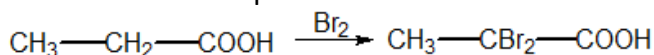


Figura 18: Reações com Compostos Hiper-Halogenados

1.4.4. Halogenação no Carbono alfa

Os hidrogênios do carbono alfa à carboxila são bastante ativados por ela. Sendo assim, eles são facilmente substituídos por cloro ou bromo a quente.



Note que a reação não prossegue para os carbonos beta e gama.

1.4.7. Reações do Ácido Fórmico

O ácido fórmico é muito especial. Ao contrário dos outros ácidos, é um redutor, como mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Além disso, o ácido fórmico se decompõe por aquecimento e ao ser tratado por PCl_5 :

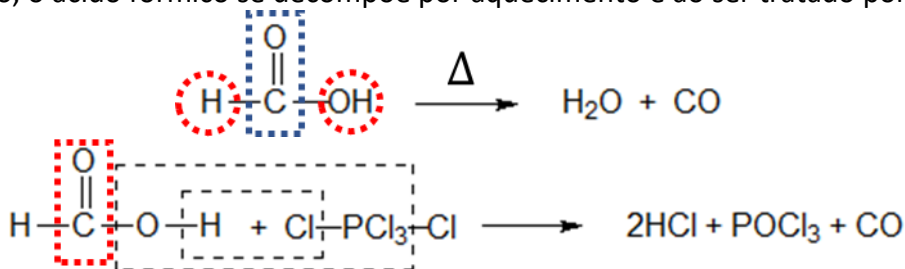


Figura 19: Reações Particulares do Ácido Fórmico

Em geral, consideramos que o monóxido de carbono é um óxido neutro. Porém, em altas temperaturas, ele se comporta como um anidrido do ácido fórmico. Outro exemplo disso é a reação com o hidróxido de sódio concentrado em altas pressões e altas temperaturas.

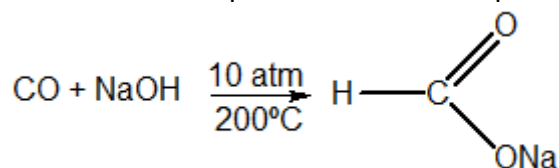


Figura 20: Reação entre CO e NaOH

2. Derivados de Ácidos

Esse capítulo inclui o estudo de ésteres, anidridos e cloretos de ácido.

2.1. Forma Geral e Nomenclatura

2.1.1. Ésteres

Em geral, os ésteres são entendidos como o resultado da reação entre um ácido e um álcool em que ocorre a perda de uma molécula de água.

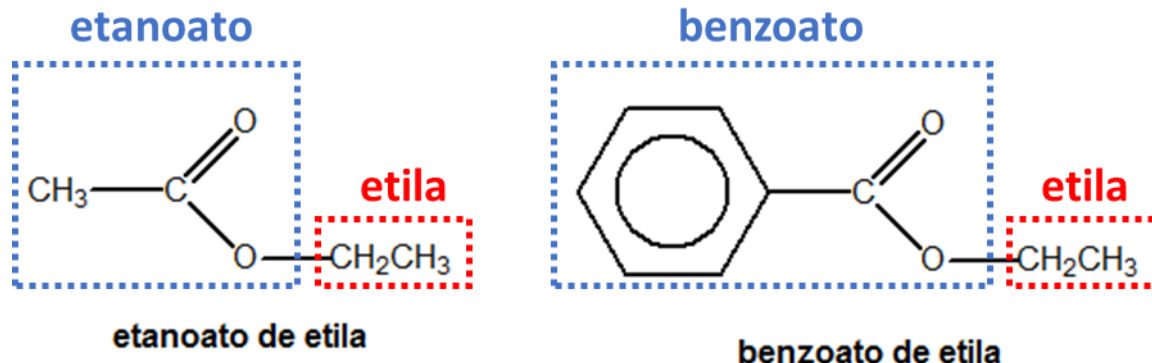


Figura 21: Exemplos de Ésteres Orgânicos

Porém, não se vicia em acreditar que existem apenas ésteres de ácidos carboxílicos. Qualquer ácido, inclusive os inorgânicos, podem formar ésteres quando condensados com álcoois. Um dos exemplos mais importantes é a **trinitroglicerina**.

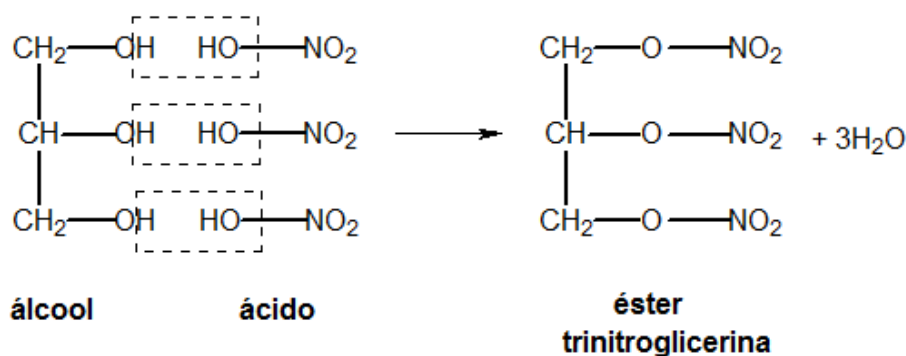


Figura 22: Formação de trinitroglicerina

2.1.2. Anidridos e Cloretos de Ácido

Um anidrido é o produto da desidratação de moléculas de um ácido. Os anidridos orgânicos têm sua nomenclatura igual ao ácido original.

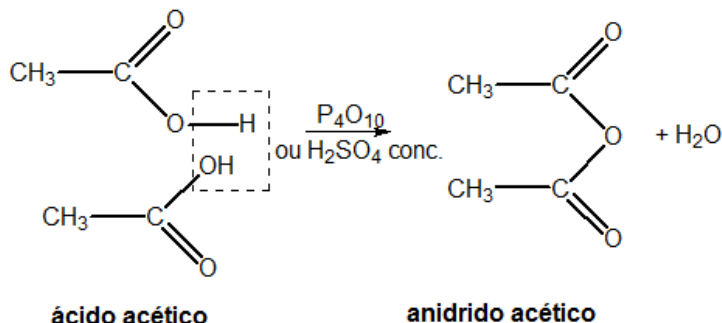


Figura 23: Anidrido Acético

Por outro lado, os cloretos de ácido podem ser entendidos como ésteres mistos entre um ácido carboxílico e o HCl. Inclusive, em meio aquoso, os cloretos de ácido realmente verificam o seguinte equilíbrio.

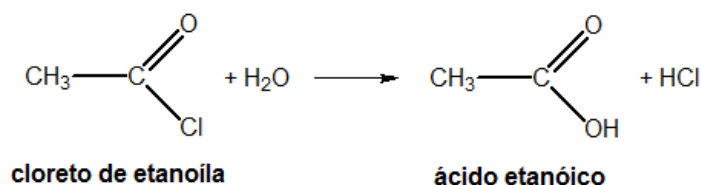


Figura 24: Equilíbrio entre Cloretos de Ácido e Água

Embora sejam teoricamente possíveis, na prática, não se verifica a existência de brometos ou iodetos de ácido.

Os anidridos e os cloretos de ácido são mais reativos que os ácidos carboxílicos. Por isso, eles são utilizados como substitutos ao ácido em reações que seriam lentas ou dariam rendimentos baixos com o ácido.

2.3. Síntese

2.3.1. Síntese de Ésteres

A reação mais comum e conhecida é a esterificação direta ou **esterificação de Fischer**. No entanto, é importante lembrar que essa reação costuma dar rendimentos baixos, porque ocorre um equilíbrio químico.

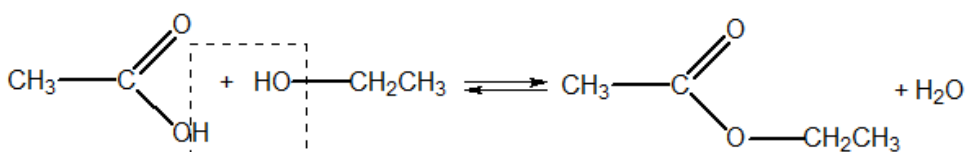


Figura 25: Esterificação de Fischer

Quando se deseja obter um bom rendimento, é interessante utilizar um anidrido ou um cloreto de ácido em substituição ao ácido carboxílico, pois esses são mais reativos que o próprio ácido.

Além disso, essa reação é muito lenta e praticamente impossível de acontecer com fenóis no lugar de álcoois. **Para a esterificação com fenóis ou quando se deseja obter bons rendimentos,** utiliza-se um anidrido ou cloreto de ácido como reagente.

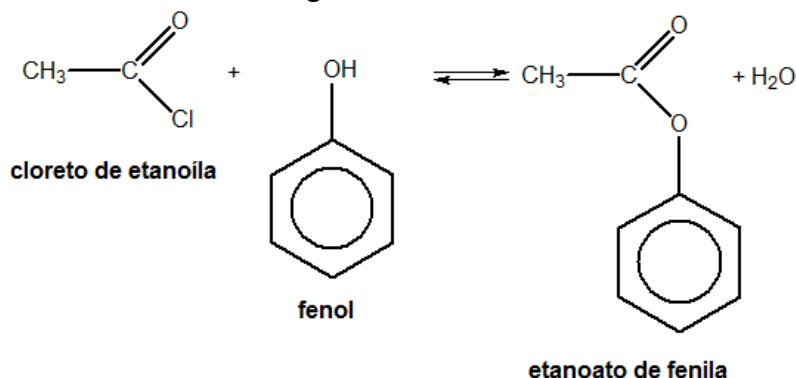


Figura 26: Esterificações com Cloretos de Ácido e Anidridos

2.3.2. Síntese de Anidridos

Os anidridos são o produto da desidratação de um ácido. Portanto, deve-se colocar o ácido na presença de um agente desidratante forte, como P_4O_{10} ou H_2SO_4 concentrado e aquecer. O pentóxido de difósforo, por ser um desidratante mais forte, é o mais utilizado.

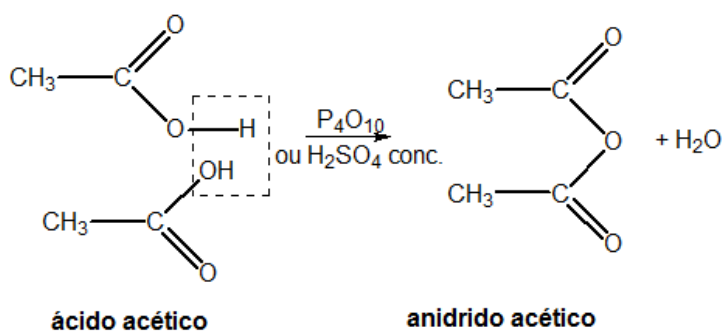


Figura 27: Anidrido Acético

2.3.3. Síntese de Cloretos de Ácido

Os cloretos de ácido, por sua vez, são obtidos de maneira semelhante aos alquila. Reage-se os ácidos carboxílicos com compostos hiper-halogenados, como PCl_5 e SOCl_2 . O mecanismo é muito similar à reação dos álcoois com esses compostos.

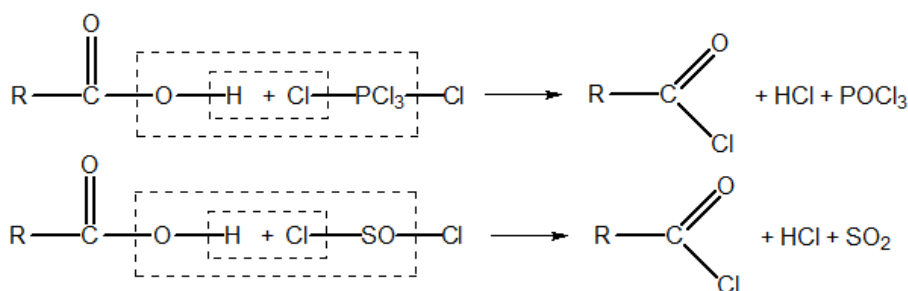


Figura 28: Síntese de Cloretos de Ácido

2.4. Reações dos Ésteres

2.4.1. Hidrólise Alcalina

Em meio alcalino, o ácido é convertido em sal. Pelo Princípio de Le Chatelier, o meio alcalino desloca o equilíbrio no sentido do consumo do éster.

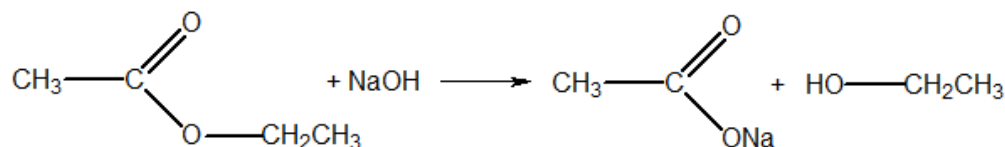


Figura 29: Hidrólise Alcalina de Ésteres

2.4.2. Redução

Essa reação pode ser entendida, de maneira simples, em duas etapas – numa primeira, haveria a cisão da molécula de éster em ácido e álcool. A seguir, o ácido seria reduzido pelo álcool.

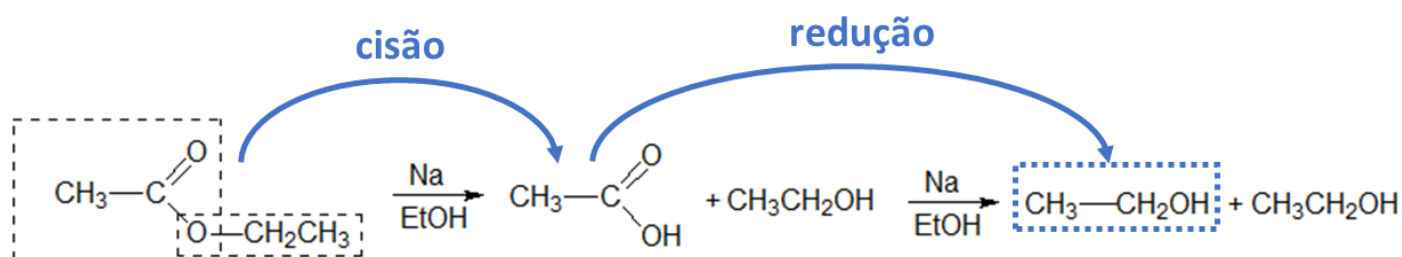


Figura 30: Redução de Ésteres

2.4.3. Alcoolise (Transesterificação)

Na presença de um álcool, os ésteres entram no seguinte equilíbrio:

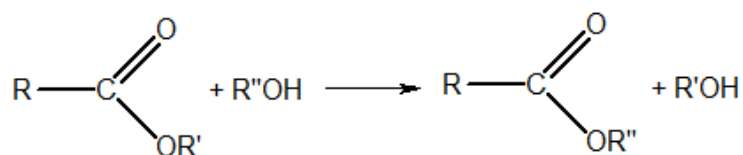


Figura 31: Transesterificação

Em alguns casos, essa reação é útil para extrair o álcool correspondente ao éster. Um dos casos mais notáveis é a **produção de biodiesel**, que é feita pela reação entre uma gordura e álcoois de cadeia muito longa.

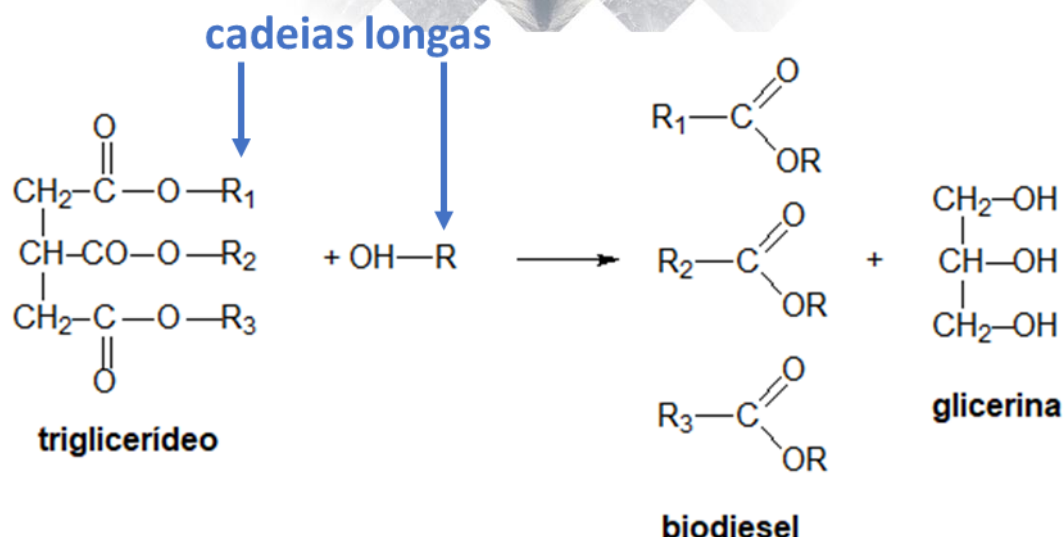


Figura 32: Exemplo de Transesterificação

O biodiesel consiste na mistura de ésteres de ácidos graxos e álcoois de cadeia longa. Por sua vez, a glicerina é um subproduto muito interessante, já que tem elevado valor comercial, pois pode ser utilizada na fabricação de cosméticos e produtos de limpeza.

2.4.4. Amonólise

Para entender os produtos da reação, podemos nos lembrar que o pedaço *ácido carboxílico* do éster tem afinidade pela amônia. Eles reagiriam para formar uma amida.

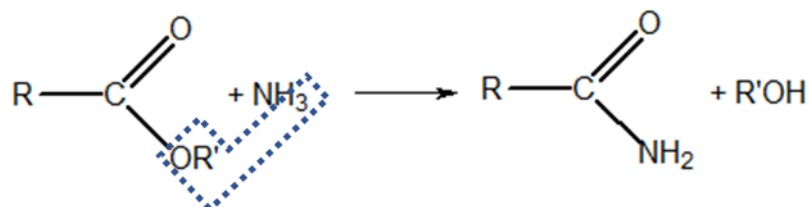


Figura 33: Amonólise de Ésteres

2.5. Reações dos Anidridos e Cloretos de Ácidos

Em geral, os anidridos e os cloretos de ácido são utilizados como substitutos aos ácidos quando a reação seria muito lenta ou daria um baixo rendimento.

Uma reação muito importante que ocorre com cloreto de ácido, mas é muito lenta com ácidos é a amonólise (reação com amônia) ou aminólise (reação com aminas), formando **amidas**:

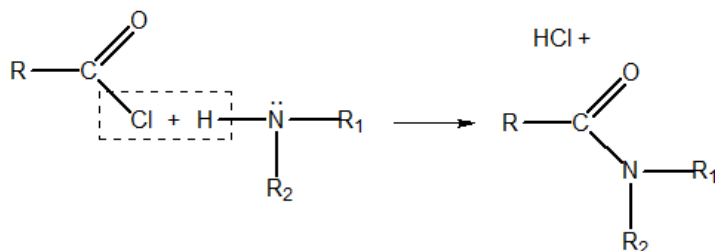


Figura 34: Reação de Cloretos de Ácido com Aminas ou Amônia



2.5.1. Redução de Haletos de Alquila

Uma reação específica dos cloretos de ácido é a redução, conhecida como Reação de Rosenmund, que já foi estudada no Capítulo sobre Aldeídos e Cetonas.

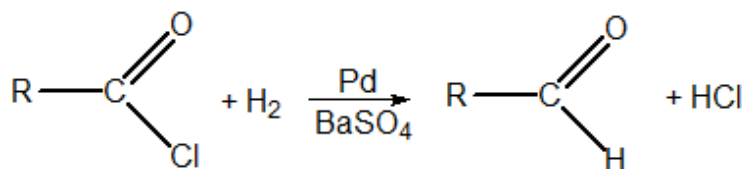
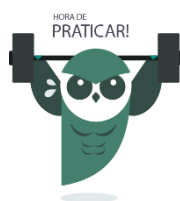


Figura 35: Método de Rosenmund

O sulfato de bário serve para diminuir o poder catalítico do paládio, o que é denominado *paládio envenenado*. Caso o paládio não estivesse envenenado, nada impediria a reação de prosseguir até chegar ao álcool.



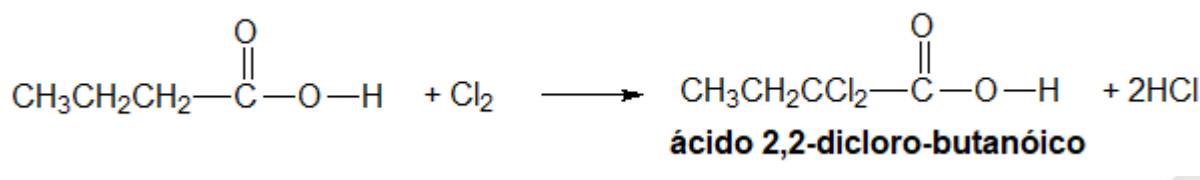
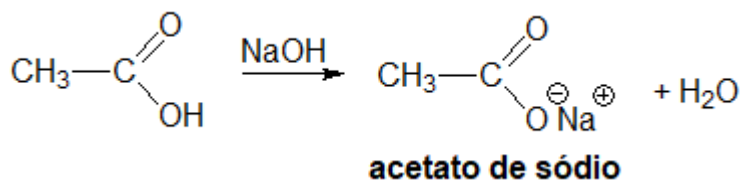
1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

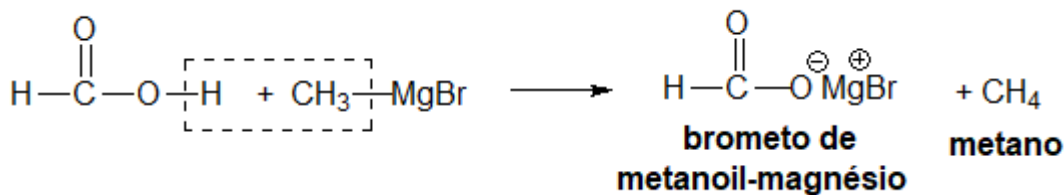
Complete as equações abaixo, dando os nomes dos produtos orgânicos formados:

- a) Ácido etanoico + sódio
- b) Ácido butanoico + cloro (em excesso)
- c) Ácido metanoico + brometo de etil-magnésio
- d) Ácido propanoico + cloreto de tionila
- e) Ácido etanoico + pentóxido de difósforo a quente
- f) Ácido metil-propanoico + etanol em meio ácido
- g) Ácido etanoico + pentacloreto de fósforo

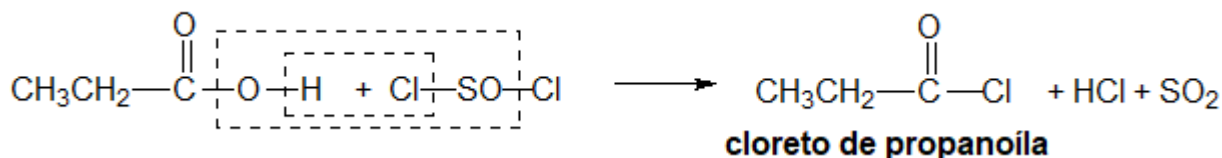
Comentários

Vamos escrever as reações referentes a cada uma das reações

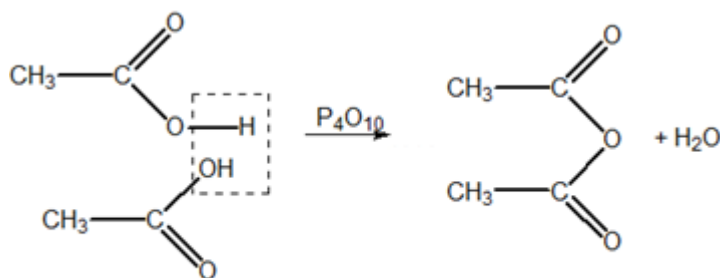




c)



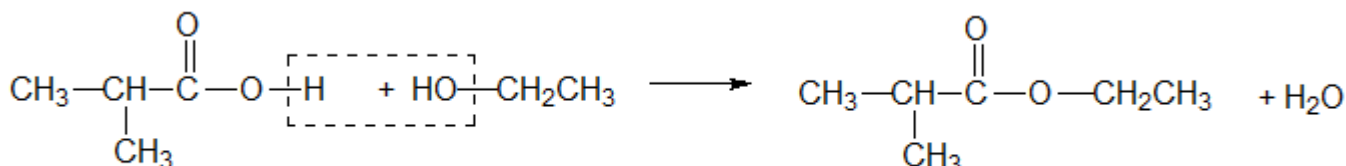
d)



ácido acético

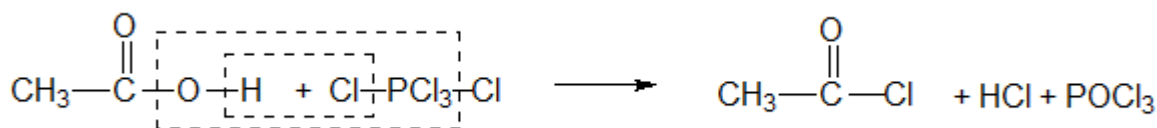
anidrido acético

e)



metilpropanoato de etila

f)



cloreto de etanoila

g)

Gabarito: a) Etanoato de sódio; b) Ácido 2,2-dicloro butanóico; c) brometo de metanoil-magnésio; d) Cloreto de propanoila; e) Anidrido acético; f) Isobutirato de etila; g) Cloreto de etanoila.

2. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A propanona (acetona) foi tratada por pentacloreto de fósforo, dando um composto A, o qual foi aquecido com potassa alcóolica, dando um composto B, que, por polimerização deu um composto C. Este foi submetido a uma oxidação total, dando um composto D que, submetido à fusão em presença de excesso de cal sodada, dá origem a um composto aromático fundamental E. Pede-se:

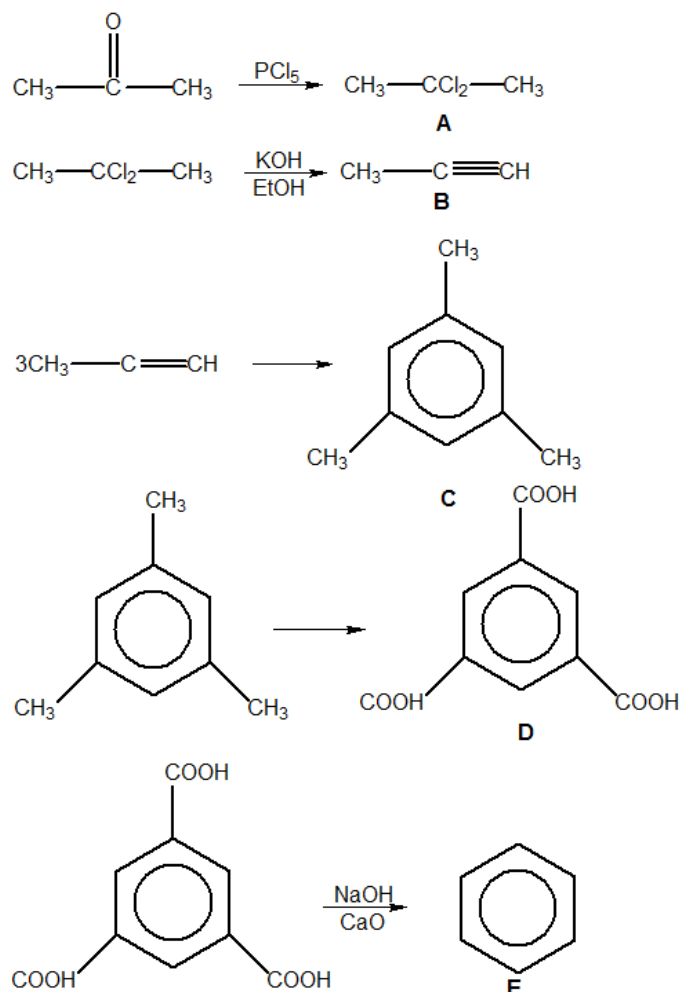
a) Os compostos A, B, C, D e E.

b) Qual outro processo pode transformar a propanona no composto C?

c) Qual a relação estequiométrica em moles entre a propanona e o composto E?

Comentários

A rota sintética do problema é:



A propanona também pode ser convertida no composto C via desidratação direta com ácido sulfúrico concentrado e a quente.

Conforme mostrado anteriormente, para cada 3 moles de propanona, é produzido 1 mol do composto E (benzeno).

Gabarito: discursiva

3. (ITA-2015)

Descreve-se o seguinte experimento:

I – São dissolvidas quantidades iguais de ácido benzoico e ciclohexanol em diclorometano.

II – É adicionada uma solução aquosa 10% massa/massa em hidróxido de sódio à solução descrita no item I sob agitação. A seguir, a mistura é deixada em repouso até que o equilíbrio químico seja atingido.

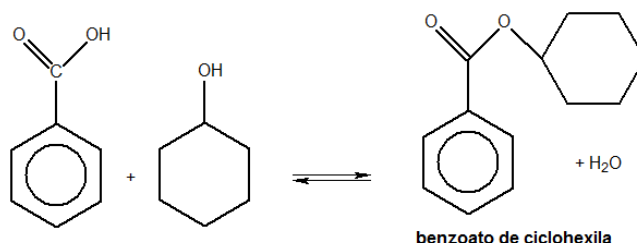
Baseando-se nestas informações, pedem-se:

- Apresente a(s) fase(s) líquida(s) formada(s).
- Apresenta o(s) componente(s) da(s) fase(s) formada(s).

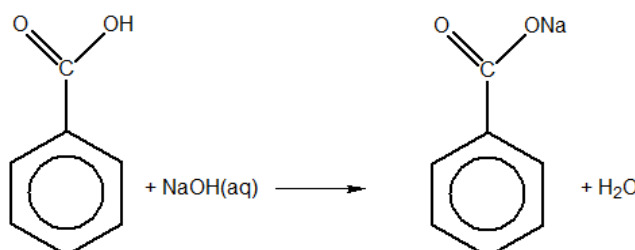
c) Justifique sua resposta para o item b, utilizando a(s) equação(ões) química(s) que representa(m) a(s) reação(ões).

Comentários

O ácido benzoico e o ciclohexanol se dissolvem em diclorometano. Nessa fase, ocorre uma esterificação, formando o benzoato de ciclohexila.



Porém, com a adição de hidróxido de sódio, todo o ácido (e o éster) reagem com a base, formando benzoato de sódio.



Sendo assim, o sistema final é formado por duas fases líquidas. Uma fase é formada por benzoato de sódio dissolvido em água, enquanto a outra fase líquida é formada por ciclohexanol dissolvido em diclorometano.

Gabarito: discursiva

4. (ITA-2014)

Nas condições ambientes, são feitas as seguintes afirmações sobre o ácido tartárico:

I – É um sólido cristalino.

II – É solúvel em tetracloreto de carbono.

III – É um ácido monoprótico quando em solução aquosa.

IV – Combina-se com íons metálicos quando em solução aquosa.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

a) I e II.

b) I e IV.

c) II e III.

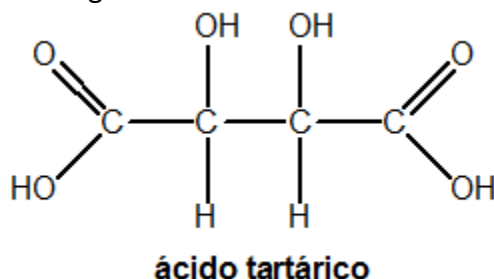
d) III e IV.

e) IV.



Comentários

O ácido tartárico apresenta a seguinte fórmula molecular:

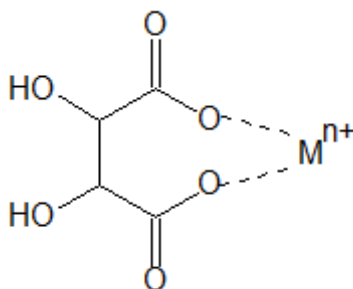


I – Por ser bastante polar, forma um sólido cristalino, não um sólido amorfo. Afirmação Correta.

II – Por ser muito polar, não é solúvel em tetracloreto de carbono. É solúvel apenas em outros solventes polares. Afirmação errada.

III – É um ácido diprótico. Afirmação errada.

IV – Além de formar sais propriamente ditos, o ácido tartárico ainda pode agir como quelante, formando complexos de coordenação com íons metálicos. Afirmação correta.



Gabarito: B

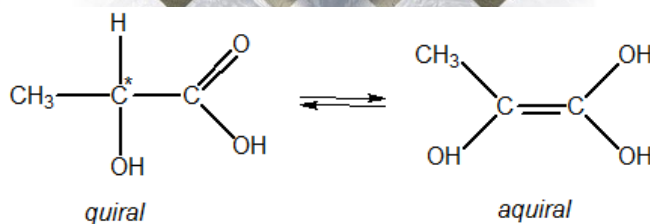
5. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Um químico estava estudando uma célula muscular que produziu uma razoável concentração de ácido (l)-lático. Ele, então, isolou a amostra do ácido e a aqueceu, notando que a amostra perdeu a atividade óptica.

- a) Explique por que a amostra de ácido (l)-lático perde a atividade óptica quando aquecida.
- b) Ao resfriar a amostra, é de se esperar que ela recupere a atividade óptica?
- c) Cite um exemplo de ácido carboxílico quiral, que não perderia sua atividade óptica quando aquecido.

Comentários

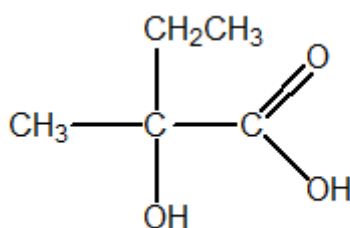
A elevadas temperaturas, o ácido (l)-lático entra em equilíbrio tautomérico com um enodiol aquiral.



Como o equilíbrio é dinâmico, as moléculas de enodiol são formadas o tempo todo. Porém, quando uma molécula de enodiol se converte em uma molécula de ácido, ela o fará na proporção de 50% para cada um dos enantiômeros. A razão para isso é que, como o enodiol é aquiral, ele não enxerga diferença entre os dois enantiômeros.

Sendo assim, a solução tenderá a se racemizar (formar a mistura racêmica) com o tempo. Esse processo é irreversível, portanto, quando resfriado, a amostra permanecerá sem atividade óptica.

Para que ocorra a racemização, é necessário que o ácido possua um $-H$ ligado ao carbono quiral. Portanto, um ácido 2-metil-2-hidróxi butanoico não sofre esse fenômeno.



Gabarito: discursiva

6. (ITA-2016)

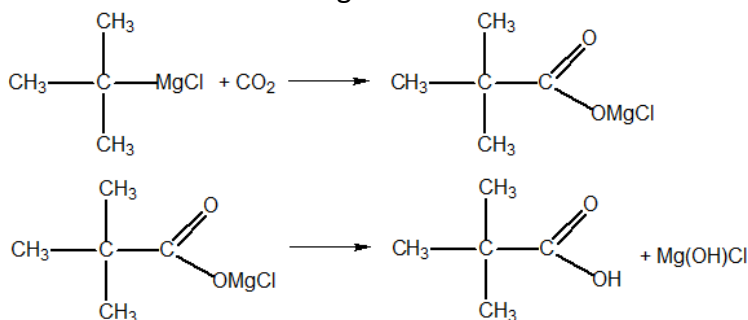
Reações de Grignard são geralmente realizadas utilizando éter dietílico anidro como solvente.

a) Escreva a fórmula estrutural do reagente de Grignard cuja reação com gás carbônico e posterior hidrólise produz ácido di-metil-propanóico.

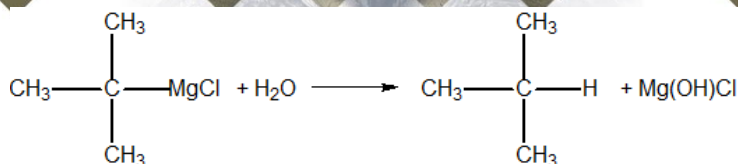
b) Por que o solvente utilizado em reações de Grignard deve ser anidro? Escreva uma equação química para justificar sua resposta.

Comentários

Deve-se utilizar o cloreto de terc-butil-magnésio.



O Reagente de Grignard deve ser utilizado em meio anidro, porque, em meio aquoso, ele reagiria com a água produzindo o hidrocarboneto correspondente:



Gabarito: discursiva

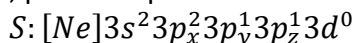
3. Compostos Sulfurados

Os compostos sulfurados são, em muitos casos, análogos aos correspondentes oxigenados.

3.1. O Átomo de Enxofre

Apesar de o enxofre ser da mesma família que o oxigênio (VI-A), é importante prestar atenção para algumas diferenças entre esses elementos químicos:

- O enxofre é menos eletronegativo que o oxigênio, por ser de um período superior;
- O enxofre apresenta orbitais 3d, portanto pode utilizá-los em ligações químicas;



Por ser do terceiro período, o enxofre raramente forma ligações pi;

As ligações pi envolvendo o enxofre e outros elementos do terceiro período em diante são muito raras devido ao maior raio atômico. As poucas exceções são aquelas em que as ligações pi estão descentralizadas, como nas moléculas SO_2 e SO_3 .

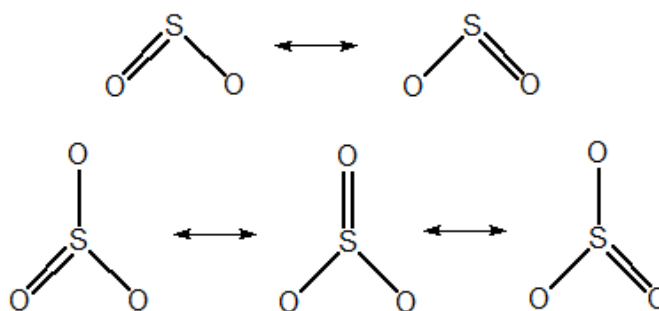


Figura 36: Ligações pi descentralizadas

- A ligação S-S é bem mais forte que a ligação O-O;

Por esse motivo, a ligação S-S é bastante utilizada como reforço em polímeros, como será visto mais adiante. A chamada borracha vulcanizada nada mais é do que uma borracha em que várias camadas de monômeros são unidas por ligações S-S, conhecidas como **pontes de bissulfeto**. Essas ligações conferem maior resistência ao polímero, pois lhe permitem um arranjo tridimensional.

3.2. Tióis

Os tióis (ou tio-álcoois), também vulgarmente conhecidos como **mercaptanas**, são caracterizados pelo grupo funcional R-SH. Eles são semelhantes aos álcoois, porém troca-se o grupo -OH por -SH.

A nomenclatura dos tióis é feita de modo semelhante à dos álcoois, utilizando o sufixo **-tiol**. Existe também uma nomenclatura vulgar em que se denomina o grupo -SH como mercaptana.

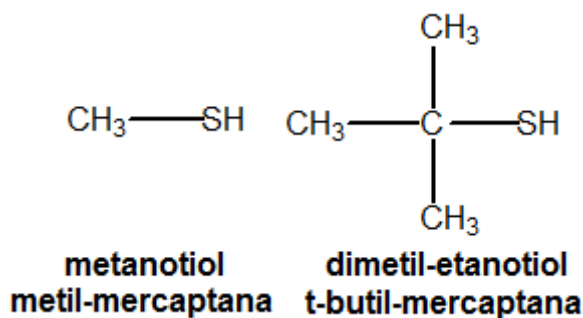


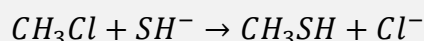
Figura 37: Exemplos de Tióis

A t-butil-mercaptana é frequentemente utilizada como aditivo ao gás de cozinha, que lhe confere um odor característico, possibilitando que vazamentos sejam detectados.

3.3. Reações dos Fenóis

3.3.1. Propriedades Físicas e Químicas dos Tióis

Os tióis são muito semelhantes aos álcoois e podem ser obtidos por meio de reações análogas, como a substituição nucleofílica em haletos de alquila:



O íon (SH^-), também conhecido como **bissulfeto**, é um nucleófilo que pode ser extraído de sais do ácido sulfídrico (H_2S), como o bissulfeto de sódio (NaHS).

Em relação às propriedades físicas, como o enxofre é significativamente menos eletronegativo que o oxigênio, não há formação de pontes de hidrogênio nos tiocompostos. Por esse motivo, algumas diferenças vitais aparecem:

- Os tióis apresentam solubilidade em água e pontos de fusão e ebulição menores que os alcóois correspondentes.

Na Tabela 6, tem-se a comparação entre a solubilidade e os pontos de ebulição entre o etanol e o metanotiol, que possuem massas molares próximas (46 e 48 g/mol, respectivamente).

Tabela 6: Comparação de propriedades físicas entre etanol e metanotiol

Substância	Massa Molar	Temperatura de Ebulição (°C)	Solubilidade em Água
Etanol	46 g/mol	78°C	Infinita
Metanotiol	48 g/mol	6°C	23,2 g/L

- Os tióis são ácidos mais fortes que os álcoois correspondentes.**

Essa é importante. Você não pode se esquecer. Se eu fosse apostar em algo que pode ser cobrado a respeito de tiocompostos, eu apostaria nisso.

Nos álcoois, a ponte de hidrogênio estabiliza o $-\text{H}$ na molécula devido à sua interação com moléculas de água vizinhas. Tal possibilidade não ocorre com os tióis. É interessante notar que o mesmo fenômeno ocorre entre H_2O e H_2S . O ácido sulfúrico é um ácido mais forte que a água, porque não é capaz de formar pontes de hidrogênio.

Tabela 7: Comparação de Acidez entre etanol e metanotiol

Substância	pKa
Etanol	15,9
Metanotiol	10,4

3.4. Tioéteres

Os tioéteres são caracterizados pelo grupo funcional $-S-$, semelhante ao dos éteres.

Sua nomenclatura é semelhante à do éteres, trocando o termo **-OXI** por **-TIO**.

A principal diferença dos tioéteres para os éteres é que eles podem ser facilmente oxidados.

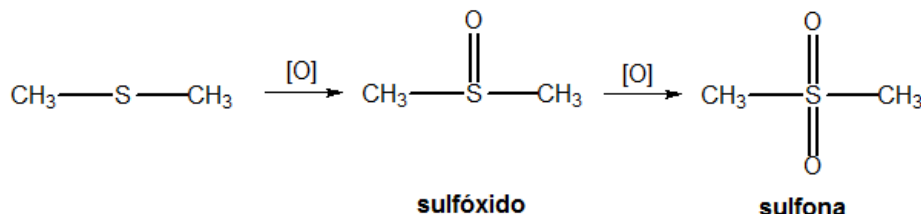


Figura 38: Oxidação de tio-éteres

3.5. Ácidos Sulfônicos

Os tioéteres são caracterizados pelo grupo funcional $-S-$, semelhante ao dos éteres.

Os ácidos sulfônicos são os ácidos orgânicos mais fortes. São caracterizados pelo grupo funcional $R-SO_3H$.

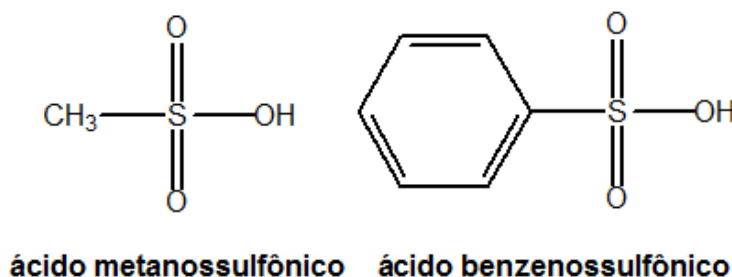


Figura 39: Exemplos de Ácidos Sulfônicos

Na Tabela 8, apresentamos uma comparação entre as propriedades físicas do ácido etanossulfônico e do ácido butanoico, que apresentam massas molares próximas.

Tabela 8: Comparação entre as Propriedades Físicas de um Ácido Sulfônico com um Ácido Carboxílico

Substância	Massa Molar	Temperatura de Fusão	Solubilidade em Água	Acidez (pKa)
Ácido Etanossulfônico	110 g/mol	-17 °C	Infinita	-1,9
Ácido Butanoico	88 g/mol	-7,9 °C	Infinita	4,82

Seus sais agem como **surfactantes**, isto é, diminuem a tensão superficial. Os detergentes também são importantes aplicações dos ácidos sulfônicos. São utilizados como substitutos aos sabões (sais de ácidos graxos), porque diminuem a tensão superficial da água, permitindo que óleos e gorduras sejam emulsificados.

4. Aminas

As aminas são consideradas como derivados da amônia em que pelo menos um hidrogênio foi substituído por radicais de hidrocarbonetos (alquila ou arila). De modo geral, são caracterizadas pelo seguinte grupo funcional:

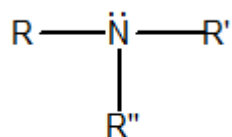
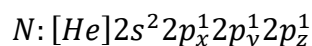


Figura 40: Grupo Funcional das Aminas

As aminas ocorrem em muitas plantas, na forma de alcalóides, como, por exemplo, quinina, morfina, nicotina. Na decomposição de plantas e animais libertam-se aminas: a trimetilamina é responsável pelo odor de peixe podre, a putrescina e a cadaverina são associadas ao cheiro de carne podre.

4.1. O Átomo de Nitrogênio

O nitrogênio é um elemento do segundo período, cuja configuração eletrônica no estado fundamental é:



A molécula de nitrogênio é formada por uma ligação tripla, possui uma curta distância de ligação e é uma das ligações mais fortes da natureza (943,8 kJ/mol).

Por conta disso, a molécula de nitrogênio é bastante estável à temperatura ambiente. As reações envolvendo o nitrogênio apresentam energias de ativação extremamente elevadas, mesmo quando são espontâneas. É por isso que o nitrogênio não é capaz de se combinar com o oxigênio da atmosfera terrestre.

4.1.1. Compostos com Hidrogênio

Com o hidrogênio, o nitrogênio forma a amônia ($\ddot{N}H_3$) e a hidrazina ($\ddot{N}H_2 - \ddot{N}H_2$), ilustrada na Figura 41.

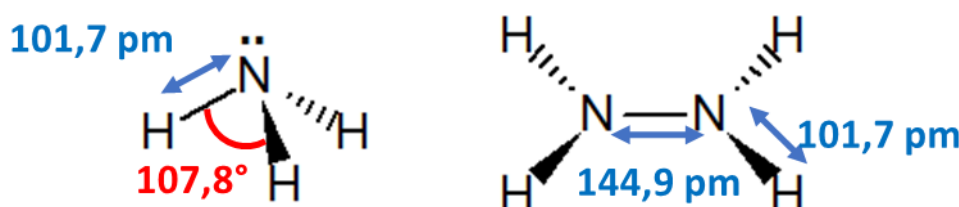
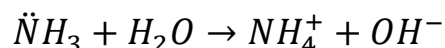


Figura 41: Estruturas da Amônia e da Hidrazina

Ambas são bases fracas em água devido ao fato de que o nitrogênio apresenta um par de elétrons não-ligantes, portanto, trata-se de bases de Lewis.



4.1.2. Compostos com Oxigênio

Ao contrário dos compostos hidrogenados, os compostos com oxigênio apresentam caráter ácido. A razão para isso é que o oxigênio é um elemento bastante eletronegativo (o segundo mais eletronegativo da tabela periódica). Além disso, no ácido nítrico, o nitrogênio não apresenta mais o par de elétrons isolado.

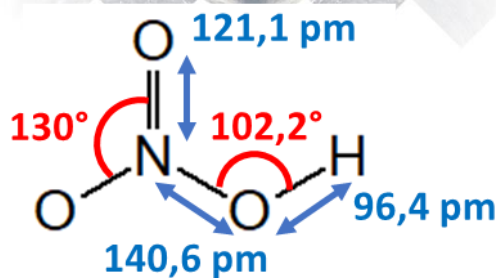


Figura 42: Estrutura do Ácido Nítrico

Como consequência, o ácido nítrico é um dos ácidos mais fortes da natureza ($pK_a = -1,3$).

4.2. Forma geral e Nomenclatura

As aminas são classificadas:

- De acordo com o número de grupos substituintes:

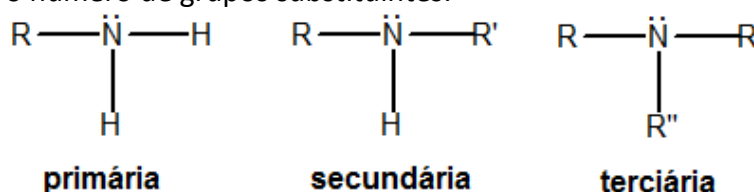


Figura 43: Aminas Primárias, Secundárias e Terciárias

- De acordo com a natureza dos grupos substituintes:

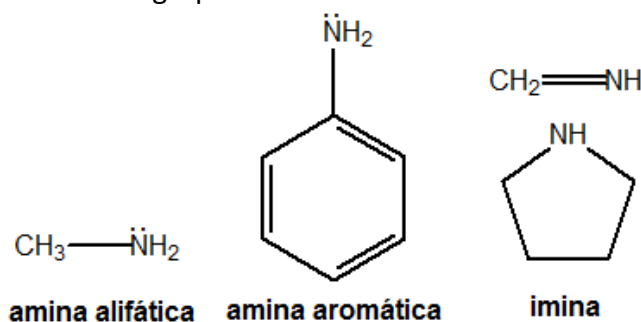


Figura 44: Aminas Alifáticas, Aromáticas e Iminas

As iminas são um tipo especial de amina em que um dos radicais substituintes no nitrogênio é bivalente. Com isso, forma-se uma ligação dupla ou um ciclo em torno do átomo de nitrogênio.

- De acordo com o número de grupos amina:

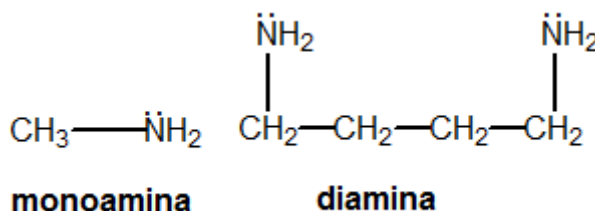


Figura 45: Monoaminas e Diaminas

A nomenclatura das aminas pode ser feita de duas formas:

- Utiliza-se o nome dos radicais ligados ao nitrogênio por ordem de complexidade. A seguir, acrescenta-se a palavra *amina* ou *imina*. Quando houver ambiguidade, deve-se utilizar o prefixo N antes do radical para deixar claro que é substituinte no nitrogênio.

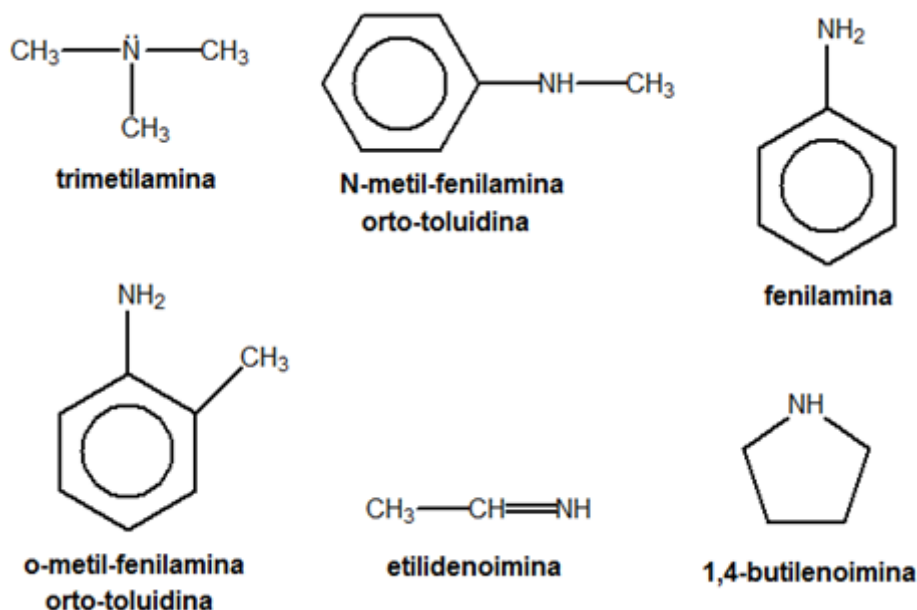


Figura 46: Nomenclatura de Aminas

- Denomina-se o grupo $-\ddot{N}H_2$ como **-amino** e faz-se a nomenclatura considerando-o como uma ramificação.

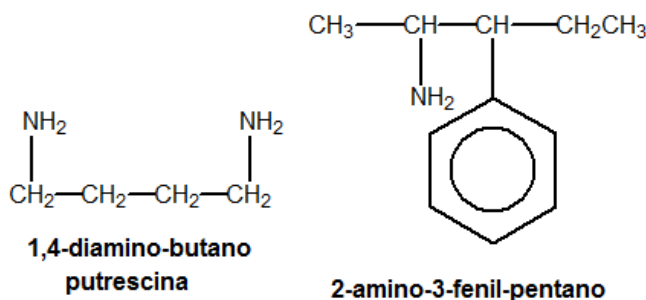


Figura 47: Nomenclatura de Aminas

4.2.1. Propriedades Físicas

As aminas são menos polares que os álcoois e que a amônia, pois a ligação N-H é menos polar que a ligação O-H. Por isso, as aminas apresentam temperaturas de ebulição mais baixas que os álcoois.

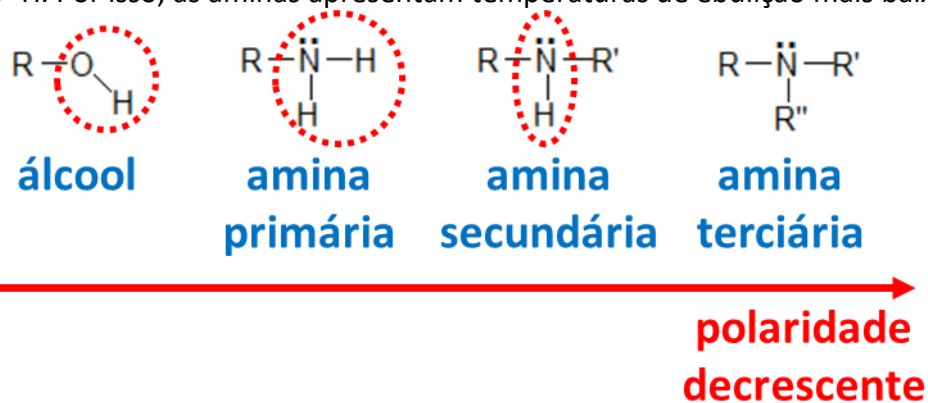


Figura 48: Comparação entre a polaridade das aminas e dos álcoois

Em relação à polaridade, perceba que as aminas primárias são mais polares que as secundárias e as terciárias, porque elas possuem dois átomos de hidrogênio para formar pontes de hidrogênio, como mostrado na Figura 48.

As aminas terciárias, por não terem a possibilidade de formar pontes de hidrogênio entre suas próprias moléculas, são as que apresentam menores temperaturas de ebulição.

Ainda, é importante destacar que as pontes NH são mais fracas que as pontes de hidrogênio OH , porque o nitrogênio é menos eletronegativo. Portanto, as aminas apresentam temperatura de ebulição menor do que a dos álcoois correspondentes.

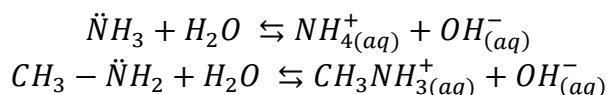
Tudo isso é mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Comparação entre Temperaturas de Ebulição de Álcoois e Aminas

Substância	Fórmula Estrutural	Temperatura de Ebulição
Etanol	CH_3CH_2-OH	78,3°C
Etil-amina	$CH_3CH_2-\ddot{N}-H$ H	16,6°C
Dimetil-amina	$CH_3-\ddot{N}-CH_3$ H	7,0°C
Trimetil-amina	$CH_3-\ddot{N}-CH_3$ CH ₃	2,9°C

4.2.2. Caráter Básico

Assim como a amônia, o caráter básico das aminas se deve ao par de elétrons não-ligantes sobre o nitrogênio.



Como os grupos alquila são **doadores de elétrons**, as aminas primárias são bases mais fortes que a amônia, porém mais fracas que as secundárias.

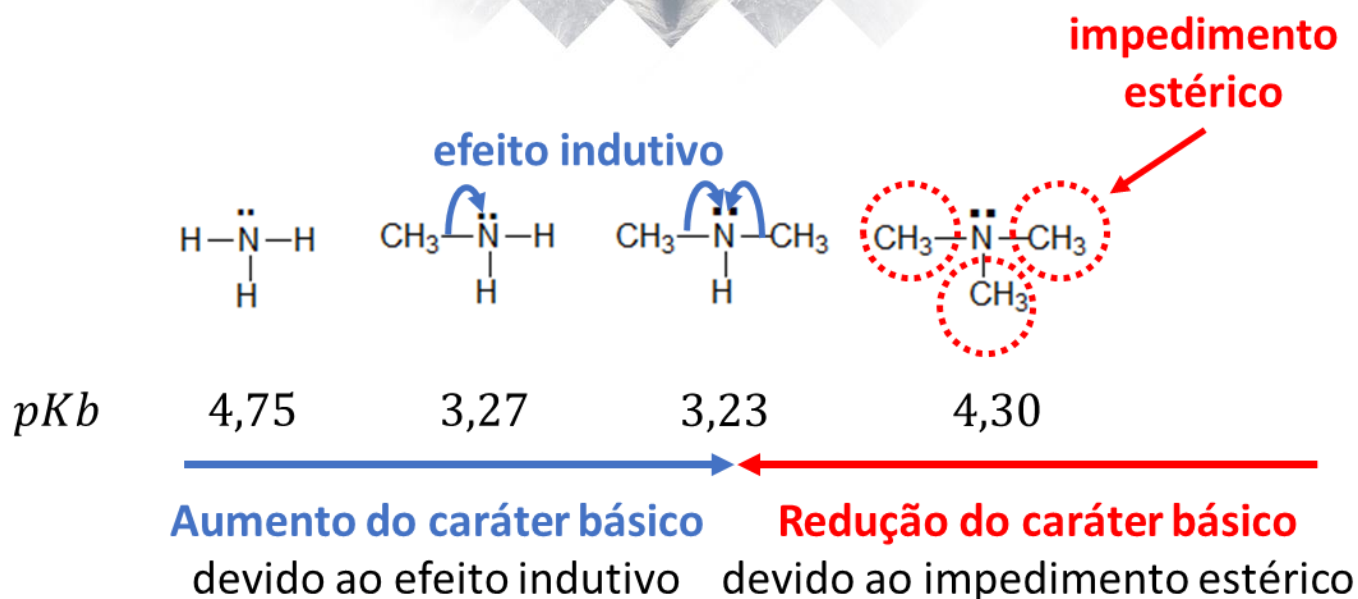


Figura 49: Caráter Básico das Aminas Alifáticas

No caso das terciárias, **como os grupos alquila são bastante volumosos**, resta pouco espaço para o ataque do próton à molécula. Esse fenômeno é conhecido como **impedimento estérico**.

Já as aminas aromáticas apresentam um **grupo removedor de elétrons**, como ilustrado no caso da anilina na Figura 50.

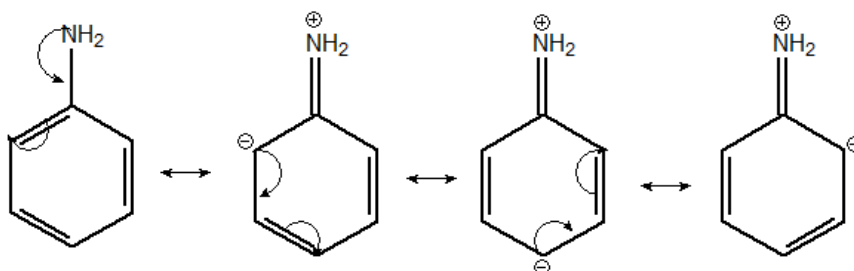


Figura 50: Estruturas de Ressonância para a anilina

Portanto, a ordem de basicidade das aminas é:

primárias > secundárias > terciárias > amônia > aromáticas

A Tabela 10 compara as basicidades (pK_b) entre diversas aminas, mostrando a ordem de basicidade prevista.

Tabela 10: Comparação de Basicidade entre Aminas

Substância	Fórmula Estrutural	Tipo	pK_b
Etil-amina	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ H	Primária	3,27
Dimetil-amina	$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ H	Secundária	3,23
Trimetil-amina	$\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ CH ₃	Terciária	4,30

Substância	Fórmula Estrutural	Tipo	pKb
Amônia	$\begin{array}{c} \text{H} - \ddot{\text{N}} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	-	4,75
Aminobenzeno	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_6 \end{array}$	Aromática	9,40

4.2.3. Sais e Hidróxido de Amínio Quaternário

Os sais de amínio quaternário aparecem no metabolismo humano, desempenhando papéis importantes, como a colina, acetil-colina e lecitinas. Podem também ser preparados pela alquilação do amoníaco (ou reação de Hoffman), como será visto na Figura 54.

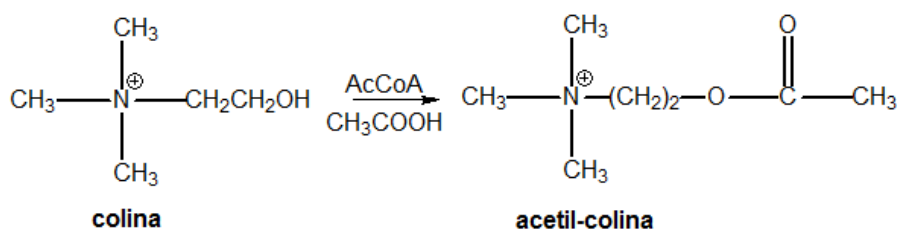


Figura 51: Síntese de Acetil-Colina

4.3. Síntese de Aminas

4.3.1. Alquilação da Amônia

Também conhecida como Síntese de Hoffman, trata-se de uma reação de substituição nucleofílica. A amônia, por ser uma base de Lewis, é um bom nucleófilo.

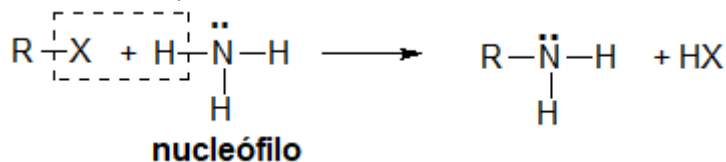


Figura 52: Reação de Substituição Nucleofílica produzindo uma amina primária

A grande limitação da Síntese de Hoffmann é que o seu produto é uma amina primária. Como visto na Tabela 10, a amina primária é uma base mais forte que a própria amônia. Por esse motivo, é também um nucleófilo ainda mais forte. Assim, nada impede que a própria amina secundária também reaja com o haleto de alquila, formando uma amina secundária.



Figura 53: Segunda Etapa da Síntese de Hoffmann

Analogamente, a amina secundária é um nucleófilo ainda mais forte que a amina primária. Portanto, nada impede que a reação prossiga, formando uma amina terciária. Em geral, obtém-se uma mistura das aminas primária, secundária e terciária e também do sal quaternário, que são, em geral, de difícil separação.

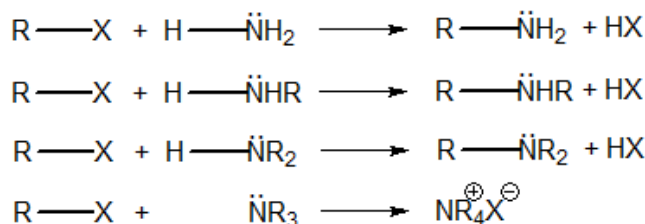


Figura 54: Síntese de Hoffmann

4.3.2. Adição de Amônia a Aldeídos e Cetonas

A primeira etapa da reação consiste em uma adição nucleofílica, que requer altas pressões e temperaturas. O reagente nucleofílica pode ser amônia ou uma amina.

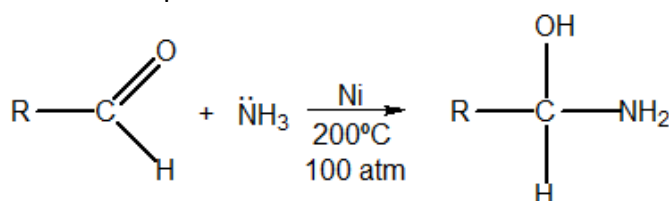


Figura 55: Adição de Amônia a um Aldeído

É formado um interessante amino-álcool geminado. Ou seja, trata-se de um composto que possui as funções **álcool** e **amina** no mesmo carbono. Assim como acontece com dióis geminados, esse composto sofre desidratação, formando uma imina.

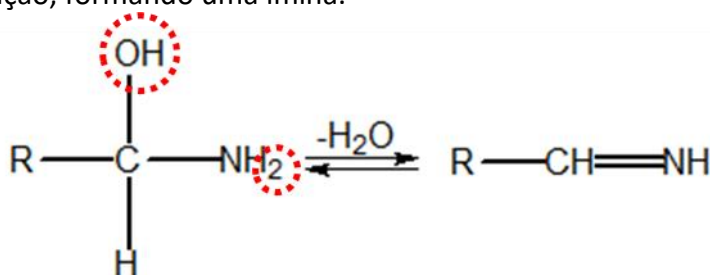


Figura 56: Desidratação do Amino-Álcool

Basta, portanto, hidrogenar a imina para produzir uma amina.

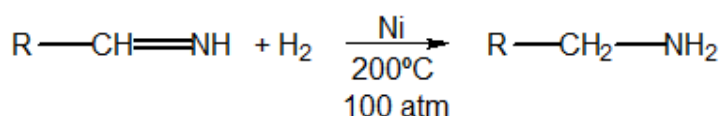


Figura 57: Adição de Amônia a Aldeídos e Cetonas

A grande vantagem dessa reação em relação à Síntese de Hoffmann é que a imina já não serve tão bem como agente nucleofílico. Portanto, é bem mais fácil de parar na amina primária, caso seja de interesse. Trata-se, portanto, de uma reação bem mais fácil de ser controlada.

4.3.3. Redução de vários compostos nitrogenados

Muitos compostos nitrogenados, quando reduzidos, produzem aminas, sendo os principais as nitrilas e os nitrocompostos.

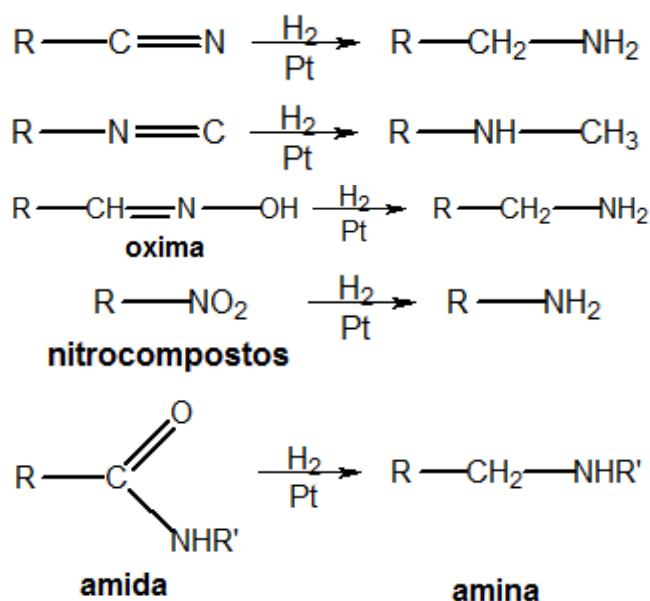
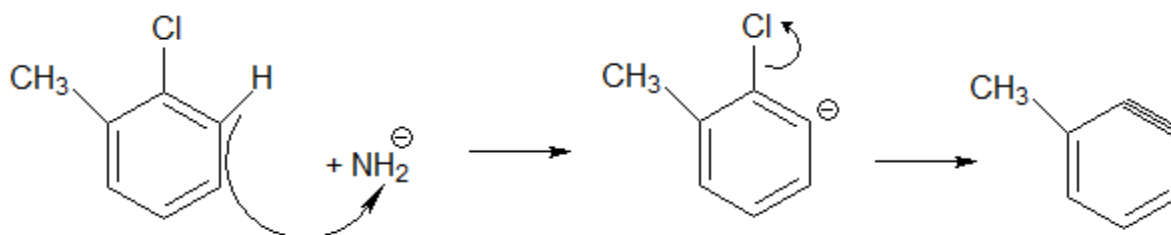


Figura 58: Redução de Compostos Nitrogenados

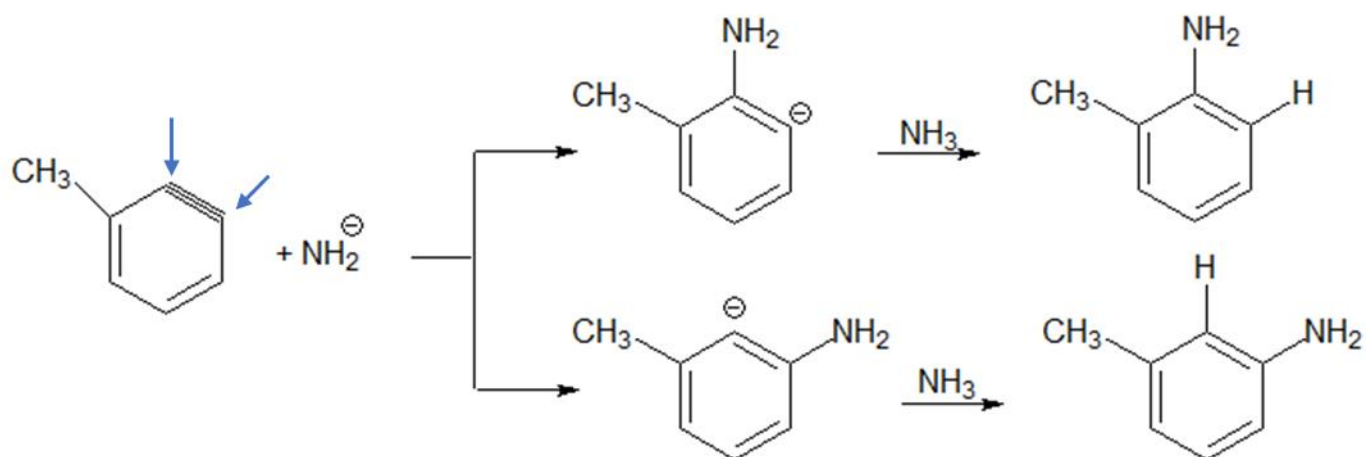
4.3.4. Síntese da Anilina

Uma reação de substituição nucleofílica aromática bastante interessante e incomum é a síntese de anilina na presença de amideto de sódio em amônia.

. O primeiro ataque do íon amideto remove um hidrogênio e o átomo de cloro.



Observe que o intermediário benzino realmente só pode receber uma adição do grupo NH_2 em duas posições.



4.4. Reações de Aminas

4.4.1. Reações de Acilação

A acilação de aminas produz amidas N-substituídas e só pode ser feita por meio de um cloreto de ácido ou anidrido.

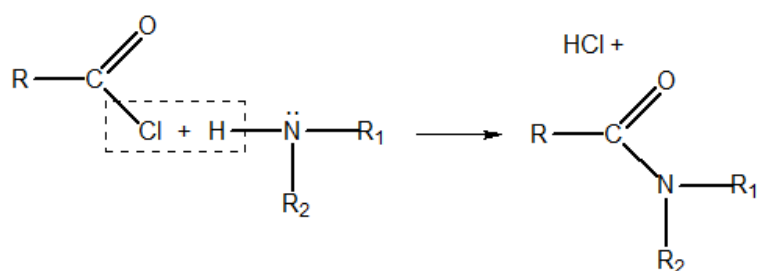


Figura 59: Reação de Cloretos de Ácido com Aminas ou Amônia

A acetanilida, obtida a partir da anilina, é utilizada como medicamento analgésico e no combate à febre.

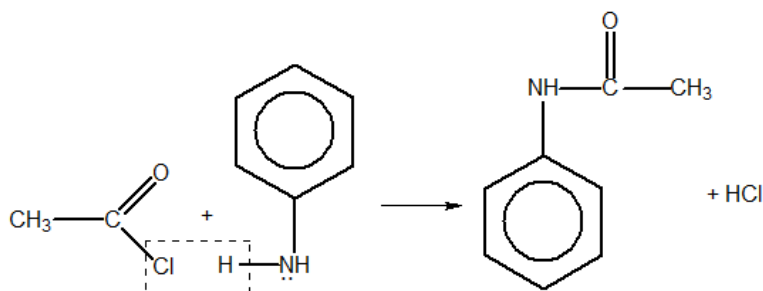


Figura 60: Síntese de Acetanilida

4.4.2. Reação com Clorofórmio

Somente as aminas primárias reagem com clorofórmio produzindo isonitrilas, facilmente reconhecidas pelo seu cheiro muito forte e desagradável:

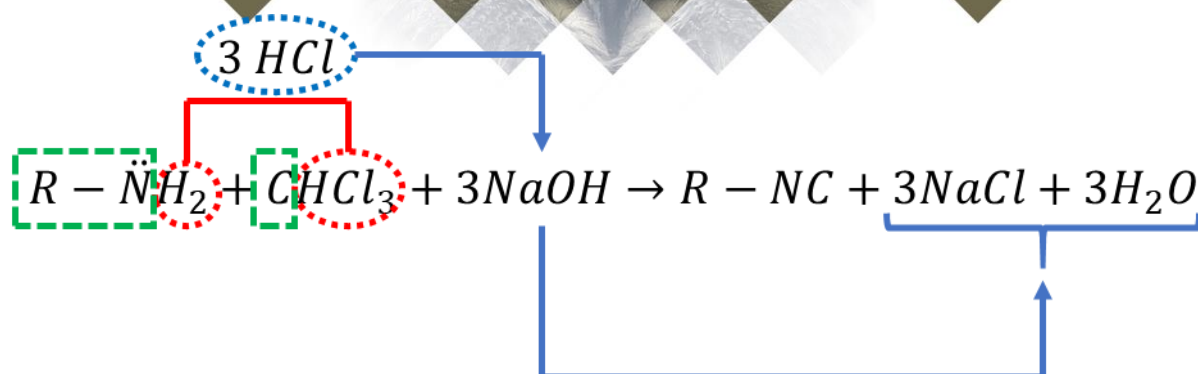


Figura 61: Reação entre Aminas Primárias e Clorofórmio Esquemática

4.5. Reações de Aminas com Ácido Nitroso

O ácido nitroso (HNO_2), na realidade, não pode ser isolado. Portanto, não existem soluções de ácido nitroso. Em meio aquoso, somente existem os seus sais característicos: os nitritos, como o nitrito de sódio ($NaNO_2$).

Aminas primárias e secundárias reagem com o ácido nitroso, formando uma nitrosamina, na primeira etapa.

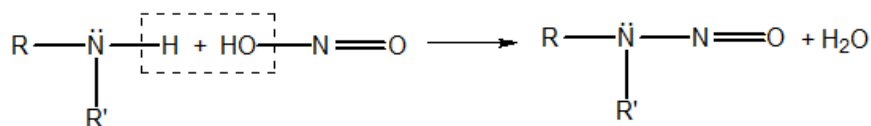


Figura 62: Formação de Nitrosaminas

No caso de aminas primárias, as nitrosaminas se reorganizam, formando um composto conhecido como *sal de diazônio*. A reação, nesse caso, é conhecida como *reação de diazotação*.



Figura 63: Diazotação de Nitrosaminas

Veremos mais adiante o caso de aminas terciárias.

4.5.1. Aminas Primárias Aromáticas

As aminas aromáticas reagem com o ácido nitroso formando um sal de diazônio, que são bastante estáveis a temperaturas baixas (inferiores a $5^\circ C$). Os sais de diazônio são excelentes substratos para substituições nucleofílicas, pois tem um excelente grupo abandonador (N_2).

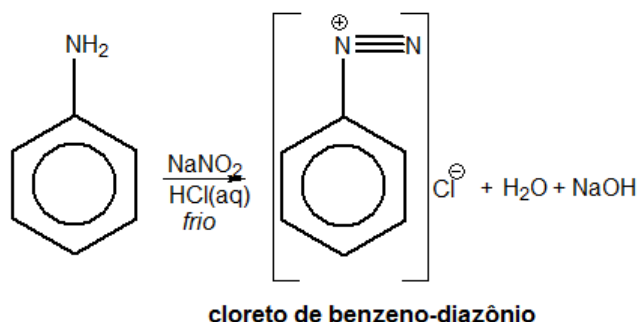


Figura 64: Reação de Diazotação da Anilina

O cloreto de benzeno-diazônio é bastante utilizado em substituições nucleofílicas, liberando gás nitrogênio. Esse é o principal método para obtenção de fluoretos, iodetos e cianetos aromáticos.

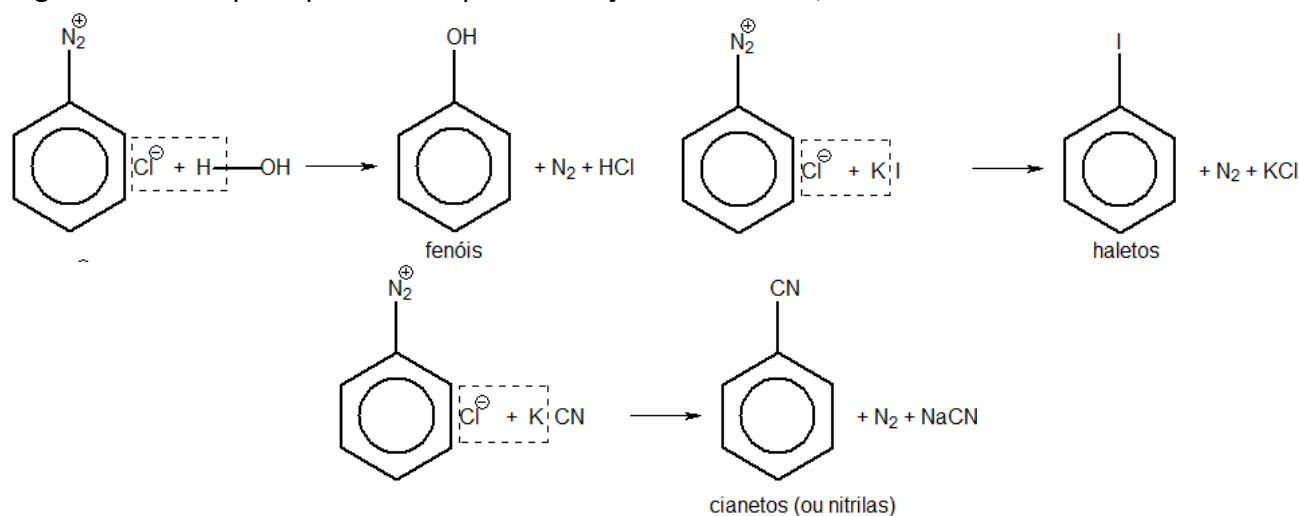


Figura 65: Reações de Substituição Nucleofílica nos Sais de Diazônio

4.5.2. Aminas Primárias Alifáticas

As aminas primárias alifáticas reagem com o ácido nitroso, produzindo liberação de gás nitrogênio. No caso das aminas alifáticas, o sal de diazônio é instável. Esse sal se decompõe rapidamente quando encontra qualquer molécula com capacidade nucleofílica.

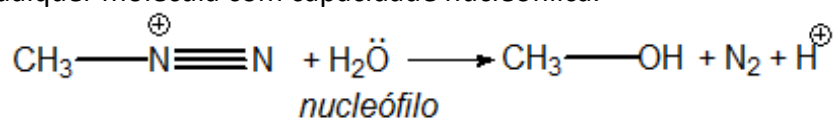


Figura 66: Decomposição dos Sais de Diazônio Alifáticos

Assim, a única coisa importante que você precisa saber sobre as aminas primárias alifáticas é que elas reagem **liberando gás nitrogênio (N_2)**.

4.5.3. Aminas Secundárias

Tanto no caso de aminas alifáticas como de aminas aromáticas, o produto final é uma nitrosamina, que é um precipitado amarelo em água.

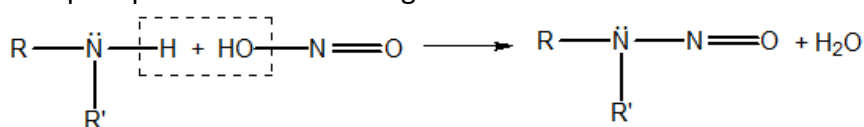


Figura 67: Formação de Nitrosaminas

4.5.4. Aminas Terciárias

No caso de aminas aromáticas, ocorre a formação de um produto de substituição eletrofílica do cátion nitrosil (NO^+).

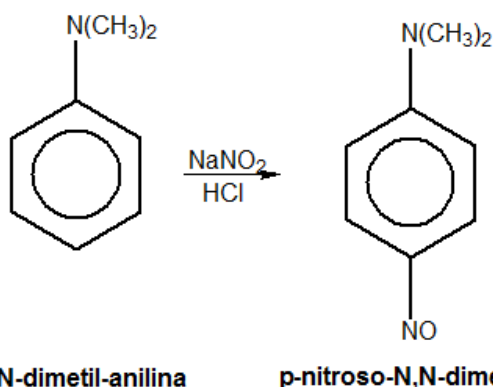


Figura 68: Reação de Aminas Terciárias Aromáticas com Ácido Nitroso

No caso de aminas alifáticas, forma-se apenas o sal correspondente. É possível dizer que não se nota nenhuma reação química.

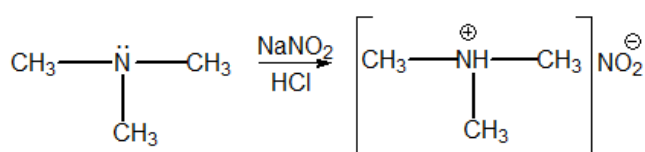
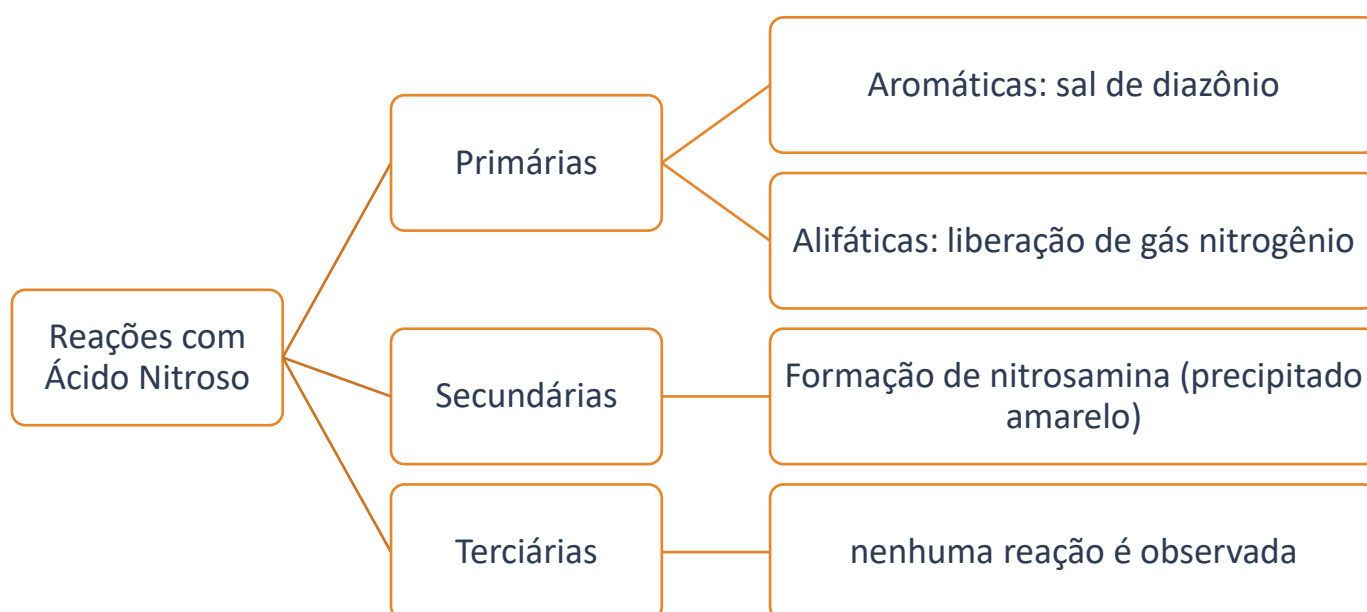


Figura 69: Reação de Aminas Terciárias Alifáticas com Ácido Nitroso

4.5.5. Identificação de Aminas

As reações das aminas com o ácido nitroso são muito úteis para identificar se uma amina é primária, secundária ou terciária.

ESCLARECENDO!



4.5.5. Reação com Cloreto de Benzeno-Sulfonila

Trata-se de uma reação semelhante à reação com ácido nitroso.

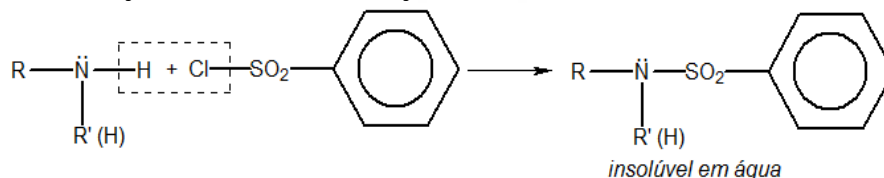


Figura 70: Reação de Aminas com Cloreto de Benzeno-Sulfonila

No caso de aminas primárias, ao adicionar hidróxido de sódio, o composto formado se rearranja, formando um sal solúvel em água.

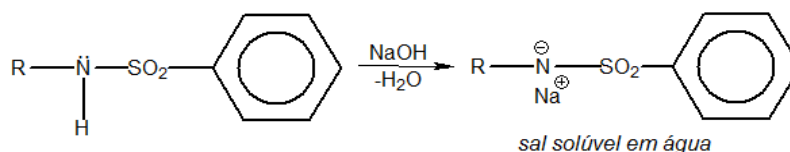


Figura 71: Continuação da Reação com Aminas Primárias

As aminas terciárias não reagem.



7. (ITA-2012)

Considere as seguintes afirmações:

I – Aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos.

II – Alcanos reagem com haletos de hidrogênio.

III – Aminas formam sais quando reagem com ácidos.

IV – Alcenos reagem com álcoois para formar ésteres.

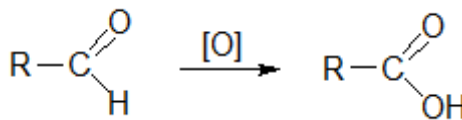
Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

- a) I.
- b) I e III.
- c) II.
- d) II e IV.
- e) IV.

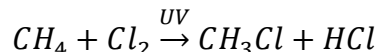
Comentários

Vamos analisar as afirmações.

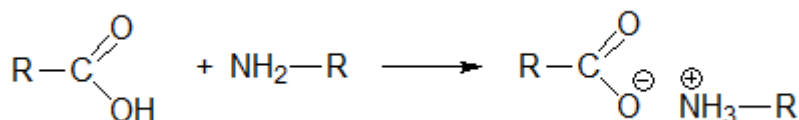
I – Trata-se de uma reação clássica de oxidação. Afirmação correta.



II – Os alcanos não reagem com haletos de hidrogênio, mas sim com o próprio halogênio diante de ultra-violeta. Afirmação incorreta.



III – Embora a reação mais conhecida entre aminas e ácidos seja a de formação de amidas, a reação ácido-base formando sais é também bastante característica. Afirmação correta.



IV – Os álcoois reagem com ácidos carboxílicos e seus derivados para formar ésteres, não com alcenos. Afirmação incorreta.

Portanto, I e III estão corretas.

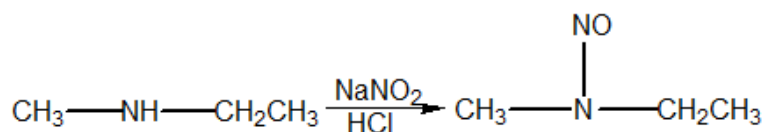
Gabarito: B

8. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Tem-se duas aminas isômeras de 3 carbonos (X e Y). Fez-se uma reação com delas com uma solução aquosa de nitrito de sódio e ácido clorídrico, obtendo-se, no primeiro caso, liberação de gás, e, no segundo caso, a formação de um precipitado amarelo. Compare seus pontos de ebulição e caráter básico.

Comentários

Y é uma amina secundária, pois sua reação com ácido nitroso produz uma nitrosamina, que é um precipitado amarelo.



Y é uma amina secundária, portanto é uma base mais forte (menor pK_b) do que X. Por outro lado, X pode formar mais pontes de hidrogênio do que Y, portanto apresenta uma maior temperatura de ebulição.

Gabarito: X tem maior ponto de ebulição; Y tem maior caráter básico



9. (ITA-2013)

Uma alíquota de uma solução aquosa constituída de haletos de sódio foi adicionada a uma solução aquosa de nitrato de prata, com formação de um precipitado. À mistura contendo o precipitado, foi adicionada uma alíquota de solução aquosa de hidróxido de amônio, com dissolução parcial do precipitado. Ao precipitado remanescente, foi adicionada uma alíquota de solução aquosa diluída de hidróxido de amônio, com dissolução parcial do precipitado. Ao precipitado remanescente, foi adicionada uma alíquota de solução aquosa concentrada de hidróxido de amônio, verificando-se nova dissolução parcial do precipitado.

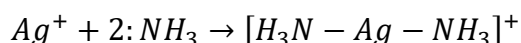
Sabendo que a mistura de haletos é composta pelo fluoreto, brometo, cloreto e iodeto de sódio, assinale a alternativa CORRETA para o(s) haleto(s) de prata presente(s) no precipitado não dissolvido.

- a) Brometo de prata.
- b) Cloreto de prata.
- c) Fluoreto de prata.
- d) Iodeto de prata.
- e) Brometo e cloreto de prata.

Dica: Determine qual dos haletos de prata é o mais solúvel em água e qual é o menos solúvel.

Comentários

A formação de precipitado se deve à formação de haletos de prata AgX , sendo que apenas o AgF é solúvel. No entanto, esses haletos se solubilizam na presença de amônia devido à reação ácido-base de Lewis:



Dentre os demais haletos, o cloreto de prata é o mais solúvel e o iodeto é o menos solúvel. Isso acontece porque o raio iônico do cloreto é menor, o que possibilita maior solvatação desse sal. Sendo assim, o cloreto de prata deve ser o primeiro a se solubilizar com a adição de hidróxido de amônio.

Com a segunda adição de hidróxido de amônio, o brometo pode se solubilizar. Sendo assim, resta uma predominância de iodeto de prata no precipitado.

Gabarito: D

10. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Deseja-se determinar a fórmula estrutural de um composto orgânico nitrogenado X gasoso e infinitamente solúvel em água. Para isso, foi feito o seguinte procedimento:

I – Determinou-se a composição centesimal do composto, obtendo-se: C = 61%, H = 15,2%, N = 24%

II – Fez-se a reação do composto com uma solução de nitrito de sódio e ácido clorídrico, obtendo-se um produto A, que é um líquido bastante volátil e infinitamente solúvel em água.

III – O produto A foi levemente oxidado por meio de uma ozonólise, obtendo-se o produto B;

IV – O produto B foi tratado por uma solução amoniacal de nitrato de prata, não produzindo nenhuma reação;

V – O produto B foi tratado por iodo produzindo um precipitado amarelo, conhecido como iodofórmio e um outro produto orgânico C;

A respeito do composto X em estudo, pede-se:

a) Determine suas fórmulas mínima, molecular e estrutural.

b) Escreva as reações de formação dos produtos A, B e C.

Comentários

O composto X é nitrogenado. Por ser infinitamente solúvel em água, é provável que seja uma amina.

Em 100g do composto nitrogenado X, existem: 61g de C, 15g de H e 24g de N.

$$n_C = \frac{61}{12} = 5,1 \text{ mol}$$

$$n_H = \frac{15,2}{1} = 15,2 \text{ mol}$$

$$n_N = \frac{24}{14} = 1,7 \text{ mol}$$

Portanto, dividindo-se tudo pelo menor número de mols obtido, temos:

$$c = \frac{5,1}{1,7} = 3$$

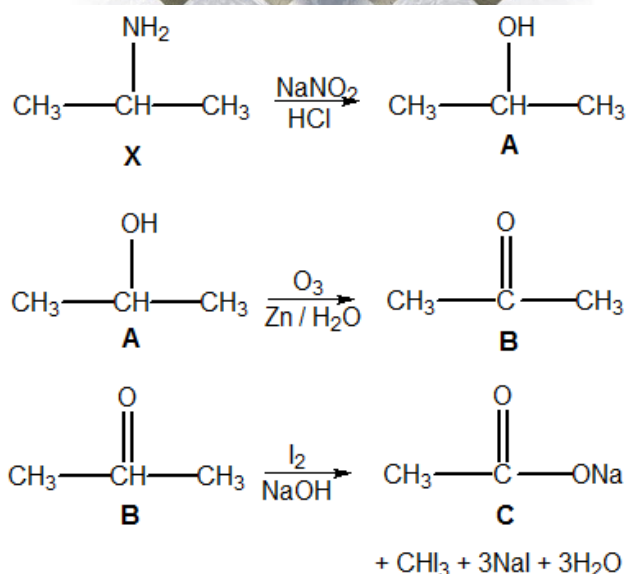
$$h = \frac{15,2}{1,7} = 8,94 \approx 9$$

$$n = \frac{1,7}{1,7} = 1$$

Sendo assim, a fórmula mínima de X é: C_3H_9N . Como apresenta a fórmula geral $C_nH_{3n+2}N$, X é realmente uma amina. Como esse composto é gasoso, essa também deve ser sua fórmula molecular, pois as aminas de seis carbonos são líquidas e as aminas de 9 ou mais carbonos são sólidas.

Quando tratadas por ácido nitroso, as aminas primárias produzem álcoois, as secundárias produzem nitrosaminas insolúveis e as terciárias produzem os sais correspondentes, sem se notar alterações. Dessa maneira, o composto A é um álcool e X é uma amina primária.

O composto B, por sua vez, é uma cetona, porque não reage com o reativo de Tollens. Sendo assim, o composto A é um álcool secundário. Dessa maneira, X é a isopropilamina.



Gabarito: discursiva

11. (ITA-2017)

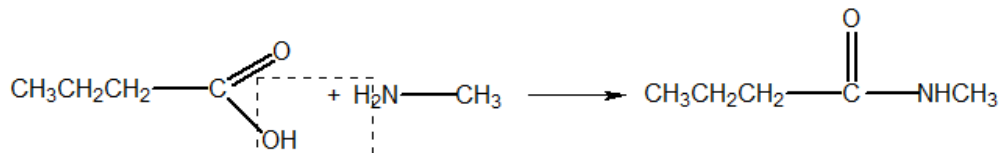
Considere as proposições a seguir:

- I – A reação do ácido butanoico com a metilamina forma N-metil-butanamida.
- II – A reação do ácido propanoico com 1-propanol forma propanoato de propila.
- III – 3-etil-2,2-dimetil-pentano é um isômero estrutural do 2,2,3,4-tetrametil-pentano.
- IV – O 2-propanol é um composto quiral.

Das proposições acima, quais está(ão) CORRETA(S)?

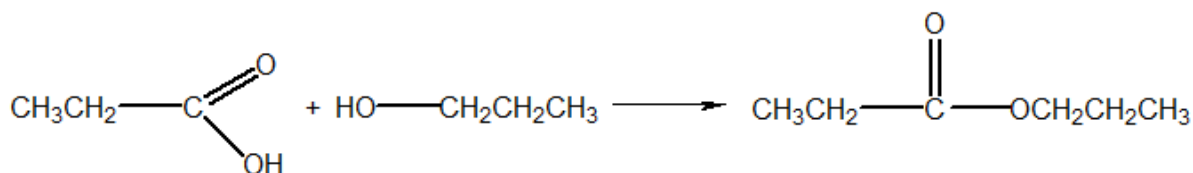
Comentários

I – Os ácidos e as aminas se condensam, formando amidas N-substituídas.

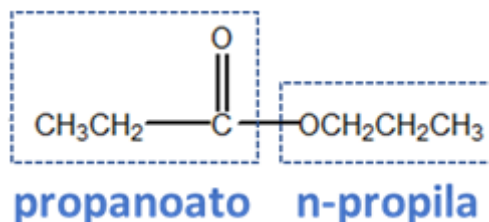


A nomenclatura da amida em questão é realmente N-metil-butanamida. Afirmação correta.

II – A reação entre um ácido e um álcool produz um éster com liberação de uma molécula de água.



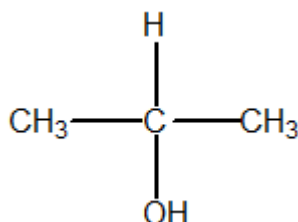
Vamos destrinchar a fórmula molecular do éster para entender a sua nomenclatura.



De fato, o éster em questão é o propanoato de n-propila (ou, simplesmente, propila). Afirmação correta.

III – O primeiro composto possui 8 carbonos, enquanto o segundo possui 9 carbonos. Portanto, não são isômeros. Afirmação errada.

IV – Não há nenhum carbono quiral na sua estrutura. Afirmação errada.



Vale ressaltar que a nomenclatura IUPAC correta para esse composto é propan-2-ol. Embora o ITA tenha adotado uma nomenclatura antiga no seu enunciado, não recomendo que você o faça quando resolver questões discursivas.

O menor álcool que apresenta isomeria óptica é o butan-2-ol.

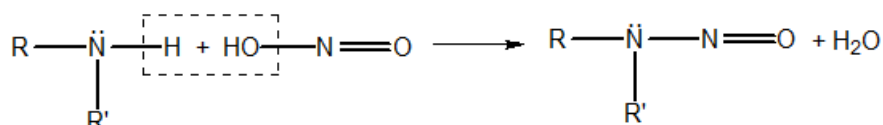
Gabarito: Apenas I e II

12. (ITA-2012)

Explique como diferenciar experimentalmente uma amina primária de uma secundária por meio da reação com ácido nitroso. Justifique sua resposta utilizando equações químicas para representar as reações envolvidas.

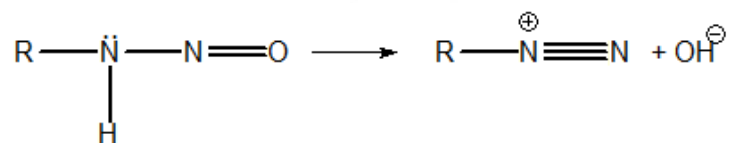
Comentários

A aminas primárias e secundárias reagem com o ácido nitroso, formando uma nitrosamina, na primeira etapa.



A formação de nitrosamina pode ser facilmente notada em ambiente reacional, devido à formação de um precipitado amarelo.

No caso de aminas primárias, as nitrosaminas se reorganizam, formando um composto conhecido como *sal de diazônio*. A reação, nesse caso, é conhecida como *reação de diazotação*.



O sal de diazônio se decompõe facilmente liberando gás nitrogênio, que é a principal característica visual da reação.

Dessa maneira, as aminas secundárias liberam um precipitado amarelo (nitrosamina), enquanto as primárias liberam um gás (nitrogênio) quando reagem com o ácido nitroso.

Gabarito: discursiva

13. (ITA-2009)

São fornecidas as seguintes informações relativas aos cinco compostos amínicos: A, B, C, D e E. Os compostos A e B são muito solúveis em água, enquanto que os compostos C, D e E são pouco solúveis. As constantes de basicidade dos compostos A, B, C, D e E são, respectivamente: $1,0 \cdot 10^{-3}$; $4,5 \cdot 10^{-4}$; $2,6 \cdot 10^{-10}$; $3,0 \cdot 10^{-12}$ e $6,0 \cdot 10^{-15}$.

Atribua corretamente os dados experimentais apresentados aos seguintes compostos: 2-nitroanilina, 2-metilanilina, 2-bromoanilina, metilamina e dietilamina.

Comentários

As aminas aromáticas são pouco solúveis em água e são bases muito fracas, enquanto as aminas alifáticas são bastante solúveis e são bases mais fortes que a amônia.

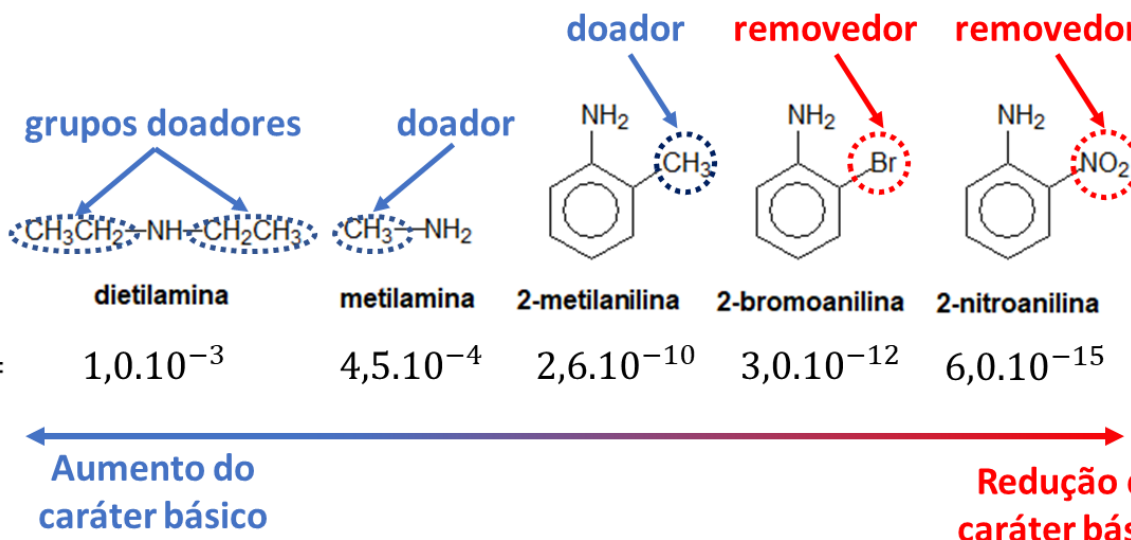
Logo, as aminas A e B são alifáticas – portanto, podem ser metilamina e dietilamina. Já as aminas C, D e E são aromáticas – portanto, podem ser 2-nitroanilina, 2 metilanilina e 2-bromoanilina.

Dentre as alifáticas, as aminas secundárias são bases mais fortes que as primárias. Portanto, a amina A é a dietilamina e a B é a metilamina.

Entre as aminas aromáticas, a metil-anilina é mais forte que a bromo-anilina, que é mais forte que a nitroanilina. Portanto, correspondem, respectivamente, às aminas C, D e E.

Mais grupos
doadores de elétrons

Mais grupos
removedores de elétrons



Gabarito: A – dietilamina; B – metilamina; C – metil-anilina; D – bromo-anilina; E – nitroanilina

5. Amidas

De maneira geral, as amidas podem ser compreendidas como derivados de oxiácidos em que uma hidroxila $-OH$ foi substituída por um grupo $-NR_2$, derivado da amônia ou de uma amina. As amidas mais importantes são carboxamidas (derivadas de ácidos carboxílicos) e as sulfonamidas (derivadas de ácidos sulfônicos).

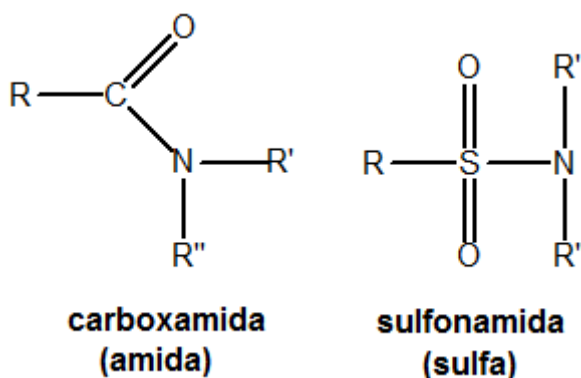


Figura 72: Grupo Funcional das Amidas

A nomenclatura das amidas é feita utilizando-se o sufixo **-amida**. Quando a amida for N-substituída (tiver radicais alquila ligados ao nitrogênio), utiliza-se o prefixo N antes dos nomes dos radicais substituintes.

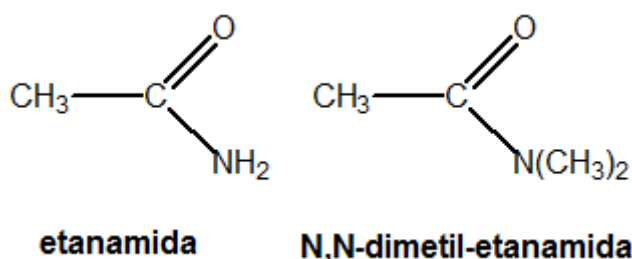
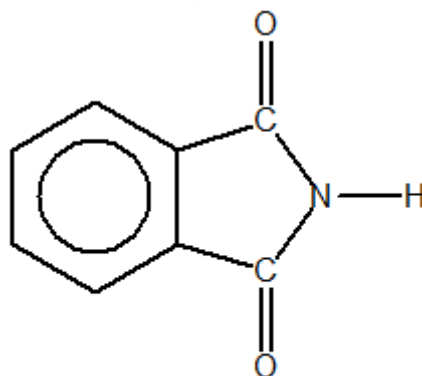


Figura 73: Nomenclatura das Amidas

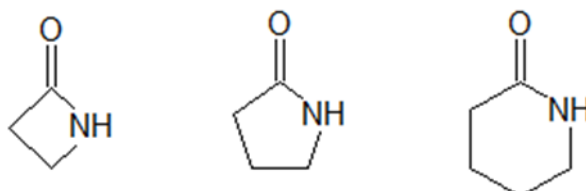
Um caso particular importante é quando o mesmo nitrogênio é substituído por dois radicais acil. Nesse caso, a amida é denominada **imida**, sendo a mais importante de todas a ftalimida.



ftalimida

Figura 74: Molécula de Ftalimida

Quando o nitrogênio é substituído por um radical acil cíclico, a amida é chamada *lactama*.



β-lactama γ-lactama δ-lactama

Figura 75: Exemplo de Lactama

5.1. Propriedades Físicas

As amidas são mais polares até mesmo do que os ácidos carboxílicos, dado que possuem dois hidrogênios capazes de formar ligações de hidrogênio com o grupo carbonila.

Como resultado, as amidas apresentam temperaturas de ebulição maiores que os ácidos carboxílicos. Além disso, as amidas não N-substituídas apresentam temperaturas de ebulição maiores que as amidas N-substituídas. Esse fato explica as propriedades observadas na Tabela 11.

Tabela 11: Comparação entre Temperaturas de Fusão e Ebulição de Amidas e do Ácido Acético

Composto	Nomenclatura	PF (°C)	PE (°C)
	Etanamida	81	222
	N-metil-etanamida	28	206
	N,N-dimetil-etanamida	06	166
	Ácido Acético	16,5	118

5.2. Síntese

5.2.1. Aquecimento de Sais de Amônio

Quando aquecidos, os sais de amônio sofrem desidratação, formando amidas.

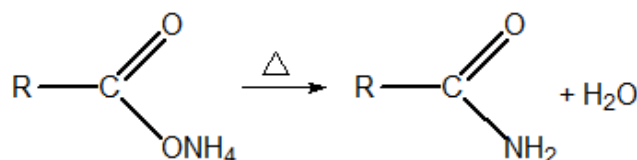


Figura 76: Aquecimento de Sais de Amônio

5.2.2. Hidratação de Nitrilas

A hidratação de nitrilas pode acontecer tanto em meio ácido como em meio básico. Se a hidratação progredir, o produto final será um ácido carboxílico. No entanto, é possível parar na amida.

5.2.3. Reação de Cloretos de Ácido com Amônia ou Aminas

A acetanilida, obtida a partir da anilina, é utilizada como medicamento analgésico e no combate à febre.

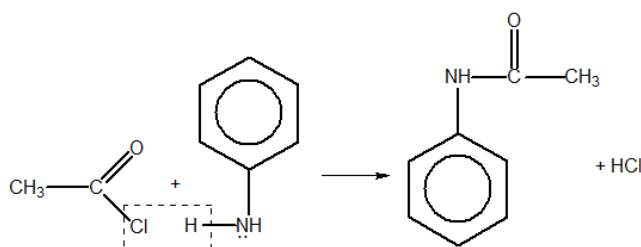


Figura 77: Síntese de Acetanilida

Quando o cloreto de ácido reage com a amônia, o produto é uma amida não N-substituída.

5.3. Reações

5.3.1. Síntese de Gabriel para aminas primárias

Parte das propriedades ácidas da ftalimida.

A ftalimida é uma **imida** que pode ser obtida a partir da reação entre o ácido ftálico e a amônia, com liberação de duas moléculas de água.

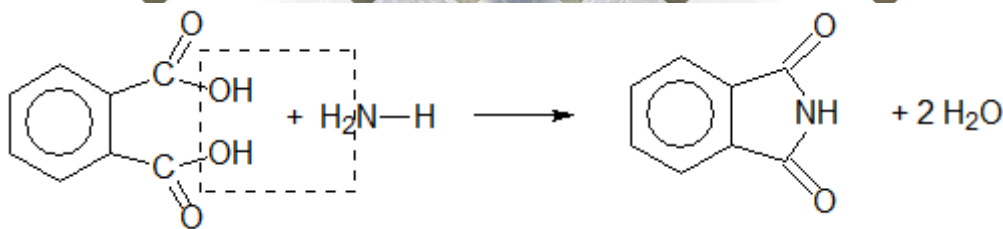


Figura 78: Obtenção de Ftalimida

Ela é denominada **imida**, porque consiste em dois grupos **amida** no mesmo nitrogênio. É interessante observar que ela é um composto de características ácidas ($pK_a = 8,3$).

A explicação para isso reside nos grupos removedores de elétrons presentes na substância.

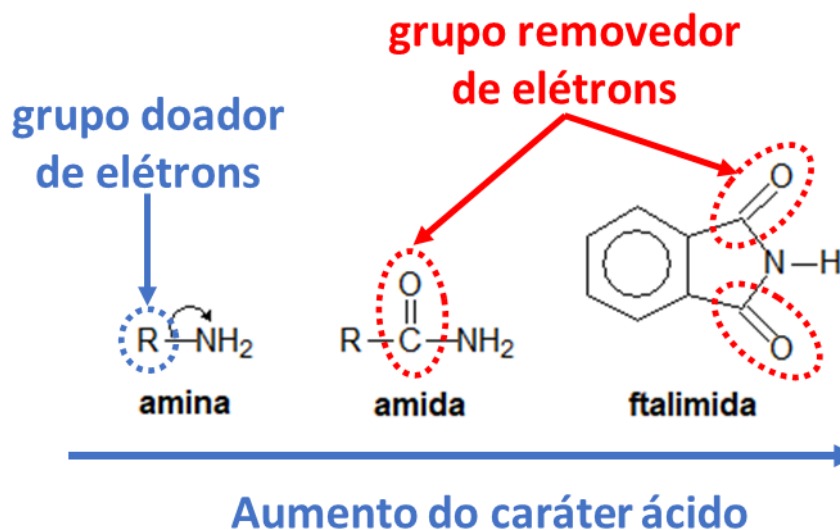


Figura 79: Caráter Ácido de Compostos Nitrogenados

Podemos esquematizar a Síntese de Gabriel em duas etapas. A primeira delas consiste na reação de substituição nucleofílica de um haleto de alquila ($\text{R}-\text{X}$) com a ftalimida potássia. A segunda consiste na hidrólise alcalina do produto formado, liberando a amina ($\text{R}-\text{NH}_2$).

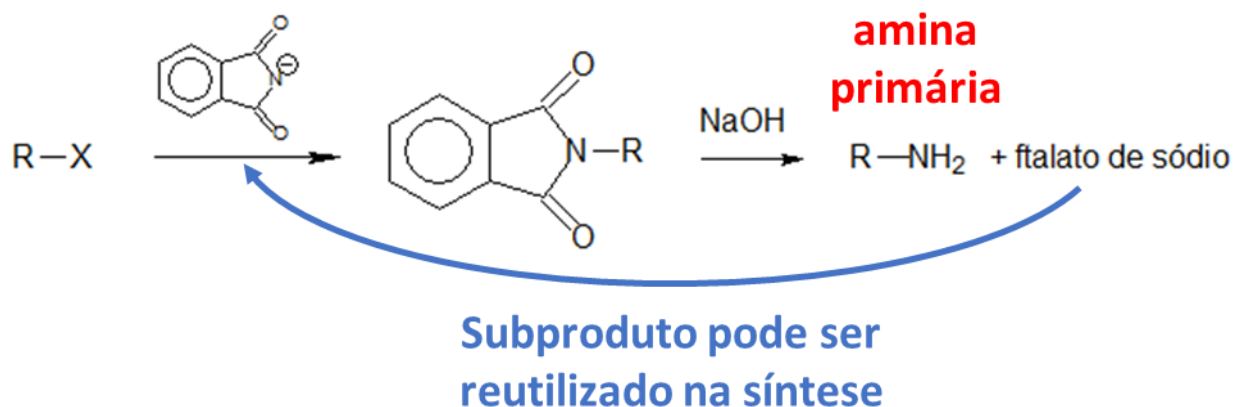


Figura 80: Esquema Geral da Síntese de Gabriel

5.3.2. Hidrogenação Catalítica

As amidas podem ser reduzidas a aminas diante de H_2/Pt .

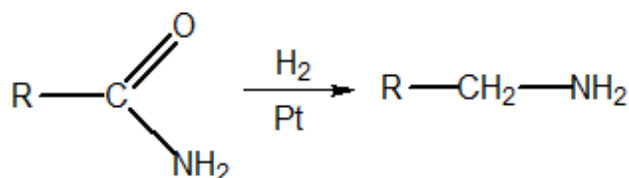


Figura 81: Redução de Amidas

5.3.3. Desidratação

Quando desidratadas na presença de um agente desidratante forte, como P_4O_{10} a quente, produzem nitrilas.

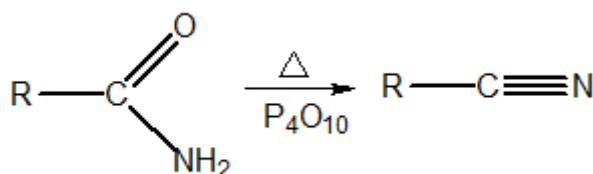
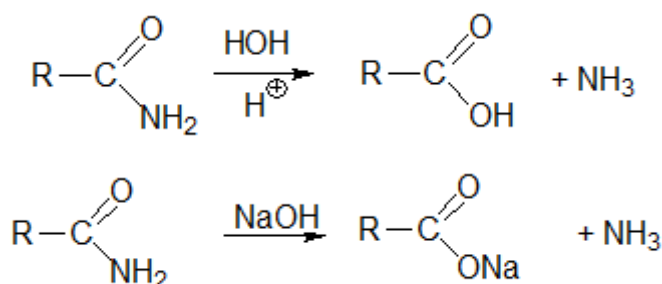


Figura 82: Desidratação de Amidas

5.3.3. Hidratação

As amidas podem ser hidratadas tanto em meio ácido como em meio básico:



5.3.4. Reações com Ácido Nitroso

Essa reação é semelhante à das aminas alifáticas. Porém, não ocorre nenhuma diazotação.

Numa primeira etapa, as aminas que possuem hidrogênio ligado ao nitrogênio podem reagir formando uma nitrosamida.

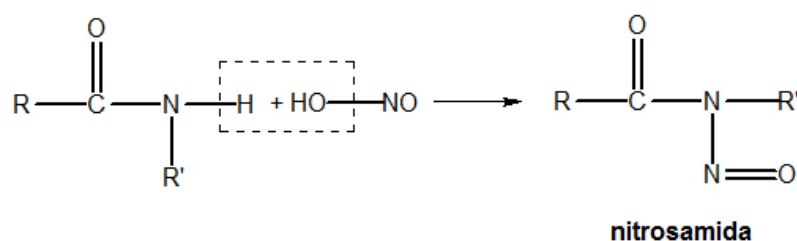


Figura 83: Formação de Nitrosamidas

Se a amina for N-substituída, a reação terminará no estágio mostrado na Figura 83. Essa reação será facilmente reconhecida, pois a nitrosamida é um precipitado colorido.

Se a amina não for N-substituída, ou seja, possui o grupo $-\text{CONH}_2$, a reação pode prosseguir, liberando N_2 e H_2O . A grande característica dessa reação é, portanto, a liberação de gás nitrogênio.

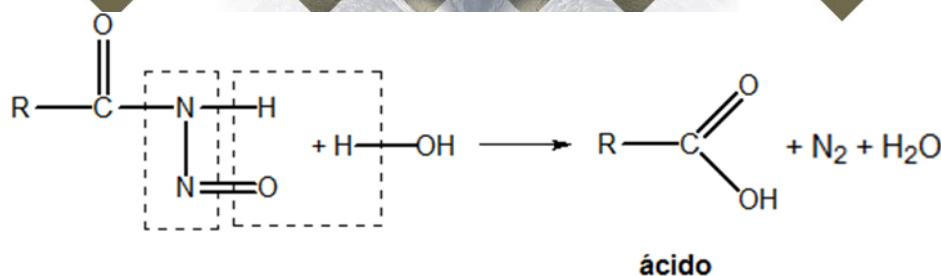


Figura 84: Produção de Gás Nitrogênio a partir de Amidas não N-substituídas

Portanto, as reações com ácido nítrico são muito úteis para identificar se uma amida possui radicais ligados ao nitrogênio. De maneira resumida, temos:

- Amidas não N-substituídas ($RCONH_2$) produzem liberação de gás nitrogênio;
- Amidas N-monosubstituídas produzem nitrosamidas, facilmente reconhecíveis como precipitado;
- Amidas N-dissubstituídas não reagem.

Note que as reações são muito semelhantes ao que foi estudado para as aminas.

6. Nitrilas e Isonitrilas

As nitrilas e isonitrilas são caracterizadas pelos grupos funcionais:

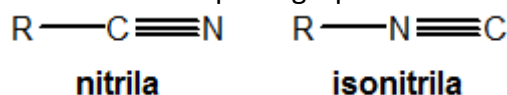


Figura 85: Grupos Funcionais das Nitrilas e Isonitrilas

A grande polaridade dos grupos $-C \equiv N$ e $-N \equiv C$ faz que as nitrilas e isonitrilas apresentem elevadas temperaturas de fusão e ebulição. As mais simples são líquidos, estáveis e pouco solúveis em água.

A nomenclatura das nitrilas é feita com o sufixo *-nitrila*. Nas isonitrilas, o grupo $-NC$ é denominado carbilamina e utiliza-se o nome do radical como substituinte.

Além disso, existe uma nomenclatura vulgar utilizando os termos *cianeto* e *isocianeto* seguidos do nome do radical associado à nitrila.

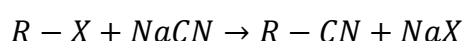
Tabela 12: Nomenclatura de Nitrilas e Isonitrilas

Nitrila	Nome Oficial	Nome Vulgar
CH_3CN	Etanonitrila	Acetonitrila ou cianeto de metila
CH_3CH_2CN	Propanonitrila	Cianeto de etila
Isonitrila	Nome Oficial	Nome Vulgar
CH_3CN	Metilcarbilamina	Isocianeto de metila
CH_3CH_2CN	Etilcarbilamina	Isocianeto de etila

6.1. Síntese

6.1.1. Substituição Nucleofílica em Haletos

O íon cianeto é um bom nucleófilo. A reação com cianeto de sódio produz nitrilas. Com cianeto de prata, produz isonitrilas.





Dica: *nitrila* tem **n** de *sódio* (Na). Portanto, a reação com o sódio (ou Nalium) produz nitrilas.

6.1.2. Nitrilas: Desidratação de Sais de Amônio

A desidratação a quente de sais de amônio ou de aminas produz nitrilas.

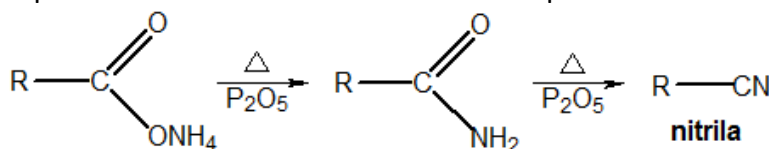


Figura 86: Desidratação de sais de amônio

6.1.3. Isonitrilas: Reação de Aminas Primárias com Clorofórmio

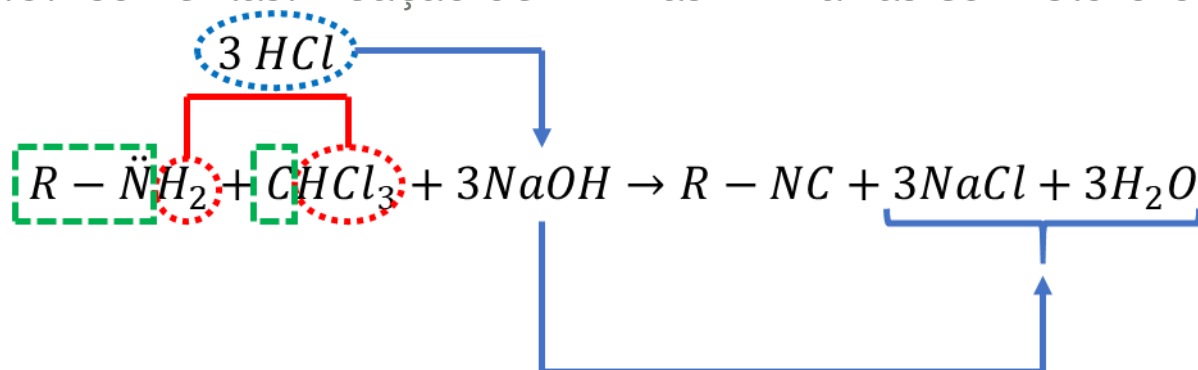


Figura 87: Reação entre Aminas Primárias e Clorofórmio Esquematizada

6.2. Reações

Em várias reações, as nitrilas e isonitrilas exibem comportamento análogo.

6.2.1. Hidrólise

As nitrilas sofrem hidrólise em meio ácido ou básico formando amida e ácido carboxílico.

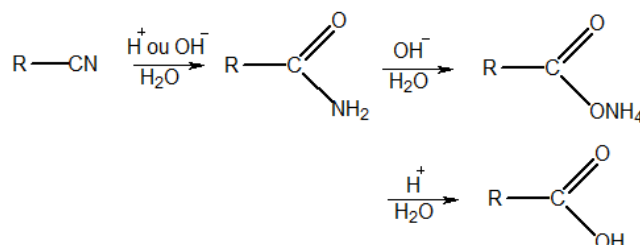


Figura 88: Hidrólise de Nitrilas

No caso das isonitrilas, ocorre a quebra do grupo -NC. O nitrogênio forma uma amina primária, o carbono forma o ácido fórmico.

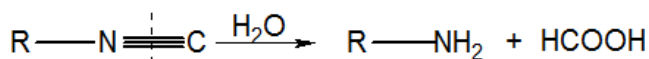


Figura 89: Hidrólise de Isonitrilas

6.2.2. Hidrogenação Catalítica

Quando reduzidas, produzem aminas. As nitrilas produzem aminas primárias, enquanto que as isonitrilas produzem aminas secundárias.

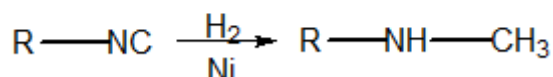
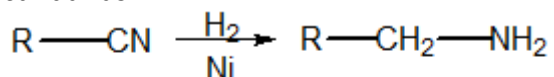


Figura 90: Hidrogenação Catalítica de Nitrilas e Isonitrilas

6.2.3. Adição de Compostos de Grignard

Como as nitrilas e isonitrilas são bastante polares, elas podem adicionar Compostos de Grignard em solução etérica.

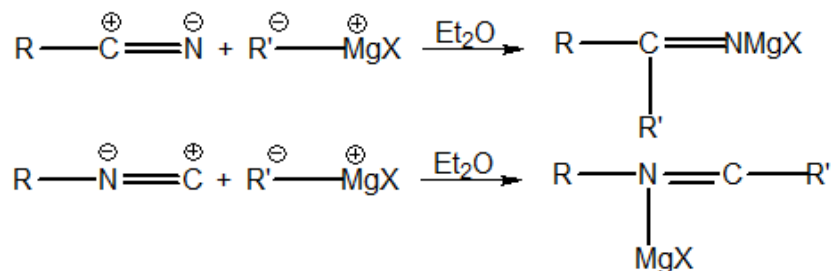


Figura 91: Adição de Compostos de Grignard a Nitrilas e Isonitrilas

Os compostos formados podem, então, ser hidrolisados, o que vai quebrar a ligação dupla.

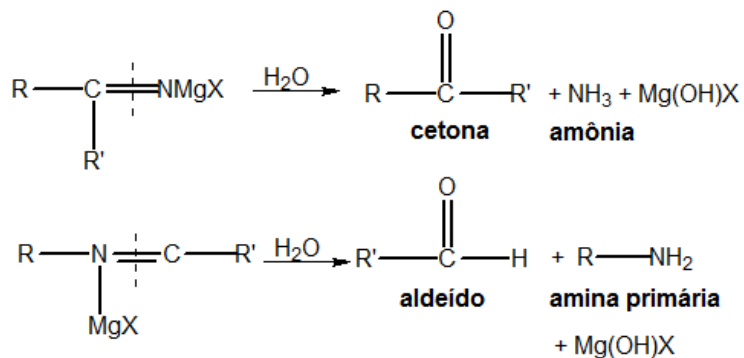


Figura 92: Produtos Finais da Adição de Compostos de Grignard a Nitrilas e Isonitrilas

6.2.3. Alcóolise

É uma reação característica de nitrilas. Para entendê-la, pense nas nitrilas como ácidos carboxílicos desidratados.

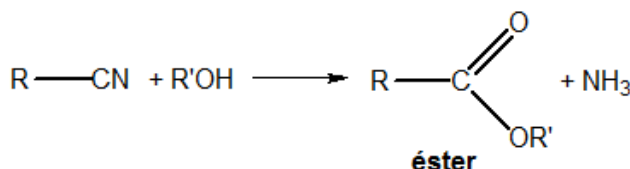


Figura 93: Alcóolise de Nitrilas

6.2.3. Reações de Adição

Por conterem ligações pi, podem sofrer adições. Além das adições de Reagentes de Grignard, a mais importante é a formação do isocianatos, entre os quais, se destaca o di-isocianato de fenila, utilizado na formação de poliuretano.

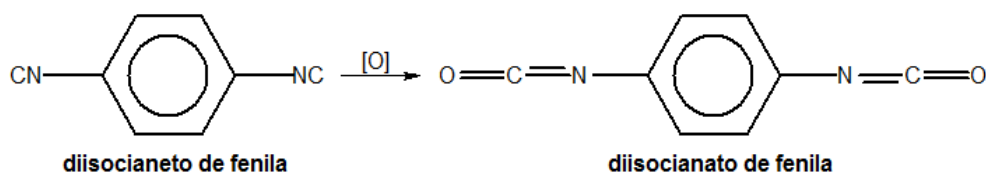
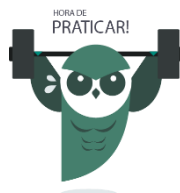


Figura 94: Síntese de Isocianatos

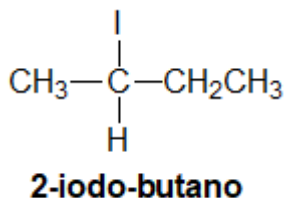


14. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

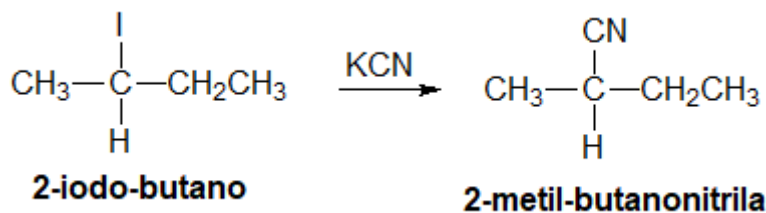
A é um iodeto de alquila $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ opticamente ativo que, quando tratado por cianeto de potássio, dá um composto B. B é reduzido por zinco e ácido clorídrico, produzindo um composto C. Determine A, B e C, equacionando as reações.

Comentários

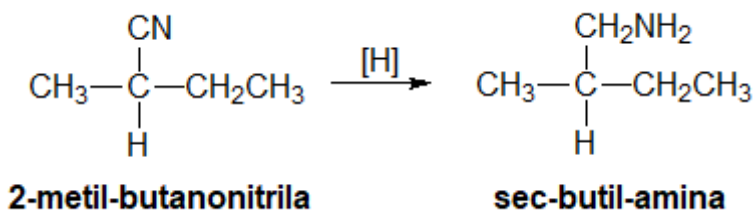
Só existe uma possibilidade para um iodeto de alquila opticamente ativo, cuja fórmula molecular é $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$.



Os iodetos de alquila reagem com o cianeto de potássio por substituição nucleofílica.



Quando reduzida, a nitrila produz uma amina.



Gabarito: discursiva

7. 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°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

Condições padrão: 1 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 mol L^{-1}

MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol^{-1})
H	1	1,01	Mn	25	54,94

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol ⁻¹)
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
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)

Complete as equações abaixo, dando os nomes dos produtos orgânicos formados:

- Ácido etanoico + sódio
- Ácido butanoico + cloro (em excesso)
- Ácido metanoico + brometo de etil-magnésio
- Ácido propanoico + cloreto de tionila
- Ácido etanoico + pentóxido de difósforo a quente
- Ácido metil-propanoico + etanol em meio ácido
- Ácido etanoico + pentacloreto de fósforo

2. (TFC – INÉDITA)

A propanona (acetona) foi tratada por pentacloreto de fósforo, dando um composto A, o qual foi aquecido com potassa alcóolica, dando um composto B, que, por polimerização deu um composto C. Este foi submetido a uma oxidação total, dando um composto D que, submetido à fusão em presença de excesso de cal sodada, dá origem a um composto aromático fundamental E. Pede-se:

- a) Os compostos A, B, C, D e E.
- b) Qual outro processo pode transformar a propanona no composto C?
- c) Qual a relação estequiométrica em moles entre a propanona e o composto E?

3. (ITA-2015)

Descreve-se o seguinte experimento:

I – São dissolvidas quantidades iguais de ácido benzoico e ciclohexanol em diclorometano.

II – É adicionada uma solução aquosa 10% massa/massa em hidróxido de sódio à solução descrita no item I sob agitação. A seguir, a mistura é deixada em repouso até que o equilíbrio químico seja atingido.

Baseando-se nestas informações, pedem-se:

- a) Apresente a(s) fase(s) líquida(s) formada(s).
- b) Apresenta o(s) componente(s) da(s) fase(s) formada(s).
- c) Justifique sua resposta para o item b, utilizando a(s) equação(ões) química(s) que representa(m) a(s) reação(ões).

4. (ITA-2014)

Nas condições ambientes, são feitas as seguintes afirmações sobre o ácido tartárico:

I – É um sólido cristalino.

II – É solúvel em tetracloreto de carbono.

III – É um ácido monoprótico quando em solução aquosa.

IV – Combina-se com íons metálicos quando em solução aquosa.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

- a) I e II.
- b) I e IV.
- c) II e III.
- d) III e IV.
- e) IV.

5. (TFC – INÉDITA)

Um químico estava estudando uma célula muscular que produziu uma razoável concentração de ácido (l)-lático. Ele, então, isolou a amostra do ácido e a aqueceu, notando que a amostra perdeu a atividade óptica.



- a) Explique por que a amostra de ácido (l)-lático perde a atividade óptica quando aquecida.
- b) Ao resfriar a amostra, é de se esperar que ela recupere a atividade óptica?
- c) Cite um exemplo de ácido carboxílico quiral, que não perderia sua atividade óptica quando aquecido.

6. (ITA-2016)

Reações de Grignard são geralmente realizadas utilizando éter dietílico anidro como solvente.

- a) Escreva a fórmula estrutural do reagente de Grignard cuja reação com gás carbônico e posterior hidrólise produz ácido di-metil-propanóico.
- b) Por que o solvente utilizado em reações de Grignard deve ser anidro? Escreva uma equação química para justificar sua resposta.

7. (ITA-2012)

Considere as seguintes afirmações:

- I – Aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos.
- II – Alcanos reagem com haletos de hidrogênio.
- III – Aminas formam sais quando reagem com ácidos.
- IV – Alcenos reagem com álcoois para formar ésteres.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

- a) I.
- b) I e III.
- c) II.
- d) II e IV.
- e) IV.

8. (TFC – INÉDITA)

Tem-se duas aminas isômeras de 3 carbonos (X e Y). Fez-se uma reação com delas com uma solução aquosa de nitrito de sódio e ácido clorídrico, obtendo-se, no primeiro caso, liberação de gás, e, no segundo caso, a formação de um precipitado amarelo. Compare seus pontos de ebulição e caráter básico.

9. (ITA-2013)

Uma alíquota de uma solução aquosa constituída de haletos de sódio foi adicionada a uma solução aquosa de nitrato de prata, com formação de um precipitado. À mistura contendo o precipitado, foi adicionada uma alíquota de solução aquosa de hidróxido de amônio, com dissolução parcial do precipitado. Ao precipitado remanescente, foi adicionada uma alíquota de solução aquosa diluída de hidróxido de amônio, com dissolução parcial do precipitado. Ao precipitado remanescente, foi adicionada uma alíquota de solução aquosa concentrada de hidróxido de amônio, verificando-se nova dissolução parcial do precipitado.

Sabendo que a mistura de haletos é composta pelo fluoreto, brometo, cloreto e iodeto de sódio, assinale a alternativa CORRETA para o(s) haleto(s) de prata presente(s) no precipitado não dissolvido.

- a) Brometo de prata.
- b) Cloreto de prata.
- c) Fluoreto de prata.
- d) Iodeto de prata.
- e) Brometo e cloreto de prata.

Dica: Determine qual dos haletos de prata é o mais solúvel em água e qual é o menos solúvel.

10. (TFC – INÉDITA)

Deseja-se determinar a fórmula estrutural de um composto orgânico nitrogenado X gasoso e infinitamente solúvel em água. Para isso, foi feito o seguinte procedimento:

I – Determinou-se a composição centesimal do composto, obtendo-se: C = 61%, H = 15,2%, N = 24%

II – Fez-se a reação do composto com uma solução de nitrito de sódio e ácido clorídrico, obtendo-se um produto A, que é um líquido bastante volátil e infinitamente solúvel em água.

III – O produto A foi levemente oxidado por meio de uma ozonólise, obtendo-se o produto B;

IV – O produto B foi tratado por uma solução amoniacal de nitrato de prata, não produzindo nenhuma reação;

V – O produto B foi tratado por iodo produzindo um precipitado amarelo, conhecido como iodofórmio e um outro produto orgânico C;

A respeito do composto X em estudo, pede-se:

- a) Determine suas fórmulas mínima, molecular e estrutural.
- b) Escreva as reações de formação dos produtos A, B e C.

11. (ITA-2017)

Considere as proposições a seguir:

I – A reação do ácido butanoico com a metilamina forma N-metil-butanamida.

II – A reação do ácido propanoico com 1-propanol forma propanoato de propila.

III – 3-etil-2,2-dimetil-pentano é um isômero estrutural do 2,2,3,4-tetrametil-pentano.

IV – O 2-propanol é um composto quiral.

Das proposições acima, quais está(ão) CORRETA(S)?

12. (ITA-2012)

Explique como diferenciar experimentalmente uma amina primária de uma secundária por meio da reação com ácido nitroso. Justifique sua resposta utilizando equações químicas para representar as reações envolvidas.

13. (ITA-2009)

São fornecidas as seguintes informações relativas aos cinco compostos amínicos: A, B, C, D e E. Os compostos A e B são muito solúveis em água, enquanto que os compostos C, D e E são pouco solúveis. As constantes de basicidade dos compostos A, B, C, D e E são, respectivamente: $1,0 \cdot 10^{-3}$; $4,5 \cdot 10^{-4}$; $2,6 \cdot 10^{-10}$; $3,0 \cdot 10^{-12}$ e $6,0 \cdot 10^{-15}$.

Atribua corretamente os dados experimentais apresentados aos seguintes compostos: 2-nitroanilina, 2-metilnilina, 2-bromoanilina, metilamina e dietilamina.

14. (TFC – INÉDITA)

A é um iodeto de alquila C_4H_9I opticamente ativo que, quando tratado por cianeto de potássio, dá um composto B. B é reduzido por zinco e ácido clorídrico, produzindo um composto C. Determine A, B e C, equacionando as reações.

15. (ITA – 2020 – 1ª FASE)

Considere as afirmações a seguir:

I – O ácido tricloroacético é um ácido mais fraco que o ácido propanoico.

II – O 2, 4, 6-tricloro-fenol possui um caráter ácido maior que o 2,4,6-trinitro-fenol.

III – Reações de hidratação de alcinos geram produtos tautoméricos.

IV – Anéis benzênicos sobrem reações de substituição pela interação com reagentes eletrofílicos, enquanto haletos orgânicos sofrem substituição pela interação com reagentes nucleófilos.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S)

A () apenas I

B () apenas I e II

C () apenas II e III

D () apenas III e IV

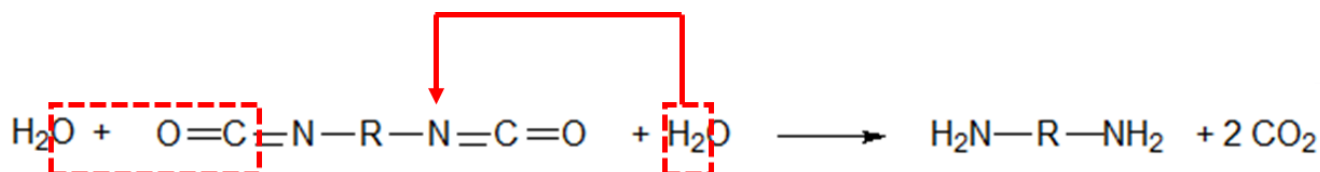
E () apenas IV

16. (ITA – 2020 – 2ª FASE)

A produção de borrachas e espumas é comumente realizada pela síntese de poliuretanos. Para tal produção, a polimerização ocorre a partir de um poliol e um isocianato.

a) Apresente a(s) reação(ões) químicas da polimerização e formação de poliuretano a partir de um diol e um diisocianato.

b) A água, quando presente no meio, gera reação(ões) paralela(s) e é determinante na produção de espumas. Apresente essa(s) reação(ões).



**17. (ITA – 2012)**

A nitrocelulose é considerada uma substância química explosiva, sendo obtida a partir da nitração da celulose. Cite outras cinco substâncias explosivas sintetizadas por processos de nitração.

18. (ITA – 2017)

São feitas as seguintes proposições a respeito de reações químicas orgânicas:

I – Etanoato de etila com amônia forma etanamida e etanol.

II – Ácido etanóico com tricloreto de fósforo, a quente, forma cloreto de etanoíla.

III – n-butilbenzeno com permanganato de potássio, a quente, forma ácido benzoico e dióxido de carbono.

Das proposições acima, quais está(ão) CORRETA(s)?

- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

19. (ITA – 2017)

Considere as proposições a seguir:

I. A reação do ácido butanóico com a metilamina forma N-metil-butanamida.

II. A reação do ácido propanóico com 1-propanol forma propanoato de propila.

III. 3-etil-2,2-dimetil-pentano é um isômero estrutural do 2,2,3,4-tetrametil-pentano.


IV. O 2-propanol é um composto quiral. Das proposições acima estão CORRETAS:

- a) apenas I e II.
- b) apenas I, II e III.
- c) apenas II e III.
- d) apenas II, III e IV.
- e) apenas III e IV.

20. (ITA – 2018)

O composto 3,3-dimetil-1-penteno reage com água em meio ácido e na ausência de peróxidos, formando um composto X que, a seguir, é oxidado para formar um composto Y. Os compostos X e Y formados preferencialmente são, respectivamente,

- a) um álcool e um éster.

- 
- b) um aldeído e um ácido carboxílico.
 - c) um álcool e uma cetona.
 - d) uma cetona e um aldeído.
 - e) uma cetona e um éster.



7.1. Gabarito

1. a) Etanoato de sódio; b) Ácido 2,2-dicloro butanóico; c) brometo de metanoil-magnésio; d) Cloreto de propanoíla; e) Anidrido acético; f) Isobutirato de etila; g) Cloreto de etanoíla.
2. discursiva
3. discursiva
4. B
5. discursiva
6. discursiva
7. B
8. X tem maior ponto de ebulição; Y tem maior caráter básico
9. D
10. discursiva
11. Apenas I e II
12. discursiva
13. A – dietilamina; B – metilamina; C – metil-anilina; D – bromo-anilina; E – nitroanilina
14. discursiva
15. D
16. discursiva
17. discursiva
18. E
19. B
20. C

8. Lista de Questões Comentadas

15. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

Considere as afirmações a seguir:

I – O ácido tricloroacético é um ácido mais fraco que o ácido propanoico.

II – O 2, 4, 6-tricloro-fenol possui um caráter ácido maior que o 2,4,6-trinitro-fenol.

III – Reações de hidratação de alcinos geram produtos tautoméricos.

IV – Anéis benzênicos sobre reações de substituição pela interação com reagentes eletrofílicos, enquanto haletos orgânicos sofrem substituição pela interação com reagentes nucleófilos.

Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S)

A () apenas I

B () apenas I e II

C () apenas II e III

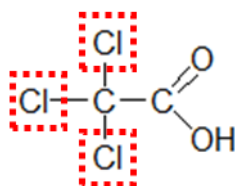
D () apenas III e IV

E () apenas IV

Comentários:

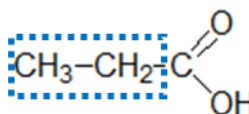
I – O caráter ácido de uma substância orgânica aumenta com a adição de grupos removedores de elétrons.

removedor



ácido tricloroacético

doador

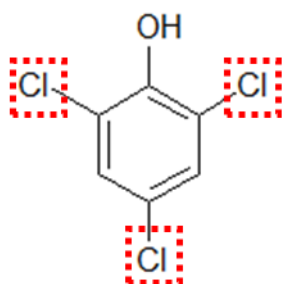


ácido propanoico

2 O ácido tricloroacético apresenta três grupos **cloro**, que são removedores de elétrons. Portanto, tem o caráter ácido mais intenso do que o ácido propanoico, que apresenta apenas o grupo **etil**, que é um grupo doador. Afirmação errada.

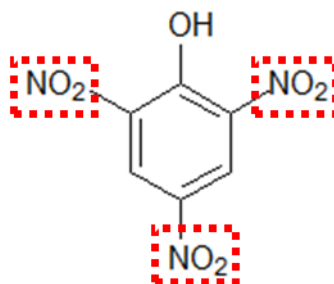
II – Esse item é bastante análogo ao item anterior. Porém, devemos saber que o grupo **nitro** é um grupo removedor muito forte, enquanto o grupo **cloro** é apenas um grupo removedor fraco. Portanto, o ácido com substituintes $-\text{NO}_2$ é mais forte que o ácido com o substituinte $-\text{Cl}$. Afirmação errada.

removedor



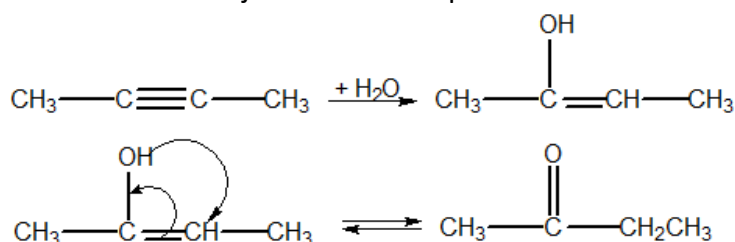
2,4,6-tricloro-fenol

removedor mais forte



2,4,6-trinitrofenol

III – As reações de hidratação de alcinos formariam, a princípio, enóis. Porém, os enóis se tautomerizam em aldeídos ou cetonas. Vejamos um exemplo.



Afirmação correta.

IV – Esse é um item para ser decorado. Uma reação característica de compostos aromáticos é a substituição eletrofílica. Uma reação característica de haletos orgânicos é a substituição nucleofílica. Afirmção correta.

Gabarito: D

16. (ITA – 2020 – 2ª Fase)

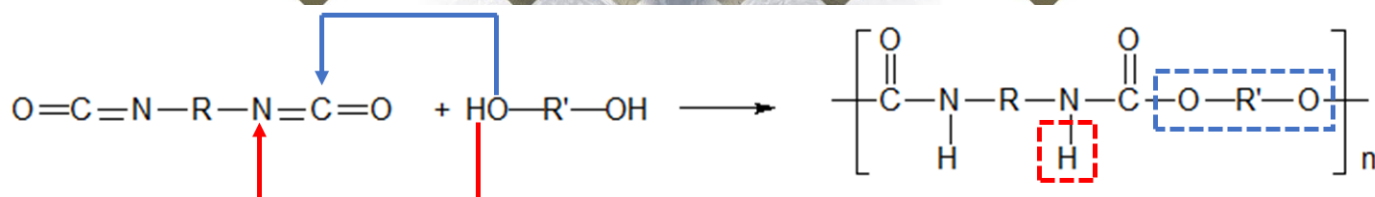
A produção de borrachas e espumas é comumente realizada pela síntese de poliuretanos. Para tal produção, a polimerização ocorre a partir de um poliol e um isocianato.

a) Apresente a(s) reação(ões) químicas da polimerização e formação de poliuretano a partir de um diol e um diisocianato.

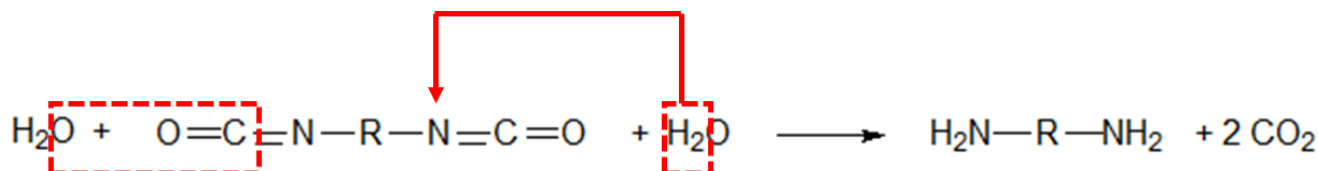
b) A água, quando presente no meio, gera reação(ões) paralela(s) e é determinante na produção de espumas. Apresente essa(s) reação(ões).

Comentários:

- a) A reação de polimerização entre um diol e um diisocianato é uma polimerização de condensação, porém, não há perda de molécula de água. O que acontece é que o **H** do diol se liga ao nitrogênio do isocianato e o **O** do diol se liga ao carbono, formando um interessante composto, que apresenta uma função éster e uma função amida condensadas na mesma carbonila (grupo C = O).



b) As reações de hidrólise de compostos nitrogenados tendem a produzir aminas.



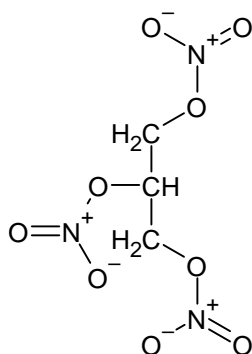
Gabarito: discursiva

17. (ITA – 2012)

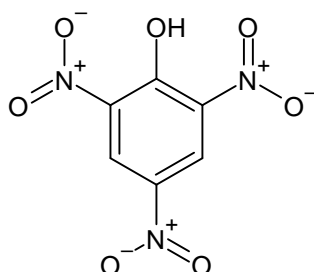
A nitrocelulose é considerada uma substância química explosiva, sendo obtida a partir da nitração da celulose. Cite outras cinco substâncias explosivas sintetizadas por processos de nitração.

Comentários:

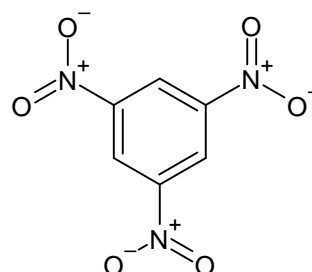
Essa é uma daquelas questões antigas do ITA, em que o aluno tinha que decorar compostos e fórmulas estruturais. Os 5 exemplos mais fáceis de explosivos que o aluno poderia lembrar são:



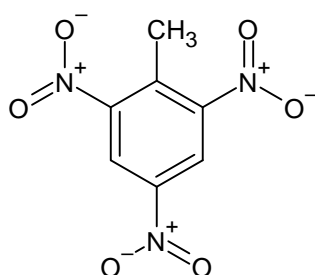
nitroglicerina



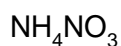
ácido pícrico



trinitrobenzeno



trinitrotolueno



nitrato de amônio

Gabarito: discursiva

18. (ITA – 2017)

São feitas as seguintes proposições a respeito de reações químicas orgânicas:

I – Etanoato de etila com amônia forma etanamida e etanol.

II – Ácido etanóico com tricloreto de fósforo, a quente, forma cloreto de etanoíla.

III – n-butilbenzeno com permanganato de potássio, a quente, forma ácido benzoico e dióxido de carbono.

Das proposições acima, quais está(ão) CORRETA(s)?

a) Apenas I.

b) Apenas I e II.

c) Apenas II.

d) Apenas II e III.

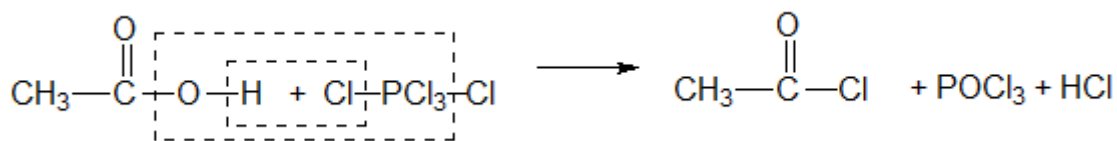
e) I, II e III.

Comentários

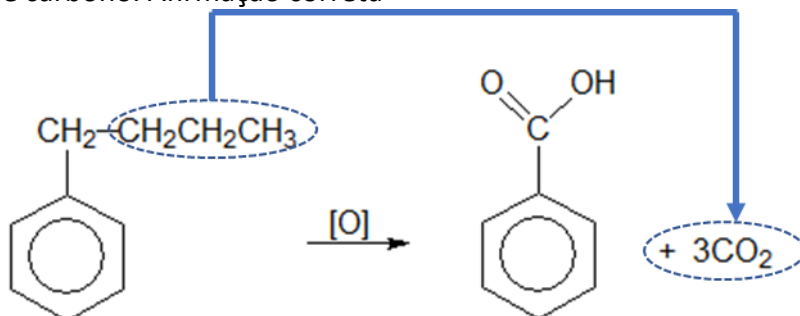
I – A amônia decompõe o éster formando a amida e liberando o álcool. Trata-se de uma reação de dupla troca. Afirmação correta.



II – Trata-se da produção do cloreto de ácido a partir do ácido carboxílico. Vale lembrar que a reação com tricloreto de fósforo requer condições bastante enérgicas, o que foi atendido no enunciado. Afirmação correta.



III – A oxidação da cadeia lateral sempre produz ácido benzoico e os demais carbonos são queimados a dióxido de carbono. Afirmação correta



Portanto, todas as afirmações estão corretas.

Gabarito: E

19. (ITA – 2017)

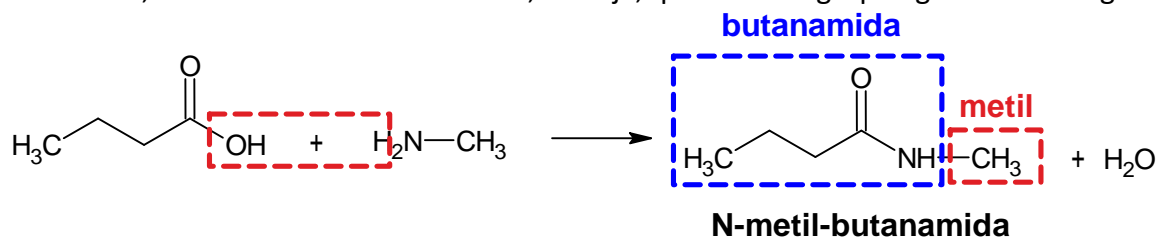
Considere as proposições a seguir:

- I. A reação do ácido butanóico com a metilamina forma N-metil-butanamida.
 - II. A reação do ácido propanóico com 1-propanol forma propanoato de propila.
 - III. 3-etil-2,2-dimetil-pentano é um isômero estrutural do 2,2,3,4-tetrametil-pentano.
 - IV. O 2-propanol é um composto quiral. Das proposições acima estão CORRETAS:
- a) apenas I e II.
 - b) apenas I, II e III.
 - c) apenas II e III.
 - d) apenas II, III e IV.
 - e) apenas III e IV.

Comentários:

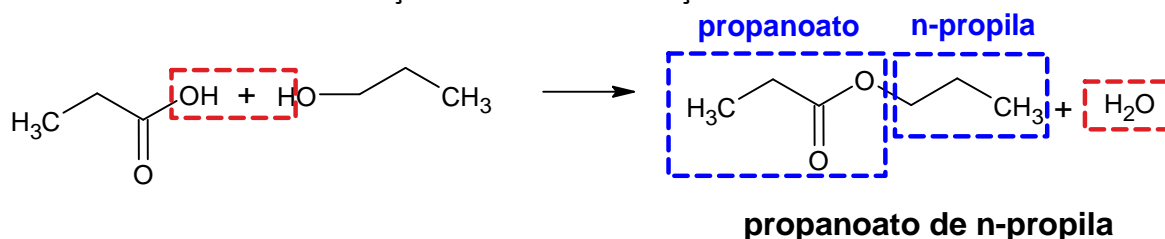
Vamos analisar as proposições e escrever as reações associadas.

I – A reação entre o ácido butanóico e a amina ocorre com liberação de água e produção de uma amida. Nesse caso, é uma amida N – substituída, ou seja, que tem um grupo ligante no nitrogênio.



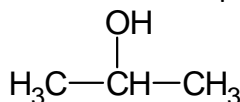
Afirmção correta.

II – Trata-se de uma esterificação de Fischer. Afirmção correta.



III – Ambos possuem 9 carbonos. Afirmção correta.

IV – O propan-2-ol não apresenta nenhum carbono quiral. Afirmção incorreta.



Gabarito: B



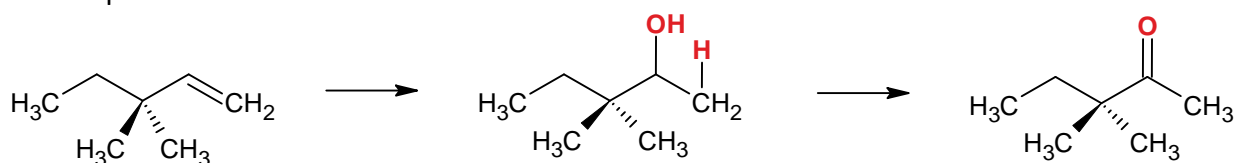
20. (ITA – 2018)

O composto 3,3-dimetil-1-penteno reage com água em meio ácido e na ausência de peróxidos, formando um composto X que, a seguir, é oxidado para formar um composto Y. Os compostos X e Y formados preferencialmente são, respectivamente,

- a) um álcool e um éster.
- b) um aldeído e um ácido carboxílico.
- c) um álcool e uma cetona.
- d) uma cetona e um aldeído.
- e) uma cetona e um éster.

Comentários:

A hidratação do alceno produz um álcool, em que o hidrogênio é adicionado ao carbono da ponta, porque é mais hidrogenado. Dessa forma, o álcool produzido é secundário. A oxidação de álcoois secundários produz cetonas.



Gabarito: C