

CURSO INTENSIVO 2022

ITA - 2022 Química

Prof. Thiago





Sumário

1. A LIGAÇÃO PI	4
1.1. Índice de Deficiência de Hidrogênio (IDH)	4
1.2. Propriedades da Ligação Pi	5
1.3. Deslocalização	6
2. ALCENOS	8
2.1. Isomeria	9
2.1.1. Isomeria Constitucional	9
2.1.2. Isomeria Geométrica	9
2.2. Métodos de Síntese	10
2.2.1. Eliminação de HX	10
2.2.2. Eliminação de Halogênios	11
2.3. Estabilidade dos Alcenos	12
2.4. Reações de Adição Eletrofílica	13
2.4.1. Teste do Bromo	14
2.4.2. Regra de Markovinkov	15
2.4.3. Efeito Karash	16
2.4.4. Adição de Halogênios em Meio Aquoso	16
2.5. Oxidação da Ligação Dupla	17
2.5.1. Oxidação Branda	17
2.5.2. Ozonólise	18
2.5.3. Oxidação Enérgica	18
2.6. Alcadienos Conjugados	20
2.6.1. Adição 1,4 em Alcadienos Conjugados	20
2.6.2. Reação de Diels-Alder	21
3. ALCINOS	24
3.1. Síntese de Alcinos	25
3.1.1. Obtenção do Acetileno a partir de Carbeto de Cálcio	25
3.1.2. Substituição Nucleofílica	25
3.1.3. Eliminação de HX em di-haletos vicinais	25
3.2. Reações dos Alcinos	25
3.2.1. Adição Eletrofílica	26
3.2.2. Adição Nucleofílica	26
3.2.3. Polimerização	26
4. COMPOSTOS AROMÁTICOS	28
4.1. Definição	28
4.1.1. Calor de Hidrogenação do Benzeno	30



4.1.2. Regra de Hückel	30
4.2. Reações de Substituição Eletrofílica	31
4.2.1. Cloração	32
4.2.2. Nitração	32
4.2.3. Sulfonação	33
4.2.4. Reações de Friedel-Crafts	33
4.2.5. Síntese de Cumeno	34
4.2.6. Obtenção do lodobenzeno	35
4.2.7. Influência de Substituintes no Anel	36
4.3. Outras Reações dos Compostos Aromáticos	37
4.3.1. Oxidação da Cadeia Lateral	37
4.3.2. Substituição Nucleofílica Aromática	37
4.3.3. Síntese da Anilina	38
5. LISTA DE QUESTÕES PROPOSTAS	40
5.1. Gabarito	49
6. LISTA DE QUESTÕES COMENTADAS	50



1. A Ligação Pi

Nessa seção, vamos fazer um estudo mais aprofundado da Ligação Pi e de suas consequências nos hidrocarbonetos insaturados.

1.1. Índice de Deficiência de Hidrogênio (IDH)

Para os poli-alcenos, é comum se falar do **índice de deficiência de hidrogênios**. O IDH aponta o número de moléculas de H₂ (g) que teoricamente podem ser adicionadas ao composto.

$$IDH = \frac{\#hidrog\hat{e}nios\ do\ alcano - \#hidrog\hat{e}nios\ da\ f\'ormula\ ajustada}{2}$$

O alcano correspondente ao composto é o alcano de cadeia aberta que possui o mesmo número de átomos de carbono. Por ser de cadeia aberta e saturado, ele sempre apresenta a fórmula molecular $C_n H_{2n}$.

A fórmula ajustada do composto é o hidrocarboneto que se obtém:

- Substituindo-se todos os átomos monovalentes (normalmente halogênios) por hidrogênio;
- Desconsiderando-se todos bivalentes (normalmente oxigênio e enxofre);
- Eliminando os átomos trivalentes junto com um hidrogênio (NH, PH).

Vejamos alguns exemplos.

Tabela 1: Índice de Deficiência de Hidrogênio

Fórmula Estrutural	Fórmula Molecular	Fórmula Ajustada	Alcano Correspondente	IDH
	C_5H_{10}	C_5H_{10}	C_5H_{12}	$\frac{12 - 10}{2} = 1$
	C_5H_{10}	C_5H_{10}	C_5H_{12}	$\frac{12 - 10}{2} = 1$
NH ₂	C_6H_7N	C_6H_6	C_6H_{14}	$\frac{14-6}{2} = \frac{8}{2} = 4$



Fórmula Estrutural	Fórmula Molecular	Fórmula Ajustada	Alcano Correspondente	IDH
OHOOHO	$C_9H_8O_4$	C ₉ H ₈	C_9H_{20}	$\frac{20-8}{2}=6$

1.2. Propriedades da Ligação Pi

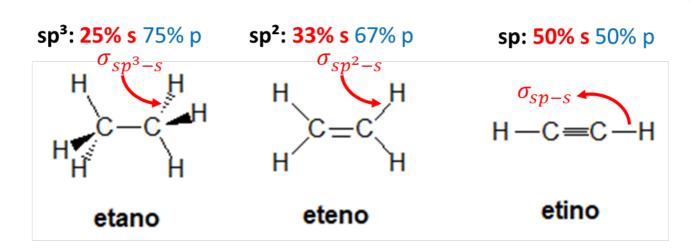
Vamos observar a hibridização do carbono que se a liga ao hidrogênio pela ligação C – H nos três compostos.

Tabela 2: Tipo de Orbitais Híbridos no Etano, Eteno e Etino

Composto	Orbital Híbrido	%s	%р
Etano	sp³	25%	75%
Eteno	sp²	33%	66,6%
Etino	sp	50%	50%

Como o orbital s é mais penetrante do que o orbital p, temos que o carbono do etino (C_2H_2) apresenta uma eletronegatividade maior do que o átomo de carbono no etano (C_2H_6) . Sendo assim, enquanto a ligação C - H do etano é praticamente apolar, a ligação C - H no etino é ligeiramente polar.

Aumento do Caráter s do orbital do carbono



Aumento da Polaridade da Ligação C-H

Figura 1: Aumento da Polaridade da Ligação C – H em função da hibridização do carbono

Outro ponto importante é que a ligação pi é polarizável, por isso, podem acontecer interações dipolo-dipolo leves. Como consequência, os alcenos possuem temperaturas de ebulição ligeiramente



superiores às dos alcanos. Por sua vez, os alcinos possuem temperaturas de ebulição superiores às dos alcenos.

Hidrocarboneto	Ponto de Ebulição
n-Butano	-4 °C
Z-but-2-eno	4 °C
E-but-2-eno	1 °C
But-1-ino	8 °C
But-2-ino	27 °C

Outro ponto a citar é que a ligação pi é mais fraca, portanto, mais facilmente quebrável. Isso confere certa reatividade aos alcenos. E, maior ainda, aos alcinos.

1.3. Deslocalização

O caso mais famoso de ressonância ocorre nos compostos que apresentam **ligações simples e duplas conjugadas** – ou seja, o sistema dupla-simples-dupla.

Os sistemas que contêm ligações sequências de ligações simples e duplas conjugadas apresentam muitas formas de ressonância. Vejamos, por exemplo, o caso do buta-1,3-dieno.

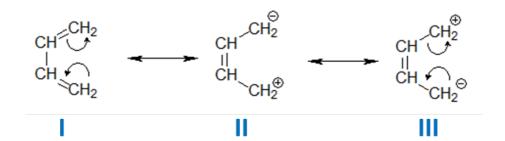


Figura 2: Estruturas de Ressonância no Buta-1,3-dieno

Outro caso importante de ligações simples e duplas conjugadas é o caso dos **compostos aromáticos.** O benzeno é um composto cíclico de seis carbonos **sp²** em que todas as ligações são intermediárias entre simples e dupla.

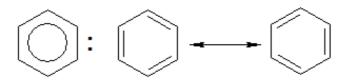


Figura 3: Ressonância no Benzeno





1. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Assinale a alternativa INCORRETA:

- a) O orbital sp² possui mais caráter s do que o orbital sp³.
- b) O orbital híbrido sp²é mais penetrante que o orbital híbrido sp³.
- c) A ligação C-H é menos polar no etino do que no etano.
- d) A ligação C-C no buta-1,3-dieno é mais curta do que a ligação C-C no butano.
- e) A ligação C-C

Comentários

- a) Os orbitais sp² apresentam 33% de orbital s, enquanto que os orbitais sp³ apresentam apenas 25% de caráter s. Portanto, a afirmação está correta.
- **b)** O orbital híbrido sp²é mais penetrante que o orbital híbrido sp³, porque tem um maior caráter s, e o orbital s é mais interno que o orbital p. Portanto, a afirmação está correta.
- c) No etino, o orbital híbrido sp é mais penetrante, portanto, puxa os elétrons da ligação com mais intensidade, tornando-a mais polar. Portanto, a afirmação está errada.
- **d)** O buta-1,3-dieno possui uma estrutura de ressonância que transfere parte da ligação pi para a ligação simples C–C. Logo, a ligação C C no buta-1,3-dieno é intermediária entre simples e duplas, o que a torna mais curta que uma ligação simples pura. Portanto, a afirmação está correta.

Gabarito: C

2. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Organize os seguintes compostos por temperatura de ebulição: pentano, E-pent-2-eno, Z-pent-2-eno.

Comentários

Os alcenos são ligeiramente mais polarizáveis que os alcanos. Logo, o alcano tem a menor temperatura de ebulição entre os três compostos.

Por outro lado, o isômero cis é mais polar que o isômero trans. Portanto, a ordem por temperatura de ebulição é:

Pentano < E-2-penteno < Z-2-penteno



Gabarito: discursiva

3. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Assinale a alternativa que contém o hidrocarboneto que apresenta a ligação C-C mais curta.

- a) Butano
- b) E-2-Buteno
- c) Z-2-buteno
- d) 1,3-butadieno
- e) Vinil-acetileno

Comentários

A ligação C–C se torna mais curta quando ocorre a possibilidade de ressonância. No caso do vinilacetileno, tem-se 3 ligações pi que podem entrar em ressonância com a ligação sigma C–C.

$$CH_2 = C - C \equiv CH$$

No caso do 1,3-butadieno, são apenas 2 ligações pi que podem entrar em ressonância com a ligação sigma C–C. Nos demais compostos, não há essa possibilidade.

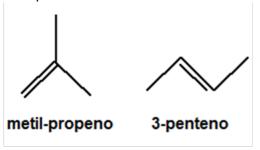
Sendo assim, o vinil-acetileno tem a maior possibilidade de sofrer ressonância, portanto, apresenta a ligação mais curta entre os compostos citados.

Gabarito: E

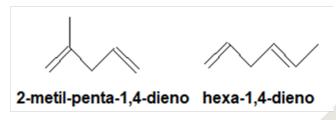
2. Alcenos

Os alcenos são caracterizados pela presença de, pelo menos, uma ligação dupla.

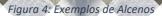
Para obter sua fórmula molecular, basta tomar o C_nH_{2n+2} e subtrair dois hidrogênios para cada ligação dupla existente na molécula.







(isopreno)



2.1. Isomeria

As questões de Isomeria de Alcenos são muito comuns, portanto, é bom revisar algumas possibilidades bastante comuns.

2.1.1. Isomeria Constitucional

Os alcenos são isômeros de cadeia dos ciclanos com o mesmo número de carbonos na cadeia.

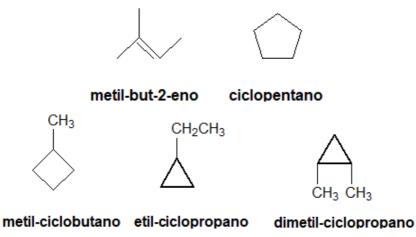


Figura 5: Isomeria entre Alcenos e Ciclanos

Agora, vamos citar os isômeros de posição do metil-but-2-eno.

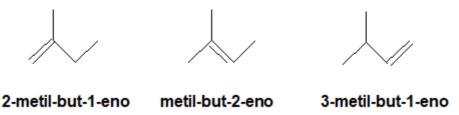


Figura 6: Isômeros de Posição do meil-but-2-eno

2.1.2. Isomeria Geométrica

Além disso, os alcenos com dois ou mais substituintes costumam apresentar isomeria geométrica.

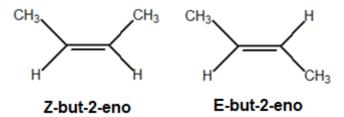


Figura 7: Isômeros do 2-buteno



O isômero trans (ou E) é mais estável que o isômero cis (ou Z). A explicação para isso reside na distância entre os grupos – CH₃, que são os mais volumosos da molécula.

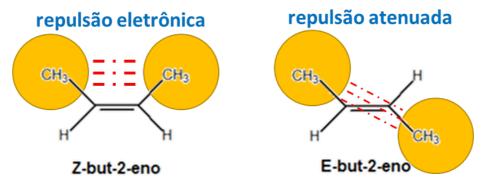


Figura 8: Repulsão Eletrônica entre os grupos volumosos dos isômeros do but-2-eno

2.2. Métodos de Síntese

Os principais métodos de síntese de alcenos envolvem reações de eliminação:

- Desidro-halogenação ou eliminação de HX via E1 ou E2 na presença de bases fortes e volumosas;
- Eliminação de halogênios na presença de zinco;
- Desidratação de álcoois com ácido sulfúrico a quente.

2.2.1. Eliminação de HX

Na eliminação de HX, o grupo X é um grupo com carga negativa, como Cl^-, Br^-, I^-, OH^- . Sendo assim, na eliminação, são eliminadas pequenas moléculas, como $HCl, HBr, HI\ e\ HOH$.

Um fato muito importante é que o hidrogênio eliminado é sempre de um carbono vizinho ao do grupo X^- . Vejamos um exemplo:

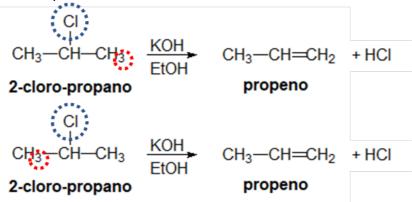


Figura 9: Eliminação de HCℓno 2-cloro-propano

Regra de Zaitsev: sempre que houver várias possibilidades de produtos de eliminação, o produto majoritário é obtido removendo-se o hidrogênio do carbono menos hidrogenado.



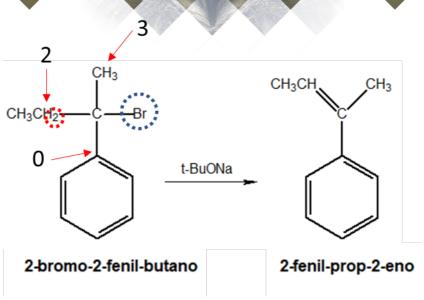


Figura 10: Exemplo da Regra de Zaitsev

A Figura 11 mostra a aplicação da Regra de Zaitsev para a desidratação de álcoois.

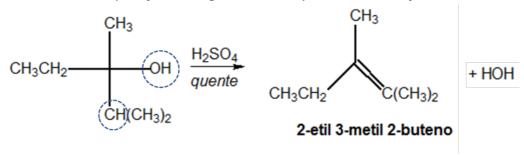


Figura 11: Exemplo da Regra de Zaitsev

Um fato importante para sabermos que é que a desidratação de álcoois é que a desidratação de álcoois terciários é bem mais fácil que a desidratação de álcoois primários. Como já vimos nos Haletos de Alquila, os compostos terciários sofrem eliminação mais facilmente.

Por exemplo, a desidratação do **metil-propan-2-ol** acontece a temperaturas bem menores, por volta de **50 °C**.

Figura 12: Desidratação do metil-propan-2-ol

2.2.2. Eliminação de Halogênios

Reage-se di-haletos vicinais com zinco em pó. Nesse caso, só é possível a formação de um único alceno.



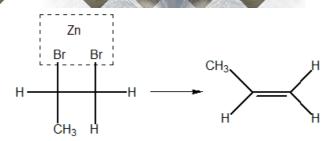


Figura 13: Eliminação de Halogênio

Atenção: A eliminação em di-haletos pode gerar produtos diferentes a depender do reagente a ser utilizado (base forte ou zinco em pó).

Lembre-se que a base forte provoca eliminação de HX, já o zinco provoca eliminação de X2.

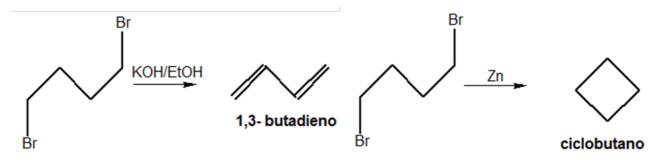


Figura 14: Eliminação em di-haletos

2.3. Estabilidade dos Alcenos

Regra: Quanto mais grupos substituintes em volta da ligação dupla, mais estável é o alceno. Dentre todos os alcenos, o eteno é o menos estável, isto é, apresenta o maior calor de hidrogenação.

$$CH_3 \qquad CH_3 CH_3 \\ CH_2 = CH_2 < CH_2 = CH - CH_3 < CH_3 - CH = CH - CH_3 < CH_3 - CH_3 - CH_3 < CH_3 - C$$

Estabilidade Crescente

Figura 15: Regra de Estabilidade dos Alcenos

Em relação aos grupos substituintes, tomamos o eteno como referência. O eteno tem 4 hidrogênios. Quando substituímos cada átomo de hidrogênio do eteno por um grupo alquila, temos uma substituição.

Outro ponto que devemos lembrar é que os isômeros **trans (ou E)** são mais estáveis que os isômeros **cis (ou Z).** Isso acontece, porque, no isômero trans, os grupos mais volumosos estão mais afastados. Portanto, há uma menor repulsão eletrônica.



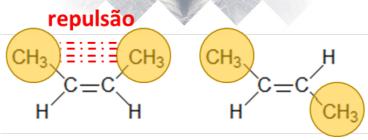


Figura 16: Regra de Estabilidade dos Alcenos

2.4. Reações de Adição Eletrofílica

De maneira geral, o eletrófilo é um **íon positivo**. O principal exemplo de eletrófilo que trataremos nessa seção é o íon H^+ . Porém, existem outros eletrófilos mais fortes e também muito importantes na Química Orgânica, como Cl^+ e NO_2^+ .

Quando o eletrófilo é adicionado antes do nucleófilo, a reação é classificada como adição eletrofílica. É o que acontece com os alcenos e também com os alcinos.

Por outro lado, em algumas reações, o nucleófilo é adicionado antes. Essas reações são classificadas como **adições nucleofílicas**. Acontecem com as cetonas e, em alguns casos, também com os alcinos.

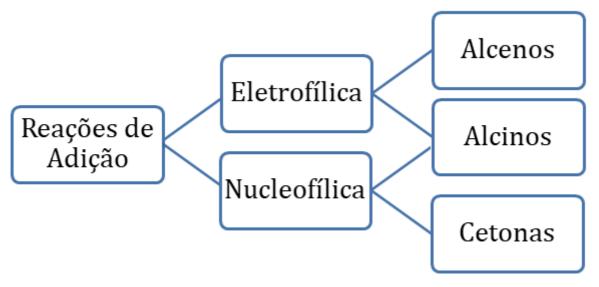


Figura 17: Tipos de Reações de Adição

Uma frase para você memorizar as reações de adição é a seguinte.

Alceno E+ Cetona N-E agora já sabemos Que alcino tanto faz.

Os reagentes mais importantes para a adição eletrofílica são os ácidos fortes HX, a água HOH e os próprios halogênios X_2 .



Na primeira etapa, é sempre adicionado o eletrofílico, que corresponde à porção positiva da molécula. No caso dos ácidos fortes e da água é o íon H^+ e, no caso de um halogênio, é um interessante cátion X^+ (Cl^+, Br^+, I^+).

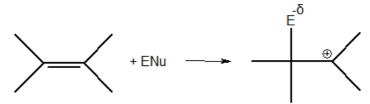
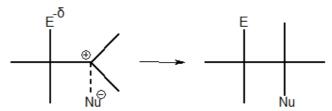


Figura 18: Esquema Geral da Adição Eletrofílica

Na etapa seguinte, o nucleófilo é adicionado. Ele tem que entrar pelo lado oposto, porque o lado do eletrófilo possui uma carga parcial negativa.



Vejamos alguns exemplos de adições eletrofílicas na Figura 19.

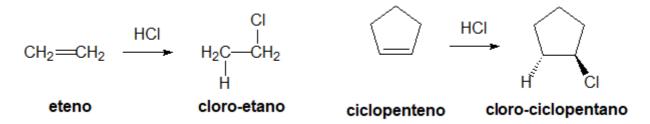


Figura 19: Exemplos de Adições Eletrofílicas

Outro exemplo interessante que podemos citar é a adição de $C\ell_2$ ao cicloexeno. A adição de halogênios (X_2) a um alceno segue um mecanismo ligeiramente diferente, porém, resulta no mesmo produto do mecanismo anteriormente estudado.

Como os dois grupos cloro entram por lados opostos, no caso de um cicleno, forma-se o isômero trans.

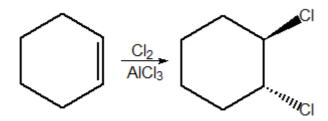


Figura 20: Exemplos de Adições Eletrofílicas

2.4.1. Teste do Bromo

Um caso de particular importância nas adições eletrofílicas é a adição de bromo.

Por exemplo, após fazer a análise de massa, chegarmos à conclusão de que um determinado hidrocarboneto tem a fórmula C_6H_{12} . Esse hidrocarboneto seria um ciclano, como o cicloexeno, ou um alceno, como o hex-1-eno?



Para resolvermos esse problema, é muito útil utilizar o teste do bromo. O bromo (Br_2) é um poderoso agente oxidante de cor laranja. Quando se mistura uma solução de bromo a um alceno, ocorrerá a seguinte reação:

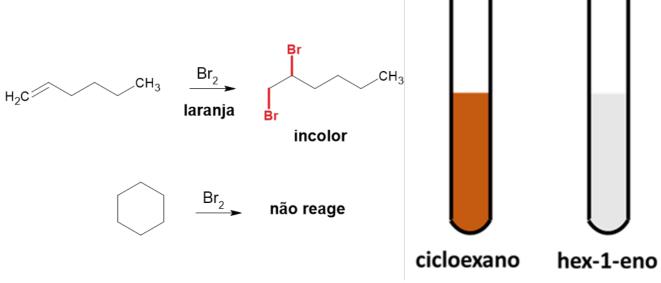


Figura 21: Teste de Bromo com um Alceno e um Ciclano

2.4.2. Regra de Markovinkov

Em muitos casos, no entanto, há duas possibilidades de produtos. Considere o caso do propeno.

Regra de Markovnikov: O cátion se adiciona ao carbono mais hidrogenado.

Figura 22: Exemplo da Regra de Markovnikov

A Regra de Markovnikov pode ser entendida pelo mecanismo da uma adição eletrofílica. Na primeira etapa, é adicionado o íon H^+ . Podemos imaginar a sua adição em duas posições diferentes, o que pode originar dois carbocátions diferentes. Tomemos como exemplo o propeno:

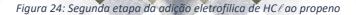
$$CH_3$$
 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_3 CH_3

Figura 23: Possíveis Carbocátions formados com a adição de H⁺ ao propeno

Como o carbocátion secundário é mais estável que o primário, ele deve ser formado com mais facilidade. O carbocátion primário é formado em uma escala muito menor.

$$CH_3$$
 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3





2.4.3. Efeito Karash

Uma observação experimental que sempre deixou químicos intrigados a respeito da adição eletrofílica a alcenos é que a adição de HBr, quando o solvente estava envelhecido, a reação dava um produto diferente, conhecido como Efeito Karash.

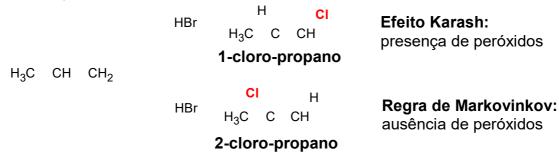


Figura 25: Efeito Karash e Regra de Markovnikov no propeno

Acontece que a reação de adição eletrofílica é muitas vezes realizada em éter, como etoxietano. Os éteres, quando expostos ao ar, sofrem uma reação de oxidação, formando peróxidos:

$$R - O - R' \xrightarrow{O_2} R - O - O - R'$$

Note que o Efeito Karash requer duas condições:

- Presença de Peróxidos;
- Reação com o Brometo de Hidrogênio (HBr).

O Efeito Karash é uma adição incomum, que resulta no produto anti-Markovnikov. Nesse caso, a reação segue por um mecanismo radicalar.

• Etapa de Iniciação:

$$R-O-O-R \xrightarrow{luz} 2R-O$$
.

• Etapas de Propagação:

$$R - O \cdot + HBr \rightarrow ROH + Br \cdot$$

 $CH_3CH = CH_2 + Br \cdot \rightarrow CH_3\dot{C}HCH_2Br$

Nesse caso, a grande diferença para a adição eletrofílica comum é que o radical $Br\cdot$ é adicionado primeiro. Nesse caso, ele tende a ser adicionado no carbono primário para formar um radical secundário, que é mais estável que o radical primário, pelo mesmo motivo da estabilidade do carbocátion.

$$CH_3\dot{CH}CH_2Br + HBr \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br + H \cdot$$

2.4.4. Adição de Halogênios em Meio Aguoso

A adição de um halogênio X₂ a um alceno produz, em regra, um di-haleto.



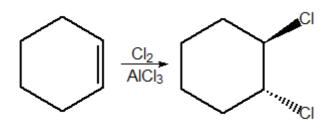


Figura 26: Adição de Halogênios a um Alceno

Se a reação for feita em meio aquoso, o produto será uma haloidrina, não o di-haleto.

A primeira etapa da reação é exatamente igual ao caso original, produzindo o carbocátion mais estável. No caso do propeno, será formado o carbocátion secundário nessa primeira etapa.

Porém, na segunda etapa, o carbocátion tem à sua disposição duas bases para reagir: o próprio brometo e a água, que é o solvente.

Como sabemos, o íon brometo é uma base de Brönsted-Lowry muito fraca. Portanto, a reação acontecerá com a água.

$$CH_2$$
 CH_3 CH_3 CH_2 CH_3 CH_4 CH_5 CH_5 CH_5 CH_5 CH_6 CH_7 CH_8 CH_8

Figura 27: Adição de Halogênios e Água a Alcenos

2.5. Oxidação da Ligação Dupla

São três tipos importantes de oxidação:

- Oxidação Branda: não quebra a cadeia;
- Ozonólise: quebra a cadeia, formando aldeídos e cetonas;
- Oxidação Enérgica: quebra a cadeia, levando o carbono ao máximo estado de oxidação possível.

2.5.1. Oxidação Branda

Utiliza-se permanganato de potássio em meio básico ou neutro, de modo a reduzir seu poder oxidante. Nesse caso, o produto é sempre um diol, independentemente dos radicais orgânicos ligados à dupla.



$$CH_2$$
= CH_2 H_2C H_2C CH_2

Figura 28: Produção de Etanodiol a partir da Oxidação Branda do Etileno

2.5.2. Ozonólise

O ozônio se adiciona a uma ligação dupla, formando um intermediário conhecido como **ozonídeo**, que possui um ciclo de cinco carbonos.

Figura 29: Formação do Ozonídeo

Em geral, utiliza-se o zinco para absorver um dos oxigênios, impedindo que esse oxigênio oxide os produtos formados.

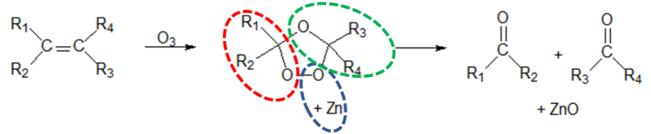


Figura 30: Mecanismo da Reação de Ozonólise

A Figura 30 mostra que:

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

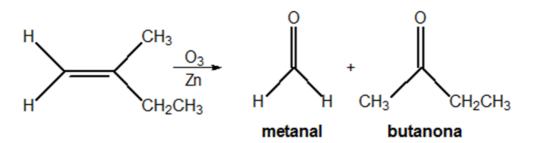


Figura 31: Exemplo de Ozonólise

2.5.3. Oxidação Enérgica

O permanganato de potássio em meio ácido é um poderoso agente oxidante. Ele é capaz de oxidar os aldeídos a ácidos carboxílicos.



A dica simples para saber os produtos da oxidação enérgica é **quebrar a ligação dupla e colocar o máximo de oxigênio possível no carbono.** Para colocar oxigênio, não podemos quebrar as ligações C – C, mas podemos quebrar as ligações C – H, transformando o hidrogênio em hidroxila (– OH) ou em água (HOH). Vejamos exemplos.

Figura 32: Oxidação Enérgica

Portanto, os produtos da oxidação enérgica dependem do tipo de carbono que faz a ligação dupla.

Tabela 4: Produtos da Oxidação Enérgica

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

A oxidação enérgica também acontece com polialcenos. Por exemplo, considere a oxidação enérgica do 2,4-dimetil 1,3-hexadieno.

Figura 33: Exemplo de Oxidação Enérgica em uma Alcadieno

A oxidação enérgica de alcenos cíclicos (ciclenos) produz um único composto com dois grupos funcionais.



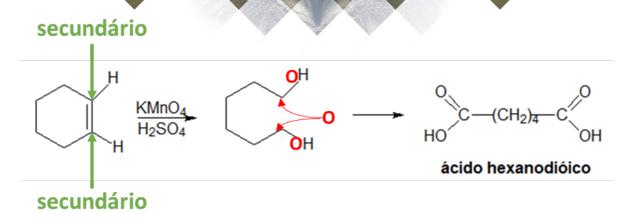


Figura 34: Exemplo de Oxidação Enérgica em um Cicleno

Convém observar que é também possível que a oxidação de um alceno cíclico produza um único composto com um único grupo funcional. Nesse caso, é preciso que os dois carbonos da ligação dupla sejam iguais. Por exemplo, a oxidação energia do but-2-eno (tanto o isômero E como o isômero Z) produz unicamente ácido acético.

$$CH_3$$
 $C = C$ CH_3 $\frac{KMnQ_4}{H_2SO_4}$ $2 CH_3 - C$ CH_3

Figura 35: Oxidação Enérgica do But-2-eno

2.6. Alcadienos Conjugados

2.6.1. Adição 1,4 em Alcadienos Conjugados

Os alcadienos acumulados e isolados reagem da mesma maneira que os alcenos comuns, porém em dobro. Todas as reações vistas são aplicáveis da mesma forma.

Porém, no caso dos alcadienos conjugados, existem as seguintes estruturas de ressonância.

Figura 36: Estruturas de Ressonância para os Alcadienos

As três ligações entre carbono são, na realidade, intermediárias entre simples e dupla.

As formas duas de ressonância à direita certamente são de maior nível energético, portanto, contribuem pouco para a estrutura real do but-2-eno. Porém, o teor dessas formas aumenta significativamente com a temperatura.



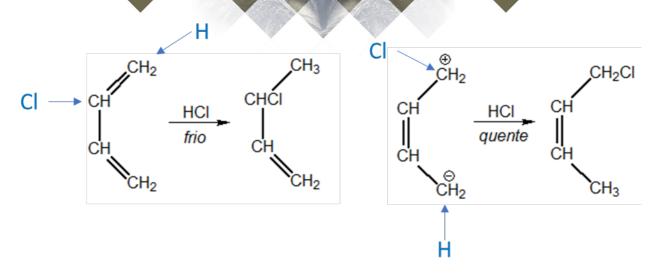


Figura 37: Adição de HCℓa alcadienos

Observe que, nessa reação, a temperatura desempenha um papel primordial na determinação do produto majoritário a ser obtido.

2.6.2. Reação de Diels-Alder

Ocorre entre um dieno e um dienófilo. O dienófilo é, na realidade, um composto qualquer que apresenta uma ligação pi, como o eteno. É um interessante uma reação ciclos de 6 membros.

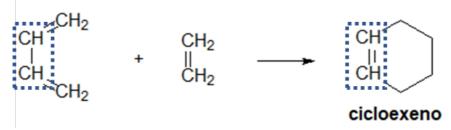


Figura 38: Reação de Diels-Alder

É interessante observar que, na reação de Diels-Alder, todos os carbonos envolvidos são **sp²**. Somente um par deles não forma uma ligação dupla. No produto, é exatamente esse par que aparecerá com ligação dupla.



4. (Estratégia Militares - TFC - Inédita)

Determine os produtos das reações do metil-propeno com:

- a) Bromo líquido na presença de tetracloreto de carbono como solvente
- b) Bromo líquido na presença de água como solvente



- c) Brometo de hidrogênio na presença de éter etílico como solvente
- d) Brometo de hidrogênio na presença de peróxido etílico como solvente
- e) Benzeno
- f) Cloreto de iodo

Comentários

Questão bem abrangente sobre as reações de adição eletrofílica, que são reações muito importantes dos alcenos.

a) Os íons adicionados são Br^+ e Br^- de ambos os lados da ligação dupla.

$$CH_3$$
— C — CH_2
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

1,2-dibromo-metil-propano

b) Nesse caso, o íon Br^+ é adicionado ao carbono mais hidrogenado, seguindo a Regra de Markovnikov.

$$CH_3 - C = CH_2 \qquad Br_2 \\ CH_3 \qquad CH_3 - C - CH_2Br$$

1-bromo-metil-propan-2-ol

c) Pela Regra de Markovnikov, o hidrogênio se adiciona ao carbono mais hidrogenado.

2-bromo-metil-propano

d) Na presença de peróxidos, a reação será anti-Markovnikov, portanto, o hidrogênio se adicionará ao carbono menos hidrogenado.

2-bromo-metil-propano

e) Diante de um ácido, o alceno é protonado, de modo a formar um carbocátion terciário, que é mais estável que o carbocátion primário.



$$CH_3$$
— C = CH_2 + H — OSO_3H \longrightarrow CH_3 — C — CH_3
 CH_3

A seguir, esse carbocátion serve como eletrófilo. Portanto, a reação final será.

t-butil-benzeno

f) O eletrófilo I^+ é adicionado no carbono mais hidrogenado, seguindo a Regra de Markovnikov.

$$CH_{3}-C=CH_{2} \xrightarrow{\stackrel{\bigoplus \ominus}{|C|}} CH_{3}-C-CH_{2}$$

$$CH_{3} CH_{3}$$

1-iodo-2-cloro-metil-propano

Gabarito: discursiva

5. (Estratégia Militares - TFC - Inédita)

Determine os produtos das oxidações dos seguintes alcenos:

- a) Hex-3-eno com permanganato de potássio em hidróxido de sódio.
- b) Hex-3-eno com permanganato de potássio em ácido sulfúrico.
- c) 2,3-dimetil-penta-2,4-dieno com permanganato de potássio em ácido sulfúrico.
- d) 2,3-dimetil-penta-2,4-dieno com ozônio na presença de zinco.

Comentários

CH₃CH₂CH CHCH₂CH₃
$$\frac{\text{KMnO}_4}{\text{KOH}}$$
 CH₃CH₂ CH CH CH₂CH₃

CH₃CH₂CH CHCH₂CH₃ $\frac{\text{KMnO}_4}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 2CH₃CH₂ OH



c) Lembre-se da tabela sobre a oxidação enérgica:

Primário	Gás Carbônico
Secundário	Ácido Carboxílico
Terciário	Cetona

$$CH_3$$
 CH_3
 $COOH$

d)Essa reação é semelhante ao anterior, mas não produz ácidos, apenas aldeídos.

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3

Gabarito: discursiva

3. Alcinos

Os alcinos são caracterizados pela presença de uma ligação tripla. Quando possuem apenas uma ligação tripla, sua fórmula geral é C_nH_{2n-2} .

São classificados em dois tipos:

- Verdadeiros: quando possuem –H ligado a um dos carbonos da tripla;
- Falsos: quando nenhum dos carbonos da tripla está ligado a –H.

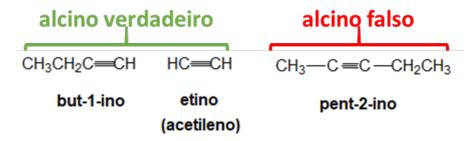


Figura 39: Exemplos de Acetileno



3.1. Síntese de Alcinos

3.1.1. Obtenção do Acetileno a partir de Carbeto de Cálcio

O carbeto de cálcio (CaC_2) é um importante modo de transportar acetileno. Ele pode ser obtido a partir da reação entre cal virgem e carvão:

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Então, o acetileno pode ser obtido facilmente a partir da hidrólise do carbeto de cálcio:

$$CaC_2 + H_2O \rightarrow CaO + C_2H_2$$

A partir do acetileno, os demais alcenos podem ser obtidos por meio de reações de substituição nucleofílica.

3.1.2. Substituição Nucleofílica

Os alcinos verdadeiros reagem com sódio metálico:

$$R - C \equiv C - H + Na \rightarrow [RC \equiv C]^{-}Na^{+} + \frac{1}{2}H_{2}$$

O íon $[RC \equiv C]^-$ serve como nucleofílico e pode atacar haletos de alquila produzindo outro alcino:

$$R_1 - Cl + [RC \equiv C]^- \xrightarrow{SN} R - C \equiv C - R_1 + Cl^-$$

Esse método é bastante interessante, poia mostra que os demais alcinos podem ser obtidos a partir do acetileno.

3.1.3. Eliminação de HX em di-haletos vicinais

Devido à Regra de Zaitsev, a eliminação de HX em di-haletos vicinais produz alcinos.

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Figura 40: Eliminação de HX em di-haletos vicinais na presença de KOH/EtOH

3.2. Reações dos Alcinos

Os alcinos podem sofrer adições tanto eletrofílicas como nucleofílicas. Lembre-se da música:

Alceno E+ Cetona N-



E agora já sabemos Que alcino tanto faz.

3.2.1. Adição Eletrofílica

Nas adições eletrofílicas, os alcinos se comportam como os alcenos. Os principais reagentes dessa adição são HX, H₂O e X₂.

As adições eletrofílicas seguem a Regra de Markovnikov:

Figura 41: Adição de HX a alcinos

Um caso interessante é a hidratação que formaria um enol. O enol, então, entra em equilíbrio tautomérico com um aldeído ou cetona, que é o principal produto formado.

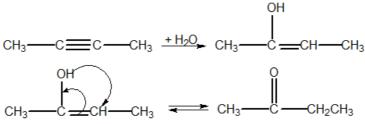


Figura 42: Hidratação de Alcinos

3.2.2. Adição Nucleofílica

Nesse caso, os alcinos se comportam como as cetonas. É a adição de HCN, que forma a acrilonitrila, matéria-prima para polímeros, como o orlon e o crylon.

Figura 43: Adição de HCN a Alcinos

3.2.3. Polimerização

• Dimerização:

Forma-se o vinil-acetileno, uma matéria para a borracha sintética.

CH = CH + CH = CH
$$\frac{NH_4CI}{Cu_2CI_2}$$
 CH₂ = CH = CH = CH

vinil-acetileno

Figura 44: Dimerização do Acetileno



• Trimerização

A trimerização do acetileno forma o benzeno. Para isso, utiliza-se calor e catalisador.

$$3C_2H_2 \xrightarrow{Fe,500^{\circ}C} C_6H_6$$

• Polimerização: o poliacetileno será estudado mais adiante no capítulo sobre Polímeros.



6. (Estratégia Militares - TFC - Inédita)

Determine os produtos das reações do propino com:

- a) Buta-1,3-dieno;
- b) Hidrogênio em excesso na presença de níquel como catalisador;
- c) Cloreto de hidrogênio em excesso;
- d) Trimerização diante de ferro a 500 °C;
- e) Permanganato de potássio em meio ácido

Comentários

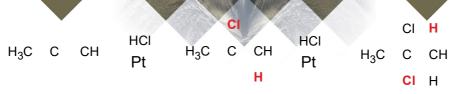
Questão bem abrangente sobre as reações dos alcinos.

a) Trata-se de uma interessante reação de Diels-Alder.

b) A hidrogenação catalítica adicionará hidrogênios nas ligações pi, transformando o hidrocarboneto insaturado em saturado. O produto será o propano.

c) Trata-se de uma adição em duas etapas. Por força da Regra de Markovnikov, o hidrogênio deve ser adicionado no carbono 1, que é o mais hidrogenado da ligação tripla.





2,2-dicloro-propano

Na segunda adição de HCl, o carbono 1 terá dois hidrogênios, portanto, ele será o mais hidrogenado. Logo, pela Regra de Markovnikov, ele receberá novamente o hidrogênio.

d) A trimetrização da ligação tripla forma um ciclo aromático. Os grupos CH₃− ficarão de fora como grupos ligantes no anel.

$${
m CH_3}$$
 ${
m H_3C}$ ${
m C}$ ${
m CH_3}$

O composto formado é o 1,3,5-trimetilbenzeno.

e) Teremos uma oxidação enérgica, sendo que o propino tem um carbono primário (que formará CO₂) e um secundário (que formará ácido carboxílico).

$$H_3$$
C C CH H_3 C C + O C O OH

Gabarito: discursiva

4. Compostos Aromáticos

Os compostos aromáticos são uma importante classe de compostos. Os mais conhecidos são os derivados do benzeno, alguns dos quais podem ser facilmente encontrados no petróleo, por exemplo:

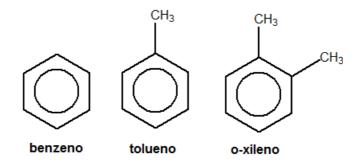


Figura 45: Alguns Compostos Aromáticos encontrados no petróleo

4.1. Definição

Os alcinos podem sofrer adições tanto eletrofílicas como nucleofílicas. Lembre-se da música:

Um anel aromático é um ciclo formado por ligações simples e duplas conjugadas, em que os elétrons pi possuem menor energia do que no equivalente composto de cadeia aberta.



É o caso do benzeno, que possui a energia dos elétrons pi mais baixa do que o 1,3,5-hexatrieno.

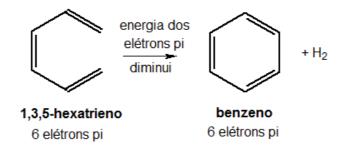


Figura 46: O benzeno é um composto aromático, mas

A energia dos elétrons pi pode ser medida por técnicas de espectroscopia molecular. No entanto, nesse curso, nós utilizaremos frequentemente a seguinte definição de Hückel.

A principal característica dos compostos aromáticos é a elevada estabilidade dos elétrons pi. Por causa disso, os compostos aromáticos não reagem como os alcenos, ainda que tenham um número considerável de ligações simples e duplas.

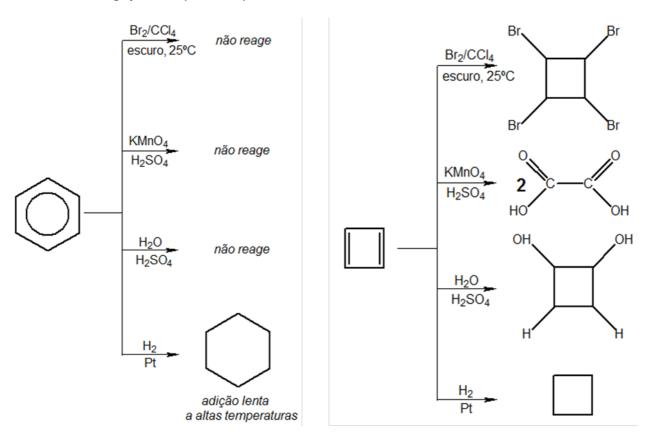


Figura 47: O Benzeno não reage como os Alcenos

Por outro lado, o ciclobutadieno sofre as mesmas reações já estudadas para os alcenos, tendo em vista que ele **não é aromático.**



4.1.1. Calor de Hidrogenação do Benzeno

Apesar de possui várias ligações duplas, o benzeno não é hidrogenado tão facilmente quanto o esperado.

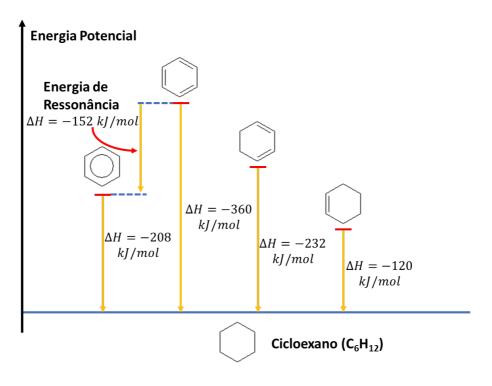


Figura 48: Calor de Hidrogenação do Benzeno

A diferença entre o calor de hidrogenação esperado para a hidrogenação do benzeno e o calor real é a **energia de estabilização por ressonância.**

$$E_{resson\hat{a}ncia} = -(360 - 208) = 152 \, kJ/mol$$

4.1.2. Regra de Hückel

Um anel aromático atende a três condições:

- Ligações simples e duplas alternadas e ressonantes por todo o ciclo;
- Anel plano;
- Número de elétrons pi igual a 4n + 2;

Mais alguns exemplos de anéis aromáticos:



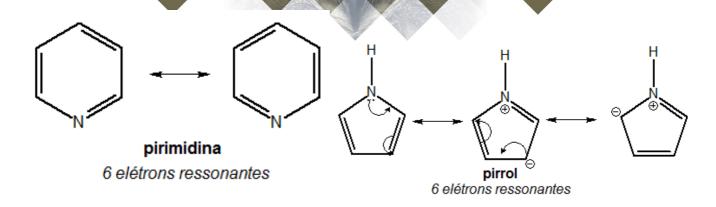


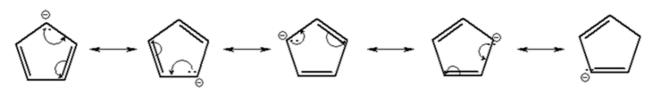
Figura 49: Exemplos de Anéis Aromáticos

Os anéis aromáticos podem ter número ímpar de átomos no ciclo, como é o caso do pirrol, em que os elétrons não-ligantes do nitrogênio também participam da ressonância.

Além disso, existem íons aromáticos, como é o caso do cátion ciclopropenila e do ânion derivado do ciclopentadieno.



Cátion ciclopropenila



Ânion ciclopentadienila

Figura 50: Estruturas de Ressonância para os Íons Aromáticos

4.2. Reações de Substituição Eletrofílica

O benzeno pode sofrer várias substituições eletrofílicas seguindo o mecanismo geral:

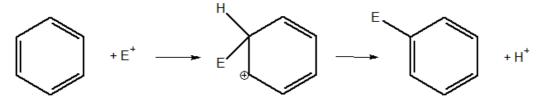


Figura 51: Mecanismo Geral de Substituição Eletrofílica

Essas reações são classificadas como **eletrofílicas**, porque o grupo E^+ tem afinidade por elétrons. Ele entra no anel aromático ganhando um par de elétrons e perdendo a sua carga positiva.



4.2.1. Cloração

Para a cloração eletrofílica de um composto aromático, deve-se produzir o íon Cl^+ . Normalmente, se utiliza um ácido de Lewis como catalisador, por exemplo, o tricloreto de alumínio $(A\ell C\ell_3)$ e o tribrometo de ferro (FeBr₃).

O tricloreto de alumínio tem a facilidade de provocar a cisão heterolítica da molécula de cloro $(C\ell_2)$.

$$Cl_2 + AlCl_3 \rightarrow AlCl_4^- + Cl^+$$

O íon Cl^+ é responsável pelo ataque eletrofílico ao anel aromático. Ao entrar no anel, ele ganha um elétron, perdendo a sua carga positiva, exatamente como no esquema previsto na Figura 51.

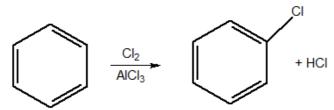


Figura 52: Cloração do Benzeno

4.2.2. Nitração

Para produzir um cátion a partir do ácido nítrico, é preciso fazê-lo reagir com um ácido ainda mais forte, como o ácido sulfúrico (H₂SO₄).

Diante do ácido sulfúrico, o ácido nítrico age como uma base de Brönsted-Lowry.

$$0-N-\overset{\circ}{\square}-H + H-O-SO_3H \longrightarrow 0-\overset{\circ}{N}-\overset{\circ}{\bigcirc}-H + HSO_4^{\ominus}$$

Além disso, como o ácido sulfúrico é também um poderoso agente desidratante, ele retira uma molécula de água do cátion formado a partir do ácido nítrico (HNO₃).

Dessa forma, é produzido o íon nitrônio (NO_2^+) , que é um poderoso **eletrófilo.**

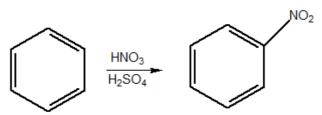


Figura 53: Nitração do Benzeno



4.2.3. Sulfonação

Para a literatura majoritária da Química, o próprio SO_3 é o eletrófilo responsável pelo ataque ao anel aromático. Quando adicionado ao benzeno, o eletrófilo ganha elétrons, perdendo a sua carga, produzindo **o ácido benzenossulfônico.**

$$SO_3H$$

$$SO_3H$$

$$H_2SO_4$$

Figura 54: Sulfonação do Benzeno

4.2.4. Reações de Friedel-Crafts

A Alquilação de Friedel-Crafts consiste em uma substituição eletrofílica no anel aromático, em que o eletrófilo é um carbocátion, que é produzido a partir de haletos de alquila.

$$CH_{3} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3} + CI \xrightarrow{CH_{3}} CH_$$

Figura 55: Mecanismo da Alquilação de Friedel-Crafts

Na Acilação de Friedel-Crafts, por sua vez, o eletrófilo é derivado de haleto de ácido, produzindo cetonas aromáticas.

cloreto de etanoíla

metil-fenil-cetona

Figura 56: Acilação de Friedel-Crafts

Embora sejam bastante semelhantes, é importante registrar uma **sutil diferença** entre as duas reações. O eletrófilo característico da acilação é **sempre** estabilizado por ressonância.



Figura 57: Estabilização do Eletrófilo do Cloreto de Ácido

Por sua vez, a Alquilação **nem sempre** produz um **carbocátion estável**. Por exemplo, é muito difícil realizar a alquilação com um haleto de alquila primário, já que os carbocátions primários são muito instáveis.

Em outros casos, o carbocátion primário pode sofrer rearranjos mediante a migração de grupos H ou CH₃.

Figura 58: Alquilação de Friedel-Crafts com Haletos Primários

O produto inesperado é obtido porque o carbocátion liberado pelo cloreto de neopentila sofre um rearranjo, de modo a se tornar terciário, que é mais estável.

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

Figura 59: Rearranjo no Cloreto de Neopentila

4.2.5. Síntese de Cumeno

Esse é um processo industrial muitíssimo importante. Na presença de ácido sulfúrico como catalisador, o benzeno pode adicionar pequenos alcenos, sendo o propeno mais importante.

Figura 60: Formação do Carbocátion



O carbocátion formado, então, participa de uma substituição eletrofílica no anel aromático, formando o cumeno (isopropil-benzeno).

Figura 61: Síntese do Cumeno

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

Figura 62: Produção de Fenol e Acetona a partir do Cumeno

4.2.6. Obtenção do lodobenzeno

O iodobenzeno não pode ser obtido a partir da reação de substituição eletrofílica direta, porque essa reação é muito lenta.

Um dos métodos mais comuns para a produção do iodo-benzeno consiste na substituição **nucleofílica** em um **sal de aril-diazônio.** A substituição é nucleofílica, porque o reagente é o íon iodeto (I^-) , não um cátion, como acontece na cloração.

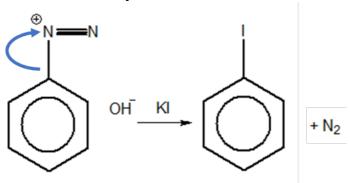


Figura 63: Iodação Nucleofílica de um Sal de Aril-Diazônio



4.2.7. Influência de Substituintes no Anel

Os grupos substituintes no anel aromático exercem dois tipos de efeitos indutivos:

• Efeito Doador de Elétrons: provocam a distribuição de cargas negativas nas posições orto e para.

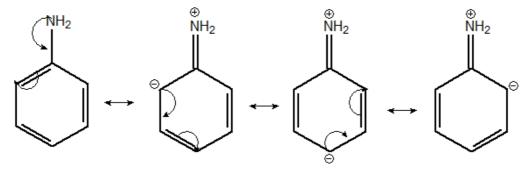


Figura 64: Estruturas de Ressonância da Anilina

É interessante observar que, como estamos falando de **substituições eletrofílicas**, os agentes eletrofílicos têm afinidade por elétrons. Sendo assim, eles terão **mais facilidade** em **atacar** as posições orto e para.

Sendo assim, as substituições eletrofílicas **são mais rápidas** quando há um grupo substituinte doador de elétrons e ocorrem nas posições **orto e para.** Diz-se que os grupos doadores de elétrons são **orto-para-dirigentes.**

• Efeito Removedor de Elétrons: provocam a distribuição de cargas positivas nas posições orto e para.

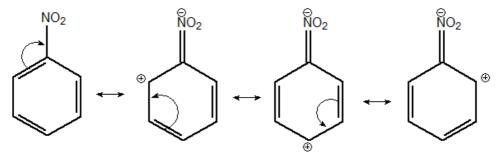


Figura 65: Estruturas de Ressonância do Nitrobenzeno

Em termos práticos, os grupos removedores de elétrons dificultam o ataque eletrofílico, portanto, tornam a reação mais lenta. Por isso, são chamados de grupos desativantes.

Sendo assim, os grupos removedores atrapalham a reação nas posições **orto e para**, logo, a reação acontecerá preferencialmente na posição **meta**.

Os grupos podem ser organizados por ordem de poder ativante. Os grupos com maior poder ativante são aqueles que possuem diretamente pares de elétrons que podem entrar em ressonância com o anel aromático, como mostrado na Figura 64.

Orto-Para Dirigentes	Meta-Dirigentes
Ativadores Fortes:	Desativadores Moderados:
$-\ddot{N}H_2$, $-\ddot{N}HR_1$, $-\ddot{N}R_1R_2$, $-\ddot{O}H$	$-C \equiv N, -COOH, -COOCH_3$
Ativadores Moderados:	Desativadores Fortes:
$-\ddot{N}HCOCH_3$, $-\ddot{O}CH_3$	$-NO_2$, $-SO_3H$, $-NR_1R_2R_3^+$, $-CF_3$, $-CCl_3$

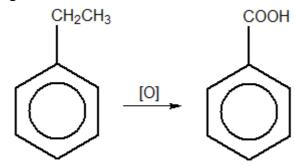


Ativadores Fracos: $-CH_3$, $-C_2H_6$, $-C_6H_5$ Desativadores Fracos: -F, -Cl, -Br, -I

4.3. Outras Reações dos Compostos Aromáticos

4.3.1. Oxidação da Cadeia Lateral

No caso de compostos aromáticos, a oxidação de cadeias laterais produz derivados do ácido benzóico, ainda que o grupo ligante tenha vários átomos de carbono.



Todos os demais carbonos do grupo ligante são convertidos em CO_2 e H_2O . Vejamos mais alguns exemplos em que o composto aromático tenha mais de uma cadeia lateral.

Figura 66: Exemplos de Reações de Oxidação da Cadeia Lateral

4.3.2. Substituição Nucleofílica Aromática

As ligações C–X dos haletos de arila são mais curtas e mais fortes que as ligações C–X dos haletos de aquila. Por isso, a reatividade dos haletos de arila é bem menor. Por exemplo, o clorobenzeno é inerte com íons hidróxido a temperatura ambiente, somente ocorrendo substituição a 300ºC:

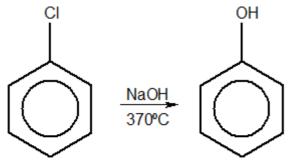


Figura 67: Substituição Nucleofílica Aromática



4.3.3. 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.

São conhecidos experimentalmente dois fatos muito curiosos sobre essa síntese:

• Ela pode ocorrer a baixas temperaturas, em que a amônia esteja líquida, com qualquer haleto de arila.

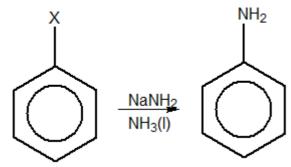


Figura 68: Síntese de Anilina a partir de Haletos de Arila

 Na presença de um grupo substituinte, são formados apenas dois produtos, substituídos em posições vizinhas:

Figura 69: Regiosseletividade do Orto-Cloro Tolueno na presença de amideto de sódio

Sendo assim, essa reação deve seguir por um mecanismo completamente diferente das demais substituições nucleofílicas aromáticas.

Podemos propor um mecanismo para essa reação, considerando, além desses fatos, que o íon amideto é uma base de Brönsted-Lowry muito forte e, que, portanto, pode extrair prótons do anel benzênico.

Figura 70: Eliminação de X-

O benzino é um intermediário bastante reativo. Ele sofre adição de amideto, formando outro ânion fenila.

$$+ NH_2^{\odot} \longrightarrow$$

Figura 71: Adição de Amideto ao Benzino

Por fim, o ânion fenila resultante reage com a amônia, recebendo dela um próton.



$$NH_2$$

+ H NH_2 + NH_2

Figura 72: Etapa Final da Síntese de Anilina

Podemos verificar agora que o mecanismo traçado nessa reação, de fato, é coerente com os produtos formados na Figura 69. Vejamos. O primeiro ataque do íon amideto remove um hidrogênio e o átomo de cloro.

$$\begin{array}{c|c} CI & CH_3 & CH_3 \\ + NH_2 & \longrightarrow \end{array}$$

Observe que o intermediário benzino realmente só pode receber uma adição do grupo NH₂ em duas posições.

7. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

A respeito das estruturas de ressonância do benzeno, pode-se afirmar que:

$$\bigcirc \cdots \bigcirc$$



- a) O benzeno é um intermediário entre as duas formas. Nenhuma das duas estruturas representa exatamente nenhuma molécula de benzeno.
- b) Metade das moléculas está na forma da esquerda, enquanto outra metade está na forma da direta, mas as duas não se transformam uma na outra.
- c) Metade das moléculas está na forma da esquerda, enquanto outra metade está na forma da direta, e as duas se transformam uma na outra o tempo de modo, de modo que é impossível isolar uma estrutura da outra.
- d) O estado de equilíbrio entre as duas formas depende da temperatura, que favorece o sentido mais endotérmico.

Comentários

As estruturas de ressonância significam que o benzeno é um intermediário entre as duas estruturas mostradas. Não é exatamente nem a forma da esquerda, nem a da direita, mas um intermediário entre as duas.

Não se deve confundir a ressonância com um estado de equilíbrio, pois não existe interconversão entre as duas formas. Nesse caso, as estruturas de Lewis são insuficientes para descrever o composto.

Gabarito: A

5. Lista de Questões Propostas

CONSTANTES

Constante de Avogadro (N_A) = 6,02 x 10^{23} mol⁻¹

Constante de Faraday (F) = $9,65 \times 10^4 \, ^{\circ}\text{C mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \, \text{A s mol}^{-1} = 9,65 \times 10^4 \, \text{J V}^{-1} \, \text{mol}^{-1}$

Volume molar de gás ideal = 22,4 L (CNTP)

Carga elementar = $1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante dos gases (R) = 8.21×10^{-2} atm L K⁻¹ mol⁻¹ = 8.31 J K^{-1} mol⁻¹ = 1.98 cal K^{-1} mol⁻¹

Constante gravitacional (g) = 9.81 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 x 10⁸ m s⁻¹

Número de Euler (e) = 2,72

DEFINIÇÕES

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

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

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 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)
Н	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
С	6	12,01	Со	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
0	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	Мо	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ва	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)

Assinale a alternativa INCORRETA:

- a) O orbital sp² possui mais caráter s do que o orbital sp³.
- b) O orbital híbrido sp²é mais penetrante que o orbital híbrido sp³.
- c) A ligação C-H é menos polar no etino do que no etano.



- d) A ligação C–C no buta-1,3-dieno é mais curta do que a ligação C–C no butano.
- e) A ligação C-C

2. (TFC – INÉDITA)

Organize os seguintes compostos por temperatura de ebulição: pentano, E-pent-2-eno, Z-pent-2-eno.

3. (TFC – INÉDITA)

Assinale a alternativa que contém o hidrocarboneto que apresenta a ligação C-C mais curta.

- a) Butano
- b) E-2-Buteno
- c) Z-2-buteno
- d) 1,3-butadieno
- e) Vinil-acetileno

4. (TFC - INÉDITA)

Determine os produtos das reações do metil-propeno com:

- a) Bromo líquido na presença de tetracloreto de carbono como solvente
- b) Bromo líquido na presença de água como solvente
- c) Brometo de hidrogênio na presença de éter etílico como solvente
- d) Brometo de hidrogênio na presença de peróxido etílico como solvente
- e) Benzeno
- f) Cloreto de iodo

5. (TFC - INÉDITA)

Determine os produtos das oxidações dos seguintes alcenos:

- a) Hex-3-eno com permanganato de potássio em hidróxido de sódio.
- b) Hex-3-eno com permanganato de potássio em ácido sulfúrico.
- c) 2,3-dimetil-penta-2,4-dieno com permanganato de potássio em ácido sulfúrico.
- d) 2,3-dimetil-penta-2,4-dieno com ozônio na presença de zinco.

6. (TFC – INÉDITA)

Determine os produtos das reações do propino com:

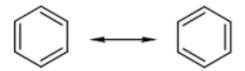
a) Buta-1,3-dieno;



- b) Hidrogênio em excesso na presença de níquel como catalisador;
- c) Cloreto de hidrogênio em excesso;
- d) Trimerização diante de ferro a 500 °C;
- e) Permanganato de potássio em meio ácido

7. (TFC - INÉDITA)

A respeito das estruturas de ressonância do benzeno, pode-se afirmar que:



- a) O benzeno é um intermediário entre as duas formas. Nenhuma das duas estruturas representa exatamente nenhuma molécula de benzeno.
- b) Metade das moléculas está na forma da esquerda, enquanto outra metade está na forma da direta, mas as duas não se transformam uma na outra.
- c) Metade das moléculas está na forma da esquerda, enquanto outra metade está na forma da direta, e as duas se transformam uma na outra o tempo de modo, de modo que é impossível isolar uma estrutura da outra.
- d) O estado de equilíbrio entre as duas formas depende da temperatura, que favorece o sentido mais endotérmico.

8. IME - 2019 - OBJETIVAS)

As moléculas abaixo são utilizadas como agentes oxidantes:

Tais agentes encontram utilização na química medicinal devido à sua habilidade em capturar radicais livres, espécies muito nocivas ao corpo, pois oxidam o DNA, causando inúmeras doenças.



A atividade antioxidante desses compostos está relacionada a sua capacidade de doar elétrons ou radicais hidrogênio. Baseado nesse conceito, é de se esperar que a ordem decrescente de atividade antioxidante das moléculas seja:

- a) (I) > (II) > (III)
- b) (I) > (III) > (II)
- c) (II) > (I) > (III)
- d) (II) > (III) > (I)
- e) (III) > (I) > (II)

9. (IME-2013)

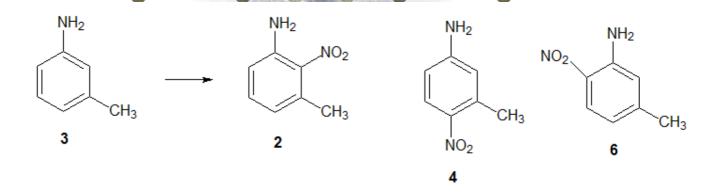
Considere as duas moléculas abaixo:

Ambas sofrerão nitração nos anéis aromáticos via substituição eletrofílica. Dentre as opções a seguir, a única que indica posições passíveis de substituição nas moléculas I e II, respectivamente, é:

- a) 4 e 4
- b) 6 e 6
- c) 5 e 2
- d) 3 e 5
- e) 4 e 6

$$NO_2$$
 CH_3
 NO_2
 NO_2





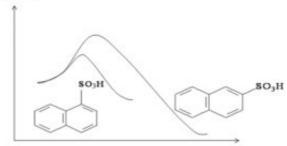
10. (IME-2013)

A adição de brometo de hidrogênio a propeno, na ausência de peróxidos, gera como produto principal o 2-bromopropano (adição Markovnikov). Entretanto, a mesma adição na presença de peróxidos, leva principalmente à formação do 1-bromopropano (adição anti-Markovnikov). Proponha um mecanismo adequado para cada uma destas reações e explique a diferença observada com base nesses mecanismos.

11. (ITA-2012)

A reação de sulfonação do naftaleno ocorre por substituição eletrofílica nas posições α e β do composto orgânico, de acordo com o diagrama de coordenada da reação a 50 °C. Com base neste diagrama, são feitas as seguintes afirmações:





Coordenada de reação

I – A reação de sulfonação do naftaleno é endotérmica.

II – A posição α do naftaleno é mais reativa do que a β.

III – O isômero β é mais estável que o isômero α

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

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



12. (TFC – INÉDITA – DESAFIO)

Escreva os intermediários formados pela substituição do hidrogênio do naftaleno nas posições α e β . Com base nas suas respectivas estruturas de ressonância, explique por que a sulfonação na posição β apresenta uma maior energia de ativação.

13. (ITA-2012)

Apresente os respectivos produtos (A, B, C, D e E) das reações químicas representadas pelas seguintes equações:

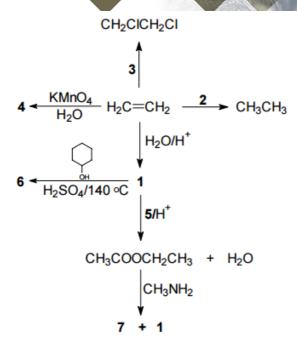
14. (IME-2013)

A adição de brometo de hidrogênio a propeno, na ausência de peróxidos, gera como produto principal o 2-bromopropano (adição Markovnikov). Entretanto, a mesma adição na presença de peróxidos, leva principalmente à formação do 1-bromopropano (adição anti-Markovnikov). Proponha um mecanismo adequado para cada uma destas reações e explique a diferença observada com base nesses mecanismos.

15. (IME-2008 – ADAPTADA)

Identifique os compostos numerados de 1 a 4 no esquema a seguir.





Obs.: Mais adiante, estudaremos que a reação de um éster com uma amina produz uma amida.

16. (IME-2007)

Partindo do ciclopentanol, mostre as equações químicas com as fórmulas estruturais planas e as condições necessárias para preparar:

- a) Ciclopenteno;
- b) Ciclopentano;
- c) Trans-1,2-dibromociclopentano.

17. (IME-2009)

Apresente uma sequência de reações para a obtenção do 2-pentino a partir dos seguintes reagentes: carvão, óxido de cálcio, água, cloreto de metila, cloreto de etila e sódio metálico. Considere que as etapas se processem sob as condições adequadas de temperatura e pressão.

18. (TFC – INÉDITA)

Determine os produtos da bromação dos seguintes compostos:

- a) Propano na presença de luz ultravioleta.
- b) Ácido propanoico no escuro.
- c) Ciclopropano
- d) Ciclohexano

19. (ITA-58)



Um composto de fórmula C₄H₈O (I) foi hidrogenado cataliticamente ao álcool C₄H₁₀O (II). Este foi desidratado ao hidrocarboneto insaturado C₄H₈ (III). Por último, o hidrocarboneto foi submetido a uma ozonólise seguida de hidrólise, fornecendo o aldeído: C₂H₄O (IV). Escreva as fórmulas estruturais e os nomes oficiais dos compostos I, II, III e IV.

20. (TFC – INÉDITA)

O propeno foi submetido a oxidação enérgica com permanganato de potássio em meio ácido, dando origem a um composto orgânico A, com desprendimento de gás carbônico. O composto A foi tratado por hidróxido de sódio, obtendose o composto B que, submetido a eletrólise, dá origem a um composto C. Qual o composto C?

21. (TFC – INÉDITA)

A respeito do 2,3 dibromo butano:

- a) Determine o produto da reação desse composto com zinco metálico.
- b) Determine o produto de eliminação desse composto com potassa alcóolica.
- c) Qual desse produtos é capaz de reagir com o 1,3-butadieno? Escreva a reação.

22. (TFC – INÉDITA)

Um químico determinou que a fórmula molecular de um hidrocarboneto era C₄H₆. A seguir, propôs alguns experimentos a fim de elucidar sua fórmula estrutural.

- I O hidrocarboneto não reage com sódio metálico nem com o iodeto de metil-magnésio.
- II A hidratação do composto produz uma cetona.

Determine o hidrocarboneto.

23. (TFC – INÉDITA)

Aqueceu-se aleno com sódio, obtendo-se um composto A que, tratado por iodeto de metila, deu um composto orgânico B, que, submetido à oxidação, deu um composto C. Este foi neutralizado com hidróxido de sódio dando D o qual, por eletrólise, dá desprendimento de um composto E. Pedem-se:

- a) As equações químicas
- b) O volume do composto E nas CNTP quando se utiliza 20g de aleno nas CNTP.

24. (TFC – INÉDITA)

Um hidrocarboneto A de fórmula molecular 82 é capaz de reagir com sódio metálico. Determine a sua fórmula estrutural e o seu nome IUPAC, sabendo que ele é opticamente ativo.



5.1. Gabarito

- **1.** C
- 2. discursiva
- **3.** E
- 4. discursiva
- 5. discursiva
- 6. discursiva
- **7.** A
- 8. E
- 9. E
- 10. discursiva
- **11.** D
- 12. discursiva
- 13. discursiva

- 14. discursiva
- **15.** 1 etanol; 2 H_2/Pt ; 3 $C\ell_2$; 4 etanodiol
- 16. discursiva
- 17. discursiva
- 18. discursiva
- 19. I butanona; II butan-2-ol; III but-2-eno (E ou Z); IV etanal
- **20.** A ácido etanoico; B etanoato de sódio; C etano
- 21. discursiva
- **22.** but-2-ino
- **23.** 11,2L
- **24.** A 3-metil-pent-1-ino;



6. Lista de Questões Comentadas

8. (IME - 2019 - Objetivas)

As moléculas abaixo são utilizadas como agentes oxidantes:

Tais agentes encontram utilização na química medicinal devido à sua habilidade em capturar radicais livres, espécies muito nocivas ao corpo, pois oxidam o DNA, causando inúmeras doenças.

A atividade antioxidante desses compostos está relacionada a sua capacidade de doar elétrons ou radicais hidrogênio. Baseado nesse conceito, é de se esperar que a ordem decrescente de atividade antioxidante das moléculas seja:

a)
$$(I) > (II) > (III)$$

b)
$$(I) > (III) > (II)$$

c)
$$(II) > (I) > (III)$$

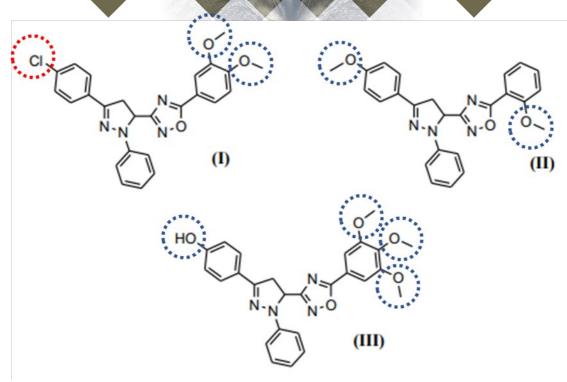
d)
$$(II) > (III) > (I)$$

e)
$$(III) > (I) > (II)$$

Comentários

Conforme orientado pela questão, devemos procurar grupos que sejam bons doadores de elétrons. Vamos, primeiramente, destacar os grupos que diferenciam os três compostos.





Observe que todos os grupos destacados em azul são ativadores do anel aromático, ou seja, doam elétrons pelo efeito ressonância.

O grupo cloro, destacado em verde, é um grupo desativador, portanto, ele remove elétrons pelo efeito indutivo. Embora o cloro seja um doador por efeito ressonância, o seu efeito é de um desativante fraco.

O composto (III) apresenta quatro grupos doadores fortes, portanto, é o que possui maior caráter antioxidante.

Entre os compostos (I) e (II), a diferença básica é a introdução de um grupo cloro, que é um desativante fraco. Por esse motivo, o caráter antioxidante de (I) é menor que o de (II). Portanto, o correto seria (III) > (II) > (I).

Porém, o IME considerou que o grupo cloro é um ativante, doador de elétrons para o anel aromático. Essa questão está em desacordo com a doutrina, pois diverge de livros consagrados, como Solomons, Carey e McMurry.

Considerando que o cloro é um grupo doador de elétrons para o anel aromático, teríamos que o composto (II) apresenta apenas dois grupos doadores, enquanto que o composto (I) apresenta três grupos. Portanto, teríamos (III) > (I) > (II).

Gabarito: E



9. (IME-2013)

Considere as duas moléculas abaixo:

Ambas sofrerão nitração nos anéis aromáticos via substituição eletrofílica. Dentre as opções a seguir, a única que indica posições passíveis de substituição nas moléculas I e II, respectivamente, é:

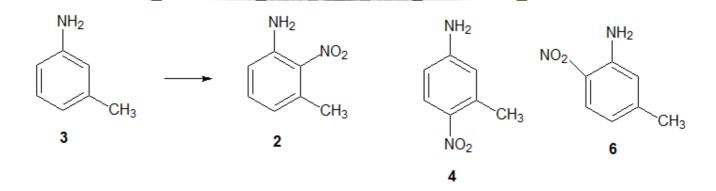
- a) 4 e 4
- b) 6 e 6
- c) 5 e 2
- d) 3 e 5
- e) 4 e 6

Comentários

Devemos nos lembrar que o grupo nitro é meta-dirigente, enquanto o grupo −CH₃ é orto-paradirigente. Nesse caso, ambos dirigem exatamente para as mesmas posições: 3 e 5. Portanto, não há dúvidas de que sejam

Da mesma forma, o grupo amino e o grupo metil ambos dirigem para as posições orto e para. Nesse caso, também não há nenhuma confusão sobre as possibilidades de substituição eletrofílica, já que ambos os grupos dirigem para as mesmas posições.





Gabarito: E

10. (IME-2013)

A adição de brometo de hidrogênio a propeno, na ausência de peróxidos, gera como produto principal o 2-bromopropano (adição Markovnikov). Entretanto, a mesma adição na presença de peróxidos, leva principalmente à formação do 1-bromopropano (adição anti-Markovnikov). Proponha um mecanismo adequado para cada uma destas reações e explique a diferença observada com base nesses mecanismos.

Comentários

Na ausência de peróxidos, a adição é eletrofílica e, numa primeira etapa, forma um carbocátion.

$$CH_3$$
 CH_2 $+HCI$ CH_3 CH_2 CH_3 CH_2 CH_3 CH_3

Como o carbocátion secundário é mais estável que o primário, ele é mais facilmente formado. Esse carbocátion, então, reage com o íon brometo, formando o 2-bromopropano.

Por outro lado, na presença de peróxidos, a adição segue um mecanismo radicalar. Na presença de luz, os peróxidos facilmente se decompõem.

$$R - O - O - R \rightarrow 2R - O \cdot$$

$$HBr + R - O \cdot \rightarrow R - OH + Br \cdot$$

A adição do radical bromo tende a formar um radical secundário, que é mais estável que o primário, portanto:

$$CH_3CH = CH_2 + Br \cdot \rightarrow CH_3CH - CH_2Br$$

Finalmente, o radical reage:

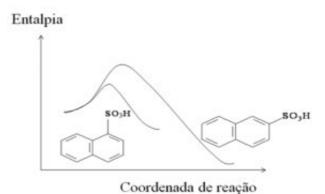
$$CH_3CH - CH_2Br + R - OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2Br + R - O$$

Gabarito: discursiva



11. (ITA-2012)

A reação de sulfonação do naftaleno ocorre por substituição eletrofílica nas posições α e β do composto orgânico, de acordo com o diagrama de coordenada da reação a 50 °C. Com base neste diagrama, são feitas as seguintes afirmações:



I – A reação de sulfonação do naftaleno é endotérmica.

II – A posição α do naftaleno é mais reativa do que a β.

III – O isômero β é mais estável que o isômero α

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

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

Comentários

Primeiramente, devemos recordar as posições alfa e beta no naftaleno.

ácido alfa-naftalenossulfônico ácido beta-naftalenossulfônico

I – Como mostrado no diagrama de entalpia, tanto o produto alfa como o beta possuem menor estado de energia, portanto, ambas as reações de sulfonação são **exotérmicas**. Afirmação errada.



Entalpia SO₃H SO₃H

Coordenada de reação

II – Por mais reativa, entendemos a posição que tem a maior facilidade de reagir. Observe que a sulfonação na posição alfa envolve requer menor energia de ativação. Portanto, a posição alfa reage mais facilmente. Afirmação correta.

III – O isômero beta, por sua vez, é mais esável, porque é na sua formação que se observa a maior liberação de energia.

Gabarito: D

12. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Escreva os intermediários formados pela substituição do hidrogênio do naftaleno nas posições α e β . Com base nas suas respectivas estruturas de ressonância, explique por que a sulfonação na posição β apresenta uma maior energia de ativação.

Comentários

Quando a substituição ocorre na posição α , o carbocátion formado pode se estabilizar por ressonância sem quebrar a aromaticidade do outro anel.

O mesmo não acontece quando a substituição ocorre na posição β . Nesse caso, a ressonância implica quebrar o outro anel aromático.

Sendo assim, o complexo ativado decorrente da substituição na posição β é menos estável, isto é, apresenta maior energia.

Gabarito: discursiva



13. (ITA-2012)

Apresente os respectivos produtos (A, B, C, D e E) das reações químicas representadas pelas seguintes equações:

Comentários

A cloração do etilbenzeno na presença de calor provoca substituição na cadeia lateral. Para que aconteça a substituição eletrofílica, deve ocorrer a presença de catalisador.

A nitração do fenol, por sua vez, como sugerido pelo esquema, gera um único produto, que é o produto de nitração total, o trinitrofenol (ou ácido pícrico).

Por fim, a oxidação do tolueno produz o ácido benzoico. Como o grupo carboxila é removedor de elétrons, a nitração ocorre na posição meta.



Gabarito: discursiva

14. (IME-2013)

A adição de brometo de hidrogênio a propeno, na ausência de peróxidos, gera como produto principal o 2-bromopropano (adição Markovnikov). Entretanto, a mesma adição na presença de peróxidos, leva principalmente à formação do 1-bromopropano (adição anti-Markovnikov). Proponha um mecanismo adequado para cada uma destas reações e explique a diferença observada com base nesses mecanismos.

Comentários

O ácido pentanodióico, por ter uma dois grupos funcionais, com certeza, foi produzido a partir do centro da molécula. Portanto, escrevendo juntos os três produtos e substituindo os grupos oxigenados por ligações duplas, teremos:

Gabarito: discursiva

15. (IME-2008 - adaptada)

Identifique os compostos numerados de 1 a 4 no esquema a seguir.

$$CH_{2}CICH_{2}CI$$

$$3 \downarrow$$

$$4 \stackrel{KMnO_{4}}{H_{2}O} H_{2}C = CH_{2} \stackrel{2}{\longrightarrow} CH_{3}CH_{3}$$

$$6 \stackrel{OH}{\longleftarrow} H_{2}SO_{4}/140 \circ C \downarrow$$

$$5/H^{+}$$

$$CH_{3}COOCH_{2}CH_{3} + H_{2}O$$

$$CH_{3}NH_{2}$$

$$7 + 1$$



Obs.: Mais adiante, estudaremos que a reação de um éster com uma amina produz uma amida.

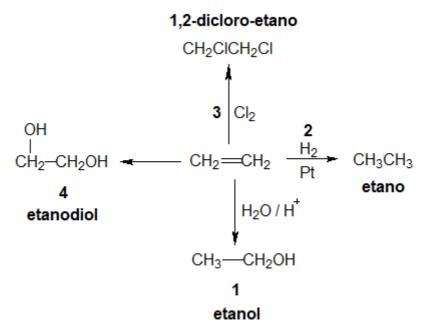
Comentários

A reação 1 trata da hidratação do eteno. Portanto o produto é o etanol.

A reação 2 é a hidrogenação do alceno, portanto deve-se adicionar H_2/Pt .

A reação 3 é a cloração do alceno, portanto deve-se adicionar $\mathcal{C}l_2$.

A reação 4 é uma oxidação branda, pois o permanganato está em meio neutro. O produto é, então, o etanodiol.



Gabarito: 1 – etanol; 2 – H_2/Pt ; 3 – $C\ell_2$; 4 – etanodiol

16. (IME-2007)

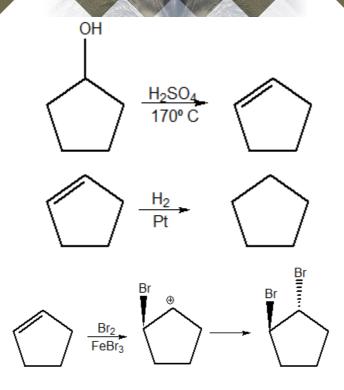
Partindo do ciclopentanol, mostre as equações químicas com as fórmulas estruturais planas e as condições necessárias para preparar:

- a) Ciclopenteno;
- b) Ciclopentano;
- c) Trans-1,2-dibromociclopentano.

Comentários

A reação 1 trata da hidratação do eteno. Portanto o produto é o etanol.





Gabarito: discursiva

17. (IME-2009)

Apresente uma sequência de reações para a obtenção do 2-pentino a partir dos seguintes reagentes: carvão, óxido de cálcio, água, cloreto de metila, cloreto de etila e sódio metálico. Considere que as etapas se processem sob as condições adequadas de temperatura e pressão.

Comentários

Na primeira etapa, deve-se produzir o carbeto de cálcio a partir do carvão e do óxido de cálcio.

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

A hidrólise do carbeto de cálcio, por sua vez, produz o acetileno, o primeiro reagente orgânico:

$$CaC_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2 + CaO$$

O acetileno é um alcino verdadeiro, portanto reage com sódio metálico, formando um nucleófilo alcineto, que pode reagir em substituições nucleofílicas com haletos de alquila.

$$H - C \equiv C - H + Na \rightarrow [HC \equiv C]^{-}Na^{+}$$

$$CH_3Cl + [HC \equiv C]^{-} \xrightarrow{SN1} CH_3 - C \equiv CH$$

O propino é também um alcino verdadeiro, portanto, ele também reage com sódio metálico, formando um nucleófilo.

$$CH_3 - C \equiv C - H + Na \rightarrow [CH_3 - C \equiv C]^- Na^+$$

$$C_2H_5 - Cl + [CH_3 - C \equiv C]^- \xrightarrow{SN1} CH_3 - C \equiv C - C_2H_5$$

Gabarito: discursiva



18. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

Determine os produtos da bromação dos seguintes compostos:

- a) Propano na presença de luz ultravioleta.
- b) Ácido propanoico no escuro.
- c) Ciclopropano
- d) Ciclohexano

Comentários

a)
$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{Br_2 UV} CH_3CHBrCH_3 + CH_3CH_2CH_2Br$$

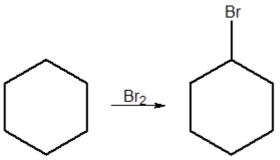
b) Devido à presença da carboxila, os hidrogênios alfa são bem mais facilmente substituídos por bromo.

$$CH_3CH_2COOH \rightarrow CH_3CBr_2COOH$$

c) O ciclopropano reage por adição

$$C_3H_8+Br_2\to C_3H_8Br_2$$

d) O ciclohexano reage por substituição:



Gabarito: discursiva

19. (ITA-58)

Um composto de fórmula C₄H₈O (I) foi hidrogenado cataliticamente ao álcool C₄H₁₀O (II). Este foi desidratado ao hidrocarboneto insaturado C₄H₈ (III). Por último, o hidrocarboneto foi submetido a uma ozonólise seguida de hidrólise, fornecendo o aldeído: C₂H₄O (IV). Escreva as fórmulas estruturais e os nomes oficiais dos compostos I, II, III e IV.

Comentários

O aldeído C_2H_4O só pode ser o etanal, já que não admite isômeros. Portanto, o hidrocarboneto III só pode ser:

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3



Vale ressaltar que tanto o E como o Z

O único álcool que origina o alceno III por desidratação é o butan-2-ol. Portanto, o composto I é a butanona.

$$CH_3$$
 CH_2CH_3
 CH_3
 $CH_$

Gabarito: I – butanona; II – butan-2-ol; III – but-2-eno (E ou Z); IV – etanal

20. (Estratégia Militares – TFC - Inédita)

O propeno foi submetido a oxidação enérgica com permanganato de potássio em meio ácido, dando origem a um composto orgânico A, com desprendimento de gás carbônico. O composto A foi tratado por hidróxido de sódio, obtendo-se o composto B que, submetido a eletrólise, dá origem a um composto C. Qual o composto C?

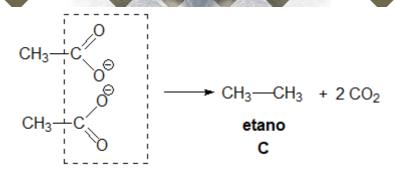
Comentários

O alceno que produz a acetona como único produto de ozonólise é:

A reação do ácido acético com o hidróxido de sódio é uma simples reação ácido-base.

A seguir, a eletrólise do acetato de sódio (ou etanoato de sódio) provoca a descarboxilação conjunta de dois íons acetato.





Gabarito: A – ácido etanoico; B – etanoato de sódio; C – etano

21. (Estratégia Militares - TFC - Inédita)

A respeito do 2,3 dibromo butano:

- a) Determine o produto da reação desse composto com zinco metálico.
- b) Determine o produto de eliminação desse composto com potassa alcóolica.
- c) Qual desse produtos é capaz de reagir com o 1,3-butadieno? Escreva a reação.

Comentários

As reações do 2,3-dibromo butano com zinco metálico e com potassa alcóolica são reações de eliminação. No primeiro caso, uma eliminação de halogênios, enquanto que, no segundo caso, uma eliminação de HX.

Ambos os produtos formados são dienófilos, portanto, ambos podem reagir com o buta-1,3-dieno por meio de uma Reação de Diels-Alder.

Gabarito: discursiva



22. (Estratégia Militares - TFC - Inédita)

Um químico determinou que a fórmula molecular de um hidrocarboneto era C₄H₆. A seguir, propôs alguns experimentos a fim de elucidar sua fórmula estrutural.

- I O hidrocarboneto não reage com sódio metálico nem com o iodeto de metil-magnésio.
- II A hidratação do composto produz uma cetona.

Determine o hidrocarboneto.

Comentários

Como a hidratação do composto produz uma cetona, ele deve ser um alcino. Como o composto não reage com sódio metálico, ele deve ser um alcino não terminal (ou alcino falso). Como ele possui quatro carbonos e sua fórmula molécula é coerente com C_nH_{2n-2} , temos que ele só pode ser:

$$CH_3C \equiv CCH_3$$

O alcino em questão é o but-2-ino.

Gabarito: but-2-ino

23. (Estratégia Militares - TFC - Inédita)

Aqueceu-se aleno com sódio, obtendo-se um composto A que, tratado por iodeto de metila, deu um composto orgânico B, que, submetido à oxidação, deu um composto C. Este foi neutralizado com hidróxido de sódio dando D o qual, por eletrólise, dá desprendimento de um composto E. Pedem-se:

- a) As equações químicas
- b) O volume do composto E nas CNTP quando se utiliza 20g de aleno nas CNTP.

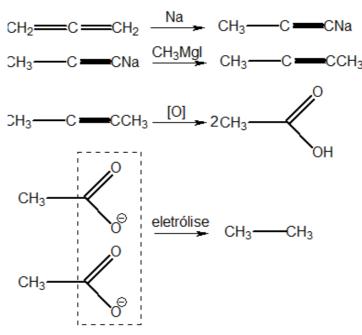
Comentários

A fórmula estrutura do aleno é:

$$CH_2 = C = CH_2$$

O aleno é capaz de reagir com sódio metálico, pois é capaz de adquirir uma forma de ressonância com um aligação parcialmente tripla.





Como a sua fórmula estrutural é C₃H₄, a sua massa molar é:

$$M = 3.12 + 4.1 = 40g/mol$$

Observe que para cada 1 mol de aleno é produzido exatamente 1 mol de etano.

$$\frac{n_{C_3H_4}}{1} = \frac{n_{C_2H_6}}{1} :: n_{C_2H_6} = n_{C_3H_4}$$

O número de mols do aleno pode ser calculado com base na massa colocada a reagir e na massa molar do composto.

$$n_{C_3H_4} = \frac{m_{C_3H_4}}{M_{C_3H_4}} = \frac{20}{40} = 0,5 \ mol$$

Sendo assim, a partir de 20g de aleno (0,5 mol), são produzido 0,5 mol de etano. Considerando que o volume molar é de 22,4 L nas CNTP, podemos calcular o volume de 0,5 mol de etano.

$$V_{C_2H_6} = 0,5.22,4 = 11,2 L$$

Gabarito: 11,2L

24. (Estratégia Militares - TFC - Inédita)

Um hidrocarboneto A de fórmula molecular 82 é capaz de reagir com sódio metálico. Determine a sua fórmula estrutural e o seu nome IUPAC, sabendo que ele é opticamente ativo.

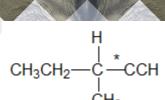
Comentários

Como o composto reage com sódio metálico, ele é um alcino verdadeiro. Portanto, sua fórmula molecular é dada por:

$$M = 12n + 2n - 2 = 14n - 2 = 82$$

Portanto, a fórmula molecular do alcino é C_6H_{10} . Com essa fórmula, somente existe um único alcino opticamente ativo.





3-metil-pent-1-ino

Portanto, o composto A é o 3-metil-pent-1-ino.

Gabarito: A – 3-metil-pent-1-ino;