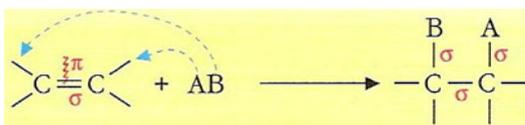


## 1. REAÇÕES DE ADIÇÃO

As reações de adição podem ser caracterizadas pela quebra de uma ligação  $\pi$  para a formação de duas novas ligações  $\sigma$  e consequente adição de dois grupos a uma molécula orgânica.

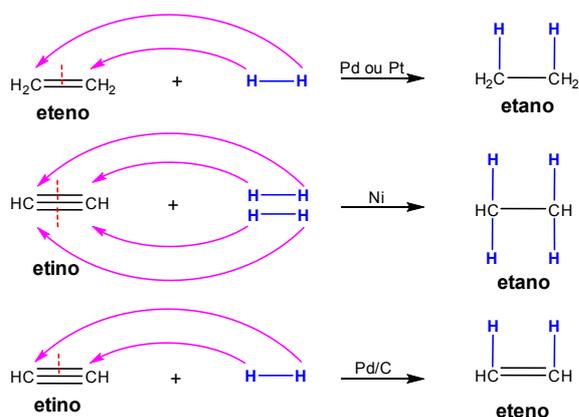


Dentre as principais reações de adição, se destacam:

- Hidrogenação catalítica: adição de  $H_2$ ;
- Halogenação: adição de  $X_2$ ;
- Hidroalogenação: adição de  $HX$ ;
- Hidratação: adição de  $H_2O$ .

### 1.1. HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA

As reações de hidrogenação catalítica envolvem a adição de gás hidrogênio ( $H_2$ ) à compostos orgânicos de cadeia carbônica insaturada, na presença de catalisadores metálicos (Ni, Pt, Pd). Esses catalisadores apresentam a função de adsorver o  $H_{2(g)}$  e os compostos orgânicos insaturados à superfície sólida do metal, enfraquecendo as ligações  $\pi$ -C-C e  $\delta$ H-H, acelerando a formação de duas ligações  $\sigma$ -C-H.



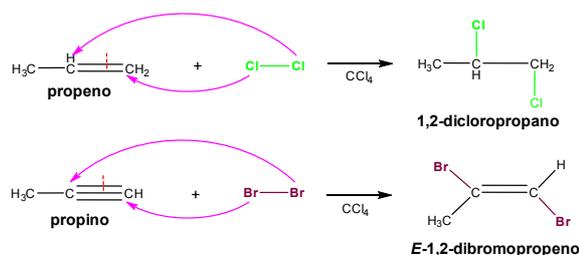
**Obs 1:** Para cada mol de ligação  $\pi$  rompida, consome-se 1 mol de gás hidrogênio.

**Obs 2:** Para que um alcino forme um alceno como produto (exemplo 3), é necessário que o catalisador seja "envenenado", ou seja, deve ser adicionado ao catalisador um uma substância inerte que consiga diminuir a

eficiência catalítica, tornando possível a hidrogenação parcial.

### 1.2. HALOGENAÇÃO

As reações de halogenação envolvem a adição de halogênios ( $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$  ou  $I_2$ ) dissolvidos em solvente inerte (geralmente  $CCl_4$ ).

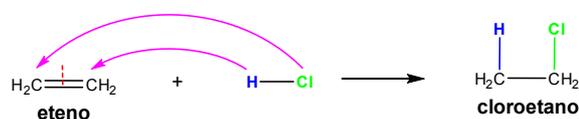


**Obs 1:** a adição de cada átomos de halogênio de  $X_2$  ocorre por faces inversas (chama adição *anti*). Dessa forma, a adição de  $X_2$  a alcinos na proporção 1:1 (como no exemplo 2) dará sempre o produto com estereoquímica *E* (*trans*).

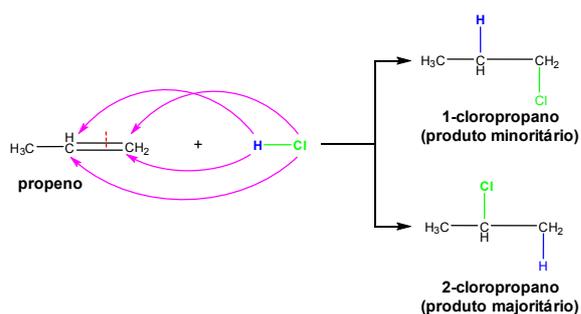
**Obs 2:**  $Br_2$  é um líquido de cor castanha. Dessa forma, para identificação de insaturações em compostos orgânicos, pode-se realizar o chamado Teste de Bromo. Quando uma substância apresentar cadeia insaturada, a solução ficará incolor devido ao consumo de  $Br_2$ , conforme observado na reação de adição acima.

### 1.3. HIDROALOGENAÇÃO (ADIÇÃO DE HX)

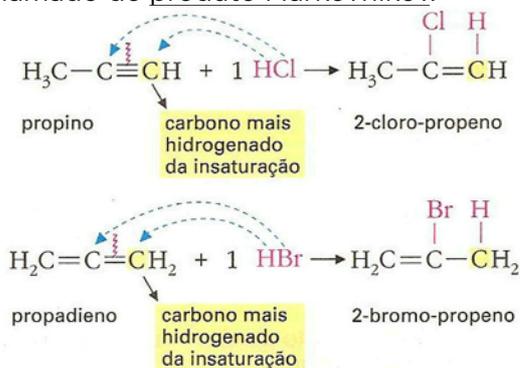
As reações de hidroalogenação envolvem a adição de haletos de hidrogênio ( $HF$ ,  $HCl$ ,  $HBr$  ou  $HI$ ).



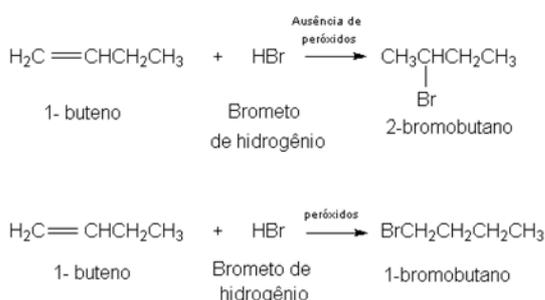
Quando consideramos alcenos ou alcinos não simétricos, a adição de  $HX$  pode levar a dois isômeros de posição distintos.



No entanto, somente um dos produtos é formado majoritariamente. Essa tendência está relacionada à **Regra de Markovnikov**. Essa regra diz que o átomo de hidrogênio é adicionado ao carbono mais hidrogenado da instauração. Dessa forma, o produto principal da reação é chamado de produto Markovnikov.

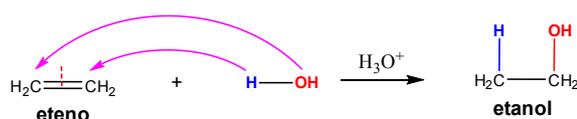


**Obs:** a adição de HX (principalmente HBr e HCl) na presença de peróxidos (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou peróxidos orgânicos) leva à formação do produto anti-Markovnikov, pois o hidrogênio é adicionado no carbono menos hidrogenado da insaturação (**Regra de Karash**).

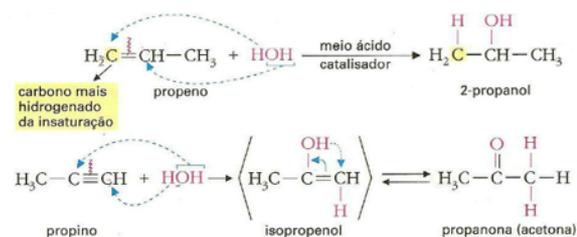


## 1.4. HIDRATAÇÃO (ADIÇÃO DE H<sub>2</sub>O)

As reações de hidratação envolvem a adição de água (H<sub>2</sub>O). Essa reação deve ser realizada em meio ácido, pois o íon hidrônio (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) é catalisador.



Pode-se observar que a adição de água em alcenos não simétricos obedece à **Regra de Markovnikov**: o hidrogênio é adicionado ao carbono mais hidrogenado da instauração.



## 2. REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

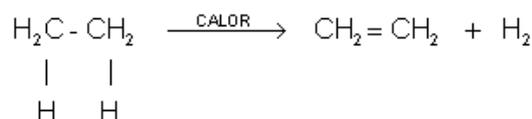
As reações de eliminação irão ocorrer de forma oposta às de adição: elas são caracterizadas pela quebra de duas ligações  $\delta$  para a formação de uma nova ligação  $\pi$  e consequente eliminação de dois grupos que estavam ligados a uma molécula orgânica.

As principais reações de eliminação são:

- Desidrogenação: eliminação de H<sub>2</sub>;
- Desalogenação: eliminação de X<sub>2</sub>
- Desidroalogenação: eliminação de HX;
- Desidratação intramolecular: eliminação de H<sub>2</sub>O;

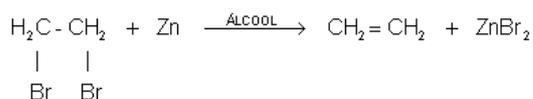
### 2.1. DESIDROGENAÇÃO (ELIMINAÇÃO DE H<sub>2</sub>)

Essa reação é caracterizada pela obtenção de um alceno a partir de um alceno, com respectiva perda de H<sub>2</sub> a partir de um processo de aquecimento chamado craqueamento.



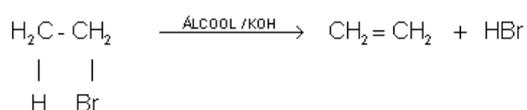
## 2.2. DESALOGENAÇÃO (ELIMINAÇÃO DE X<sub>2</sub>)

Essa reação consiste na eliminação de X<sub>2</sub> a partir de haletos orgânicos vizinais, ou seja, compostos orgânicos que apresentem átomos de halogênio em carbonos vizinhos. Trata-se de uma reação de oxirredução, portanto, o metal utilizado (geralmente o zinco) é consumido na reação. Dessa forma, o metal NÃO é um catalisador.



## 2.3. DESIDROALOGENAÇÃO (ELIMINAÇÃO DE HX)

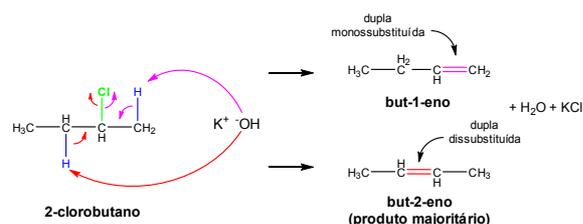
Essa reação consiste na eliminação de HX em meio básico, levando a formação de compostos insaturados.



**Obs:** Apesar de no balanceamento representarmos a eliminação de HX, como o meio está básico, HX reage com a base (geralmente KOH), formando água e um sal (KX).

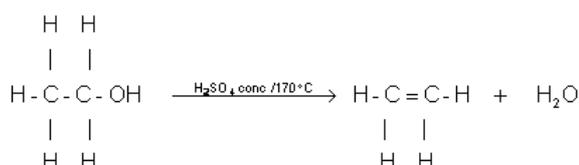
A eliminação de HX em alguns compostos organoalogenados podem dar origem a dois isômeros de posição em relação à formação da nova ligação  $\pi$ . O produto principal formado será aquele em que o alceno apresentar o maior número de substituintes.

Dessa forma, o átomo de H a ser eliminado sai do carbono MENOS hidrogenado. Isso está de acordo com a regra de **Zaitsev**.

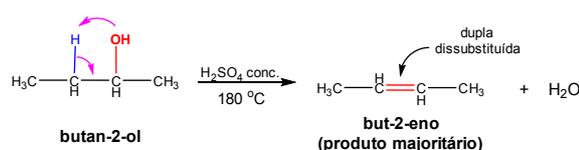


## 2.4. DESIDRATAÇÃO INTRAMOLECULAR (ELIMINAÇÃO DE H<sub>2</sub>O)

A reação de desidratação intramolecular ocorre a partir da eliminação de uma molécula de água a partir de um álcool, levando à formação de um alceno. Para que essa reação ocorra, é necessário que se adicione um agente desidratante, geralmente ácido sulfúrico concentrado, e a reação deve ser aquecida a 180 °C.



Como é uma reação análoga à desidroalogenação, a desidratação intramolecular de álcoois também obedece à regra de **Zaitsev**.



## 3. REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

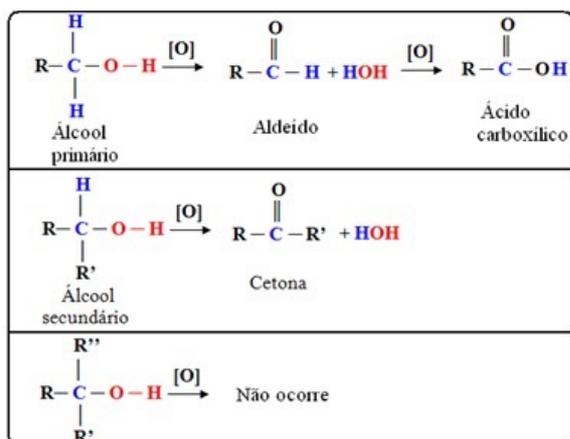
As reações de oxidação envolvem a transferência de elétrons de átomos de carbono em uma substância orgânica para agentes oxidantes. Dessa forma, haverá um aumento no valor dos números de oxidação (NO<sub>x</sub>) dos átomos de carbono envolvidos na reação.

Dentre as principais reações de oxidação destacam-se as oxidações de álcoois, aldeídos, alcenos e alcinos.

### 3.1 OXIDAÇÃO EM ÁLCOIS

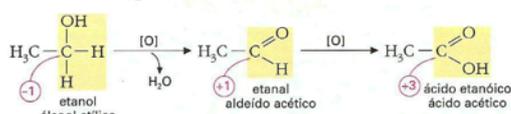
As oxidações de álcoois podem levar a formação de diferentes produtos de acordo com sua classificação em relação ao grupo hidroxila.

Os principais agentes oxidantes de álcoois são substâncias contendo **Mn(VII)** e **Cr(VI)**, como por exemplo KMnO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, entre outros.

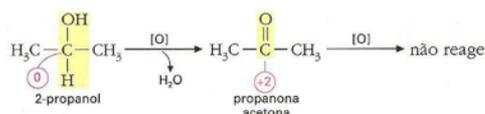


## Exemplo:

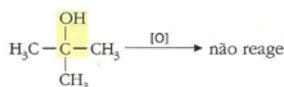
### • Oxidação de álcool primário



### • Oxidação de álcool secundário



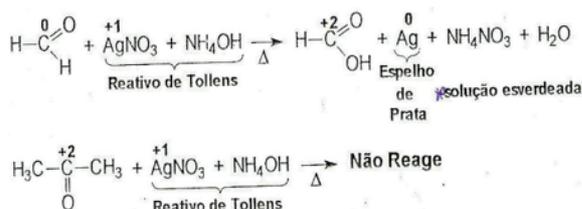
### • Oxidação de álcool terciário



## 3.2 OXIDAÇÃO EM ALDEÍDOS

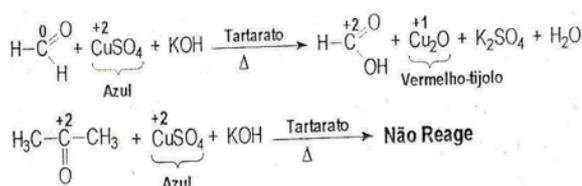
Como observado anteriormente, aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos, ao passo que cetonas não sofrem oxidação subsequente. Dessa forma, diversos testes qualitativos que envolvem reações de oxidação de aldeídos foram criados com o intuito de determinar e diferenciar os grupos funcionais cetona e aldeído.

**a) Oxidação com Reativo de Tollens:** Teste do espelho de Prata, utilizando para diferenciar aldeídos de cetonas.

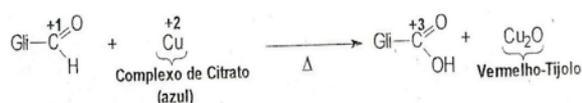


**b) Oxidação com Reativo de Fehling:** Identificação e diferenciação de açúcares

reduzores (aldoses) de não-reduzores (cetoses).



**c) Teste de Benedict:** Identificação e diferenciação de açúcares reduzores (aldoses) de não-reduzores (cetoses). Solução desta reação é mais estável que o reativo de Fehling.

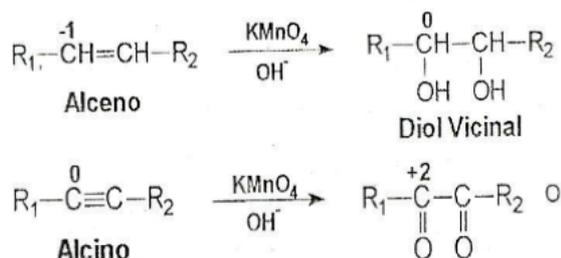


## 3.3 OXIDAÇÃO EM ALCENOS E ALCINOS

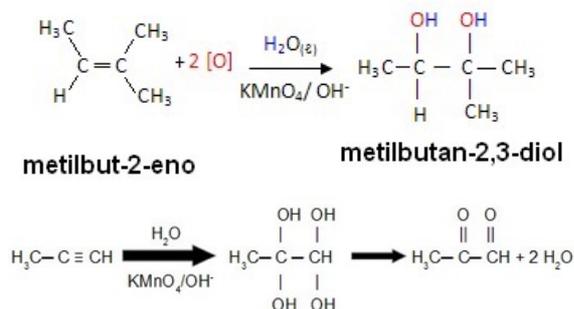
A oxidação de alcenos e alcinos utiliza como agentes oxidantes o ozônio (O<sub>3</sub>) ou o permanganato de potássio (KMnO<sub>4</sub>). Este tem seu poder oxidativo potencializado ou reduzido dependendo do pH do meio: em meio ácido o KMnO<sub>4</sub> é um oxidante mais brando, ao passo que em meio ácido esse se torna um potente agente de oxidação.

**a) Oxidação Branda:** Teste de Bayer, utilizado para identificar a presença de insaturação na cadeia carbônica.

Em meio básico o Mn(VII) é reduzido a Mn(IV), ou seja, a capacidade oxidativa não atinge o máximo de seu potencial. Dessa forma, considera-se uma oxidação branda pois somente as ligações  $\text{C}=\text{C}$  são rompidas.



Exemplos:

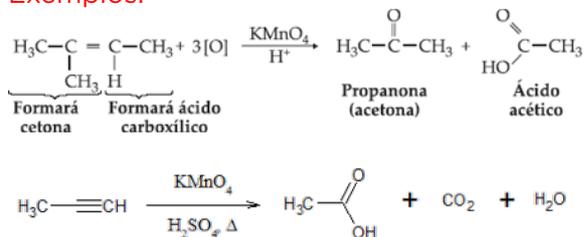


**b) Oxidação enérgica:** Em meio ácido o Mn(VII) é reduzido a Mn(II), ou seja, a capacidade oxidativa atinge o máximo de seu potencial. Dessa forma, considera-se uma oxidação enérgica pois tanto as ligações  $\sigma$  quanto  $\delta$  entre carbonos insaturados são rompidas.

Os produtos formados dependem da classificação do carbono insaturado:

- 1) Carbono primário - forma **H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>**
- 2) Carbono secundário - forma **ácido carboxílico**
- 3) Carbono terciário - forma **cetona**

Exemplos:

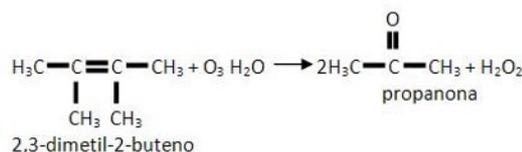
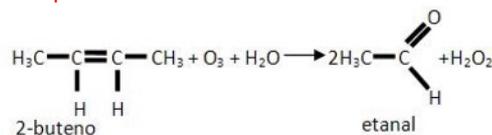


**c) Ozonólise:** A ozonólise tem características semelhantes à oxidação enérgica, pois observam-se as quebras de ligações  $\sigma$  e  $\delta$  entre carbonos insaturados. No entanto o produto da oxidação por ozonólise se limita aos grupos aldeído ou cetona.

Os produtos formados dependem da classificação do carbono insaturado:

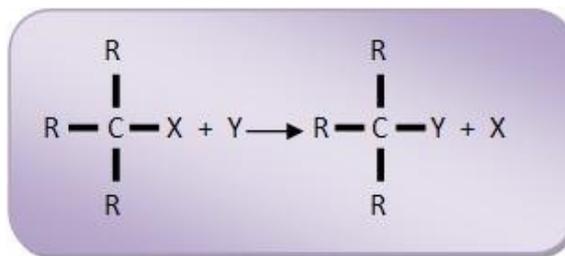
- 1) Carbono primário - forma **aldeído**
- 2) Carbono secundário - forma **aldeído**
- 3) Carbono terciário - forma **cetona**

Exemplos:



## 4. REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO

As reações de substituição são aquelas em que um átomo (ou um grupo de átomos) da molécula orgânica é substituído por outro átomo (ou grupo de átomos).

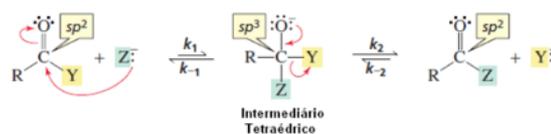


As principais reações de substituição são:

- Substituição nucleofílica;
- Substituição radicalar em alcanos;
- Substituição eletrofílica aromática.

### 4.1 SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA (S<sub>N</sub>)

Para que uma reação de substituição ocorra, é necessário ter um NUCLEOFÍLO (Z:), que é uma base de Lewis, que reagirá com um composto orgânico, que será chamado de ELETRÓFILO (C com  $\delta^+$ ), que é um ácido de Lewis. Como se trata de uma reação de substituição, algo deve sair para Z: entrar. Dessa forma, ligado ao composto orgânico existe um GRUPO ABANDONADOR (Y) que será substituído.



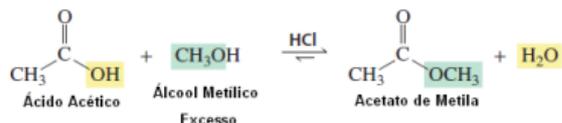
Etapa 1: Adição do Nucleófilo

Etapa 2: Eliminação do GA

## a) Esterificação e hidrólise ácida de ésteres

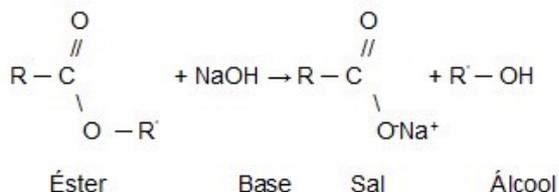


### Exemplo:

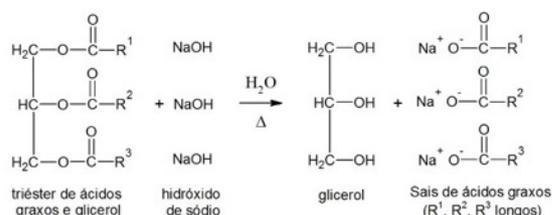


**OBS:** Perceba que a reação de hidrólise ácida de ésteres está em equilíbrio químico com a esterificação em meio ácido. Dessa forma, deve-se utilizar algum dos princípios de Le Chatelier para se deslocar o equilíbrio para a formação do produto de interesse em maior proporção. No exemplo acima, para se obter o éster (produto de interesse), adicionou-se álcool em excesso para deslocar o equilíbrio para a direita. Poderia ser feito, concomitantemente, a retirada de água do meio.

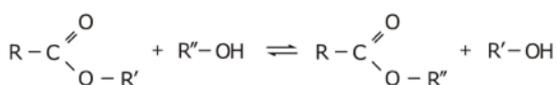
## b) Hidrólise básica de ésteres



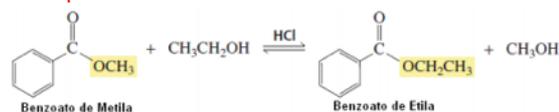
### Exemplo: Reação de Saponificação



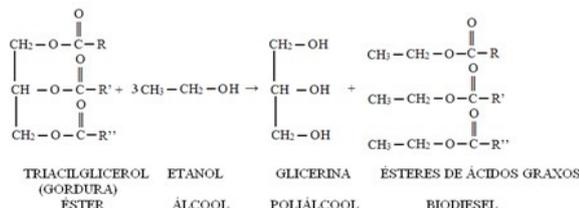
## c) Transesterificação:



### Exemplo 1:

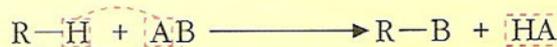


### Exemplo 2: Produção de Biodiesel

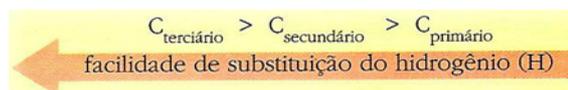


## 4.2 SUBSTITUIÇÃO RADICALAR EM ALCANOS

Reações radiculares envolvem a quebra homolítica de uma ligação C-H, formando um radical livre orgânico, que reagirá com outro grupo radical, levando à formação de um produto de substituição.

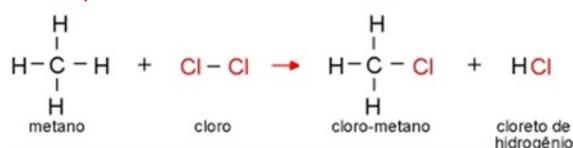


Carbonos terciários sofrem reações de substituição radicalar mais facilmente que secundários, e esses, mais facilmente que primários.

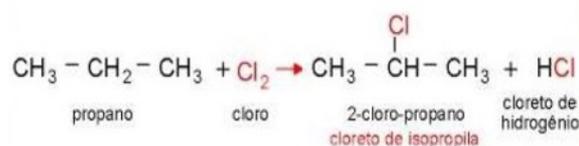


### a) Halogenação: Envolve a troca de um átomo de H por um de halogênio (X).

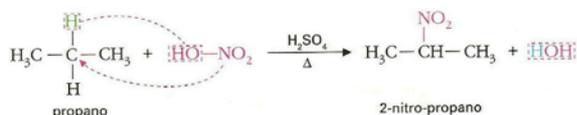
#### Exemplo 1:



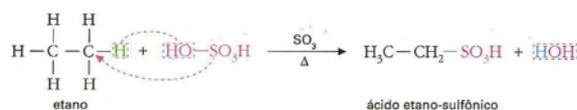
**Exemplo 2:** o produto principal da halogenação do propano é o 2-cloropropano pois carbonos secundários são mais susceptíveis a substituição radicalar do que carbonos primários.



**b) Nitração:** Envolve a substituição de um átomo de hidrogênio de uma substância orgânica por um grupo nitro (-NO<sub>2</sub>) advindo do ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> ou HO-NO<sub>2</sub>)



**c) Sulfonação:** Envolve a substituição de um átomo de hidrogênio de uma substância orgânica por um grupo sulfônico (-SO<sub>3</sub>H) advindo do ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HO-SO<sub>3</sub>H)

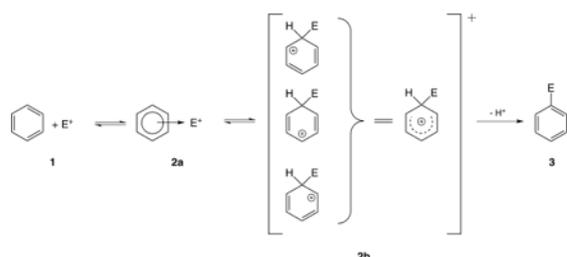


## 4.3 SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA AROMÁTICA (S<sub>E</sub>A)

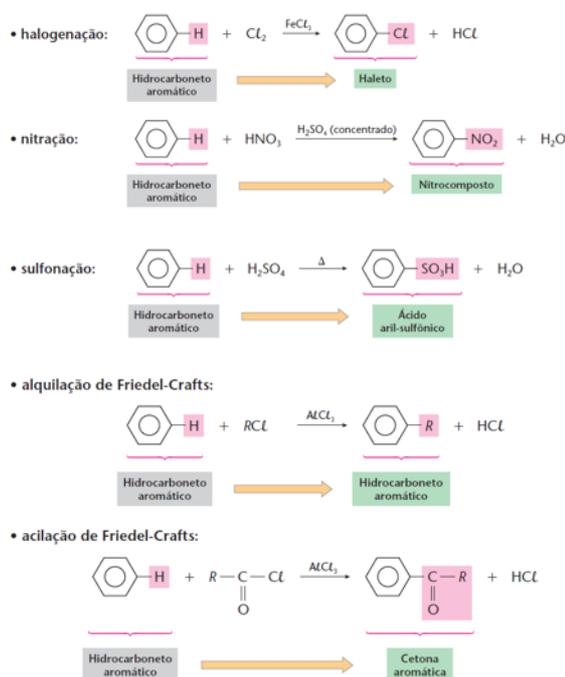
Diferentemente das S<sub>N</sub>, em que o composto orgânico age como ácido de Lewis, nas S<sub>E</sub>A a substância orgânica é a base de Lewis e, portanto, esta age como doadora de par de elétrons, num primeiro momento, para uma estrutura química deficiente em elétrons chamada Eletrófilo (E<sup>+</sup>). O mecanismo genérico para as S<sub>E</sub>A é apresentado no esquema abaixo.

Pode-se observar que inicialmente uma ligação π do anel aromático age como base de Lewis, se ligando a um eletrófilo, formando um intermediário instável devido à quebra momentânea de aromaticidade. Essa aromaticidade é regenerada com a saída de H<sup>+</sup> e formação da ligação π novamente.

Dessa fora, o que observamos é uma reação de substituição, em que um eletrófilo E<sup>+</sup> substitui um íon H<sup>+</sup> que sai do anel aromático.



As principais reações de S<sub>E</sub>A são:



## ATENÇÃO!

### Efeito do substituinte

Grupos ativadores: aumentam a densidade eletrônica no anel, aceleram a reação de S<sub>E</sub>A e orientam a substituição nas posições orto-para.

Grupos desativadores: diminuem a densidade eletrônica, diminuem a velocidade da reação de S<sub>E</sub>A e orientam a substituição na posição meta, exceto os halogênios que são desativadores e orientadores orto-para.

#### Orientadores orto-para

##### Ativadores Fortes

-NH<sub>2</sub>, -NHR, -NR<sub>2</sub>, -OH, -O<sup>-</sup>

##### Ativadores Moderados

-NHCOCH<sub>3</sub>, -NHCOR, -OCH<sub>3</sub>, -OR

##### Ativadores Fracos

-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -R, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

##### Desativadores Fracos

-F, -Cl, -Br, -I

#### Orientadores meta

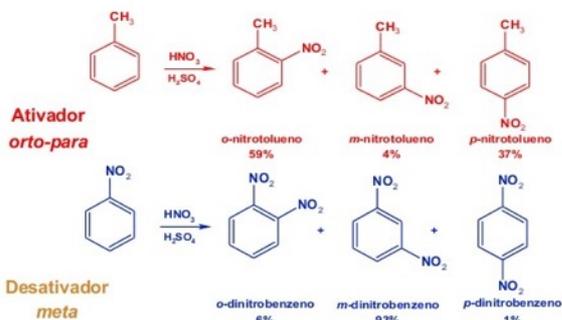
##### Desativadores Moderados

-C≡N, -SO<sub>3</sub>H, -CO<sub>2</sub>H, -CO<sub>2</sub>R, -CHO, -COR

##### Desativadores Fortes

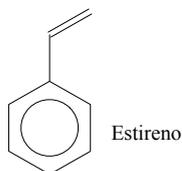
-NO<sub>2</sub>, -NR<sub>3</sub><sup>+</sup>, -CF<sub>3</sub>, -CCl<sub>3</sub>

Exemplos:



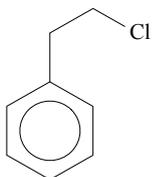
## EXERCÍCIOS DE FIXAÇÃO

**Questão 01 - (FM Petrópolis RJ)** O estireno é um hidrocarboneto obtido a partir da destilação fracionada do petróleo, tem odor característico e seu ponto de ebulição é baixo, a ele conferindo uma volatilidade elevada. É empregado industrialmente como isolante térmico e nas reações de polimerização para a fabricação de plásticos e borrachas.

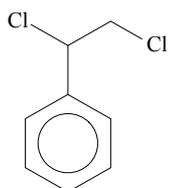


O produto da reação de adição do ácido clorídrico à parte alifática do estireno está representado em

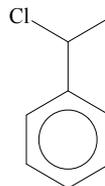
a)



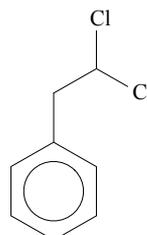
b)



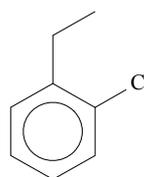
c)



d)



e)



**Questão 02 - (UEA AM)** Um exemplo de reação orgânica classificada como adição é a que ocorre entre

- ácido oleico e soda cáustica, produzindo água e oleato de sódio.
- ácido acético e etanol, produzindo acetato de etila e água.
- metano e oxigênio, produzindo dióxido de carbono e água.
- benzeno e cloro, produzindo monoclorobenzeno.
- etileno e água, produzindo etanol.

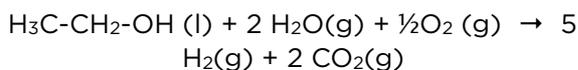
**Questão 03 - (FPS PE)** Álcoois, haletos de alquila e dihaletos de alquila podem ser preparados a partir de alcenos, através de reações de adição à ligação dupla. Com base nessa informação, assinale a alternativa correta.

- A reação de hidratação catalisada por ácido do 1-penteno gera como produto o 1-pentanol.
- A adição de HBr ao 1-metilcicloex-1-eno segue a regra de

Markovnikov, gerando 1-bromo-1-metilciclohexano.

- c) A reação 1-hexeno com bromo (Br<sub>2</sub>), em um solvente apolar, como o tetracloreto de carbono, gera como produto o 2,2-dibromohexano.
- d) A reação de hidrogenação catalítica do 1-hexeno não é um exemplo de reação de adição à ligação dupla.

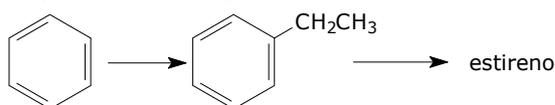
**Questão 4 - (FGV SP)** O sucesso da experiência brasileira do Pró-álcool e do desenvolvimento da tecnologia de motores bicomustíveis é reconhecido mundialmente. Países europeus usam a experiência brasileira como base para projetos de implantação da tecnologia de veículos movidos a células a combustível, que produzem energia usando hidrogênio. Como o H<sub>2</sub> não existe livre na natureza, ele pode ser obtido a partir do etanol de acordo com a reação:



Dentre as reações que podem ocorrer com o etanol, está a reação de eliminação intramolecular. Nela o produto orgânico formado é

- a) um éter.
- b) um éster.
- c) um alceno.
- d) uma cetona.
- e) um ácido carboxílico.

**Questão 5 - (Unimontes MG)** O estireno é matéria-prima para a fabricação do polímero poliestireno, muito utilizado na indústria para produzir vários utensílios domésticos. O processo de síntese do estireno é mostrado, de forma simplificada, a seguir:



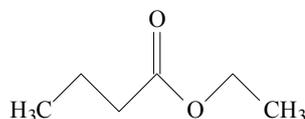
Sabendo-se que o nome sistemático do estireno é etenilbenzeno (vinilbenzeno), a reação usada para se chegar ao estireno, a partir do etilbenzeno, é a

- a) acilação de Friedel-Crafts.
- b) desidrogenação catalítica.
- c) substituição aromática.
- d) hidrogenação catalítica.

**Questão 06 - (UNITAU SP)** O aroma do fruto morango pode estar relacionado à presença de butanoato de metila, butanoato de etila e hexanoato de metila, e mais dezenas de outros compostos voláteis. Os três compostos citados poderiam ser formados, respectivamente, a partir de uma reação entre

- a) metanona e butanol, etanona e butanol, hexanona e metanol.
- b) butanal e metanol, butanal e etanol, hexanal e metanol.
- c) butanona e metanol, butanona e etanol, hexanona e metanol.
- d) metanal e ácido butanoico, etanal e ácido butanoico, hexanal e ácido metanoico.
- e) ácido butanoico e metanol, ácido butanoico e etanol, ácido hexanoico e metanol.

**Questão 07 - (UNIFOR CE)** Os ésteres são compostos orgânicos que apresentam o grupo funcional R'COOR", são empregados como aditivos de alimentos e conferem sabor e aroma artificiais aos produtos industrializados, imitam o sabor de frutas em sucos, chicletes e balas. Os compostos orgânicos que podem reagir para produzir o seguinte éster, por meio de uma reação de esterificação são, respectivamente,



éster que apresenta aroma de abacaxi

- a) ácido benzóico e etanol.
- b) ácido butanóico e etanol.
- c) ácido etanóico e butanol.
- d) ácido metanóico e butanol.
- e) ácido etanóico e etanol.

**Questão 08 - (UECE)** O produto orgânico obtido preferencialmente na monocloração do 2,4-dimetilpentano é o

- a) 1-cloro-2,4-dimetilpentano.
- b) 5-cloro-2,4-dimetilpentano.
- c) 3-cloro-2,4-dimetilpentano.
- d) 2-cloro-2,4-dimetilpentano.

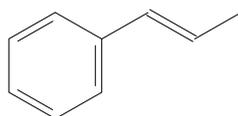
**Questão 09 - (FGV SP)** O hidrogênio para células a combustível de uso automotivo poderá ser obtido futuramente a partir da reação de reforma do etanol. Atualmente, nessa reação, são gerados subprodutos indesejados: etanal (I) e etanoato de etila (II). Porém, pesquisadores da UNESP de Araraquara verificaram que, com o uso de um catalisador adequado, a produção de hidrogênio do etanol poderá ser viabilizada sem subprodutos.

(Revista Pesquisa Fapesp, 234, agosto de 2015. Adaptado)

A reação da transformação de etanol no subproduto I e a substância que reage com o etanol para formação do subproduto II são, correta e respectivamente,

- a) substituição e etanal.
- b) redução e etanal.
- c) redução e ácido acético.
- d) oxidação e etanal.
- e) oxidação e ácido acético.

**Questão 10 - (ENEM)** O permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) é um agente oxidante forte muito empregado tanto em nível laboratorial quanto industrial. Na oxidação de alcenos de cadeia normal, como o 1-fenil-1-propeno, ilustrado na figura, o  $\text{KMnO}_4$  é utilizado para a produção de ácidos carboxílicos.



1-fenil-1-propeno

Os produtos obtidos na oxidação do alceno representado, em solução aquosa de  $\text{KMnO}_4$ , são:

- a) Ácido benzoico e ácido etanoico.
- b) Ácido benzoico e ácido propanoico.
- c) Ácido etanoico e ácido 2-feniletanoico.
- d) Ácido 2-feniletanoico e ácido metanoico.
- e) Ácido 2-feniletanoico e ácido propanoico.

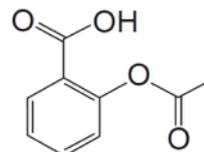
## GABARITO

- 1. C
- 2. E
- 3. B
- 4. C
- 5. B
- 6. E
- 7. B
- 8. D
- 9. E
- 10. A

## EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

### Questão 01 - (ENEM)

O ácido acetilsalicílico é um analgésico que pode ser obtido pela reação de esterificação do ácido salicílico. Quando armazenado em condições de elevadas temperaturas e umidade, ocorrem mudanças físicas e químicas em sua estrutura, gerando um odor característico. A figura representa a fórmula estrutural do ácido acetilsalicílico.



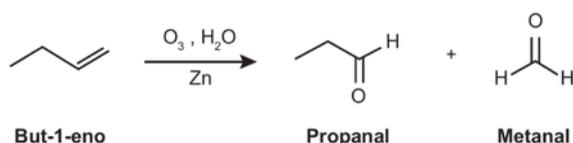
Ácido acetilsalicílico

Esse odor é provocado pela liberação de

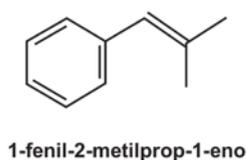
- a) etanol.
- b) etanal.
- c) ácido etanoico.
- d) etanoato de etila.
- e) benzoato de etila.

## Questão 02 - (ENEM)

A ozonólise, reação utilizada na indústria madeireira para a produção de papel, é também utilizada em escala de laboratório na síntese de aldeídos e cetonas. As duplas ligações dos alcenos são clivadas pela oxidação com o ozônio ( $O_3$ ), em presença de água e zinco metálico, e a reação produz aldeídos e/ou cetona, dependendo do grau de substituição da ligação dupla. Ligações duplas dissubstituídas geram cetonas, enquanto as ligações duplas terminais ou monossubstituídas dão origem a aldeídos, como mostra o esquema.



Considere a ozonólise do composto 1-fenil-2-metilprop-1-eno:



MARTINO, A. **Química, a ciência global**. Goiânia: Editora W, 2014 (adaptado).

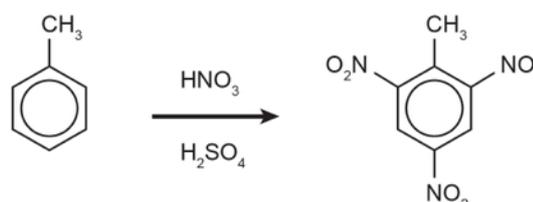
Quais são os produtos formados nessa reação?

- a) Benzaldeído e propanona.
- b) Propanal e benzaldeído.
- c) 2-fenil-etanal e metanal.
- d) Benzeno e propanona.

- e) Benzaldeído e etanal.

## Questão 03 - (ENEM)

O trinitrotolueno (TNT) é um poderoso explosivo obtido a partir da reação de nitração do tolueno, como esquematizado.



A síntese do TNT é um exemplo de reação de

- a) neutralização.
- b) desidratação.
- c) substituição.
- d) eliminação.
- e) oxidação.

## Questão 04 - (ENEM)

A maioria dos alimentos contém substâncias orgânicas, que possuem grupos funcionais e/ou ligações duplas, que podem ser alteradas pelo contato com o ar atmosférico, resultando na mudança do sabor, aroma e aspecto do alimento, podendo também produzir substâncias tóxicas ao organismo. Essas alterações são conhecidas como rancificação do alimento.

Essas modificações são resultantes de ocorrência de reações de

- a) oxidação.
- b) hidratação.
- c) neutralização.
- d) hidrogenação.
- e) tautomerização.

## Questão 05 - (ENEM)

Nucleófilos ( $\text{Nu}^-$ ) são bases de Lewis que reagem com haletos de alquila, por meio de uma reação chamada substituição nucleofílica ( $\text{S}_\text{N}$ ), como mostrado no esquema:



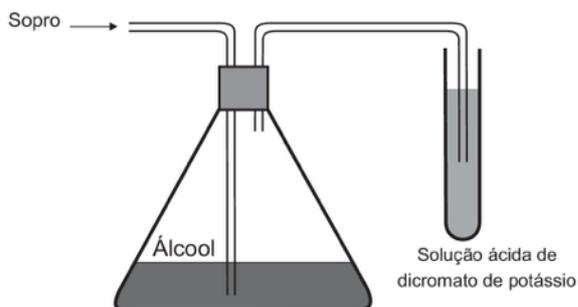
(R = grupo alquila e X = halogênio)

A reação de  $\text{S}_\text{N}$  entre metóxido de sódio ( $\text{Nu}^- = \text{CH}_3\text{O}^-$ ) e brometo de metila fornece um composto orgânico pertencente à função

- éter.
- éster.
- álcool.
- haleto.
- hidrocarboneto.

## Questão 06 - (ENEM)

Um bafômetro simples consiste em um tubo contendo uma mistura sólida de dicromato de potássio em sílica umedecida com ácido sulfúrico. Nesse teste, a detecção da embriaguez por consumo de álcool se dá visualmente, pois a reação que ocorre é a oxidação do álcool a aldeído do dicromato (alaranjado) a cromo(III) (verde) ou cromo(II) (azul).

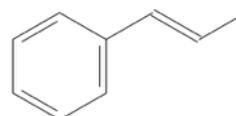


A equação balanceada da reação química que representa esse teste é:

- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 3 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{2+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 3 \text{CH}_3\text{-COOH} (\text{g})$$
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) + 3 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 3 \text{CH}_3\text{-CHO} (\text{g})$$
- $$\text{CrO}_4^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 3 \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} (\text{g}) \rightarrow \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 3 \text{CH}_3\text{-CHO} (\text{g})$$
- $$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} (\text{aq}) + 8 \text{H}^+ (\text{aq}) + 3 \text{CH}_3\text{-CHO} (\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} (\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 3 \text{CH}_3\text{-COOH} (\text{g})$$
- $$\text{CrO}_4^{2-} (\text{aq}) + 2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 3 \text{CH}_3\text{-CHO} (\text{g}) \rightarrow \text{Cr}^{2+} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 3 \text{CH}_3\text{-COOH} (\text{g})$$

## Questão 07 - (ENEM)

O permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) é um agente oxidante forte muito empregado tanto em nível laboratorial quanto industrial. Na oxidação de alcenos de cadeia normal, como o 1-fenil-1-propeno, ilustrado na figura, o  $\text{KMnO}_4$  é utilizado para a produção de ácidos carboxílicos.



1-fenil-1-propeno

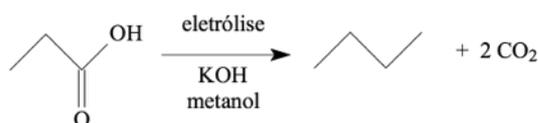
Os produtos obtidos na oxidação do alceno representado, em solução aquosa de  $\text{KMnO}_4$ , são:

- Ácido benzoico e ácido etanoico.
- Ácido benzoico e ácido propanoico.
- Ácido etanoico e ácido 2-feniletanoico.

- d) Ácido 2-feniletanoico e ácido metanoico.  
 e) Ácido 2-feniletanoico e ácido propanoico.

## Questão 08 - (ENEM)

Hidrocarbonetos podem ser obtidos em laboratório por descarboxilação oxidativa anódica, processo conhecido como eletrossíntese de Kolbe. Essa reação é utilizada na síntese de hidrocarbonetos diversos, a partir de óleos vegetais, os quais podem ser empregados como fontes alternativas de energia, em substituição aos hidrocarbonetos fósseis. O esquema ilustra simplificada esse processo.



AZEVEDO, D. C.; GOULART, M. O. F.  
 Estereosseletividade em reações  
 eletródicas.  
 Química Nova, n. 2, 1997 (adaptado).

Com base nesse processo, o hidrocarboneto produzido na eletrólise do ácido 3,3-dimetilbutanoico é o

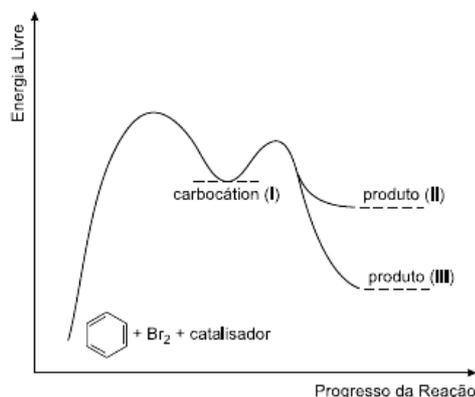
- a) 2,2,7,7-tetrametil-octano.  
 b) 3,3,4,4-tetrametil-hexano.  
 c) 2,2,5,5-tetrametil-hexano.  
 d) 3,3,6,6-tetrametil-octano.  
 e) 2,2,4,4-tetrametil-hexano.

## Questão 09 - (ENEM)

O benzeno é um hidrocarboneto aromático presente no petróleo, no carvão e em condensados de gás natural. Seus metabólitos são altamente tóxicos e se depositam na medula óssea e nos tecidos gordurosos. O limite de exposição pode causar anemia, câncer (leucemia) e distúrbios do

comportamento. Em termos de reatividade química, quando um eletrófilo se liga ao benzeno, ocorre a formação de um intermediário, o carbocátion. Por fim, ocorre a adição ou substituição eletrofílica.

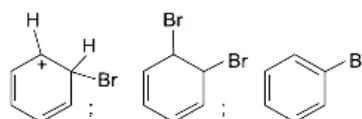
Disponível em: [www.sindipetro.org.br](http://www.sindipetro.org.br).  
 Acesso em: 1 mar. 2012 (adaptado).



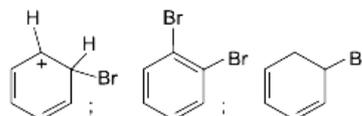
Disponível em: [www.qmc.ufsc.br](http://www.qmc.ufsc.br).  
 Acesso em: 1 mar. 2012 (adaptado).

Com base no texto e no gráfico do progresso da reação apresentada, as estruturas químicas encontradas em I, II e III são, respectivamente:

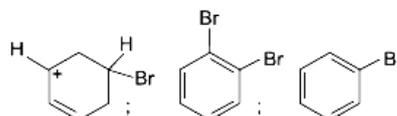
a)



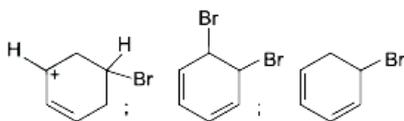
b)



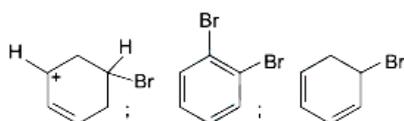
c)



d)

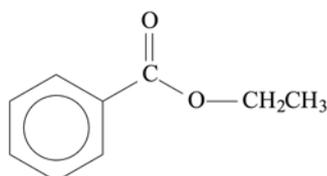


e)



### Questão 10 - (ENEM)

A própolis é um produto natural conhecido por suas propriedades anti-inflamatórias e cicatrizantes. Esse material contém mais de 200 compostos identificados até o momento. Dentre eles, alguns são de estrutura simples, como é o caso do  $C_6H_5CO_2CH_2CH_3$ , cuja estrutura está mostrada a seguir.

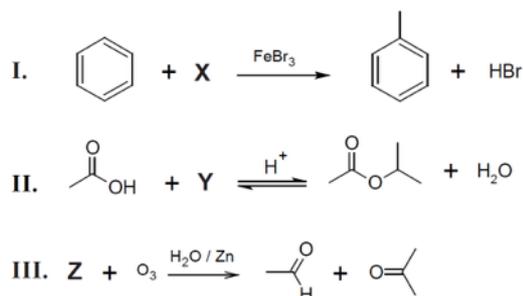


O ácido carboxílico e o álcool capazes de produzir o éster em apreço por meio da reação de esterificação são, respectivamente,

- ácido benzoico e etanol.
- ácido propanoico e hexanol.
- ácido fenilacético e metanol.
- ácido propiônico e cicloexanol.
- ácido acético e álcool benzílico.

### Questão 11 - (Mackenzie SP)

Em condições apropriadas, são realizadas três reações orgânicas, representadas abaixo.



Assim, os reagentes X, Y e Z, são respectivamente,

- bromometano, propan-2-ol e metilbut-2-eno.
- brometo de etila, álcool isopropílico e but-2-eno.
- bromometano, isobutanol e 2-metilbut-2-eno.
- brometo de metila, isopropanol e ácido but-2-enoico.
- brometo de metila, propanol e 2-metilbut-2-eno.

### Questão 12 - (UERJ)

A reação química de adição entre haletos orgânicos e magnésio produz compostos de Grignard. Um exemplo desses compostos é o brometo de etilmagnésio.

Em um experimento, a pentan-2-ona reagiu com o brometo de etilmagnésio. Posteriormente, o produto dessa reação foi submetido à hidrólise.

Apresente a fórmula estrutural do reagente oxigenado, empregando a notação em linha de ligação.

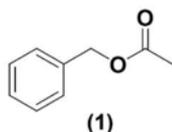
Considerando os dois produtos formados ao final da hidrólise, nomeie o produto orgânico e indique a fórmula química do produto inorgânico.

### Questão 13 - (UFGD MS)

Os ésteres é uma classe muito importante para a química orgânica, pois desempenha um

papel importante na indústria farmacêutica, de perfumes, de polímeros, de cosméticos. São geralmente obtidos pelo método de esterificação de Fischer, e possui esse nome em homenagem a Emil Fisher, que realizou em 1895 essa reação pela primeira vez utilizando catálise ácida. Ésteres também estão presentes em gorduras animais e em polímeros como o poliéster, e acetato de celulose, presente em filmes fotográficos. Muitos ésteres são utilizados como flavorizantes como o acetato de benzila (Estrutura 1), que é um dos componentes de medicamentos com sabores artificiais de cereja e morango.

ESTRUTURA 1

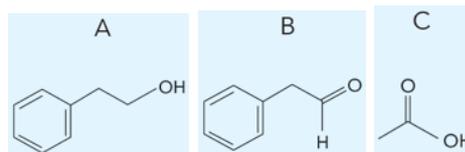


Para a síntese do acetato de benzila, via esterificação de Fischer, são necessários:

- ácido acético, álcool benzílico e hidróxido de sódio.
- ácido benzoico, álcool etílico e ácido sulfúrico.
- ácido acético, álcool benzílico e água.
- ácido benzoico, álcool etílico e água.
- ácido acético, álcool benzílico e ácido sulfúrico.

### Questão 14 - (UERJ)

Ao abrir uma embalagem de chocolate, pode-se perceber seu aroma. Esse fato é explicado pela presença de mais de duzentos tipos de compostos voláteis em sua composição. As fórmulas A, B e C, apresentadas a seguir, são exemplos desses compostos.



Escreva o nome do composto A e a fórmula estrutural do isômero plano funcional do composto B.

Utilizando fórmulas estruturais, escreva, também, a equação química completa da reação do etanol com o composto C. Em seguida, nomeie o composto orgânico formado nessa reação.

### Questão 15 - (PUC Camp SP)

A *margarina* é produzida a partir de óleo vegetal, por meio da hidrogenação. Esse processo é uma reação de **I** na qual uma cadeia carbônica **II** se transforma em outra **III** saturada.

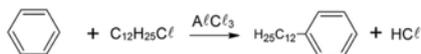
As lacunas **I**, **II** e **III** são correta e respectivamente substituídas por

- adição – insaturada – menos
- adição – saturada – mais
- adição – insaturada – mais
- substituição – insaturada – menos
- substituição – saturada – mais

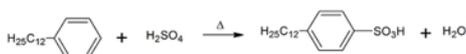
### Questão 16 - (Mackenzie SP)

Os detergentes são substâncias orgânicas sintéticas que possuem como principal característica a capacidade de promover limpeza por meio de sua ação emulsificante, isto é, a capacidade de promover a dissolução de uma substância. Abaixo, estão representadas uma série de equações de reações químicas, envolvidas nas diversas etapas de síntese de um detergente, a partir do benzeno, realizadas em condições ideais de reação.

1)



2)



3)



A respeito das equações acima, são feitas as seguintes afirmações:

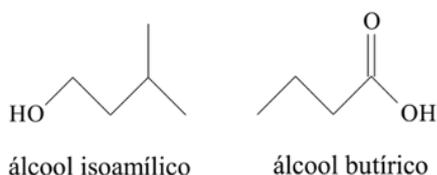
- I. A equação 1 representa uma alquilação de Friedel-Crafts.
- II. A equação 2 é uma reação de substituição, que produz um ácido meta substituído.
- III. A equação 3 trata-se de uma reação de neutralização com a formação de uma substância orgânica de característica anfipática.

Sendo assim,

- a) apenas a afirmação I está correta.
- b) apenas a afirmação II está correta.
- c) apenas a afirmação III está correta.
- d) apenas as afirmações I e III estão corretas.
- e) todas as afirmações estão corretas.

### Questão 17 - (FUVEST SP)

Pequenas mudanças na estrutura molecular das substâncias podem produzir grandes mudanças em seu odor. São apresentadas as fórmulas estruturais de dois compostos utilizados para preparar aromatizantes empregados na indústria de alimentos.



Esses compostos podem sofrer as seguintes transformações:

- I. O álcool isoamílico pode ser transformado em um éster que apresenta odor de banana. Esse éster pode ser hidrolisado com uma solução aquosa de ácido sulfúrico, liberando odor de vinagre.
- II. O ácido butírico tem odor de manteiga rançosa. Porém, ao reagir com etanol, transformase em um composto que apresenta odor de abacaxi.
  - a) Escreva a fórmula estrutural do composto que tem odor de banana e a do composto com odor de abacaxi.
  - b) Escreva a equação química que representa a transformação em que houve liberação de odor de vinagre.

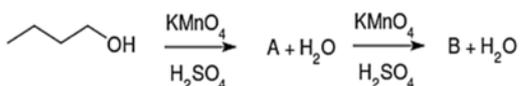
### Questão 18 - (PUC SP)

A reação entre ácido etanóico e propan-2-ol, na presença de ácido sulfúrico, produz

- a) propanoato de etila.
- b) ácido etanóico de propila.
- c) ácido pentanóico.
- d) etanoato de isopropila.

### Questão 19 - (UCB DF)

As reações de oxidação formam uma importante classe dentro dos variados fenômenos químicos que podem ocorrer nos materiais. A equação apresentada corresponde à oxidação de um álcool primário, sob a ação de permanganato de potássio em meio ácido.



Considerando essa informação e as reações com álcoois, assinale a alternativa correta.

- O álcool em questão é o pentan-2-ol.
- As substâncias A e B podem ser, respectivamente, o butanal e o ácido butanoico.
- As substâncias A e B podem ser, respectivamente, o ácido pentanoico e o dióxido de carbono.
- No álcool, a ligação C-C-O tem ângulo igual a  $120^\circ$ , uma vez que um dos carbonos tem hibridação  $sp^2$ .
- No dióxido de carbono, o carbono é bivalente e tem hibridação  $sp$ .

## Questão 20 - (FCM PB)

As reações de substituição aromática eletrofílica, assim como as de substituição nucleofílica envolvendo haletos de alquila, são muito importantes, pois permitem a adição de diversos grupos funcionais ao anel benzênico permitindo a formação de várias substâncias orgânicas que podem ser importantes na área da medicina. Partindo de um benzeno é possível sintetizar os medicamentos mais utilizados pela população, como o paracetamol ou o ácido acetilsalicílico. Suponhamos que se deseja sintetizar um derivado benzênico com três substituintes e a reação apresentou três etapas que ocorreram na seguinte ordem:

- Primeira etapa: Nitração
- Segunda etapa: Halogenação com bromo
- Terceira etapa: Alquilação com grupo metila

Qual substância seria formada como produto principal?

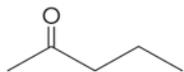
- 5-bromo-3-metil-nitrobenzeno
- 3-bromo-4-metil-nitrobenzeno
- 3-bromo-5-metil-nitrobenzeno
- 5-bromo-4-metil-nitrobenzeno
- 3-bromo-6-metil-nitrobenzeno

## GABARITO:

- Gab: C
- Gab: A
- Gab: C
- Gab: A
- Gab: A
- Gab: B
- Gab: A
- Gab: C
- Gab: A
- Gab: A
- Gab: A

12) Gab:

Reagente oxigenado:



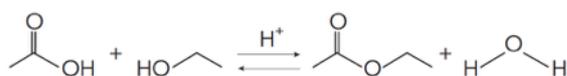
Produto orgânico: 3-metil-hexan-3-ol.

Produto inorgânico: MgOHBr.

13) Gab: E

14) Gab:

Composto A: 2-fenil etanol.



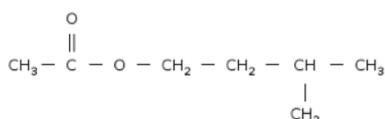
Composto orgânico: etanoato de etila.

15) Gab: C

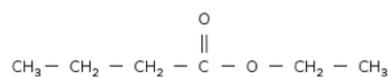
16) Gab: D

17) Gab:

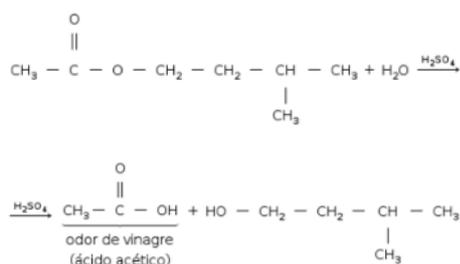
a) O éster com odor de banana é formado pela reação de um ácido carboxílico com o álcool isoamílico. Na hidrólise desse éster, percebe-se a formação de ácido acético (vinagre), indicando o ácido em questão. Assim, a fórmula estrutural do éster é:



O éster com odor de abacaxi é formado pela reação do ácido butírico com etanol. Portanto, a fórmula estrutural do éster é:



b) A reação de hidrólise é:



18) Gab: D

19) Gab: B

20) Gab: C