



# Aula 15 – Hidrocarbonetos Insaturados

*ITA 2021*

*Professor Thiago Cardoso*

## Sumário

<b>Sumário</b>	<b>2</b>
<b>1. A Ligação Pi</b>	<b>3</b>
1.1. Índice de Deficiência de Hidrogênios (IDH) .....	3
1.2. Propriedades da Ligação Pi .....	4
1.3. Deslocalização .....	7
<b>2. Alcenos</b>	<b>14</b>
2.1. Isomeria .....	15
2.2. Métodos de Síntese .....	17
2.3. Estabilidade dos Alcenos .....	22
2.4. Reações de Adição Eletrofílica .....	25
2.5. Oxidação da Ligação Dupla .....	33
2.6. Alcadienos Conjugados .....	37
<b>3. Alcinos</b>	<b>45</b>
3.1. Síntese de Alcinos .....	46
3.2. Reações dos Alcinos .....	48
<b>4. Compostos Aromáticos</b>	<b>52</b>
4.1. Definição .....	53
4.2. Reações de Substituição Eletrofílica .....	59
4.3. Outras Reações dos Compostos Aromáticos .....	77
<b>5. Lista de Questões Propostas</b>	<b>84</b>
<b>6. Gabarito</b>	<b>100</b>
<b>7. Lista de Questões Comentadas</b>	<b>101</b>
<b>8. Considerações Finais</b>	<b>138</b>



## 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 Hidrogênios (IDH)

Para os poli-alcenos, é comum se falar do **índice de deficiência de hidrogênios**. O IDH aponta o número de moléculas de H<sub>2</sub> (g) que teoricamente podem ser adicionadas ao composto.

$$IDH = \frac{\#hidrogênios\ do\ alcano - \#hidrogênios\ da\ fórmula\ ajustada}{2}$$

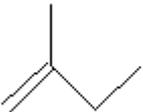
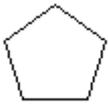
O alcano correspondente ao composto é o alcano de cadeia aberta que possui o mesmo número de átomos de carbono. Por ser de cadeia aberta e saturado, ele sempre apresenta a fórmula molecular C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>.

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

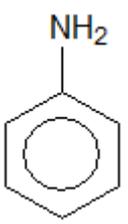
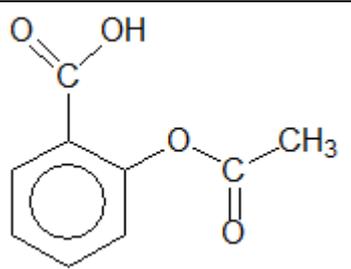
- Substituindo-se todos os átomos monovalentes (normalmente halogênios) por hidrogênio;
- Desconsiderando-se todos bivalentes (normalmente oxigênio e enxofre);
- Eliminando os átomos trivalentes junto com um hidrogênio (NH, PH).

Vejamos alguns exemplos.

Tabela 1: Índice de Deficiência de Hidrogênio

Fórmula Estrutural	Fórmula Molecular	Fórmula Ajustada	Alcano Correspondente	IDH
	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\frac{12 - 10}{2} = 1$
	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\frac{12 - 10}{2} = 1$



Fórmula Estrutural	Fórmula Molecular	Fórmula Ajustada	Alcano Correspondente	IDH
	$C_6H_7N$	$C_6H_6$	$C_6H_{14}$	$\frac{14 - 6}{2} = \frac{8}{2} = 4$
	$C_9H_8O_4$	$C_9H_8$	$C_9H_{20}$	$\frac{20 - 8}{2} = 6$

## 1.2. Propriedades da Ligação Pi

Observe as diferenças entre as moléculas de eteno e etano.

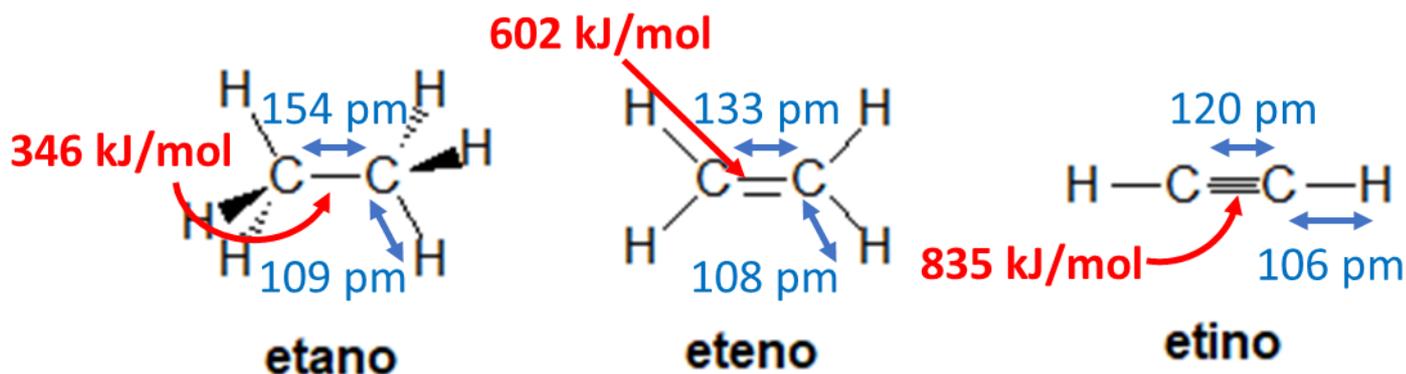


Figura 1: Moléculas de eteno e etano

A ligação dupla é **mais curta** e possui uma **energia de ligação maior** que a ligação simples.

Como vimos no estudo de Ligações Covalentes, essa observação experimental é, na verdade, uma regra geral, porque, quanto mais curta uma ligação, maior sua energia. E, de fato, é bastante razoável que a ligação dupla seja mais energética, já que ela envolve dois pares de elétrons, enquanto que a ligação simples envolve apenas um.

No entanto, é importante destacar que a ligação pi possui uma energia de ligação menor do que a ligação sigma. Supondo, por simplicidade, que a energia da ligação sigma seja igual em ambas as moléculas, podemos obter a energia da ligação pi sozinha na molécula de eteno.

Tabela 2: Tipo de Ligação

Tipo de Ligação	Etano (kJ/mol)	Eteno (kJ/mol)	Etino (kJ/mol)
Sigma	346	346	346
Pi	0	256	244,5
Total	346	602	835

A ligação pi é mais fraca, portanto, **mais facilmente quebrável**. Isso confere certa reatividade aos alcenos. E, maior ainda, aos alcinos.

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

Tabela 3: Tipo de Orbitais Híbridos no Etano, Eteno e Etino

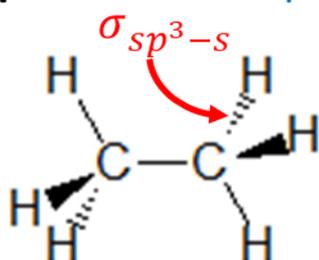
Composto	Orbital Híbrido	%s	%p
Etano	$sp^3$	25%	75%
Eteno	$sp^2$	33%	66,6%
Etino	$sp$	50%	50%

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.



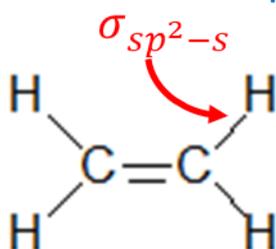
## Aumento do Caráter s do orbital do carbono

$sp^3$ : 25% s 75% p



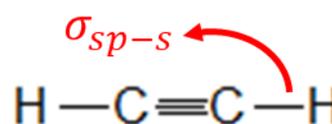
etano

$sp^2$ : 33% s 67% p



eteno

$sp$ : 50% s 50% p



etino

## Aumento da Polaridade da Ligação C-H

Figura 2: 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.

Tabela 4: Pontos de Ebulição de Alcanos e 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

É interessante destacar, ainda que há uma diferença de polaridade entre os isômeros cis e trans, o que confere maior temperatura de ebulição aos isômeros cis.



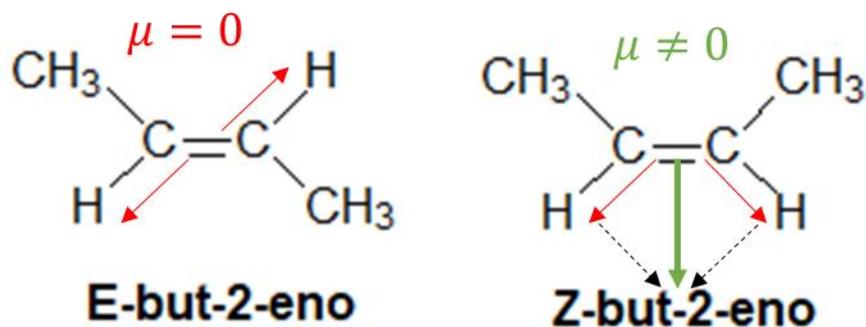
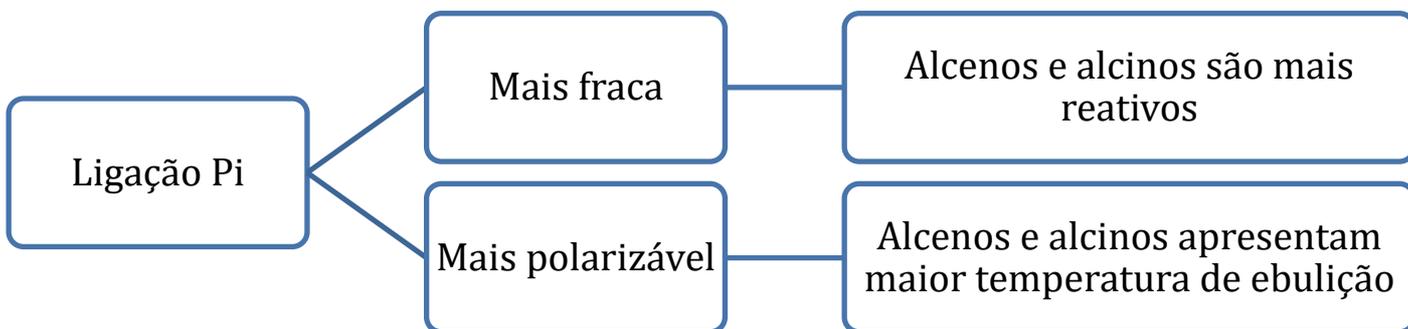


Figura 3: Momento Dipolar dos Isômeros do 2-buteno

Sendo assim, em comparação com os alcanos, os alcenos apresentam maiores temperaturas de ebulição e maior reatividade devido à existência da ligação pi. Vamos esquematizar.



### 1.3. Deslocalização

Como a ligação pi é deslocalizada, os elétrons podem se deslocar facilmente por meio de ligações pi.

Os casos mais simples de ressonância acontecem nos compostos carbonílicos (formados pelo grupo  $-CO-$ , como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos), em que podemos considerar que uma fração de carga considerável está localizada no átomo de oxigênio.



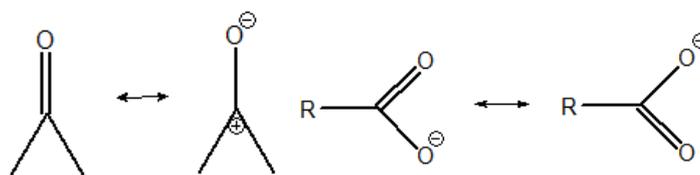


Figura 4: Exemplos de Ressonância nos Compostos Carbonílicos

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.

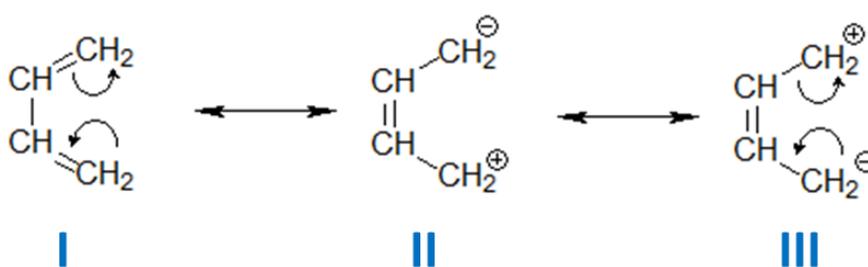
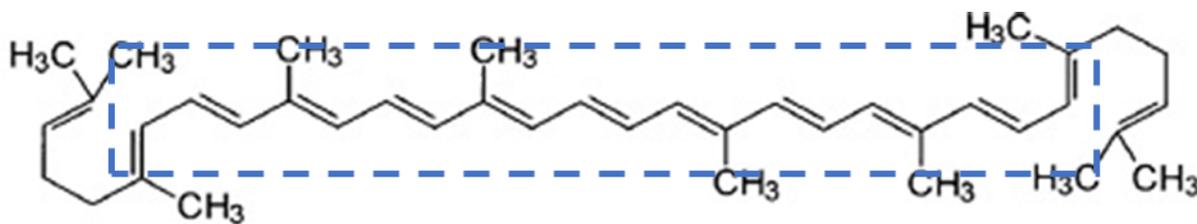


Figura 5: Estruturas de Ressonância no Buta-1,3-dieno

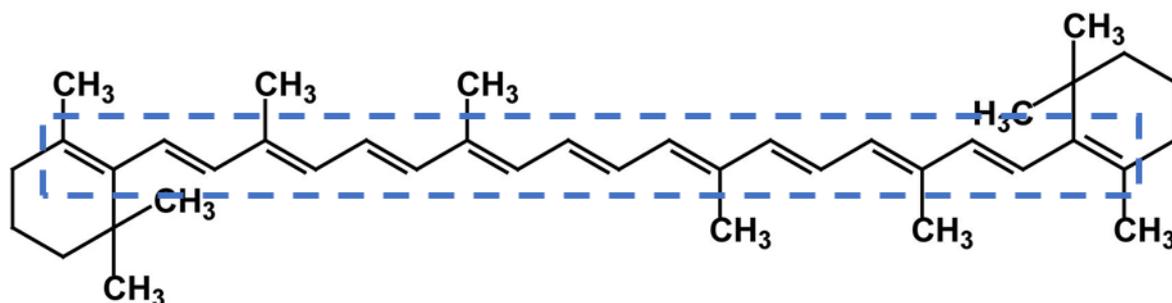
As estruturas de ressonância em que há uma distribuição de cargas (II e III) são mais energéticas do que a estrutura de ressonância I. Por conta disso, é necessário que a molécula receba uma pequena quantidade de energia para adquirir as formas II e III.

Quando a molécula apresenta uma quantidade grande de ligações simples e duplas conjugadas, fica mais fácil de que essas barreiras energéticas sejam excedidas pela própria luz visível. Com isso, as moléculas que apresentam longos sistemas de ligações simples e duplas conjugadas tendem a apresentar coloração intensa.

Uma importante categoria de compostos em que se observa esse padrão são os **carotenoides**, que são responsáveis pela coloração intensa de alguns legumes, como o tomate e a cenoura.



Licopeno: vermelho do tomate



Beta-Caroteno: laranja da cenoura

Figura 6: Exemplos de Carotenóides responsáveis pela cor vermelha do tomate e laranja da cenoura

Outro caso importante de ligações simples e duplas conjugadas é o caso dos **compostos aromáticos**. O benzeno é um composto cíclico de seis carbonos  $sp^2$  em que todas as ligações são intermediárias entre simples e dupla.

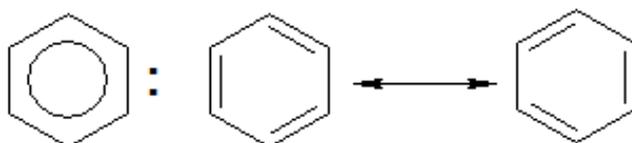


Figura 7: Ressonância no Benzeno

A ressonância nos compostos aromáticos começa a ficar mais interessante quando se acrescenta substituintes doadores ou removedores de elétrons.

Primeiramente, vamos nos recordar sobre as posições relativas no anel aromático:

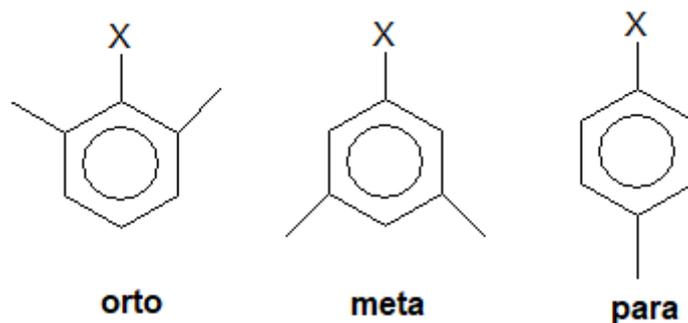


Figura 8: Posições Relativas no Anel Aromático

Considere agora o nitrobenzeno, que apresenta um poderoso grupo removedor de elétrons. O grupo nitro ( $-\text{NO}_2$ ) é capaz de remover um par de elétrons do grupo aromático, deixando uma carga positiva na posição **orto**.

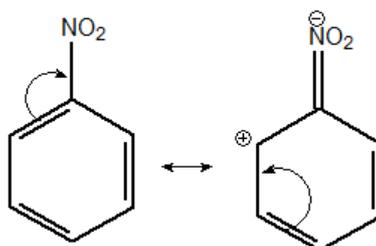


Figura 9: Estruturas de Ressonância do Nitrobenzeno – Parte I

A seguir, devido ao fato de que o anel aromático é formado por simples e duplas conjugadas, uma ligação pi pode migrar para o carbono de carga positiva, permitindo que a carga se distribua para uma posição **para**. Repetindo o mesmo procedimento, vemos que a carga mais uma vez se localiza em um carbono da posição orto.

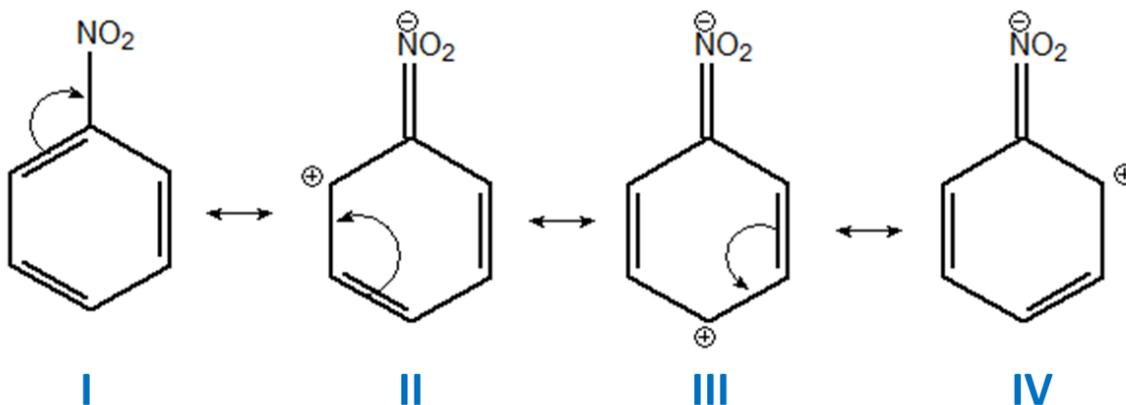


Figura 10: Estruturas de Ressonância do Nitrobenzeno – Parte II

Se continuarmos a deslocalização do elétron pi, a carga positiva retorna ao grupo nitro, tornando novamente nulas cargas no composto.

Sendo assim, podemos concluir que ocorre uma distribuição de cargas positivas nas posições **orto** e **para**. Por conta disso, essas posições reagirão de formas diferentes da posição **meta**. Trata-se de um caso de ressonância muito importante, pois influencia nos produtos formados em diversas reações de compostos aromáticos.

E, por isso, falaremos bastante sobre isso no Capítulo sobre Compostos Aromáticos. Por hora, você precisa aprender como funciona a deslocalização dos elétrons pi e as diversas estruturas de ressonância do nitrobenzeno.

De forma semelhante, vamos traçar agora as estruturas de ressonância para o aminobenzeno, que tem um poderoso grupo doador de elétrons – o grupo amina  $\text{-NH}_2$ .

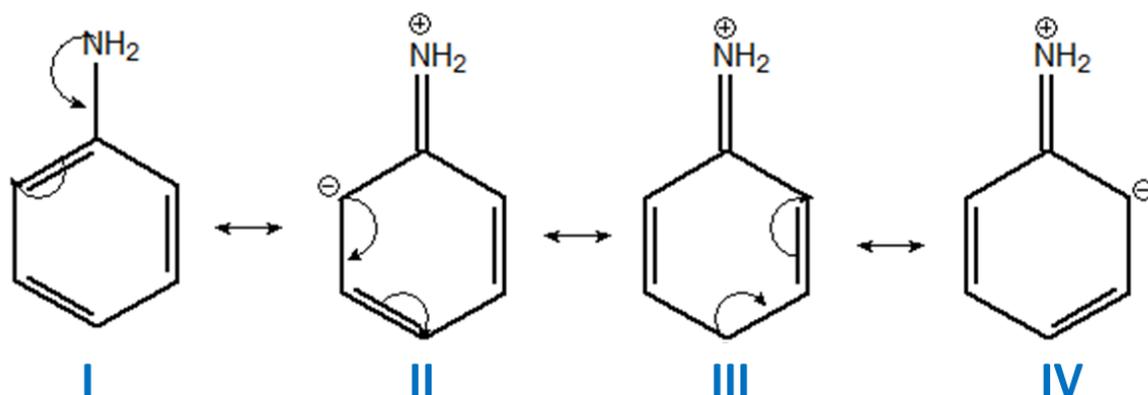


Figura 11: Estruturas de Ressonância do Aminobenzeno

No caso do aminobenzeno, o grupo amina doa um par de elétrons para o carbono  $\text{sp}^2$  do anel aromático. No entanto, esse carbono não poderia simplesmente receber o elétron vindo do grupo amina, porque ele ficaria com 10 elétrons na camada de valência.

Por isso, o carbono diretamente ligado ao grupo amina deve repassar o par de elétrons pi para o carbono **orto**.

Dessa maneira, o grupo amina fica com uma carga positiva e a carga negativa cai sobre o carbono **orto**, como vemos na estrutura II.

A seguir, devido ao sistema de ligações simples e duplas conjugadas do anel aromático, a carga negativa pode ser transferida para o carbono meta (como mostrado na estrutura III). Porém, esse carbono ficaria com 10 elétrons, portanto, precisa repassar os elétrons da ligação pi que ele forma para o carbono **para**, deixando lá a carga negativa, como vemos na estrutura III.

Fazendo procedimento análogo, chegamos à estrutura IV, em que a carga negativa também se aloja numa posição orto.

Observamos que, no caso do aminobenzeno, que possui um grupo doador de elétrons, é a carga negativa se aloja no anel nas posições orto e para.

Mais uma vez, as reações das posições **orto** e **para** no aminobenzeno possuem propriedades reacionais diferentes.

Agora, vamos comparar as estruturas de ressonância do nitrobenzeno e do aminobenzeno. Percebemos que, em ambos os casos, a carga se distribui nas posições orto e para. A diferença entre os dois casos é o sinal dessa carga.

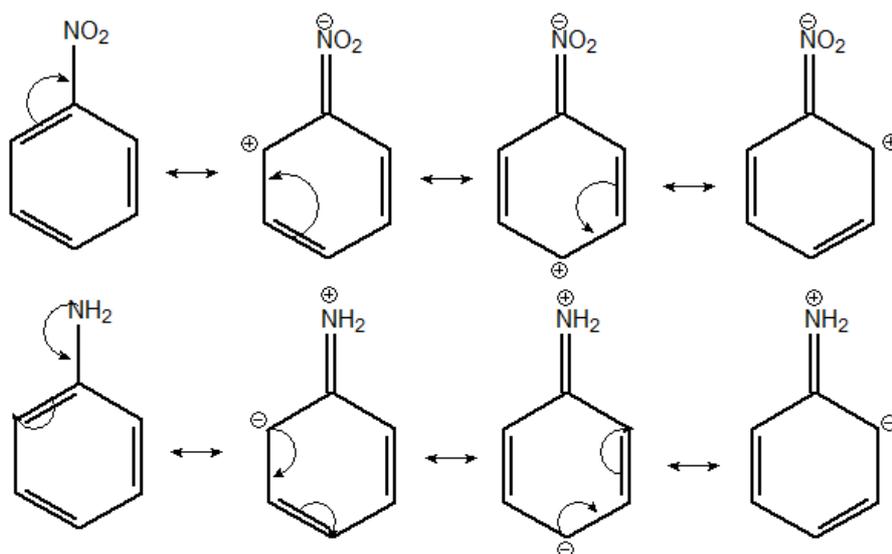


Figura 12: Estruturas de Ressonância do Nitrobenzeno e do Aminobenzeno



### 1. (TFC – Inédita)

Assinale a alternativa INCORRETA:

- O orbital  $sp^2$  possui mais caráter s do que o orbital  $sp^3$ .
- O orbital híbrido  $sp^2$  é mais penetrante que o orbital híbrido  $sp^3$ .
- A ligação C-H é menos polar no etino do que no etano.
- A ligação C-C no buta-1,3-dieno é mais curta do que a ligação C-C no butano.
- A ligação C-C

### Comentários

- Os orbitais  $sp^2$  apresentam 33% de orbital s, enquanto que os orbitais  $sp^3$  apresentam apenas 25% de caráter s. Portanto, a afirmação está correta.
- O orbital híbrido  $sp^2$  é mais penetrante que o orbital híbrido  $sp^3$ , porque tem um maior caráter s, e o orbital s é mais interno que o orbital p. Portanto, a afirmação está correta.
- 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. (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:



**Gabarito: discursiva**

---

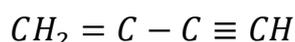
## 3. (TFC – Inédita)

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

### Comentários

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



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.

Quando possuem apenas uma ligação dupla, sua fórmula geral é  $C_nH_{2n}$ .

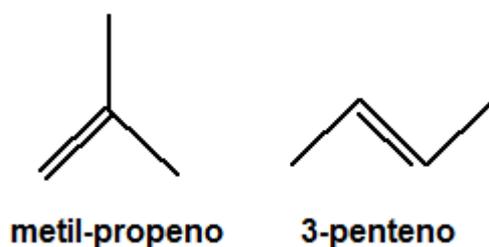


Figura 13: Exemplos de Alcenos

Uma classe especial de alcenos são os alcadienos, que possuem três classificações:

- **Acumulados:** quando as duas duplas estão no mesmo carbono.

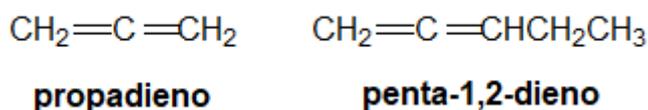


Figura 14: Exemplos de alcadienos

- **Isolados:** quando as duplas estão afastadas.

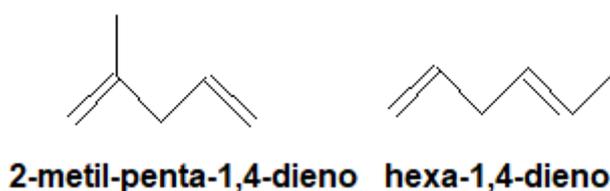


Figura 15: Exemplos de alcadienos

- **Conjugados:** apresentam uma sequência de ligações dupla-simples-dupla.



**metil-buta-1,3-dieno**    **buta-1,3-dieno**  
(*isopreno*)

Figura 16: Alcadienos Conjugados

Os alcadienos conjugados são bastante interessantes, porque elas envolvem a possibilidade de ressonância.

## 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.



**metil-but-2-eno**    **ciclopentano**

Figura 17: Isomeria entre Alcenos e Ciclanos

Os alcenos de cadeia mais longa podem apresentar vários isômeros de cadeia (normal e ramificada, tanto da cadeia aberta como das cadeias cíclicas) e também de posição – tanto da ligação dupla como da posição de radicais.

Vejamos os possíveis isômeros de cadeia cíclica. Podemos construir os isômeros de cadeia cíclica: podemos ter isômeros com cadeia cíclica de quatro ou três carbonos.



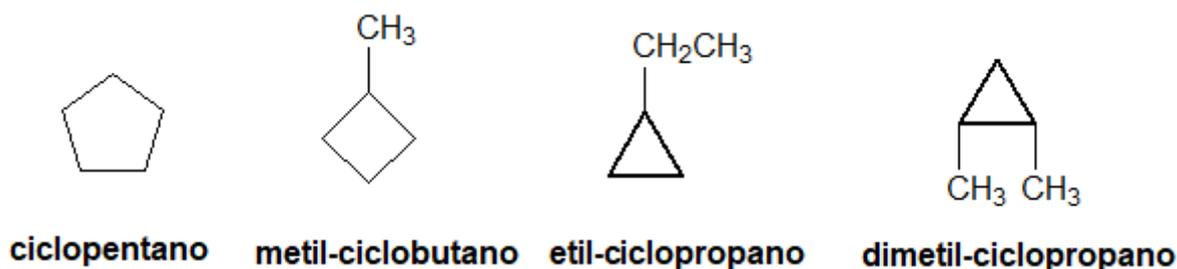


Figura 18: Isômeros de Cadeia Cíclica do metil-but-2-eno

Vale lembrar que o dimetil-ciclopropano apresenta dois carbonos quirais iguais, portanto, possui três isômeros ópticos, sendo um par de enantiômeros e um mesocomposto.

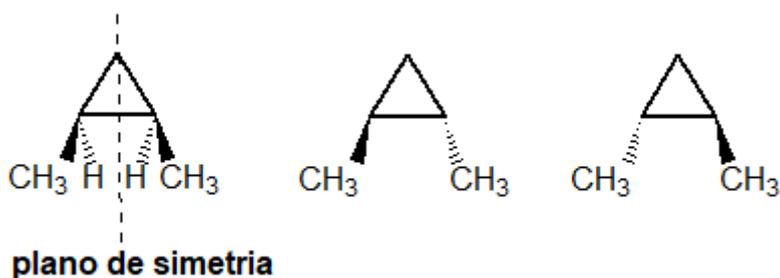


Figura 19: Isômeros Ópticos do dimetil-ciclopropano

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

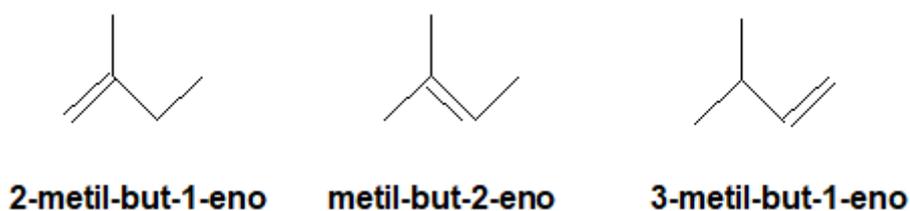


Figura 20: Isômeros de Posição do metil-but-2-eno

Por fim, podemos ter outros isômeros de cadeia aberta, cuja cadeia principal tenha 5 carbonos.

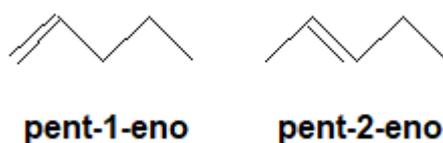


Figura 21: Isômeros de Cadeia Normal do metil-but-2-eno

### 2.1.2. Isomeria Geométrica

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

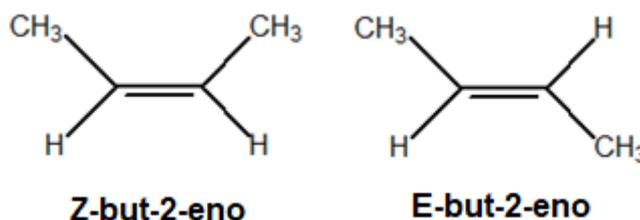


Figura 22: Isômeros do 2-butenos

O isômero trans (ou E) é mais estável que o isômero cis (ou Z). A explicação para isso reside na distância entre os grupos  $\text{-CH}_3$ , que são os mais volumosos da molécula.

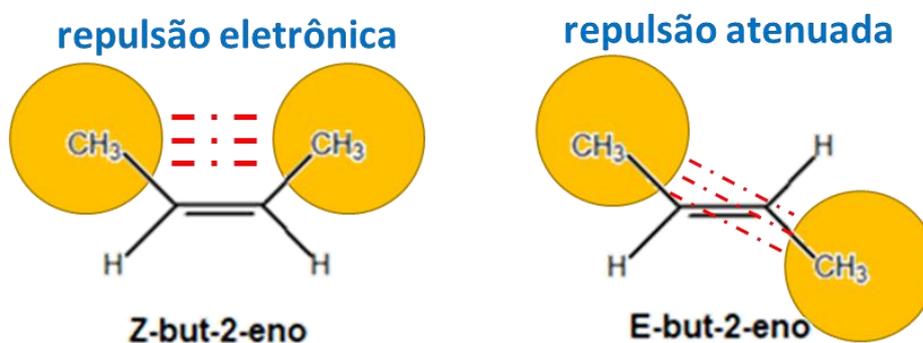


Figura 23: Repulsão Eletrônica entre os grupos volumosos dos isômeros do but-2-eno

## 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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$ . Sendo assim, na eliminação, são eliminadas pequenas moléculas, como  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$  e  $\text{HOH}$ .

Uma pequena pausa para uma leve divagação. Na Química Orgânica, particularmente, eu prefiro a notação *HOH* para a molécula de água. Essa notação deixa

A base mais comum que aparece em questões é a potassa alcóolica, que é uma mistura entre hidróxido de potássio (KOH) e etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH). O etanol é, por vezes, representada de forma sintética (EtOH), em alusão ao fato de que o grupo CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>– é o radical etil.

Existem também as **bases específicas para eliminação**, que são bases fortes e volumosas. Entre elas:

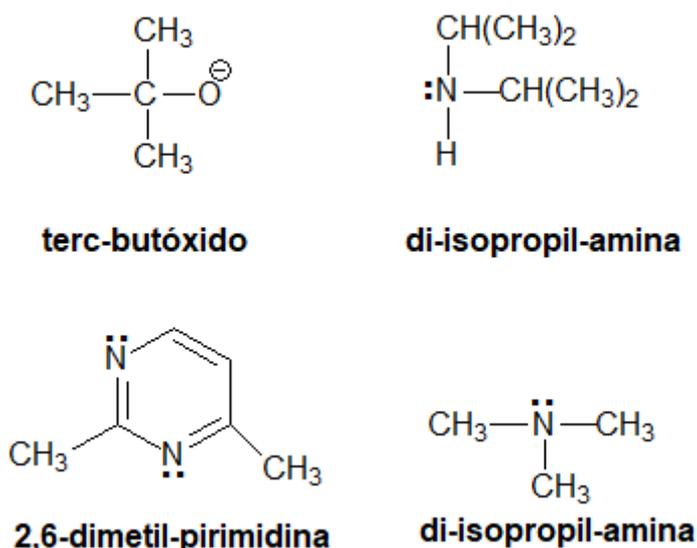


Figura 24: Bases Específicas para Eliminação

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

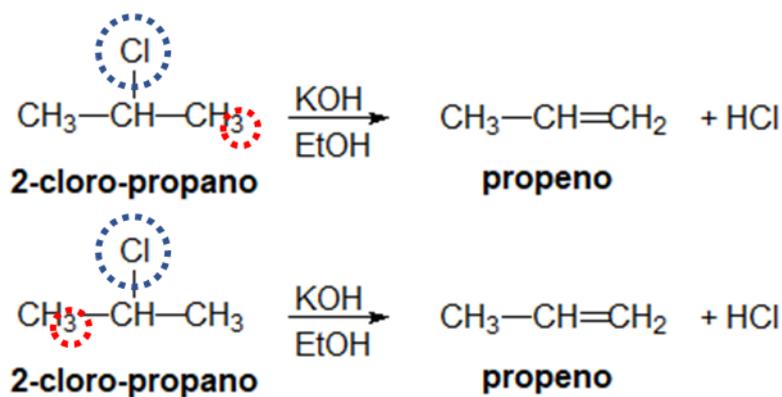


Figura 25: Eliminação de HCl no 2-cloro-propano

No caso do 2-cloro-propano (ou cloreto de isopropila), quaisquer dos hidrogênios que sejam removidos produzirá exatamente o mesmo produto (o propeno). Ou seja, tanto faz eliminar o hidrogênio do carbono vizinho da direita ou o da esquerda, como mostrado na Figura 25.

Porém, quando houver mais de um hidrogênio diferente que forme produtos diferentes, deve-se aplicar a Regra de Zaitsev.

O químico Alexander Mikhaylovich Zaitsev (1841-1910) foi um químico russo que estudou as reações de eliminação.

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

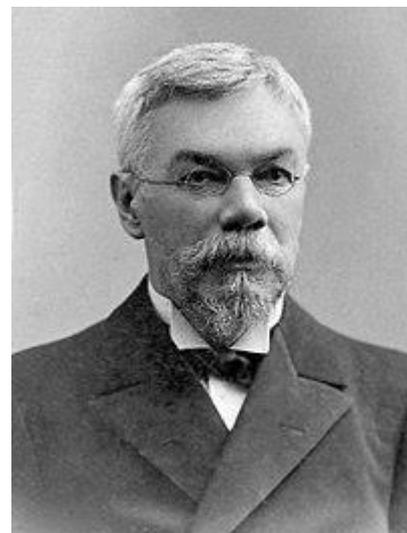


Figura 26: Alexander Zaitsev (fonte: [5])

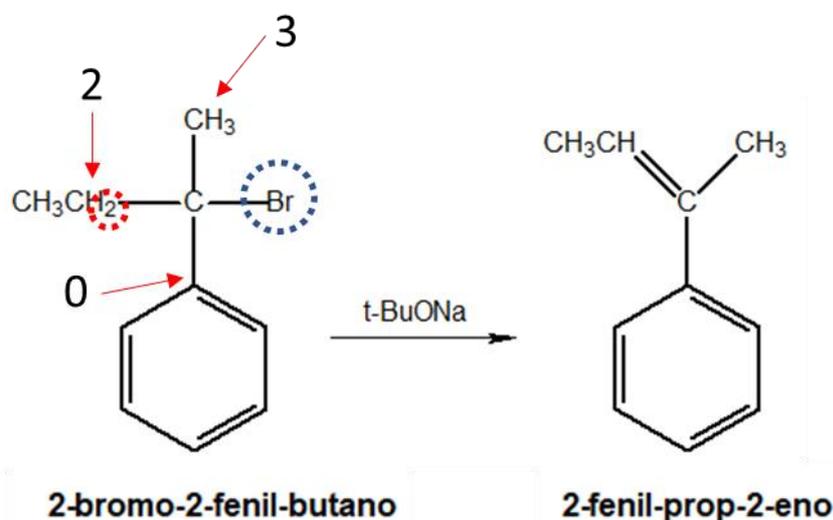


Figura 27: Exemplo da Regra de Zaitsev

Uma das consequências da Regra de Zaitsev é que é formado **o alceno mais substituído**. Como vimos na Hidrogenação de Alcenos, quanto mais substituído, mais estável é o alceno. Portanto, a Regra de Zaitsev tem bastante coerência com a estabilidade dos alcenos.

Um caso muito importante da eliminação de HX é a **desidratação de álcoois**, que ocorre na presença de ácido sulfúrico e a quente. Veremos mais em detalhes sobre o porquê do reagente a ser utilizado no capítulo específico sobre Álcoois.



É bastante recorrente que a reação a frio forma majoritadamente um éter, que é formado por uma substituição nucleofílica.

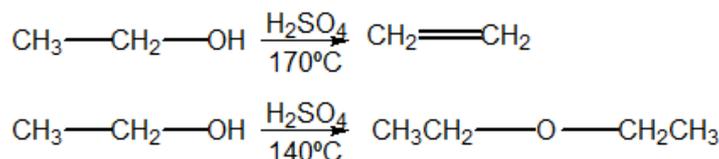


Figura 28: Desidratação do Etanol

Considero um absurdo o aluno ter que saber as temperaturas exatas, mas vale lembrar que o **IME** já cobrou qual o produto da desidratação do etanol a 140 °C.

A Figura 29 mostra a aplicação da Regra de Zaitsev para a desidratação de álcoois.

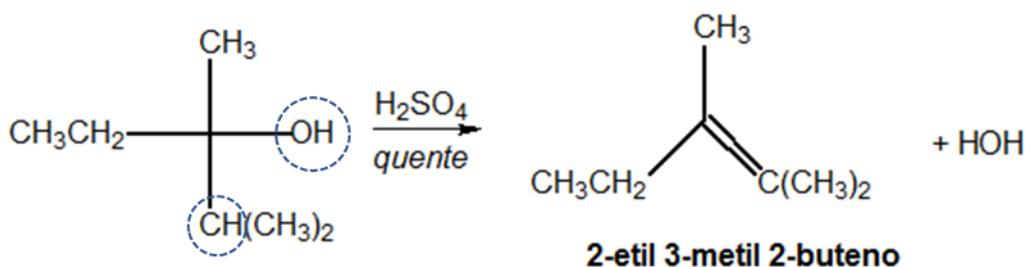


Figura 29: Exemplo da Regra de Zaitsev

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**.

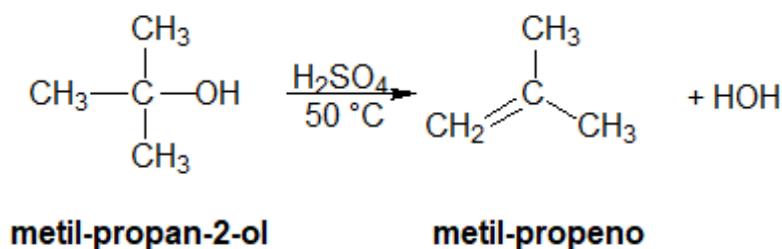


Figura 30: Desidratação do metil-propan-2-ol

## 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.



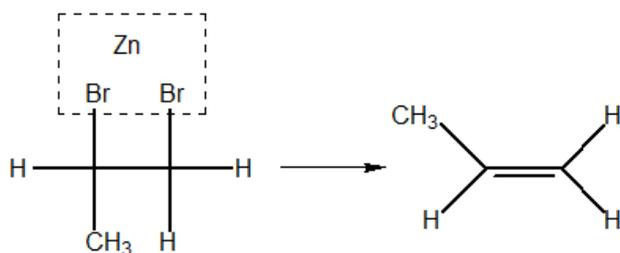


Figura 31: Eliminação de Halogênio

O zinco pode ser substituído por outros metais, como o magnésio. Porém, ele é o mais utilizado nessa reação por ser mais barato e ainda ser bastante reativo.

**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 X<sub>2</sub>.

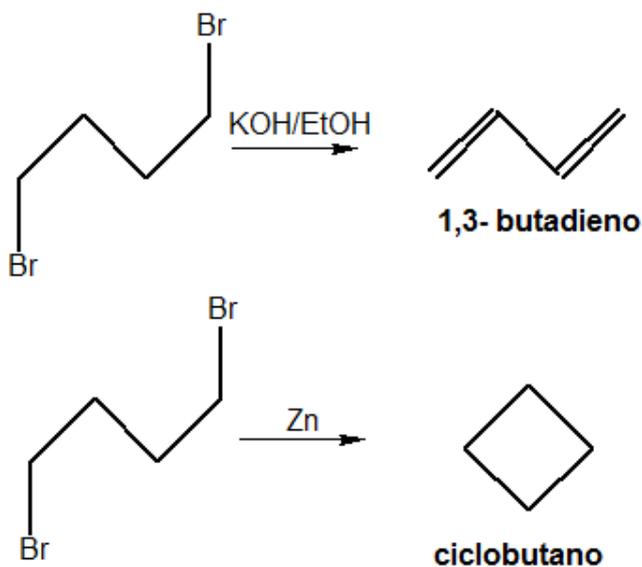


Figura 32: Eliminação em di-haletos

Podemos sintetizar as múltiplas reações de haletos e di-haletos que produzem hidrocarbonetos com a Figura 33.

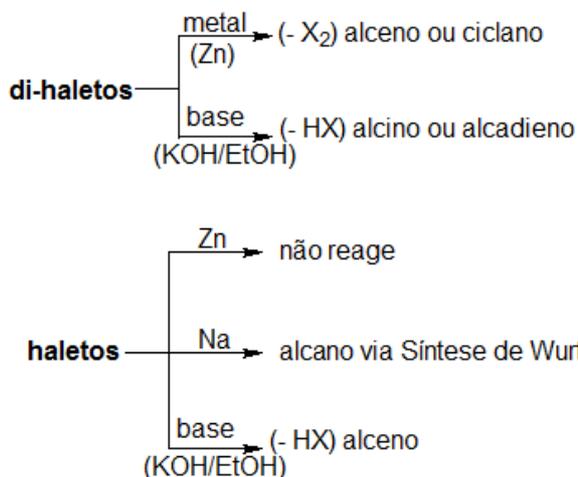


Figura 33: Produção de Hidrocarbonetos a partir de Haletos e Di-haletos

### 2.3. Estabilidade dos Alcenos

A estabilidade dos alcenos se mede pelo seu calor de hidrogenação. O calor de hidrogenação é a energia liberada na reação:

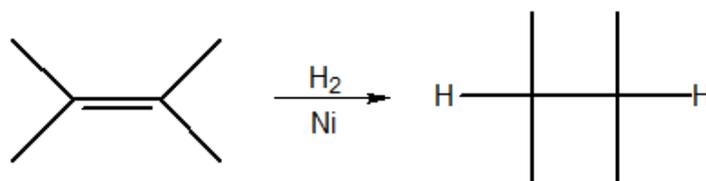


Figura 34: Hidrogenação de alcenos

Essa é a já conhecida Reação de Hidrogenação Catalítica, também conhecida como Método de Sabatier-Sanders, um importante método de síntese de alcanos.

Como essa reação é normalmente exotérmica, quanto mais estável for o composto, menor é o calor de hidrogenação. A explicação para isso é que, no Diagrama de Entalpia, quanto

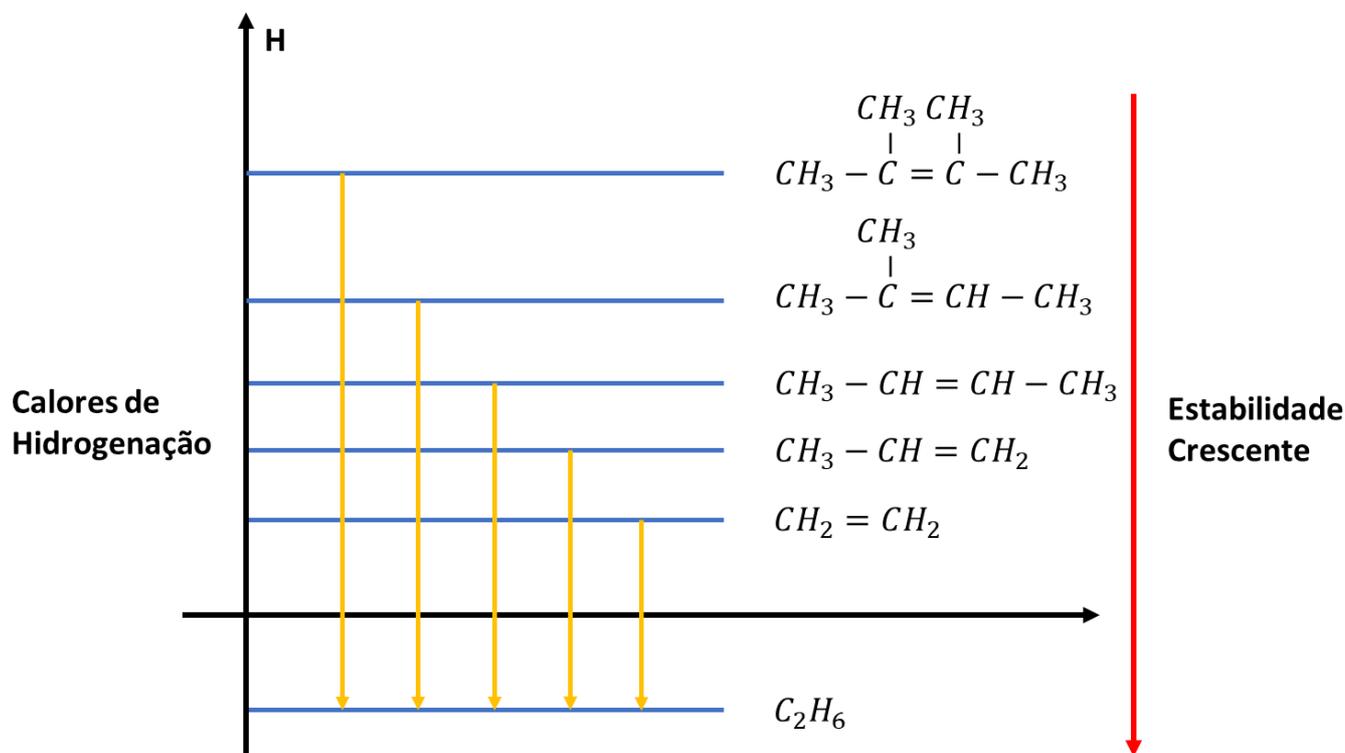


Figura 35: Calores de Hidrogenação de Diversas Espécies Químicas

**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.

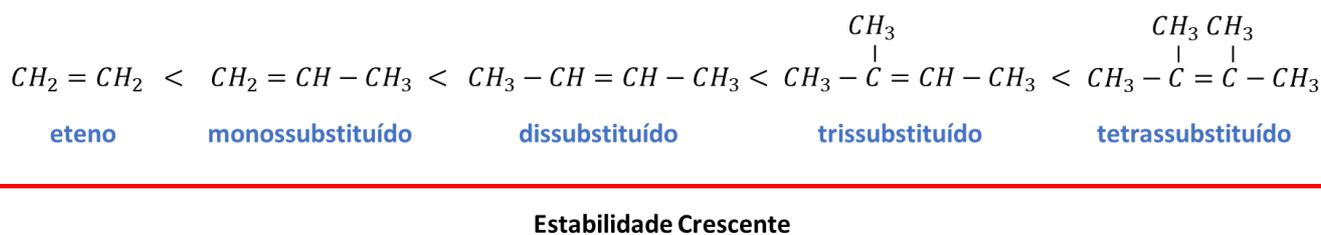


Figura 36: Regra de Estabilidade dos Alcenos

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.

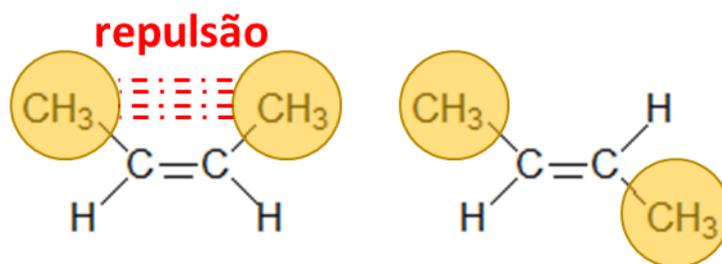


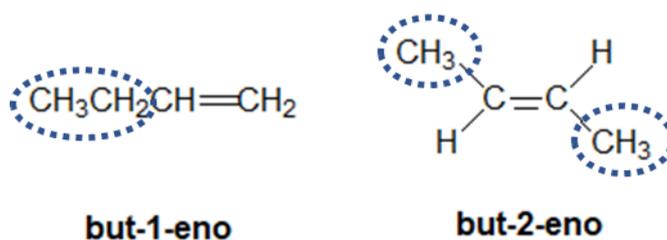
Figura 37: Regra de Estabilidade dos Alcenos

**Exemplos:** Compare os calores de hidrogenação dos seguintes isômeros:

- 1-buteno e 2-buteno
- 2-Metil-but-2-eno e pent-3-eno

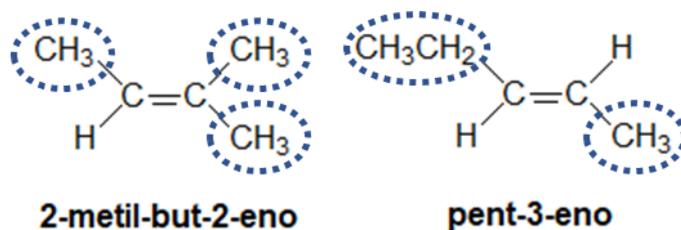
**Solução:** Quanto mais grupos substituintes em volta da dupla, mais estável é o alceno.

Compare as estruturas do 1-buteno e o 2-buteno.



Observe que o 1-buteno é monossustituído, enquanto que o 2-buteno é dissustituído. Portanto, o 2-buteno é mais estável, portanto apresenta menor calor de hidrogenação.

Agora, comparemos as estruturas dos compostos do item b.



O 2-metil-2-buteno é trissustituído, enquanto que o 3-penteno é dissustituído. Sendo assim, o 2-metil-2-buteno é mais estável, portanto, apresenta o menor calor de hidrogenação.

## 2.4. Reações de Adição Eletrofílica

A presença da ligação dupla cria a possibilidade para três tipos importantes de reações:

- Hidrogenação Catalítica;
- Adição Eletrofílica;
- Quebra da ligação dupla por oxidação.

Uma reação de adição é classificada como eletrofílica ou nucleofílica a depender **da primeira espécie química** a ser adicionada na molécula.

Nessas reações, ocorre a cisão heterolítica de um composto  $ENu$ .



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.

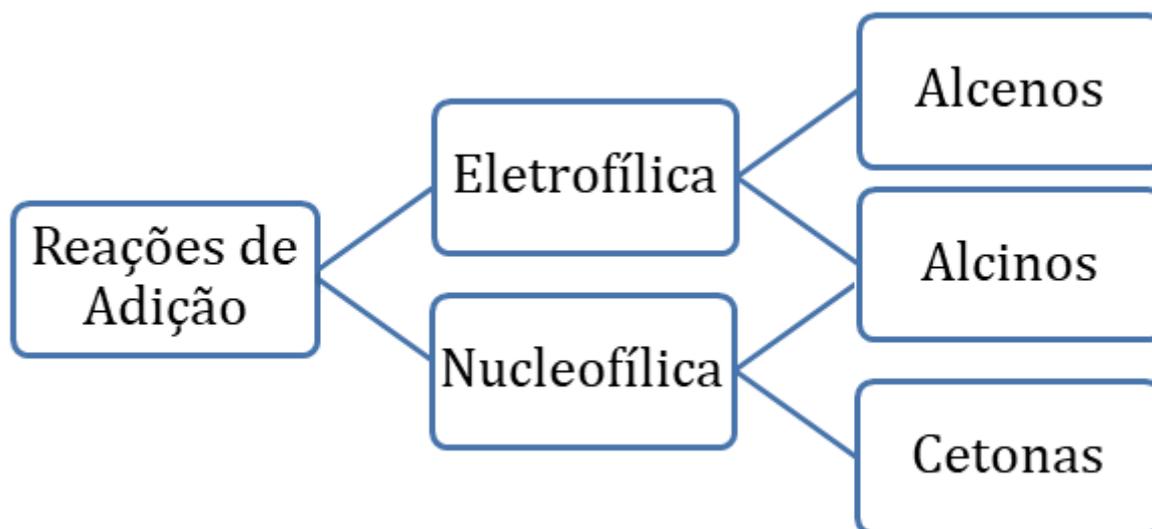


Figura 38: Tipos de Reações de Adição

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<sub>2</sub>**.

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  $X^+$  ( $Cl^+$ ,  $Br^+$ ,  $I^+$ ).

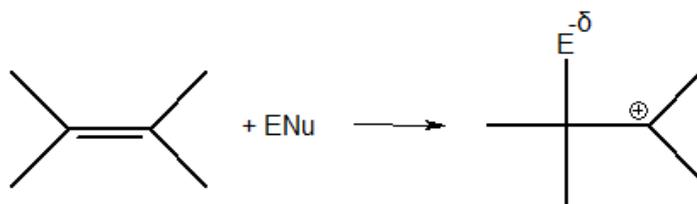
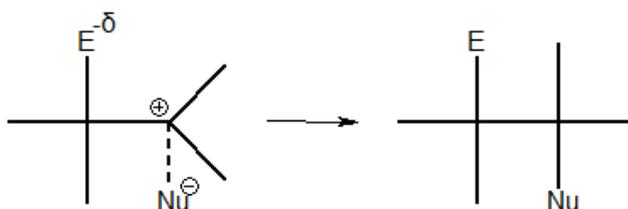


Figura 39: Esquema Geral da Adição Eletrofílica

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 40.

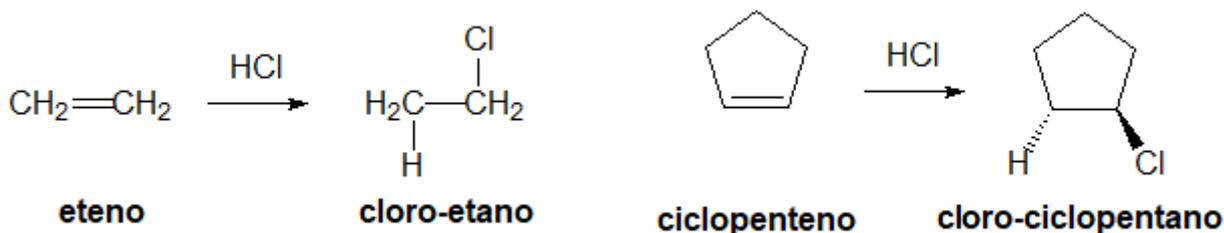


Figura 40: Exemplos de Adições Eletrofílicas

Outro exemplo interessante que podemos citar é a adição de  $Cl_2$  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.

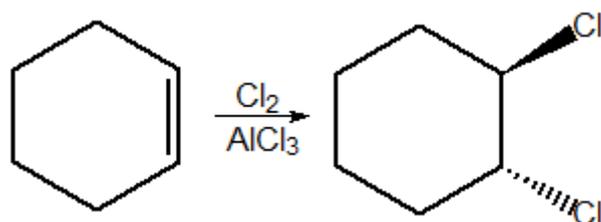


Figura 41: Exemplos de Adições Eletrofílicas

### 2.4.1. Teste do Bromo

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

Os alcenos e os ciclano são isômeros de cadeia. Por isso, é muito comum em laboratório o químico ficar em dúvida sobre se uma determinada amostra de hidrocarboneto é alceno ou ciclano.

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:

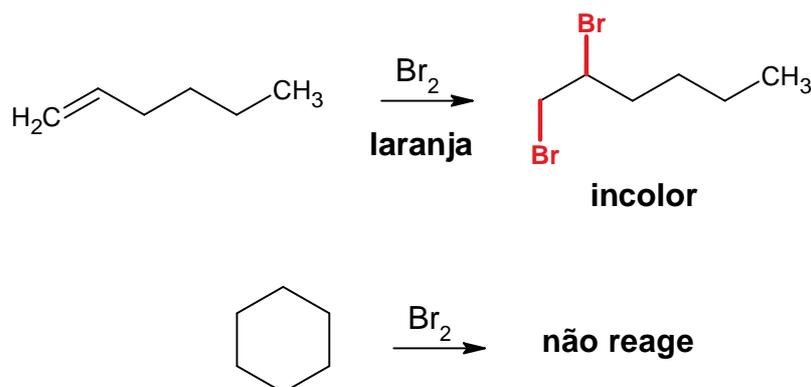


Figura 42: Teste de Bromo com um Alceno e um Ciclano

Dessa forma, o alceno é capaz de **descolorar as soluções de bromo**, porque ele reage com o bromo, produzindo um haleto de alquila incolor.

Por outro lado, essa mesma reação não acontece com o ciclano. Dessa forma, a solução permanece com a cor laranja.

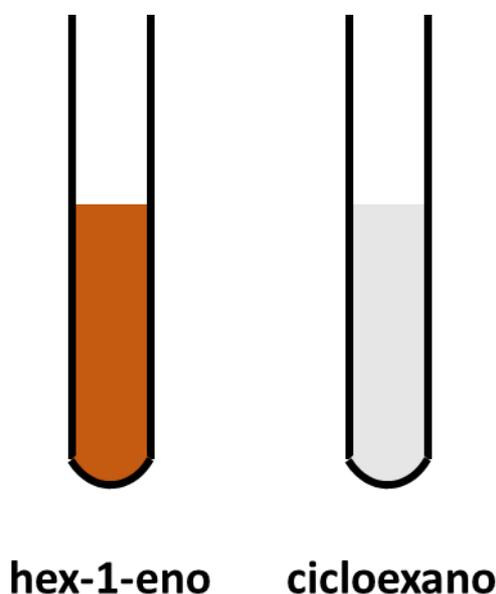


Figura 43: Teste de Bromo

Portanto, no teste de bromo, os alcenos descoram a solução de bromo, enquanto os ciclanos não descoram.

#### 2.4.2. Regra de Markovinkov

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

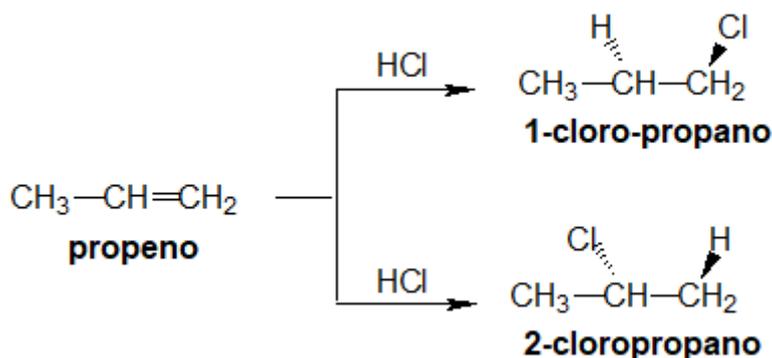


Figura 44: Possíveis Produtos de Adição Eletrofílica do Propeno

Para saber se o produto majoritário é o 1-cloropropano ou o 2-cloropropano, precisamos dar uma olhada mais profunda no mecanismo da reação.

A reação se trata de uma adição eletrofílica. Na primeira etapa, é adicionado o íon  $\text{H}^+$ . Podemos imaginar a sua adição em duas posições diferentes, o que pode originar dois carbocátions diferentes:

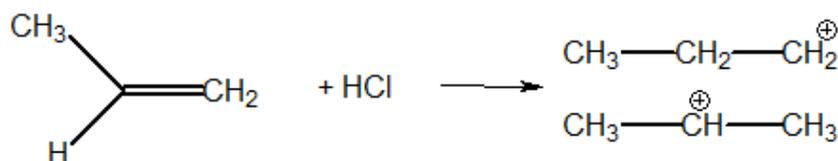


Figura 45: Possíveis Carbocátions formados com a adição de H<sup>+</sup> ao propeno

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.

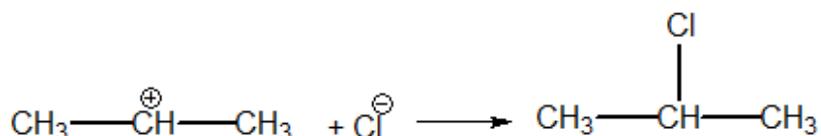


Figura 46: Segunda etapa da adição eletrofílica de HCl ao propeno

Sendo assim, o produto majoritário da reação é o **2-cloropropano**.

A adição eletrofílica segue a Regra de Markovnikov. A Regra de Markovnikov, na verdade, é uma consequência do Princípio da Estabilidade dos Carbocátions.

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

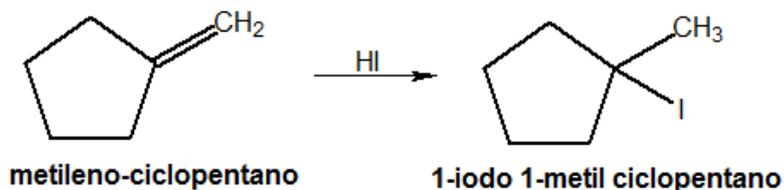


Figura 47: Exemplo da Regra de Markovnikov

Na reação da Figura 47, o hidrogênio é adicionado ao carbono mais hidrogenado, seguindo a Regra de Markovnikov.

Porém, é importante citar que a Regra de Markovnikov admite exceções. Um caso bastante interessante que podemos citar são os **alcadienos acumulados**.

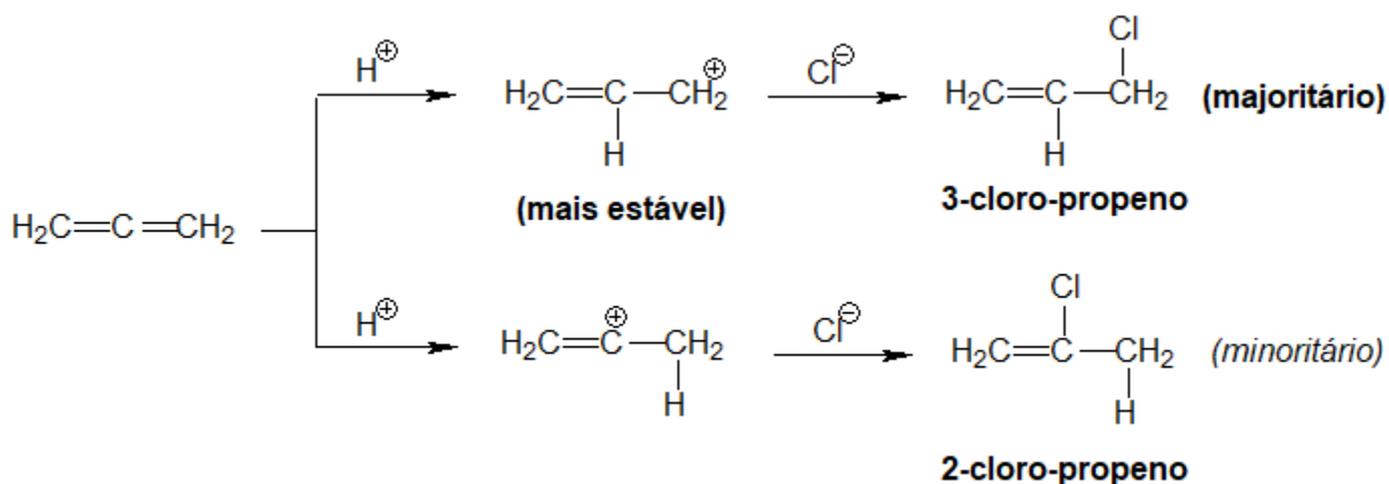


Figura 48: Adição Eletrofílica de HCl ao propeno

O produto majoritário da adição de HCl ao propeno é o 3-cloro-propeno, não o 2-cloro-propeno, que seria preconizado pela Regra de Markovnikov, porque, nesse caso, o carbocátion primário formado é mais estável.

A explicação para isso é que foi formado um carbocátion de alila, que se estabiliza por ressonância.

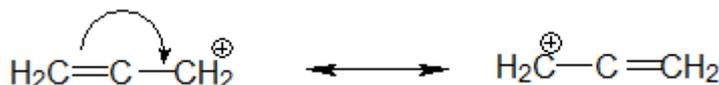


Figura 49: Estruturas de Ressonância em um Carbocátion de Alila

### 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**.

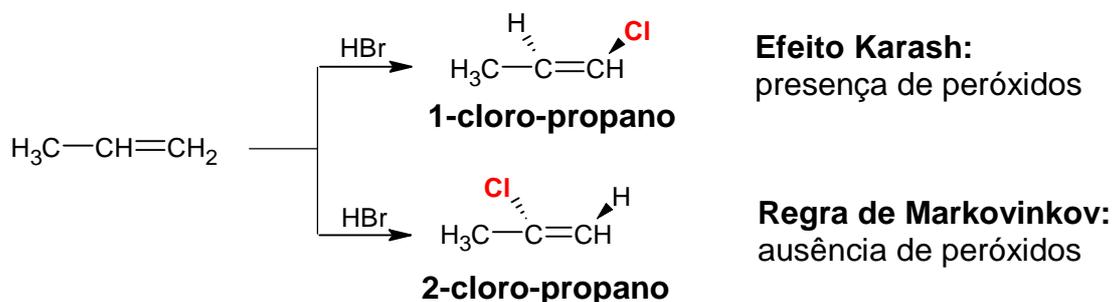
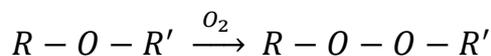


Figura 50: Efeito Karash e Regra de Markovnikov no propeno

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:





Note que o Efeito Karash requer duas condições:

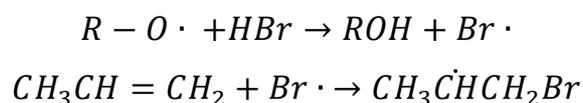
- Presença de Peróxidos;
- Reação com o Brometo de Hidrogênio (HBr).

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

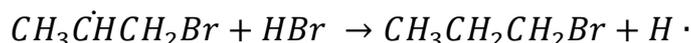
- **Etapas de Iniciação:**



- **Etapas de Propagação:**



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.



#### 2.3.4. Adição de Halogênios em Meio Aquoso

A adição de um halogênio  $X_2$  a um alceno produz, em regra, um di-haleto.

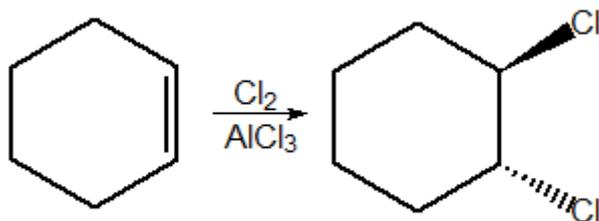


Figura 51: Adição de Halogênios a um Alceno

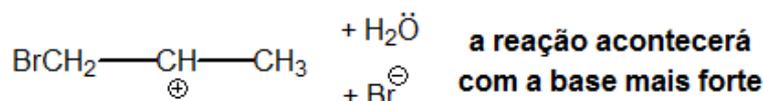
Se a reação for feita em meio aquoso, o produto será uma **haloidrina**, não o di-haleto.



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 Brønsted-Lowry muito fraca. Portanto, a reação acontecerá com a água.

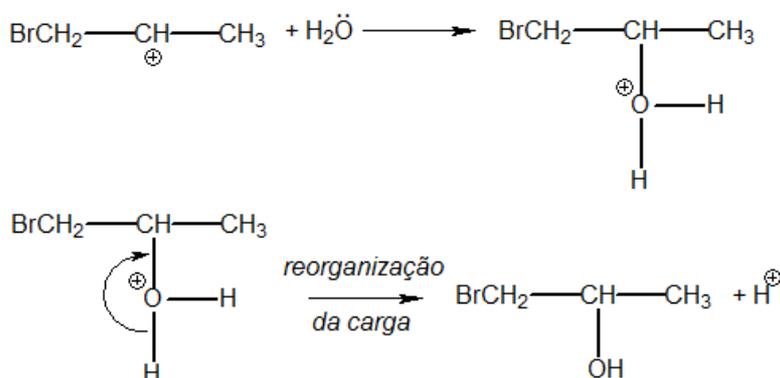


Figura 52: Adição de Água ao Carbocátion

O produto final é muito interessante, apresenta tanto a função álcool como a função haleto, sendo conhecido como **haloidrina**.

Alguns autores se referem a essa reação como ocorrendo diretamente com o íon  $\text{OH}^-$ . Porém, a concentração desse íon em água é muito baixa, de modo que não é razoável considerar a reação com esse íon. Consideramos mais correta a reação com a própria água.

Agora, olhemos para a reação global na Figura 53.

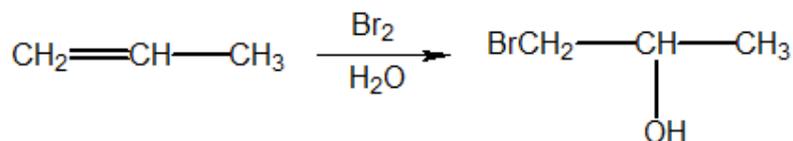


Figura 53: Adição de Halogênios e Água a Alcenos

Observe que o bromo se adiciona no carbono primário, produzindo o carbocátion mais estável.



É interessante observar que o eletrófilo – nesse caso, o  $Br^+$  – também se adiciona no carbono mais hidrogenado. Trata-se, portanto, de uma observação muito semelhante ao que é preconizado pela Regra de Markovnikov.

Por fim, para você memorizar as Regras de Zaitsev e Markovnikov, note que ambos eram russos, porém, suas regras não falam nada em igualdade. O hidrogênio se tira de quem tem menos e se doa para quem tem mais.

## 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.

O que diferencia os três tipos de oxidação dos alcenos é o agente oxidante a ser empregado. O permanganato de potássio é um agente oxidante muito forte em meio ácido, porém, bem mais fraco em meio alcalino.

Dessa forma, o permanganato de potássio é utilizado em meio alcalino ou neutro para promover a oxidação branda e é utilizado em meio ácido para promover a oxidação enérgica.

Tabela 5: Oxidação de Alcenos

Oxidação	Reagente	Produtos
Branda	$KMnO_4/OH^-$	Dióis
Ozonólise	$O_3$	Aldeídos e Cetonas
Enérgica	$KMnO_4/H^+$	Maior oxidação possível

### 2.5.1. Oxidação Branda

Utiliza-se permanganato de potássio em meio básico ou neutro, de modo a reduzir seu poder oxidante.



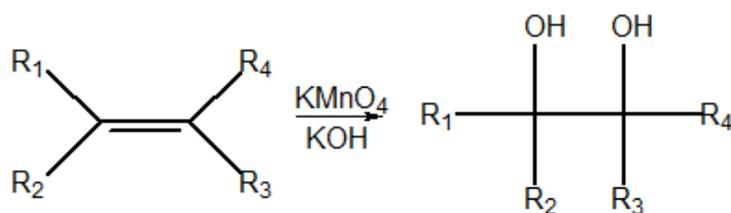


Figura 54: Esquema Geral da Oxidação Branda

Nesse caso, o produto é sempre um diol, independentemente dos radicais orgânicos ligados à dupla.

Esse é um método bastante utilizado para produzir o etileno-glicol, nome vulgar do etanodiol, que, em países frios, é um aditivo bastante utilizado na água do radiador para aumentar a sua temperatura de congelamento.

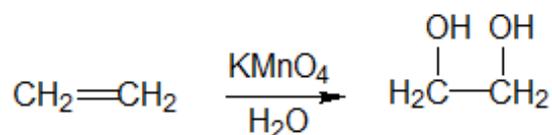


Figura 55: Produção de Etanodiol a partir da Oxidação Branda do Etileno

### 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.

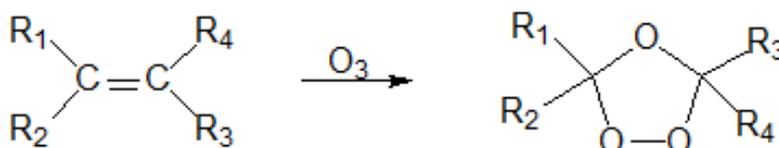


Figura 56: Formação do Ozonídeo

A formação do ozonídeo é um dos principais motivos para que a reação aconteça com o ozônio, e não com o oxigênio molecular ( $\text{O}_2$ ). Como o intermediário tem um ciclo de 5 carbonos, ele é mais estável do que um possível intermediário de 4 carbonos que seria formado com o oxigênio molecular.

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

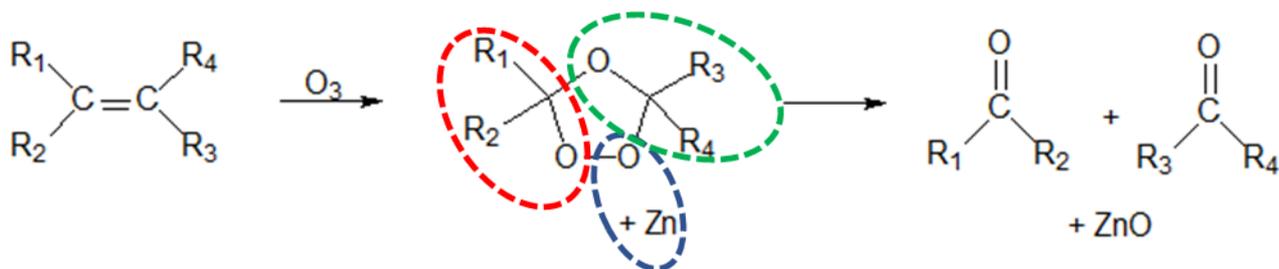


Figura 57: Mecanismo da Reação de Ozonólise

Pela Figura 57, os produtos formados são aldeídos ou cetonas, a depender dos grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$ , que estejam ligados aos carbonos da ligação dupla. Podemos fazer o seguinte esquema geral.

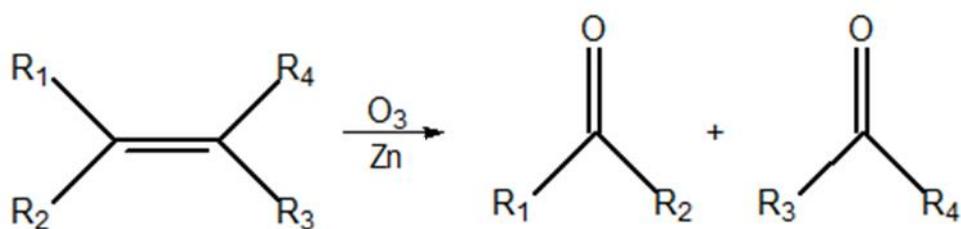


Figura 58: Esquema Geral da Ozonólise

A Figura 58 mostra que:

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

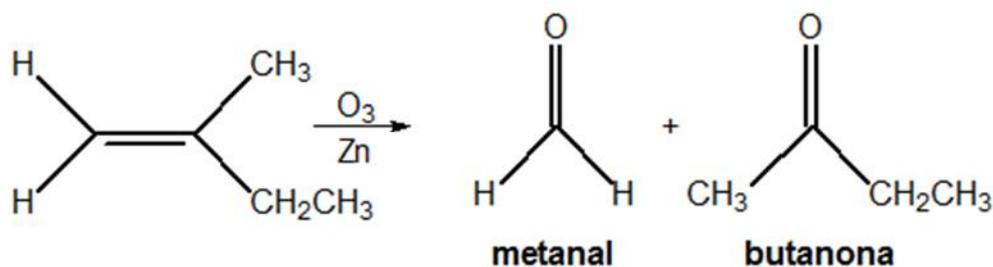


Figura 59: Exemplo de Ozonólise

É importante ressaltar que, na ausência de zinco, o ozônio é capaz de oxidar também o aldeído, o que produziria os mesmos produtos da oxidação enérgica.

### 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.

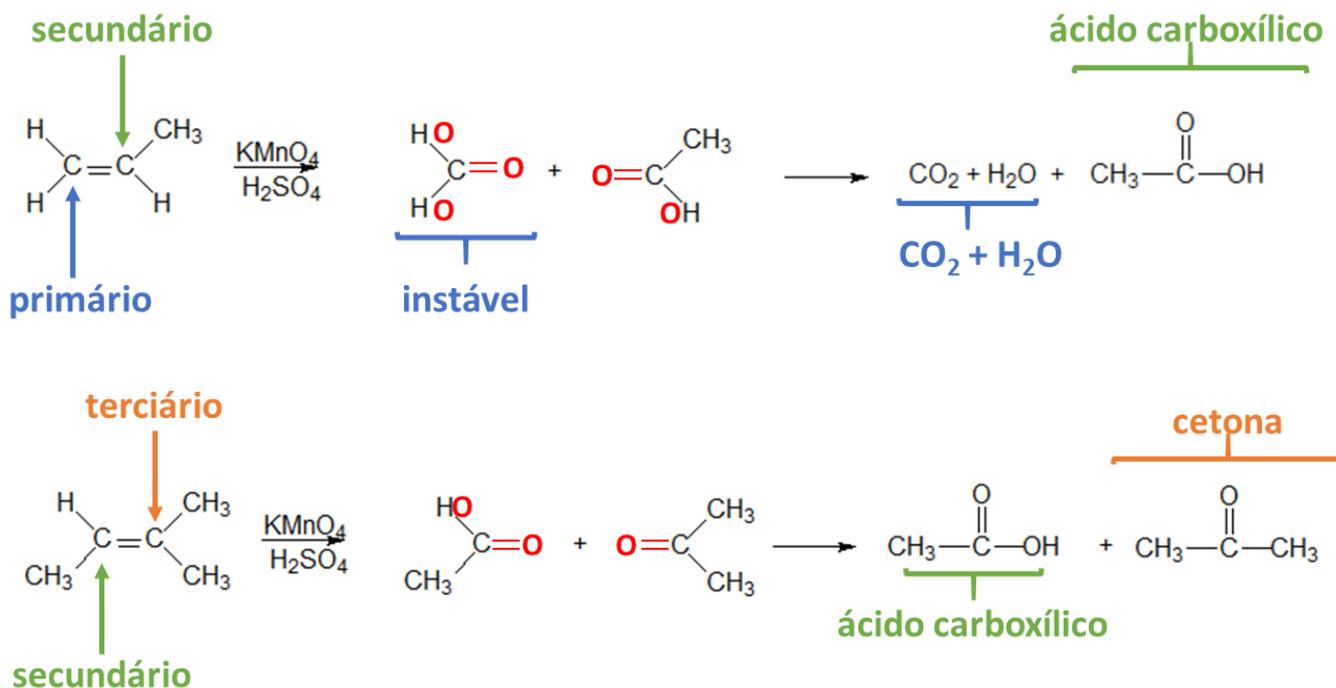


Figura 60: Oxidação Enérgica

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

Tabela 6: Produtos da Oxidação Enérgica

Tipo de Carbono	Produto
Primário	CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> 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.

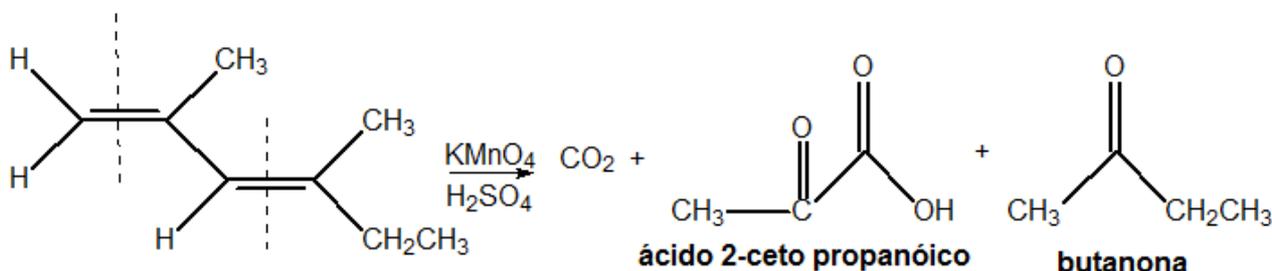


Figura 61: Exemplo de Oxidação Enérgica em uma Alcadieno

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

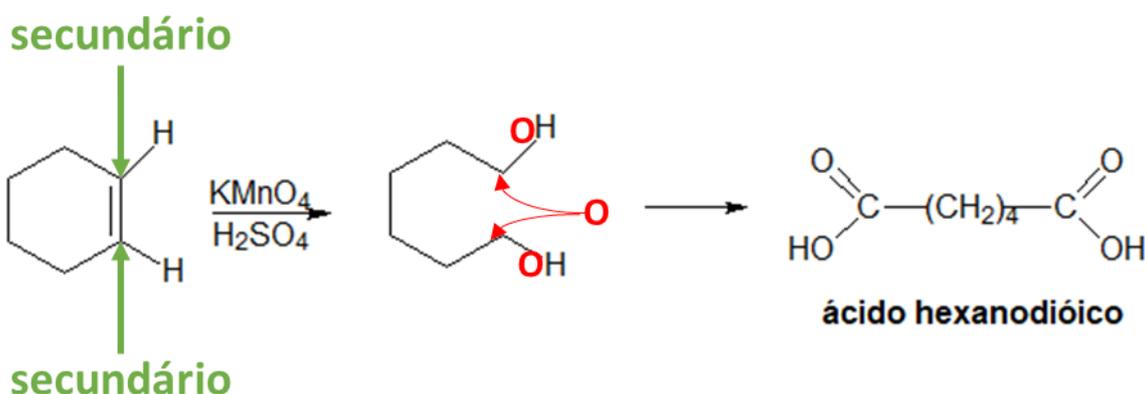


Figura 62: Exemplo de Oxidação Enérgica em um Cicleno

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 enérgica do but-2-eno (tanto o isômero E como o isômero Z) produz unicamente ácido acético.

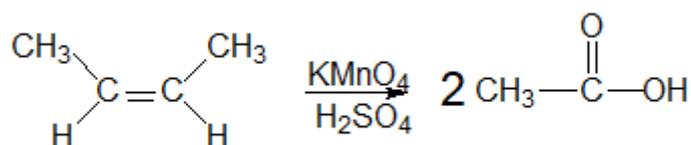


Figura 63: Oxidação Enérgica do But-2-eno

## 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.

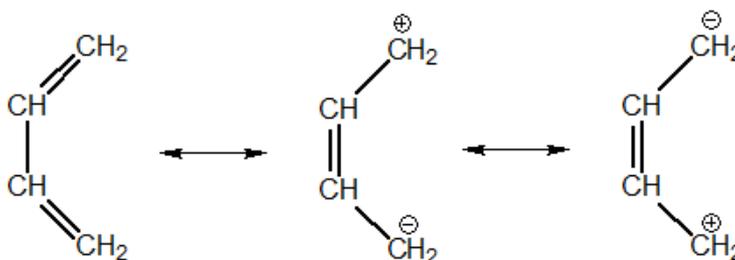


Figura 64: Estruturas de Ressonância para os Alcadienos

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.

Como essas duas formas são mais energéticas, a elevadas temperaturas, a adição é predominantemente do tipo 1,4. Isto é, são os carbonos 1 e 4 que recebem adição.

A temperaturas frias, a adição de HCl ao buta-1,3-dieno é uma adição eletrofílica comum, seguindo a Regra de Markovnikov. Note a diferença entre os produtos.

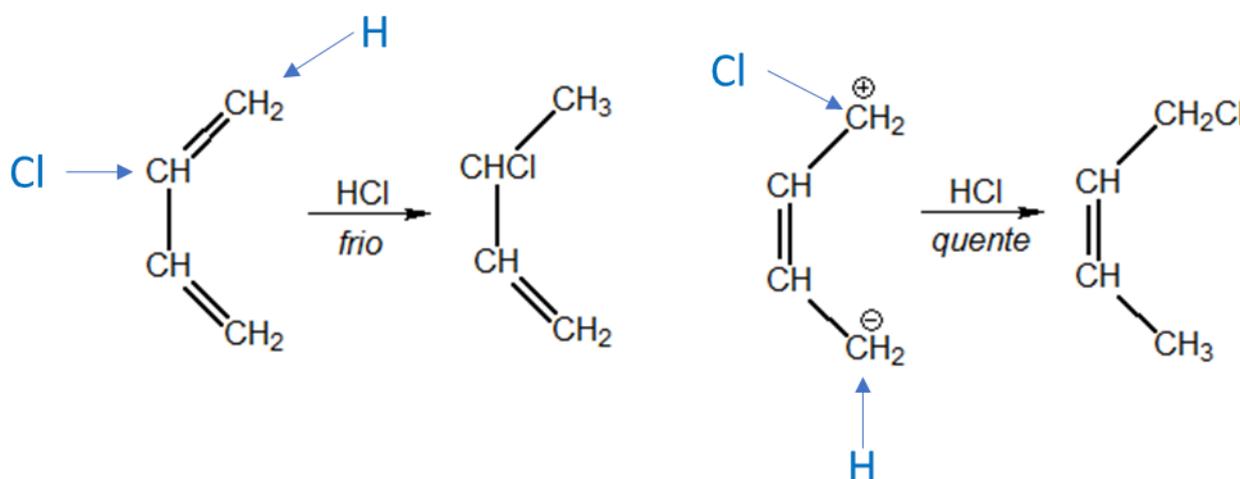


Figura 65: Adição de HCl a alcadienos

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

Convém observar também que também são posições adições 1,6 em alcatrienos conjugados. E, assim, por diante.

### 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.

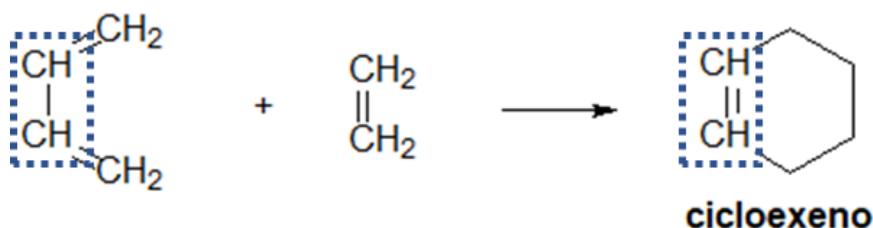


Figura 66: Reação de Diels-Alder

É interessante observar que, na reação de Diels-Alder, todos os carbonos envolvidos são  $sp^2$ . Somente um par deles não forma uma ligação dupla. No produto, é exatamente esse par que aparecerá com ligação dupla.

Essa reação é mais facilmente compreendida, se considerarmos a estrutura de ressonância alternativa do dieno em que existe distribuição de cargas.

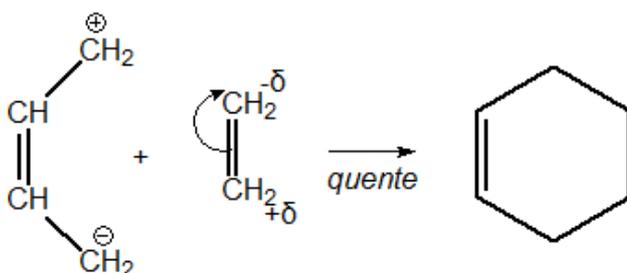
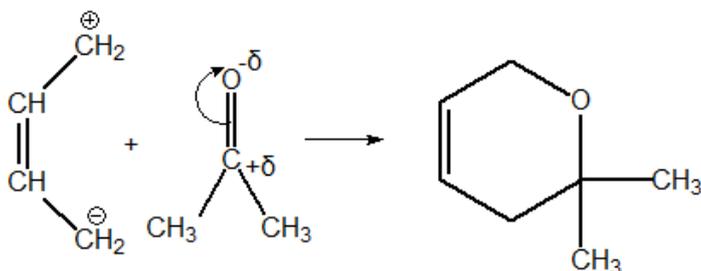


Figura 67: Reação de Diels-Alder

Entre os dienófilos que podem ser utilizados, podemos destacar os aldeídos e cetonas, as quinonas e os derivados do acetileno e do etileno. Em alguns casos, a reação pode ocorrer à temperatura ambiente.



### Figura 68: Adição de Diels-Alder com uma Cetona

Essa reação é muito importante para a síntese de muitas moléculas orgânicas cíclicas, como é o caso da morfina e de vários esteróides.

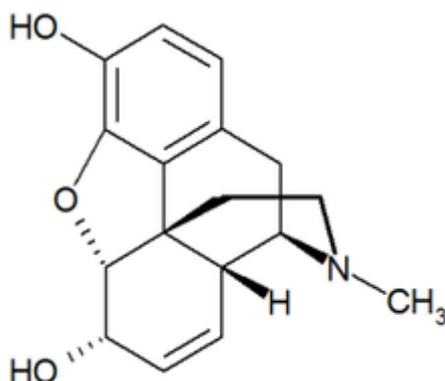


Figura 69: Molécula de Morfina



HORA DE  
PRATICAR!

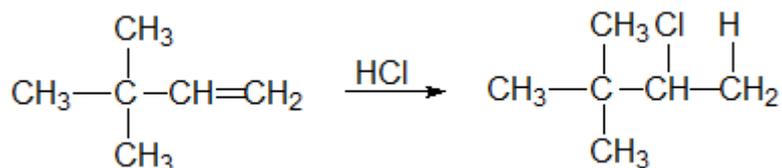
#### 4. (UFRJ-1996)

Os alcenos, devido à presença de insaturação, são muito mais reativos do que os alcanos. Eles reagem, por exemplo, com haletos de hidrogênio tornando-se assim compostos saturados.

- Classifique a reação entre um alceno e um haleto de hidrogênio.
- Apresente a fórmula estrutural do produto principal obtido pela reação do HCl com um alceno de fórmula molecular  $C_6H_{12}$ , que possui um carbono quaternário.

#### Comentários

A reação entre o alceno e um haleto de hidrogênio é uma adição eletrofílica. É uma reação de adição, porque ocorre quebra da dupla.



Gabarito: discursiva



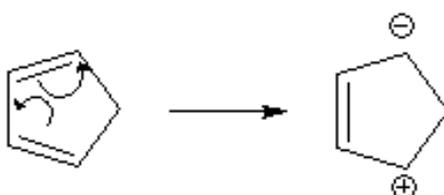
### 5. (TFC – Inédita)

A respeito do ciclopenta-1,3-dieno:

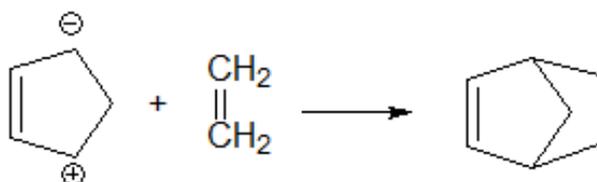
- Escreva uma estruturas de ressonância.
- Escreva a reação do ciclopenta-1,3-dieno com o eteno. Dê o nome IUPAC do produto formado.

#### Comentários

- Primeiramente, vamos desenhar as estruturas de ressonância pedidas, lembrando-nos que o composto em apreço é um alcadieno.

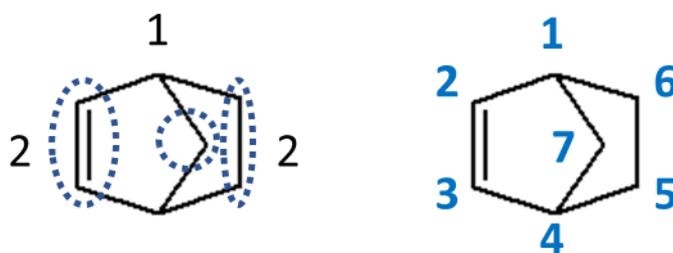


- Trata-se de uma Reação de Diels-Alder, em que se forma um ciclo de seis carbonos.



**biciclo[2.2.1]hept-2-eno**

Forma-se, portanto, um composto bicíclico. A nomenclatura leva em consideração o número de carbonos em cada ponte. Como mostramos a seguir, as pontes têm 2, 1 e 2 carbonos. Por isso, a nomenclatura [2.2.1].



A numeração do composto bicíclico começa seguindo pela ponte que tem o maior número de carbonos, no caso, 2. Daremos preferência à ponte que tem uma ligação dupla.

**Gabarito: discursiva**



## 6. (TFC – Inédita)

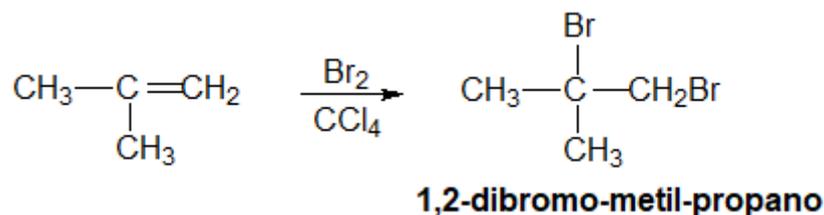
Determine os produtos das reações do metil-propeno com:

- Bromo líquido na presença de tetracloreto de carbono como solvente
- Bromo líquido na presença de água como solvente
- Brometo de hidrogênio na presença de éter etílico como solvente
- Brometo de hidrogênio na presença de peróxido etílico como solvente
- Benzeno
- Cloreto de iodo

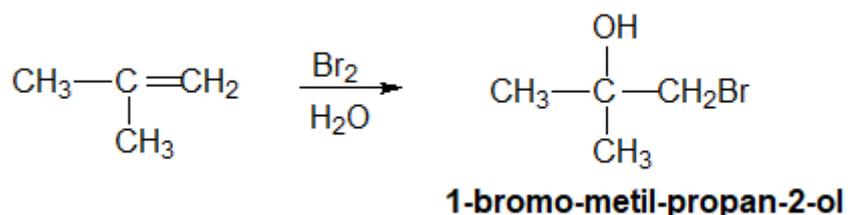
### Comentários

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

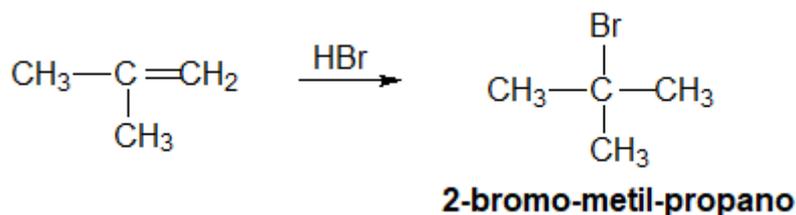
- Os íons adicionados são  $Br^+$  e  $Br^-$  de ambos os lados da ligação dupla.



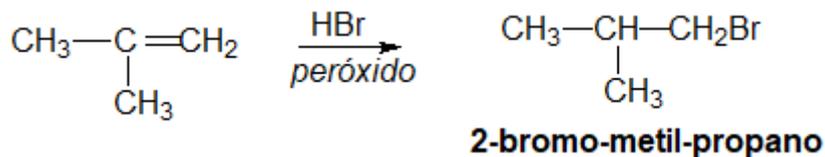
- Nesse caso, o íon  $Br^+$  é adicionado ao carbono mais hidrogenado, seguindo a Regra de Markovnikov.



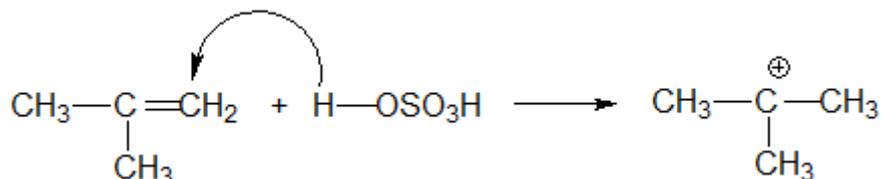
- Pela Regra de Markovnikov, o hidrogênio se adiciona ao carbono mais hidrogenado.



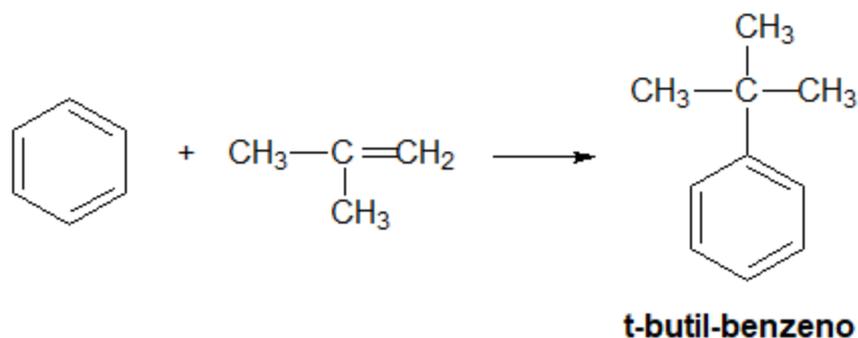
- d) Na presença de peróxidos, a reação será anti-Markovnikov, portanto, o hidrogênio se adicionará ao carbono menos hidrogenado.



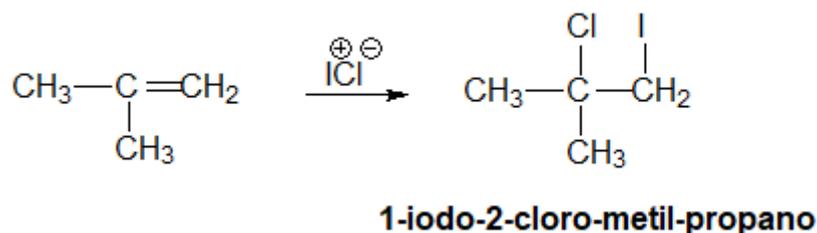
- e) Diante de um ácido, o alceno é protonado, de modo a formar um carbocátion terciário, que é mais estável que o carbocátion primário.



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



- f) O eletrófilo  $\text{I}^+$  é adicionado no carbono mais hidrogenado, seguindo a Regra de Markovnikov.



### Gabarito: discursiva

#### 7. (TFC – Inédita)

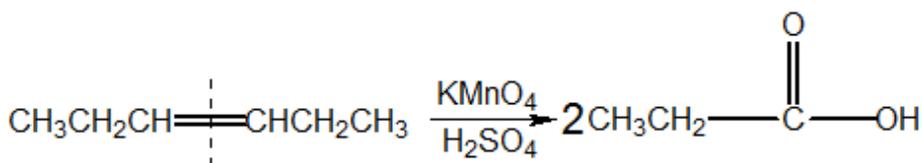
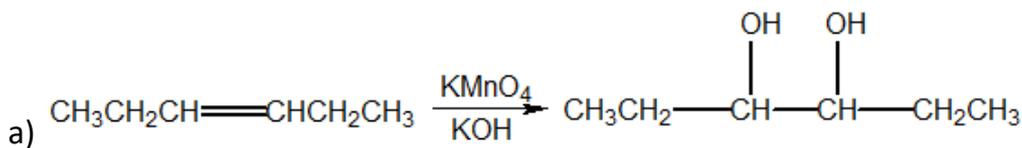
Determine os produtos das oxidações dos seguintes alcenos:

- Hex-3-eno com permanganato de potássio em hidróxido de sódio.
- Hex-3-eno com permanganato de potássio em ácido sulfúrico.
- 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.

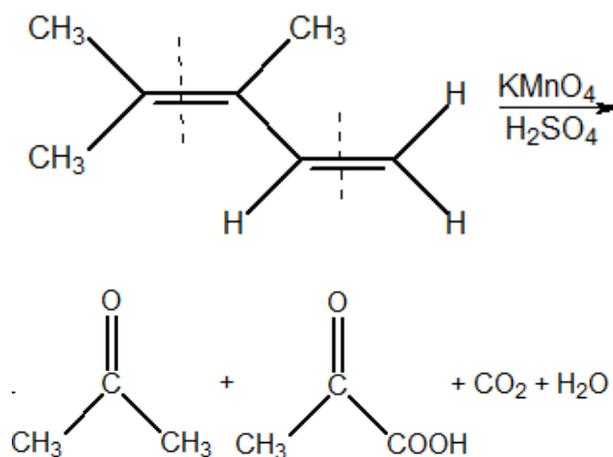
### Comentários



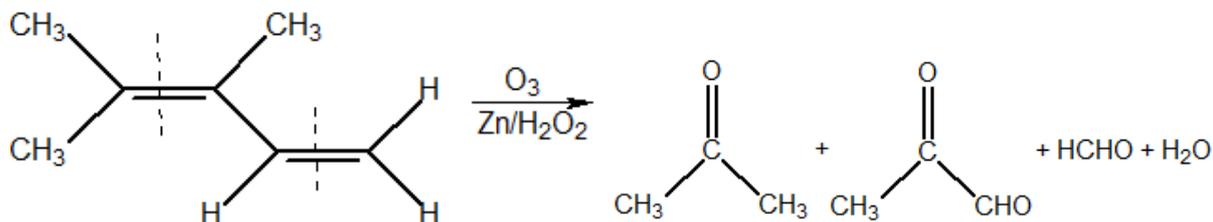
b)

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

Primário	Gás Carbônico
Secundário	Ácido Carboxílico
Terciário	Cetona



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



**Gabarito: discursiva**

**8. (TFC – Inédita)**

Determine os produtos das ozonólises dos seguintes alcenos:

- a) Propeno
- b) 3-metil-pent-2-eno.
- c) 1,4-hexadieno

**Comentários**

- a) Metanal e Etanal
- b) Etanal e Butanona
- c) Etanal, Propanal e Propanodial

**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  $-H$ .

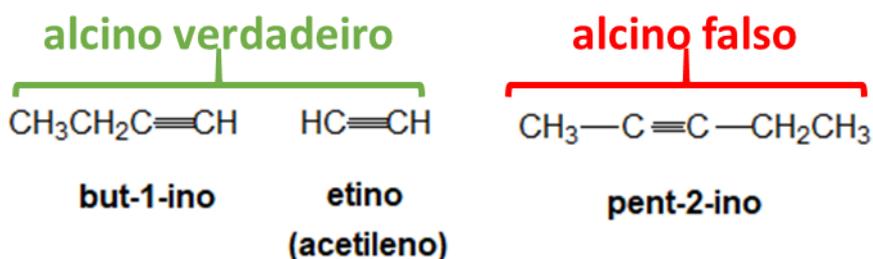
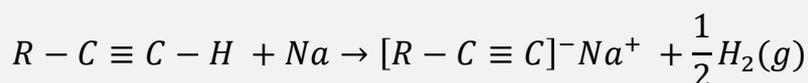


Figura 70: Exemplos de Acetileno

O principal diferencial dos alcinos verdadeiros é que eles podem reagir com sódio metálico.



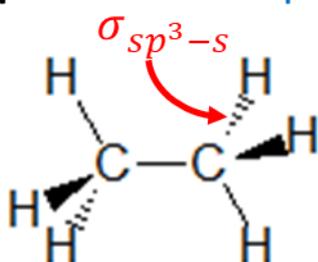
Pode-se dizer que o hidrogênio terminal dos alcinos verdadeiros têm um ligeiro caráter ácido.

Essa reação, do ponto de vista de laboratório, é muito interessante, porque os alcinos verdadeiros e falsos são isômeros de posição. Sendo assim, esse é um dos primeiros testes que podem ser realizados para determinar a fórmula estrutural de um alcino a partir de sua fórmula molecular.

A explicação para essa reação encontra-se na maior eletronegatividade do carbono  $sp$  em relação aos carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$ . Podemos rever a Figura 2.

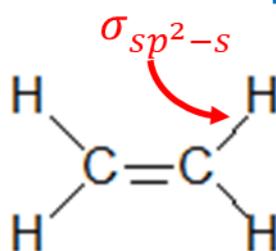
### Aumento do Caráter s do orbital do carbono

$sp^3$ : 25% s 75% p



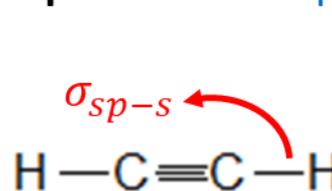
etano

$sp^2$ : 33% s 67% p



eteno

$sp$ : 50% s 50% p



etino

### Aumento da Polaridade da Ligação C-H

Figura 71: Aumento da Polaridade da Ligação C – H em função da hibridização do carbono

No caso do etino, a ligação terminal C – H se torna polar o suficiente para que esse hidrogênio adquira uma fração de carga positiva suficiente para sofrer uma reação de deslocamento diante de sódio.

## 3.1. Síntese de Alcinos

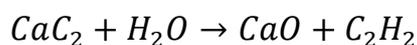
### 3.1.1. Obtenção do Acetileno a partir de Carbeto de Cálcio

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:



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

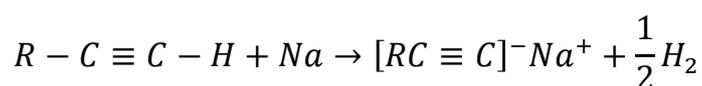




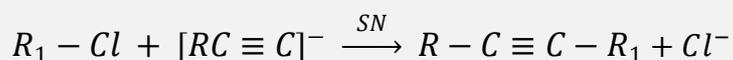
A partir do acetileno, os demais alcenos podem ser obtidos por meio de reações de substituição nucleofílica.

### 3.1.2. Substituição Nucleofílica

Os alcinos verdadeiros reagem com sódio metálico:



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



Esse método é bastante interessante, pois 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.

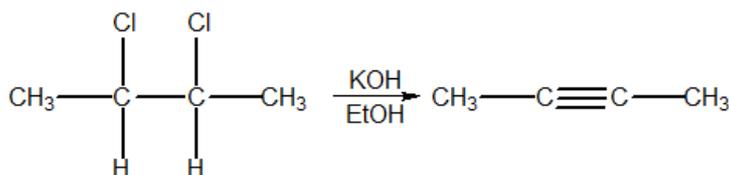


Figura 72: Eliminação de HX em di-haletos vicinais na presença de KOH/EtOH

**Obs.:** Não confunda essa reação com a eliminação de  $\text{X}_2$ , que acontece na presença de Zn e produz alcenos.



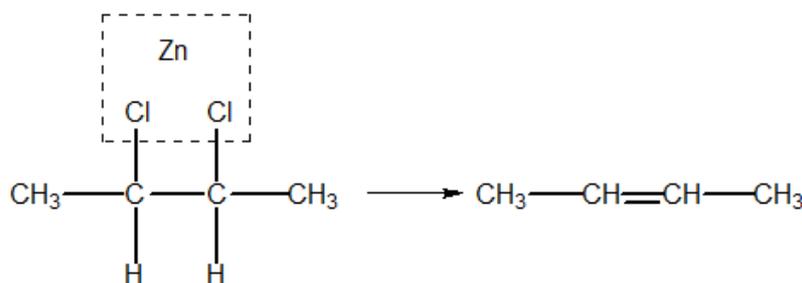


Figura 73: Eliminação de X<sub>2</sub> em di-haletos vicinais na presença de Zn

## 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, H<sub>2</sub>O e X<sub>2</sub>.

As adições eletrofílicas seguem a Regra de Markovnikov:

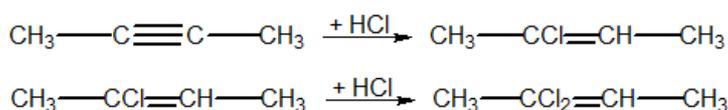


Figura 74: Adição de HX a alcinos

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.

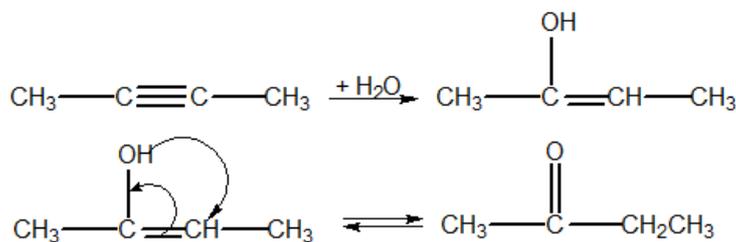


Figura 75: Hidratação de Alcinos



### 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.

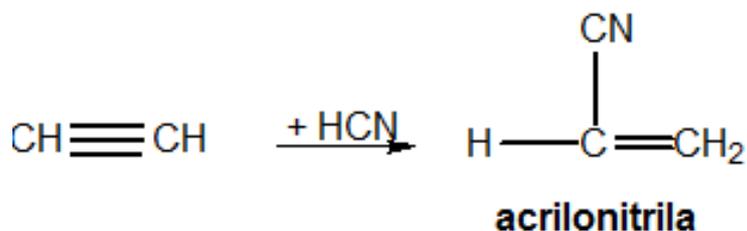
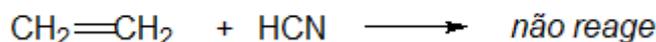


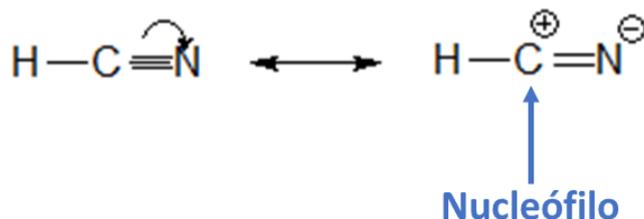
Figura 76: Adição de HCN a Alcinos

Essa é uma reação bastante interessante, já que não acontece com alcenos.



O cianeto de hidrogênio (HCN) não reage nas adições eletrofílicas, porque é um ácido muito fraco e a ligação H–C é pouco polar.

Por outro lado, podemos considerar uma estrutura de ressonância em que o HCN apresenta uma carga positiva no carbono, que pode, portanto, agir como nucleófilo.



### 3.2.3. Polimerização

Em particular, os polímeros do acetileno são os mais importantes.

- **Dimerização:**

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

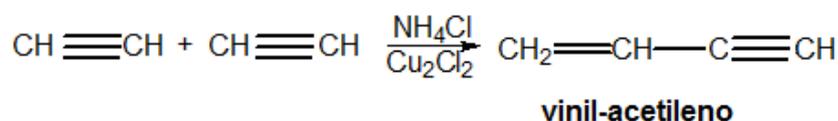
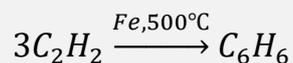


Figura 77: Dimerização do Acetileno

- **Trimerização**

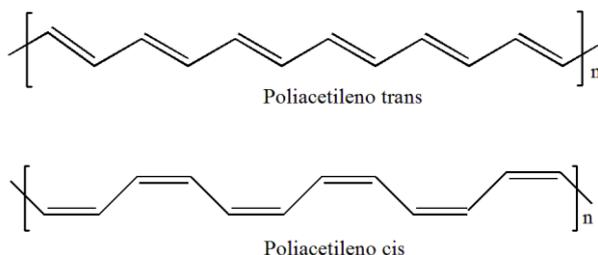


A trimerização do acetileno forma o benzeno. Para isso, utiliza-se calor e catalisador.



- **Polimerização**

O acetileno, ainda, forma o poliacetileno, que é um polímero condutor de eletricidade.



**Figura 78: Formas do Poliacetileno**

O poliacetileno é condutor de eletricidade devido a seu sistema de simples e duplas conjugadas que se estende ao infinito. Os elétrons pi estão, portanto, livres para circular entre os vários átomos, pois, tanto a forma cis como a forma trans admitem muitas estruturas de ressonância.



## 9. (TFC – Inédita)

Determine os produtos das reações do propino com:

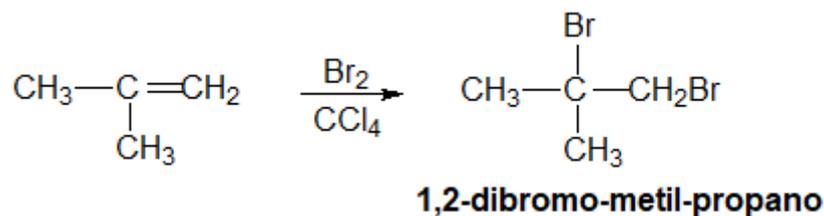
- a) Amideto de sódio ( $NaNH_2$ ) na presença de amônia líquida ( $NH_3$ );
- b) Buta-1,3-dieno;
- c) Hidrogênio em excesso na presença de níquel como catalisador;
- d) Cloreto de hidrogênio em excesso;
- e) Trimerização diante de ferro a  $500^\circ C$ ;
- f) Permanganato de potássio em meio ácido

## Comentários

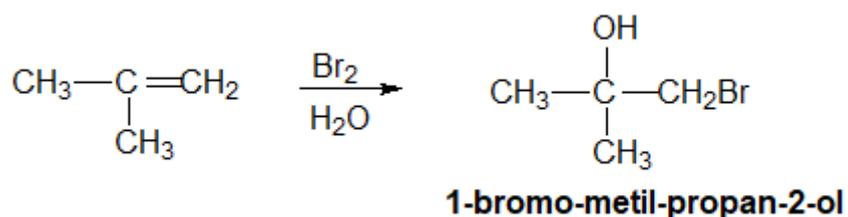


Questão bem abrangente sobre as reações de adição eletrofílica, que são reações muito importantes dos alcenos.

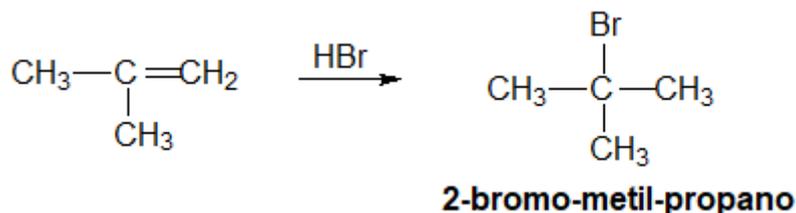
- a) Os íons adicionados são  $Br^+$  e  $Br^-$  de ambos os lados da ligação dupla.



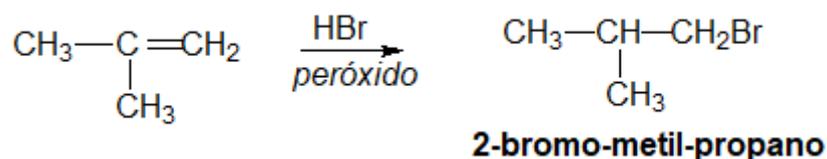
- b) Nesse caso, o íon  $Br^+$  é adicionado ao carbono mais hidrogenado, seguindo a Regra de Markovnikov.



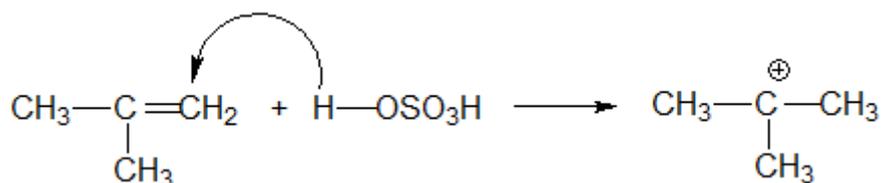
- c) Pela Regra de Markovnikov, o hidrogênio se adiciona ao carbono mais hidrogenado.



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

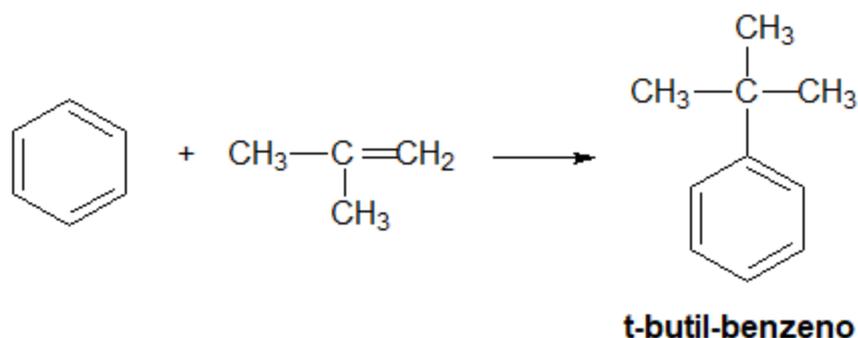


- e) Diante de um ácido, o alceno é protonado, de modo a formar um carbocátion terciário, que é mais estável que o carbocátion primário.

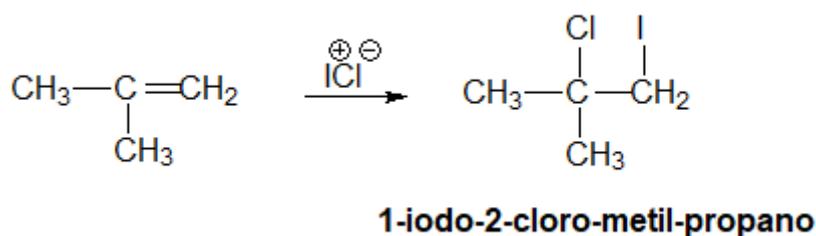


A seguir, esse carbocátion serve como eletrófilo. Portanto, a reação final será.





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



**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:

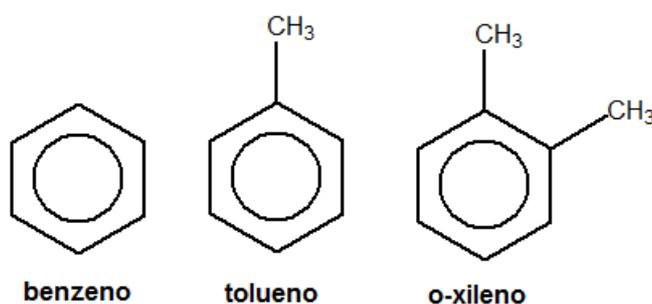


Figura 79: Alguns Compostos Aromáticos encontrados no petróleo

Os compostos aromáticos também podem ser policíclicos. Nesse caso, os ciclos podem ser condensados, quando possuem carbonos em comum.

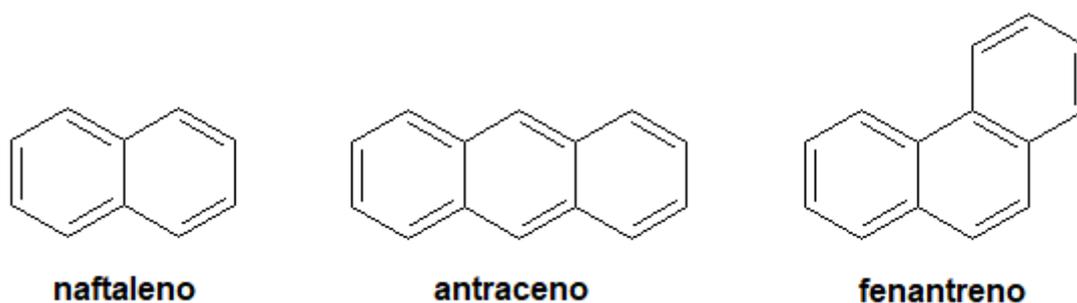


Figura 80: Exemplos de Compostos Aromáticos com Núcleos Condensados

Também é possível que os compostos aromáticos apresentem núcleos isolados.

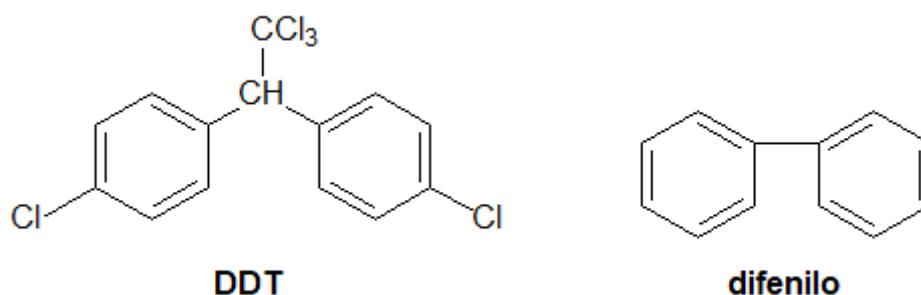
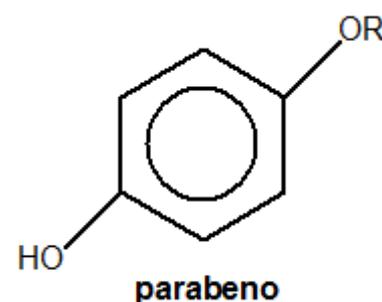


Figura 81: Exemplos de Compostos Aromáticos com Núcleos Isolados

O DDT é um pesticida, considerado um dos produtos químicos mais importantes da história da humanidade pela Academia Nacional de Ciências dos Estados Unidos: "Se tivéssemos de eleger alguns produtos químicos aos quais a humanidade deve muito, o DDT certamente seria um deles. Em pouco mais de duas décadas, o DDT evitou que 500 milhões de seres humanos morressem de malária, algo que sem o DDT seria inevitável".

O benzeno e seus derivados são muito usados como solventes apolares. Porém, é importante destacar que o benzeno e o tolueno são **agentes cancerígenas**.

Outra categoria importante de solventes derivados do benzeno são os parabenos, que são éteres do para-di-hidróxi benzeno. Os parabenos são utilizados como solventes em esmaltes. Porém, há estudos que argumentam que a exposição de longo prazo pode causar câncer.



#### 4.1. Definição

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.

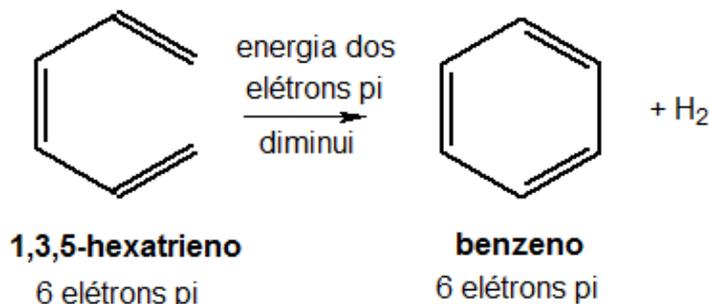


Figura 82: O benzeno é um composto aromático

Por outro lado, nos compostos antiaromáticos, a energia dos elétrons pi aumenta em relação ao composto equivalente de cadeia aberta. Tome o caso do ciclobutadieno.

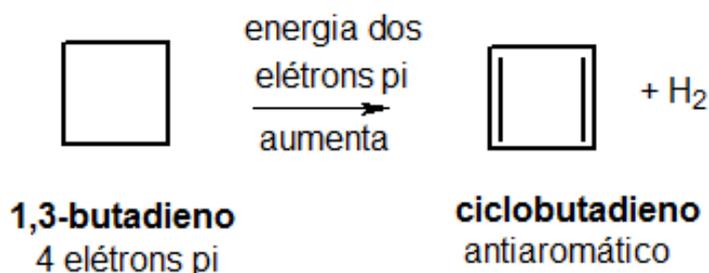


Figura 83: O ciclobutadieno é um composto antiaromático

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.

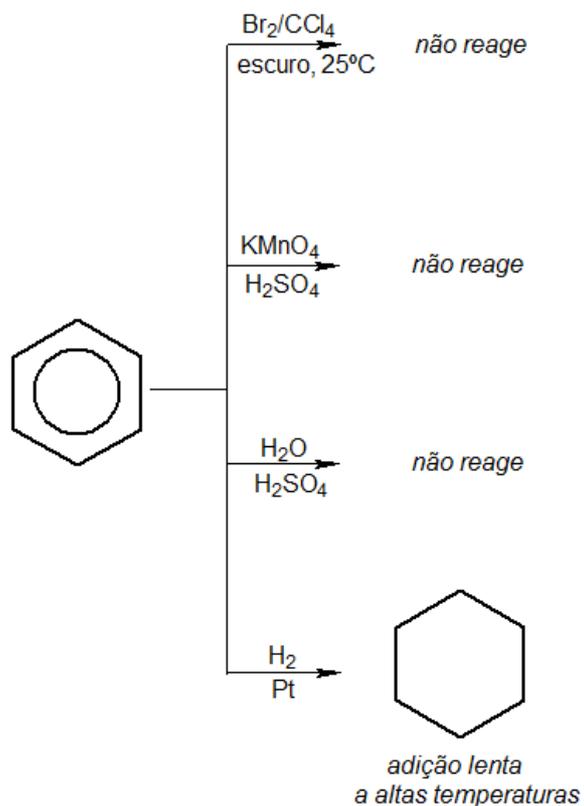


Figura 84: O Benzeno não reage como os Alcenos

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

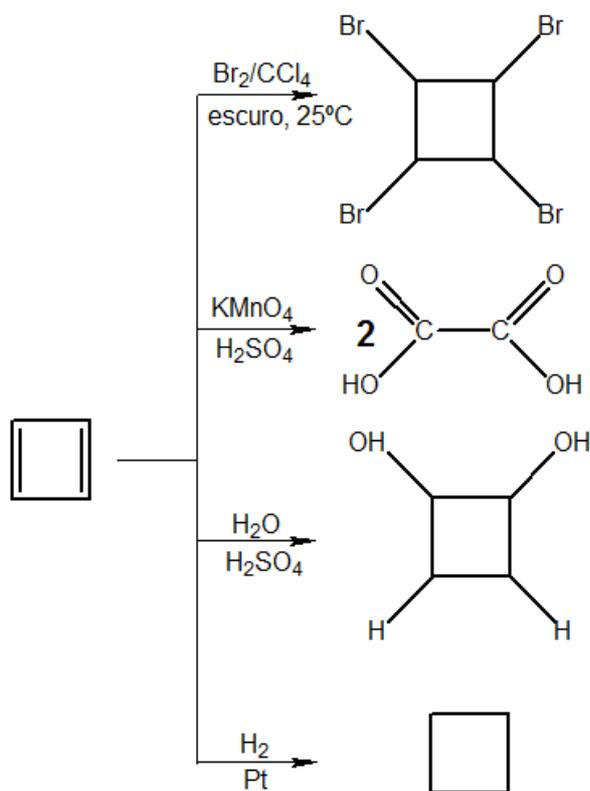


Figura 85: O Ciclobutadieno reage como um alcadieno, porque não é aromático

#### 4.1.1. Calor de Hidrogenação do Benzeno

Apesar de possuir várias ligações duplas, o benzeno não é hidrogenado tão facilmente quanto o esperado. Sabendo que o calor de hidrogenação do cicloexeno é de  $-120 \text{ kJ/mol}$ , seria de se esperar que o calor de hidrogenação do benzeno fosse  $-360 \text{ kJ/mol}$  (equivalente a 3 hidrogenações do cicloexeno).

Esse raciocínio é aproximadamente válido para o cicloexadieno, cujo calor de hidrogenação é de  $-232 \text{ kJ/mol}$ , próximo a  $-240 \text{ kJ/mol}$ . Porém, para o benzeno, o calor de hidrogenação conhecido é muito inferior ao teórico justamente por causa da estabilidade conferida pela ressonância.



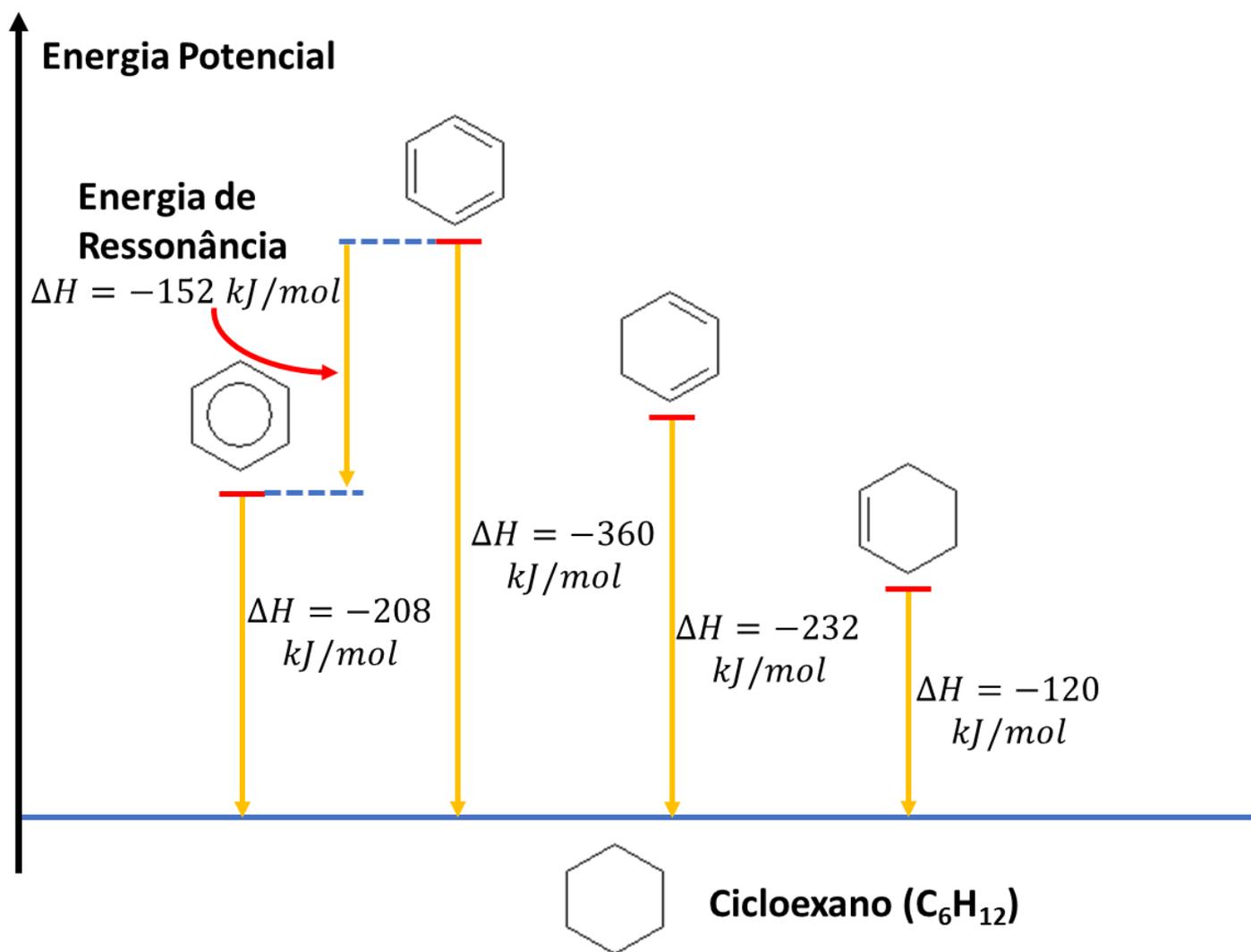


Figura 86: Calor de Hidrogenação do Benzeno

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

$$E_{\text{ressonância}} = -(360 - 208) = 152 \text{ kJ/mol}$$

#### 4.1.2. Regra de Hückel

Um anel plano com simples e duplas conjugadas é aromático quando número de elétrons ressonantes for igual a  $4n+2$  (isto é: 2,6,10,14).

Sendo assim, o benzeno é aromático, porque apresenta um anel plano com 6 elétrons ressonantes.



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:

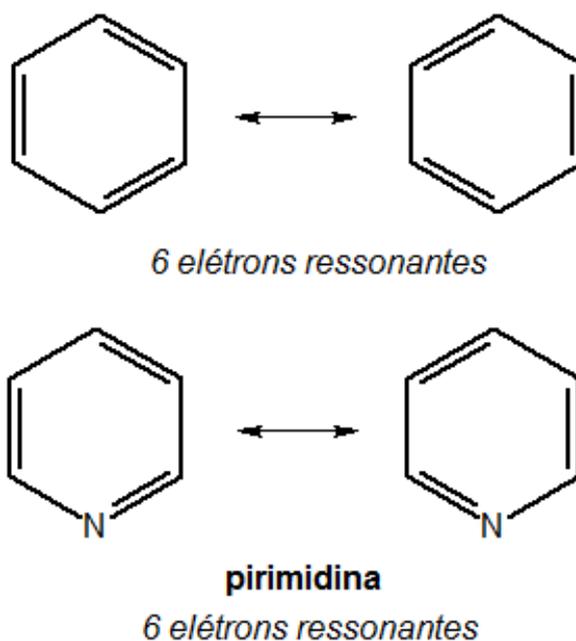


Figura 87: Exemplos de Anéis Aromáticos

A pirimidina é um importante componente das bases nitrogenadas do DNA.

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.

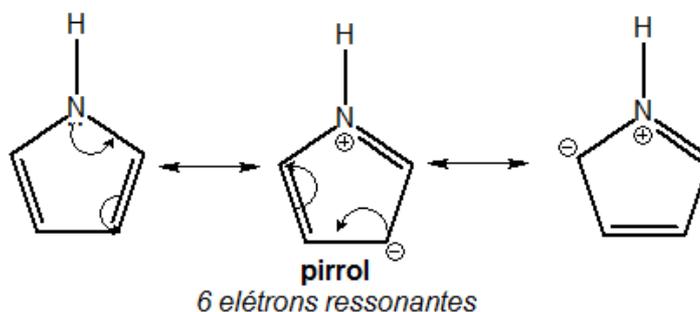


Figura 88: Estruturas de Ressonância do Pirrol

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





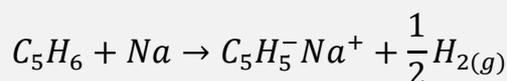
### Cátion ciclopropenila



### Ânion ciclopentadienila

Figura 89: Estruturas de Ressonância para os Íons Aromáticos

Devido à aromaticidade, esses íons são particularmente estáveis, de modo que podem formar compostos iônicos. São exemplos o brometo de ciclopropenila ( $C_3H_3^+ Br^-$ ) e o ciclopentadienato de sódio:



Esses compostos são um caso particular muito importante entre os hidrocarbonetos, pois, além dos alcinetos, são os únicos compostos iônicos conhecidos dos hidrocarbonetos.

## 4.2. Reações de Substituição Eletrofílica

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

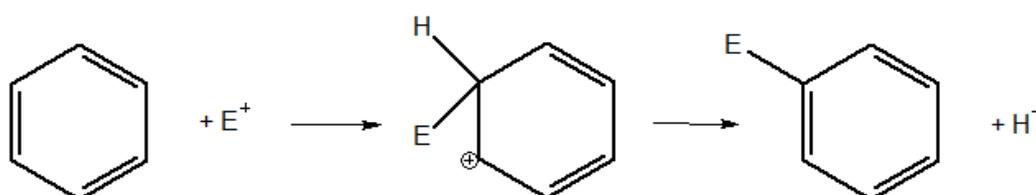


Figura 90: Mecanismo Geral de Substituição Eletrofílica

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.

Na primeira etapa, o eletrófilo é adicionado ao anel benzênico. Na etapa seguinte, o íon  $H^+$  é eliminado do anel, de modo a regenerar a dupla ligação.

**Condição:** Para que ocorra a substituição eletrofílica, o eletrófilo deve ser mais reativo do que o hidrogênio.

As reações mais comuns de substituição eletrofílica são: cloração ( $Cl^+$ ), nitração ( $NO_2^+$ ), sulfonação ( $HSO_3^+$ ) e alquilação/acilação de Friedel-Crafts.

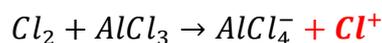
Para produzir os eletrófilos exemplificados, costuma-se recorrer a ácidos de Brønsted-Lowry, como  $H_2SO_4$  ou de Lewis, como  $AlCl_3$ .

Vamos entender quais os eletrófilos necessários e como eles são obtidos.

### 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 ( $AlCl_3$ ) e o tribrometo de ferro ( $FeBr_3$ ).

O tricloreto de alumínio tem a facilidade de provocar a **cisão heterolítica** da molécula de cloro ( $Cl_2$ ).



O tricloreto de alumínio é apenas um catalisador da reação, portanto, ele é regenerado pela decomposição do íon  $AlCl_4^-$ .



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 90.

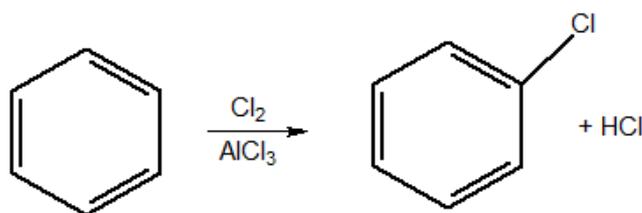


Figura 91: Cloração do Benzeno

O produto da cloração do benzeno é o cloro-benzeno, que é classificado genericamente como um **haleto de arila**, já que o cloro se ligou a um radical derivado de composto aromático.



Já estudamos anteriormente reações envolvendo halogênios e hidrocarbonetos. O ponto chave dessas reações é a condição que deve ser utilizada.

Hidrocarboneto	Condição	Produto da Cloração
Alcano	Luz ou calor	Haletos de Alquila
Alceno	Catalisador	Di-haletos de alquila
Aromático	Catalisador	Haletos de Arila

Um caso interessante envolve a cloração do tolueno (metil-benzeno), que é um composto que tem uma cadeia parcialmente aromática e parcialmente alifática.

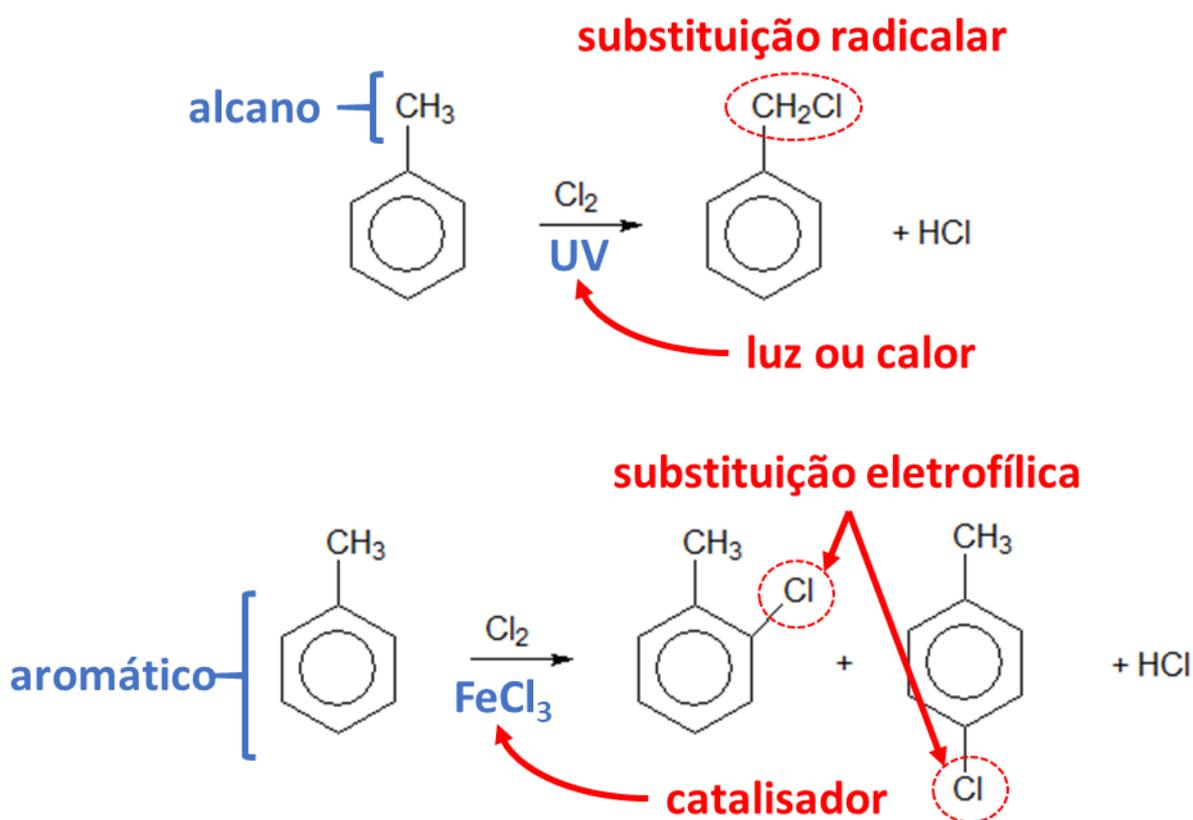


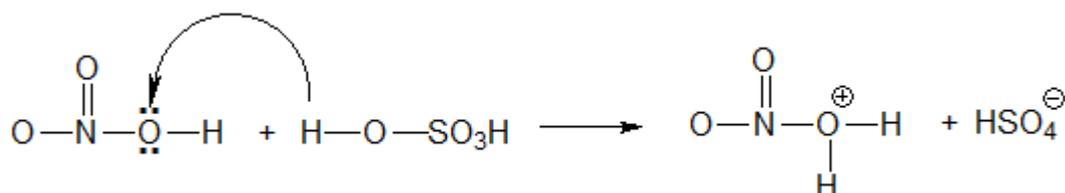
Figura 92: Reações de Cloração do Tolueno diante de Catalisador e de UV

### 4.2.2. Nitração

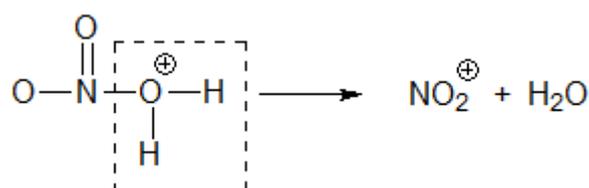
O ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) é um dos ácidos mais fortes da natureza, portanto, ele tem facilidade de doar  $\text{H}^+$ , liberando o íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Porém, o íon nitrato não se encaixa na categoria de eletrófilos.

Para produzir um cátion a partir do ácido nítrico, é preciso fazê-lo reagir com um ácido ainda mais forte, como o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

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



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 ( $\text{HNO}_3$ ).



Dessa forma, é produzido o íon nitrônio ( $\text{NO}_2^+$ ), que é um poderoso **eletrófilo**.

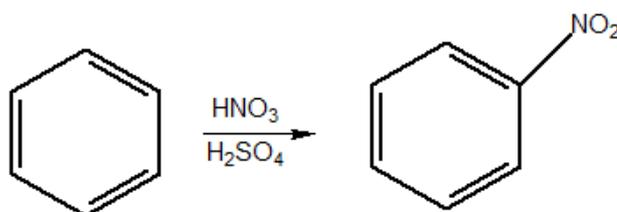


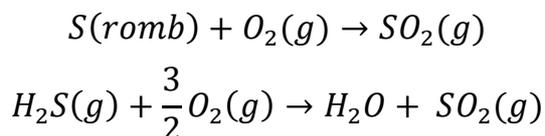
Figura 93: Nitração do Benzeno

### 4.2.3. Sulfonação

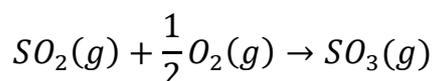
A sulfonação é um processo semelhante à nitração, que se aproveita das propriedades do ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Aproveitaremos essa seção para comentar um pouco sobre o processo de fabricação desse importante reagente químico.

O ácido sulfúrico é um dos produtos químicos mais utilizados no mundo inteiro. Tanta é sua importância na indústria química que já se utilizou a sua taxa de produção como um indicador de desenvolvimento de um país.

A matéria-prima consiste em enxofre rômico (S) ou, em alguns casos, o ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), que se oxidam ao ar, de acordo com as seguintes reações. Vale ressaltar que o produto primordial das oxidações do enxofre é o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>).



O trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) somente pode ser temperatura ambiente na presença de um catalisador apropriado, como o dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>).



Embora o trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) seja o anidrido sulfúrico, não se deve adicionar água diretamente a ele. Caso isso fosse feito, a reação seria tão exotérmica que produziria uma **névoa**. Essa névoa tornaria muito difícil recolher o ácido formado. Portanto, o que se faz industrialmente é adicionar o SO<sub>3</sub> a uma porção de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pronta.

O SO<sub>3</sub> se dissolve com bastante facilidade em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, formando uma mistura conhecida como **oleum** ou **ácido sulfúrico fumegante**.



O oleum, por sua vez, pode receber água, produzindo o ácido sulfúrico.



Essa reação é bastante semelhante ao que acontece quando cortamos cebola, que libera ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S). O gás liberado pela cebola se oxida lentamente e, ao entrarem contato com a água dos olhos, libera uma solução diluída de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), que é responsável pelo ardor característico do vegetal.

Outro ponto importante sobre a interação entre o trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) é que o SO<sub>3</sub> também pode ser **protonado**, formando um poderoso **eletrófilo** (SO<sub>3</sub>H<sup>+</sup>).



Algumas referências citam que a produção do eletrófilo se deve a uma reação muito semelhante à do ácido nítrico com o sulfúrico.



Porém, a literatura majoritária da Química aponta para a tese de que a reação acontece com o SO<sub>3</sub>. Quando adicionado ao benzeno, o eletrófilo ganha elétrons, perdendo a sua carga, produzindo o **ácido benzenossulfônico**.



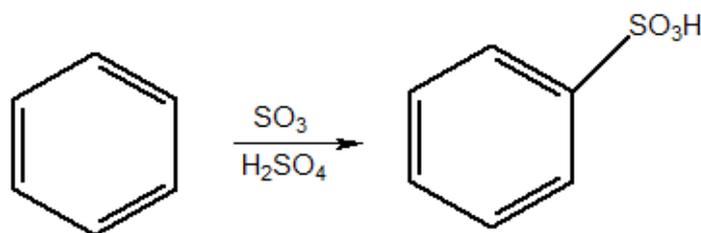


Figura 94: Sulfonação do Benzeno

#### 4.2.4. Reações de Friedel-Crafts

O químico norte-americano James Mason Crafts (1839–1917) e o químico francês Charles Friedel (1832–1899) – fotos ao lado – publicaram em 1877 o interessante trabalho denominado “*Sur une nouvelle méthode générale de synthèse d’hydrocarbures, d’acétones, etc.*” que, em português, significa “Sobre um novo método geral de síntese de hidrocarbonetos, cetonas etc.”

Esse trabalho é considerado um dos mais extraordinários avançados na Síntese Orgânica, em especial, de Compostos Aromáticos, já que permitiu a formação de compostos de cadeia mista.

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.

Figura 95: James Crafts e Charles Friedel (fontes: [2] e [3])

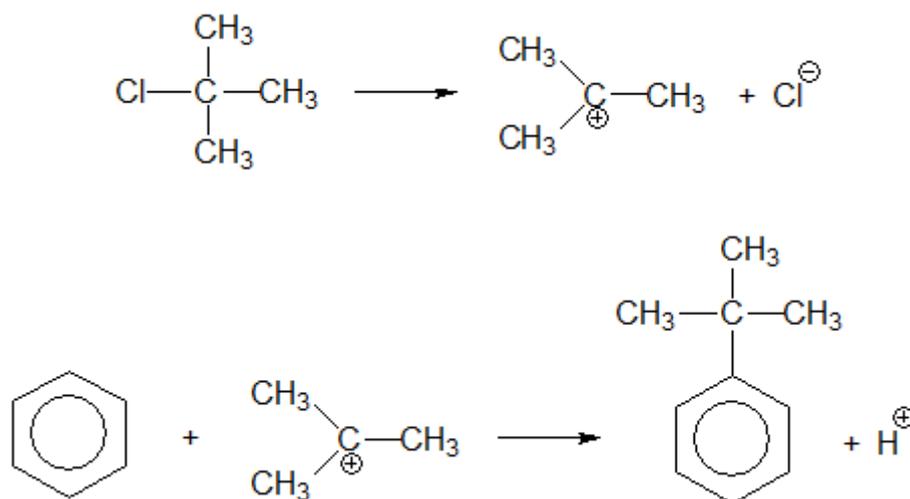


Figura 96: Mecanismo da Alquilação de Friedel-Crafts

A reação global, portanto, pode ser descrita a seguir, com liberação de uma molécula de cloreto de hidrogênio ( $\text{HCl}$ ).

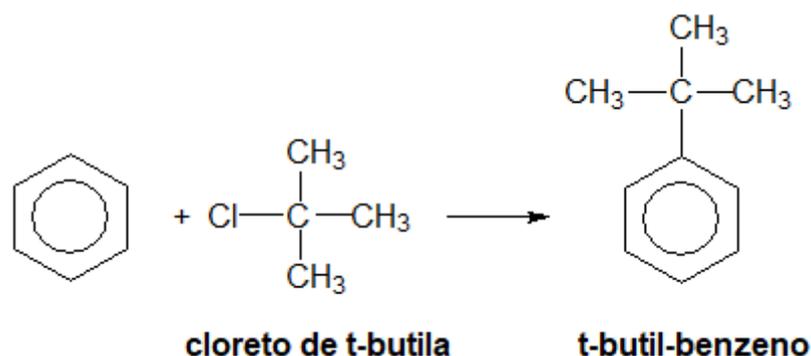


Figura 97: Alquilação de Friedel-Crafts

Na Acilação de Friedel-Crafts, por sua vez, o eletrófilo é derivado de haleto de ácido, produzindo **cetona aromática**.

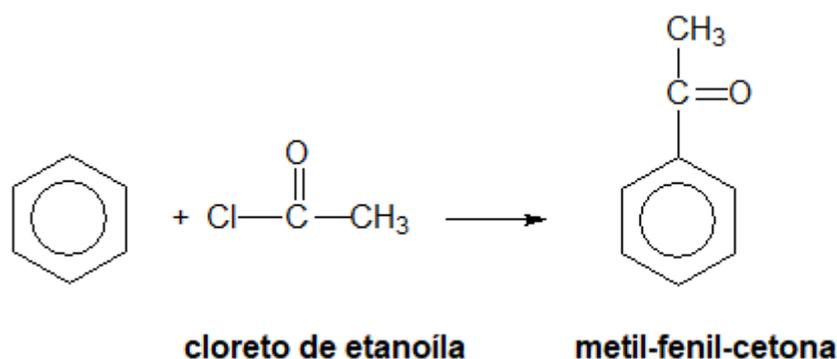


Figura 98: Acilação de Friedel-Crafts

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

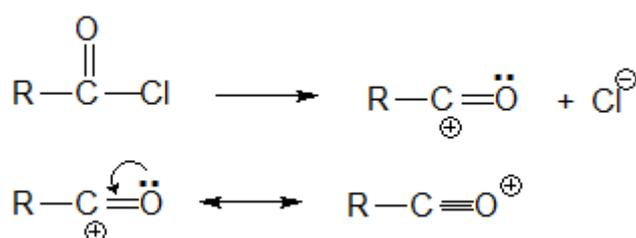
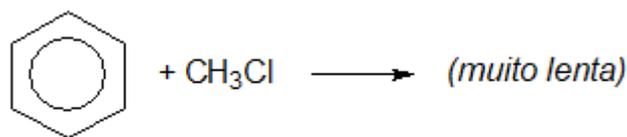
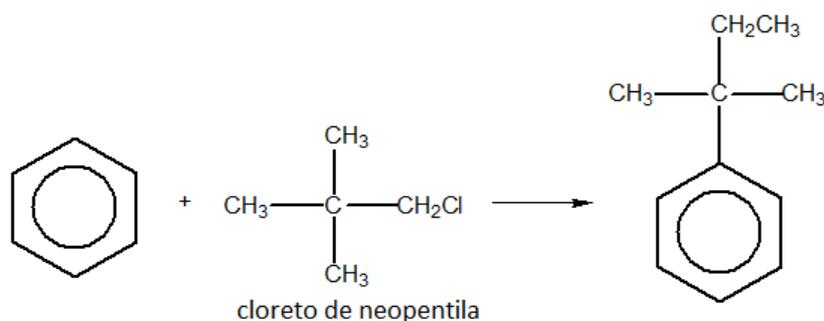


Figura 99: Estabilização do Eletrófilo do Cloreto de Ácido

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.

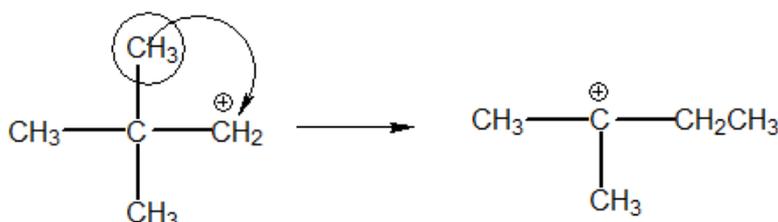


Em outros casos, o carbocátion primário pode sofrer rearranjos mediante a migração de grupos H ou  $\text{CH}_3$ .



**Figura 100: 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.



**Figura 101: Rearranjo no Cloreto de Neopentila**

Quando se deseja obter uma cadeia lateral substituinte primária, é comum utilizar dois métodos:

- **Acilação de Friedel-Crafts seguida de redução da cetona:**

A vantagem da Acilação é que ela não ocorre com rearranjos. A seguir, a cetona aromática pode ser reduzida por hidrogênio na presença de platina. Esse processo é também conhecido como **Processo Clemens**.

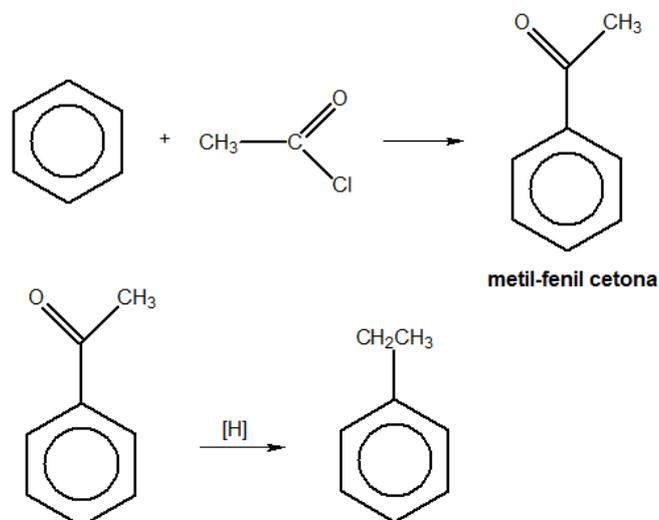


Figura 102: Processo Clemens para a obtenção de compostos aromáticos com cadeia lateral primária

- Síntese de Wurtz:

Caso seja necessário produzir tolueno a partir do benzeno, é possível recorrer à Síntese de Wurtz.

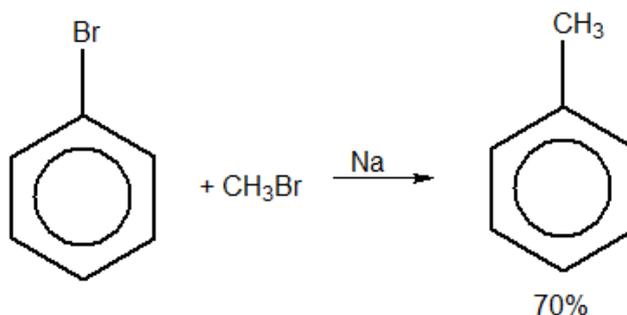


Figura 103: Aplicação da Síntese de Wurtz para o Tolueno

Sendo assim, temos as seguintes reações de substituição eletrofílica com o benzeno.

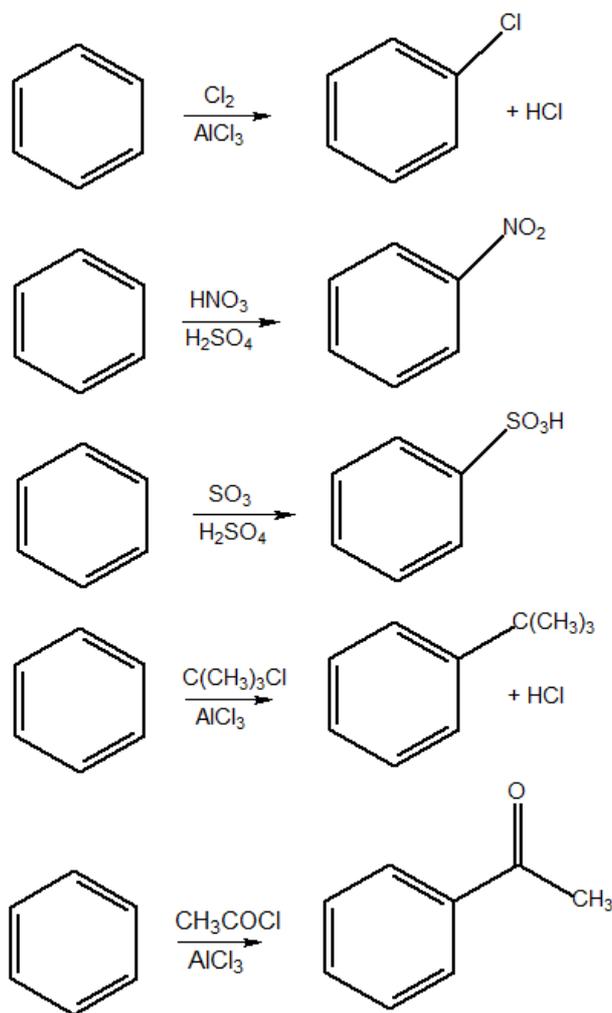


Figura 104: Exemplos de Substituição Eletrofílica no Benzeno

#### 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 105: Formação do Carbocátion

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

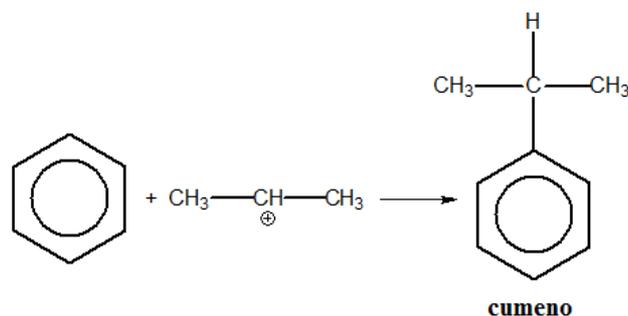


Figura 106: Síntese do Cumeno

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.

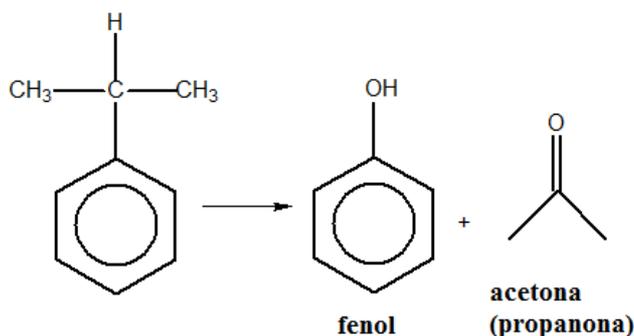


Figura 107: Produção de Fenol e Acetona a partir do Cumeno

#### 4.2.6. Obtenção do Iodobenzeno

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 ( $\text{I}^-$ ), não um cátion, como acontece na cloração.

O sal de aril-diazônio possui o um excelente grupo abandonador: o gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ). Portanto, ele é um substrato muito melhor para as substituições nucleofílicas

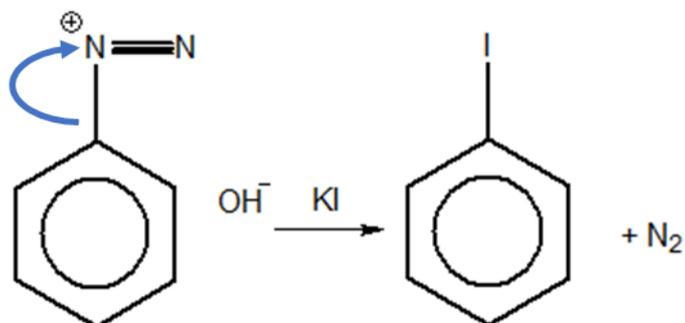


Figura 108: Iodação Nucleofílica de um Sal de Aril-Diazônio

Os sais de aril-diazônio serão melhor estudados no Capítulo sobre Aminas. Um método simples para a sua obtenção consiste em reagir a anilina com o ácido nitroso ( $\text{HNO}_2$ ) em baixas temperaturas.

Não existe, por sua vez, uma solução aquosa pura de ácido nitroso. No entanto, existem as soluções aquosas de nitritos. Portanto, esse ácido deve ser produzido no momento da reação a partir

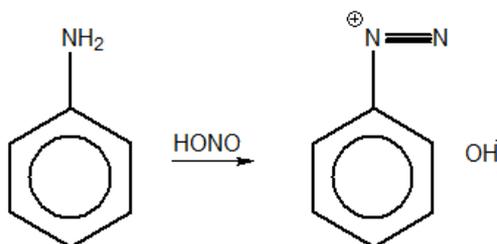


Figura 109: Síntese do Iodobenzeno a partir da anilina com ácido nitroso

A anilina (ou aminobenzeno), por sua vez, pode ser obtida pela redução do nitrobenzeno. Essa é uma reação típica de síntese de aminas.

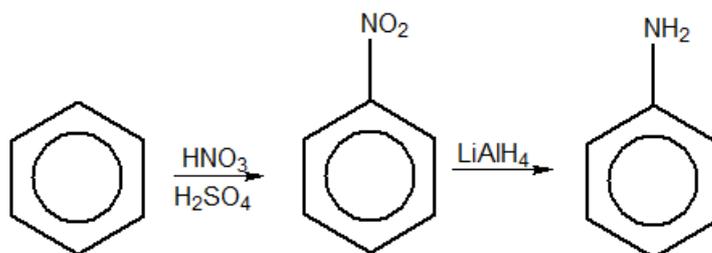


Figura 110: Síntese da Anilina a partir do benzeno

Existe também outra técnica de síntese bem interessante para a anilina, que será estudada mais adiante nesse capítulo.

#### 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**.

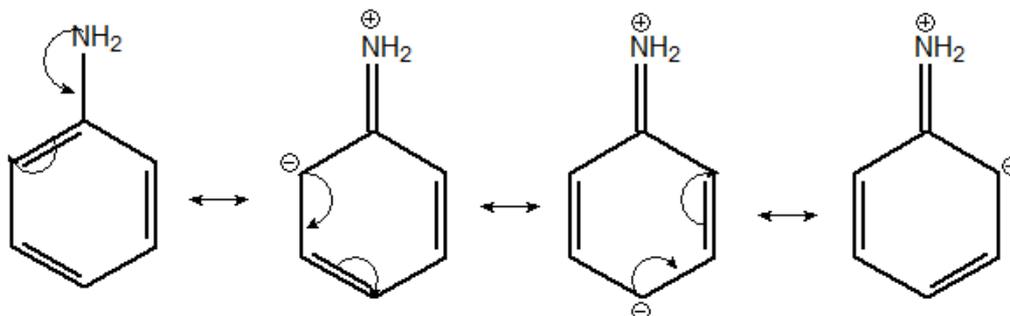


Figura 111: Estruturas de Ressonância da Anilina

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**.

Como os grupos doadores de elétrons aumentam a velocidade de reação, diz-se que eles são **grupos ativantes**. Esses grupos incluem:

- ✓ **Grupos Amina:** são os grupos em que o nitrogênio apresenta um par de elétrons não ligante. Por exemplo:  $-\dot{N}H_2$ ,  $-\dot{N}HCH_3$
- ✓ **Grupos Alquila:** são os grupos derivados de hidrocarbonetos saturados. Por exemplo:  $-CH_3$ ,  $-CH_2CH_3$ .
- ✓ **Grupos Oxigenados:** são os grupos  $-\ddot{O}H$  e os grupos derivados de éteres, como  $-\ddot{O}CH_3$ . Nesse caso, fazemos questão de destacar os pares de elétrons não-ligantes sobre o átomo de oxigênio, pois eles são doados ao anel aromático.
- ✓ **Grupos Vinila e Alila:** são os grupos  $-CH=CH_2$  e  $-CH_2-CH=CH_2$  e seus derivados. Esses grupos também são doadores de elétrons para o anel aromático.

A cloração do tolueno é dez vezes mais rápida que a cloração do benzeno e forma praticamente apenas os isômeros orto e para. Isso acontece porque o grupo metila é doador de elétrons para o anel.

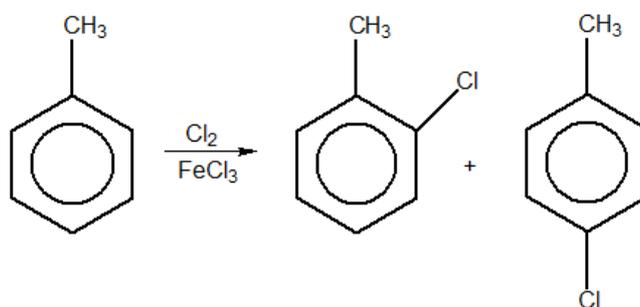


Figura 112: Cloração do Tolueno

O tolueno pode, inclusive, ser triclorado com relativa facilidade.

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 111.

Orto-Para Dirigentes	Meta-Dirigentes
<b>Ativadores Fortes:</b> $-\ddot{N}H_2, -\ddot{N}HR_1, -\ddot{N}R_1R_2, -\ddot{O}H$	<b>Desativadores Moderados:</b> $-C \equiv N, -COOH, -COOCH_3$
<b>Ativadores Moderados:</b> $-\ddot{N}HCOCH_3, -\ddot{O}CH_3$	<b>Desativadores Fortes:</b> $-NO_2, -SO_3H, -NR_1R_2R_3^+, -CF_3, -CCl_3$
<b>Ativadores Fracos:</b> $-CH_3, -C_2H_5, -C_6H_5$	
<b>Desativadores Fracos:</b> $-F, -Cl, -Br, -I$	

Um caso interessante que podemos contar é o de grupos volumosos, como o grupo  $-\ddot{N}HCOCH_3$ . Nesse caso, existe um impedimento estérico muito forte que impede a substituição na posição orto.

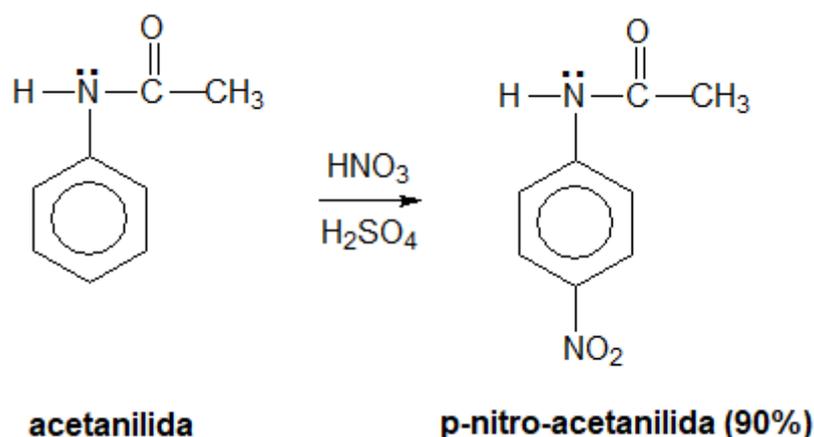


Figura 113: Nitração da Acetanilida

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

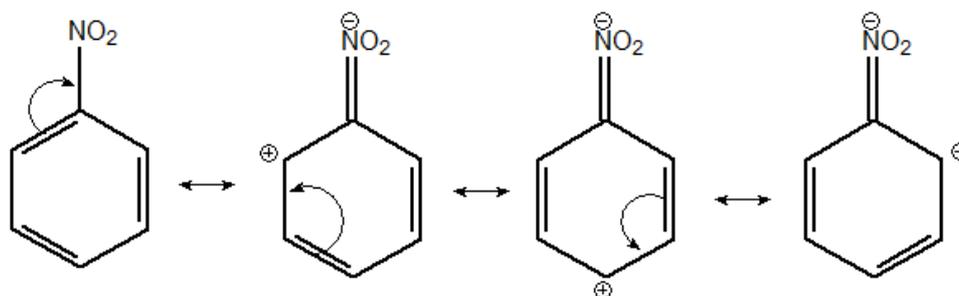


Figura 114: Estruturas de Ressonância do Nitrobenzeno

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**.

É comum chamar esses grupos de

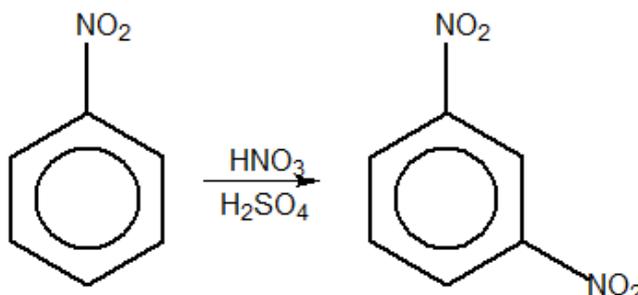
Um ponto interessante a se notar é que, como o próprio anel aromático é um poderoso grupo removedor, praticamente todos os grupos se comportam como doadores de elétrons para o anel. Os únicos grupos que se comportam como removedores de elétrons são:

- ✓ **Halogênios:**  $-Cl$ ,  $-Br$ ,  $-I$
- ✓ **Grupos Altamente Oxidados:**  $-NO_2$ ,  $-COOH$ ,  $-CN$ ,  $-F$

No caso dos halogênios, embora eles sejam grupos desativantes e diminuam a velocidade da reação, o produto principal dessas reações é **orto para**. Portanto, esses grupos são também orto-para-dirigentes.

Por sua vez, os grupos altamente oxidados e o flúor são denominados pela literatura em geral como **meta-dirigentes**.

A nitração do nitrobenzeno é cerca de 30 vezes mais lenta que a nitração do benzeno e leva quase que exclusivamente ao isômero meta. Nesse caso, o grupo nitro é um removedor de elétrons do anel.



A trinitração, isto é, a formação do 1,3,5-trinitro benzeno é muito lenta, porque a presença de dois grupos removedores de elétrons desativa ainda mais o anel.

**Tabela 7: Efeito dos Grupos Substituintes no Anel Aromático**

Grupo	Velocidade de Reação	Produto Principal
Doador	Aumenta	Posições orto e para
Removedor	Diminui	Posição meta (exceto -Cl, -Br e -I)

Os livros de Ensino Médio costumam dizer que os grupos doadores são formados exclusivamente por ligações sigma, enquanto os removedores apresentam ligações pi. Essa regra muito simples é interessante, pois acerta a maioria dos casos.

Gostaria de esclarecer que essa regra é apenas uma coincidência, pois os grupos altamente oxidados geralmente apresentam ligações duplas e triplas ( $-NO_2$ ,  $-COOH$ ,  $-CN$ ). Portanto, não é recomendável utilizá-las nas questões de prova. No entanto, considero interessante comentar sobre ela, já que os livros de Ensino Médio a citam bastante e é uma dúvida que muitos alunos podem apresentar.

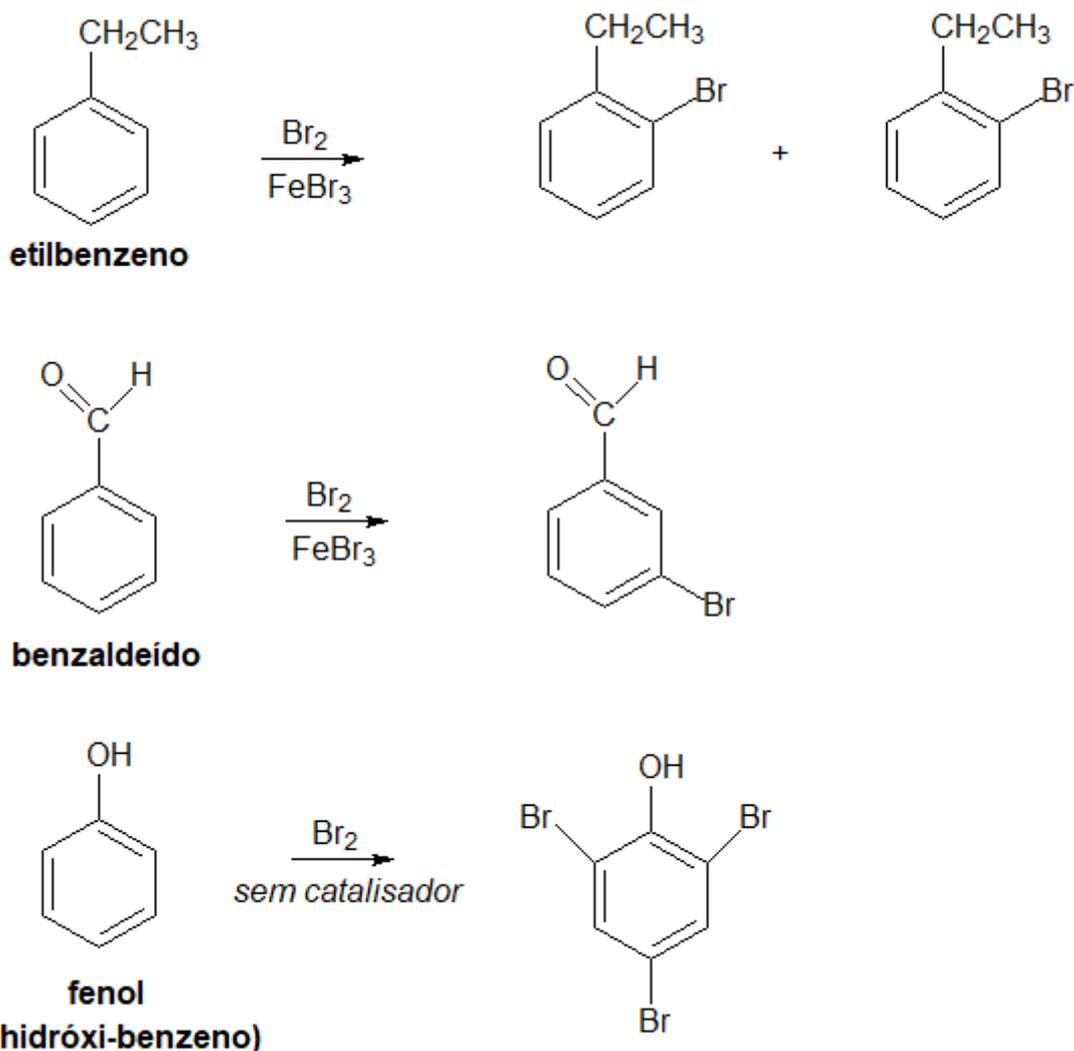


Figura 115: Exemplos de Reações de Substituição Eletrofílica em Compostos Aromáticos substituídos

Vale ressaltar que o grupo **formila** (representado por  $-\text{CHO}$ ) se encaixa na categoria dos grupos altamente oxidados, assim como todos os grupos derivados de cetonas. Portanto, é um grupo desativante e, portanto, meta-dirigente.

No entanto, podemos apontar duas importantes exceções à regra das ligações pi: os grupos vinila e o flúor.

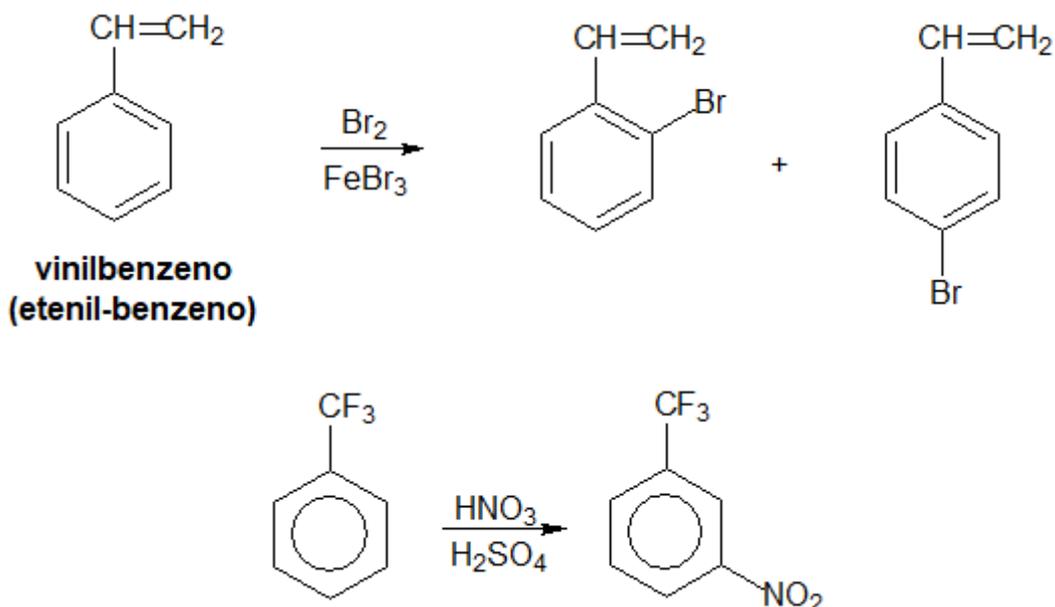


Figura 116: Mais Exemplos de Reações de Substituição Eletrofílica em Compostos Aromáticos substituídos

As reações mostradas na Figura 116 são facilmente explicadas pela regra dos grupos doadores e removedores de elétrons. E são interessantes exemplos que podem vir a ser cobrados em questões de prova.

Vamos sintetizar a dirigência.

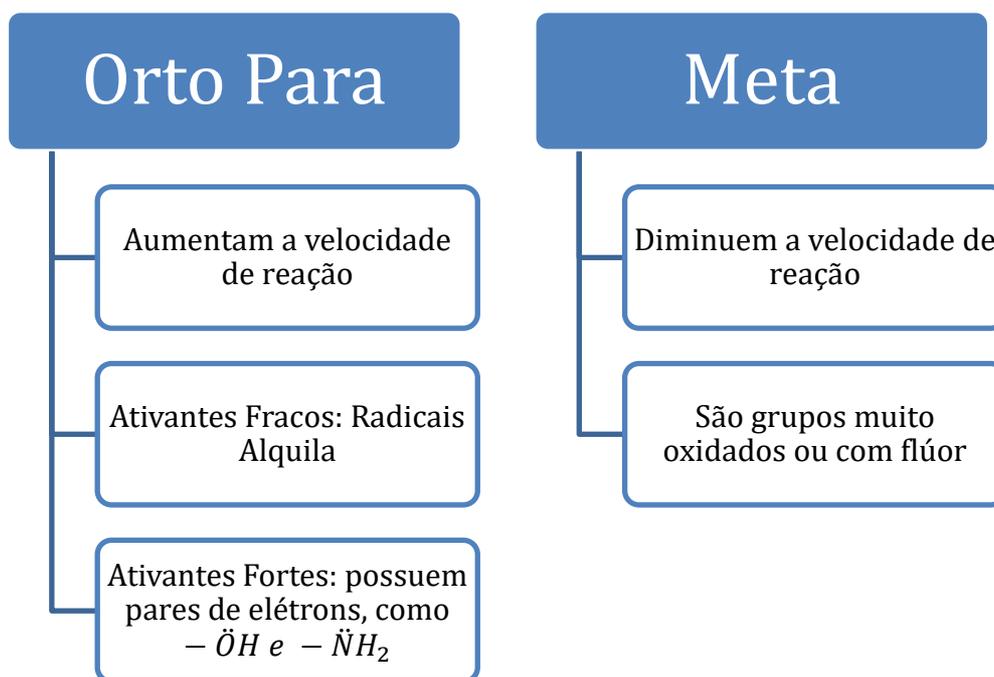


Figura 117: Dirigência

### 4.3. Outras Reações dos Compostos Aromáticos

A seguir, estudaremos as reações dos Compostos Aromáticos, focando especificamente no benzeno e nos seus derivados, porque são mais comuns. No entanto, a mesma teoria serve para as reações de outros compostos aromáticos.

No caso dos derivados do benzeno, as reações são estudadas unicamente para o núcleo. No caso de serem formados por uma cadeia alquila lateral, a parte alquila pode reagir normalmente como um alcano. São exemplos:

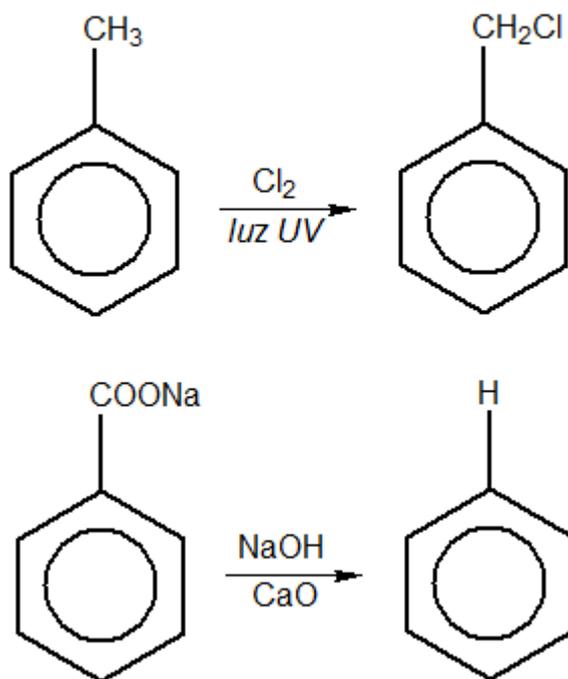
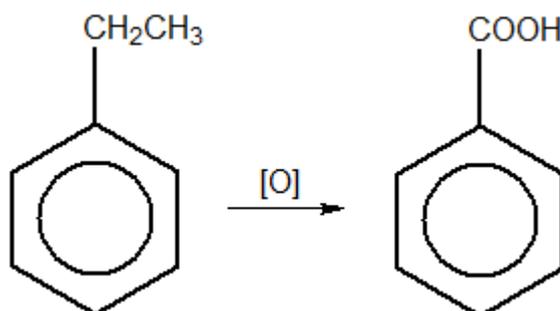


Figura 118: Reações das Cadeias Laterais de Compostos Aromáticos

#### 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  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Vejamos mais alguns exemplos em que o composto aromático tenha mais de uma cadeia lateral.

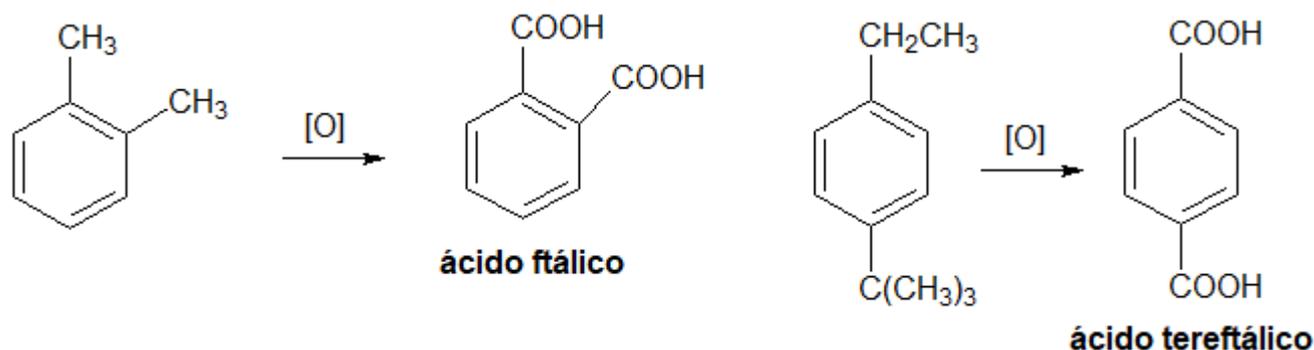
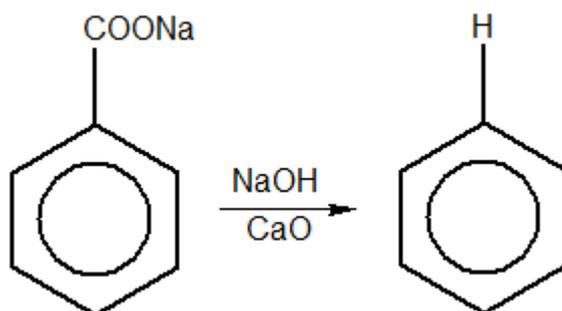


Figura 119: Exemplos de Reações de Oxidação da Cadeia Lateral

Uma consequência interessante dessa síntese é que ela torna possível remover uma cadeia lateral do anel aromático mediante a descarboxilação do ácido benzoico formado com cal sodada – lembre-se do Método de Dumas.



#### 4.3.2. Substituição Nucleofílica Aromática

As ligações  $\text{C-X}$  dos haletos de arila são mais curtas e mais fortes que as ligações  $\text{C-X}$  dos haletos de alquila. 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  $300^\circ\text{C}$ :

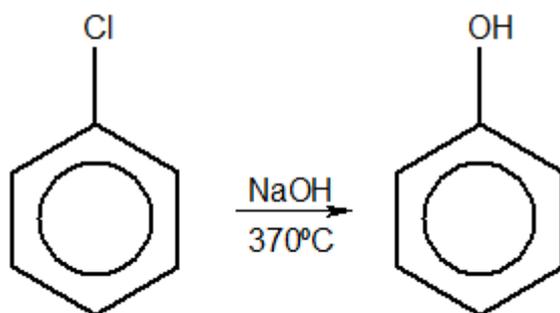


Figura 120: Substituição Nucleofílica Aromática

No entanto, na presença de grupos fortemente retiradores de elétrons, como o grupo nitro, é possível realizar a substituição nucleofílica mesmo a temperaturas baixas:

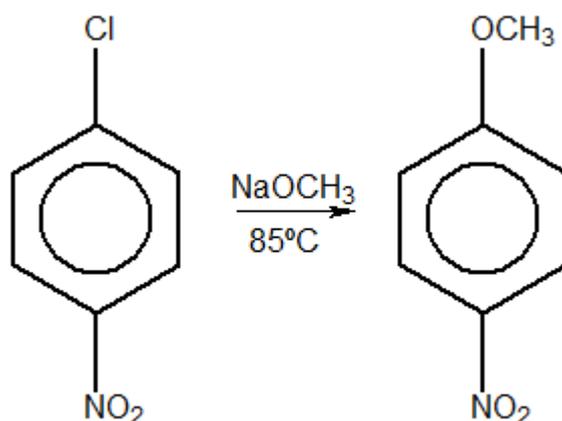


Figura 121: Exemplo de Substituição Nucleofílica Aromática

Observe que, nas substituições eletrofílicas, o átomo substituído é um átomo de hidrogênio; e, nas substituições nucleofílicas, o grupo substituído é um átomo eletronegativo, como  $\text{Cl}^-$ .

É importante destacar que a posição e a quantidade de grupos nitro influencia na velocidade da reação. Por exemplo, o 2-cloro 1,3,5- trinitrobenzeno reage com o metóxido de sódio tão rapidamente que nem é possível medir a velocidade de reação.

Além disso, o metaclorobenzeno é milhares de vezes menos reativo que os isômeros orto e para. Esse fato pode ser compreendido analisando o mecanismo.

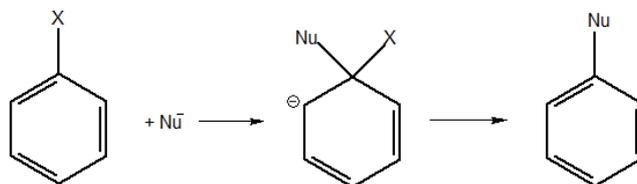
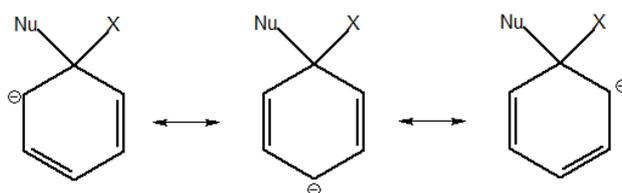


Figura 122: Mecanismo de Substituição Nucleofílica Aromática

O carbocátion formado na etapa intermediária se estabiliza pelas seguintes estruturas de ressonância, em que a carga negativa se distribui nas posições orto e para.



**Figura 123: Estruturas de Ressonância para o Carbânion**

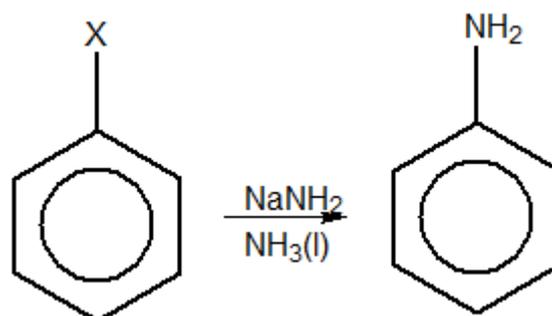
Como vemos na Figura 123, o grupo retirador de elétrons deve se localizar nas posições orto e para.

### 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.

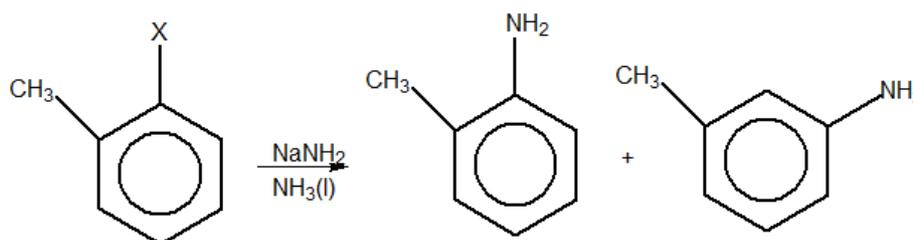
São conhecidos experimentalmente dois fatos muito curiosos sobre essa síntese:

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



**Figura 124: Síntese de Anilina a partir de Haletos de Arila**

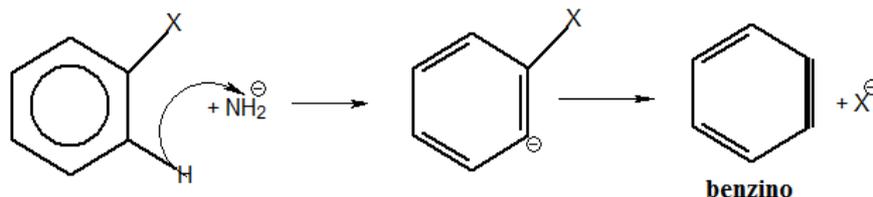
- Na presença de um grupo substituinte, são formados apenas dois produtos, substituídos em posições vizinhas:



**Figura 125: Regiosseletividade do Orto-Cloro Tolueno na presença de amideto de sódio**

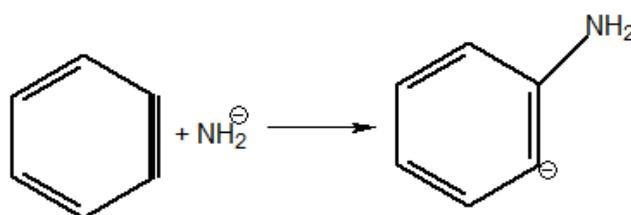
Sendo assim, essa reação deve seguir por um mecanismo completamente diferente das demais substituições nucleofílicas aromáticas.

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



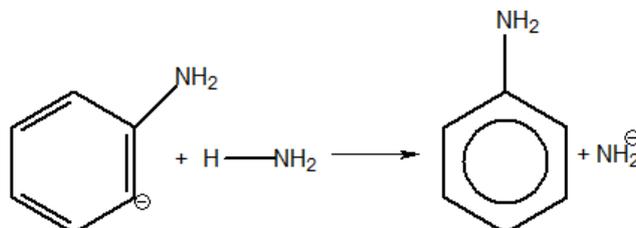
**Figura 126: Eliminação de X<sup>-</sup>**

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



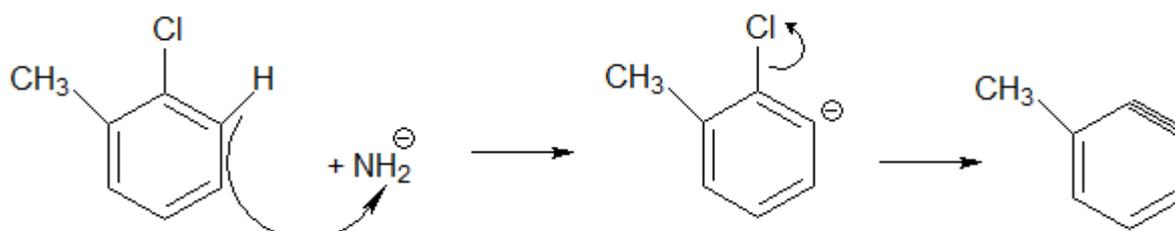
**Figura 127: Adição de Amideto ao Benzino**

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

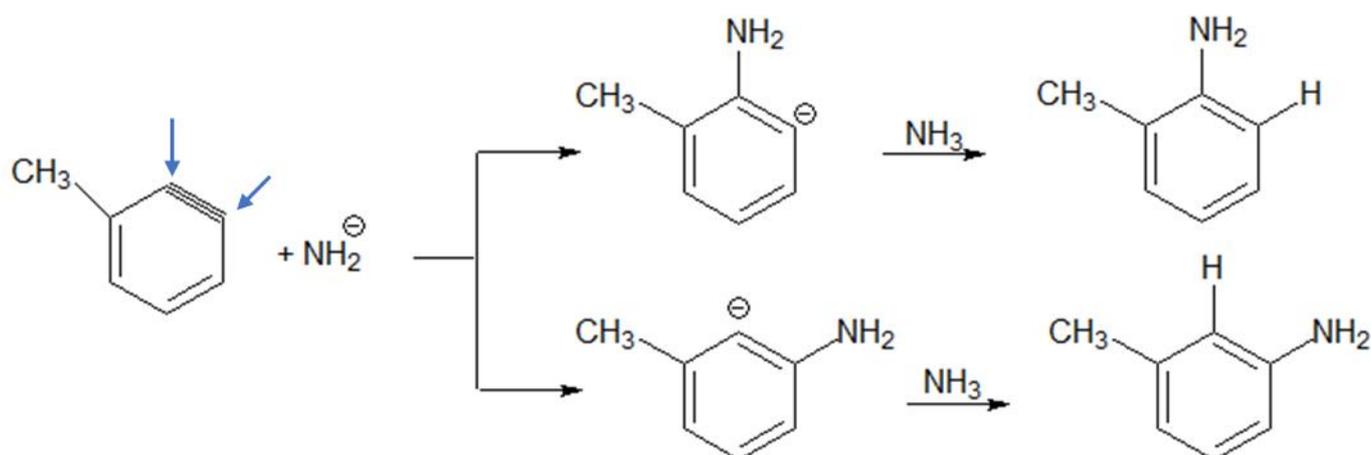


**Figura 128: Etapa Final da Síntese de Anilina**

Podemos verificar agora que o mecanismo traçado nessa reação, de fato, é coerente com os produtos formados na Figura 125. Vejamos. O primeiro ataque do íon amideto remove um hidrogênio e o átomo de cloro.

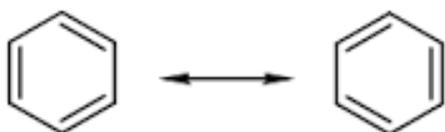


Observe que o intermediário benzino realmente só pode receber uma adição do grupo NH<sub>2</sub> em duas posições.



### 10. (TFC – Inédita)

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



- O benzeno é um intermediário entre as duas formas. Nenhuma das duas estruturas representa exatamente nenhuma molécula de benzeno.
- Metade das moléculas está na forma da esquerda, enquanto outra metade está na forma da direita, mas as duas não se transformam uma na outra.
- Metade das moléculas está na forma da esquerda, enquanto outra metade está na forma da direita, e as duas se transformam uma na outra o tempo de modo, de modo que é impossível isolar uma estrutura da outra.
- 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.



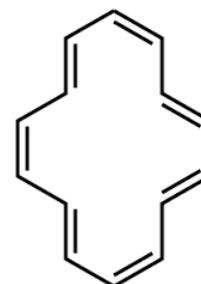
Não se deve confundir a ressonância com um estado de equilíbrio, pois não existe interconversão entre as duas formas. Nesse caso, as estruturas de Lewis são insuficientes para descrever o composto.

### Gabarito: A

---

#### 11. (TFC – Inédita)

A classe de compostos denominada 10-anuleno apresenta 10 carbonos com ligações simples e duplas alternadas. Porém, não é um composto aromático. Explique a origem da não-aromaticidade desse composto:



- O anel não possui 6 elétrons pi como o benzeno.
- O composto é formado por mais de um ciclo.
- O anel não possui um dos números previstos pela regra  $4n+2$  de Hückel.
- O anel não é plano.

### Comentários

Vejamos as condições preconizadas pela Regra de Hückel para que um anel monocíclico seja aromático:

- O anel deve apresentar ligações simples e duplas conjugadas por toda a sua estrutura;
- O anel deve ser plano;
- O anel deve ter um número de elétrons pi igual a  $4n + 2$ ;

O [10]-anuleno satisfaz a primeira e a terceira condições, mas não é aromático. Isso significa necessariamente que o seu ciclo não é plano.

A descoberta do [10]-anuleno representou um grande entrave à Regra de Hückel, pois, apesar de seguir a numeração  $4n + 2$ , não é aromático, porque não possui anel plano. Felizmente, mais adiante, foram sintetizados os compostos [14] e [18]-anuleno que são planos e aromáticos.

### Gabarito: D

---

#### 12. (TFC – Inédita)

A reação do benzeno com o cloreto de neopentila,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ , na presença de cloreto de alumínio, o produto principal é o 2-metil-2-fenilbutano, não o neopentilbenzeno. Explique por que isso acontece.



## Comentários

O carbocátion que seria formado pelo cloreto de neopentila é primário. Portanto, apresenta tendência a sofrer um rearranjo, formando um carbocátion terciário mais estável.

**Gabarito: A**

## 5. Lista de Questões Propostas

### CONSTANTES

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

### DEFINIÇÕES

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

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

Condições normais de temperatura e pressão (CNTP): 0°C e 760 mmHg

Condições ambientes: 25 °C e 1 atm

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

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

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



### MASSAS MOLARES

Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )	Elemento Químico	Número Atômico	Massa Molar (g mol <sup>-1</sup> )
H	1	1,01	Mn	25	54,94
Li	3	6,94	Fe	26	55,85
C	6	12,01	Co	27	58,93
N	7	14,01	Cu	29	63,55
O	8	16,00	Zn	30	65,39
F	9	19,00	As	33	74,92
Ne	10	20,18	Br	35	79,90
Na	11	22,99	Mo	42	95,94
Mg	12	24,30	Sb	51	121,76
Al	13	26,98	I	53	126,90
Si	14	28,08	Ba	56	137,33
S	16	32,07	Pt	78	195,08
Cl	17	35,45	Au	79	196,97
Ca	20	40,08	Hg	80	200,59

#### 1. (TFC – Inédita)

Assinale a alternativa INCORRETA:

- a) O orbital  $sp^2$  possui mais caráter s do que o orbital  $sp^3$ .



- b) O orbital híbrido  $sp^2$  é mais penetrante que o orbital híbrido  $sp^3$ .
- 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. (UFRJ-1996)

Os alcenos, devido à presença de insaturação, são muito mais reativos do que os alcanos. Eles reagem, por exemplo, com haletos de hidrogênio tornando-se assim compostos saturados.

- a) Classifique a reação entre um alceno e um haleto de hidrogênio.
- b) Apresente a fórmula estrutural do produto principal obtido pela reação do HCℓ com um alceno de fórmula molecular  $C_6H_{12}$ , que possui um carbono quaternário.

## 5. (TFC – Inédita)

A respeito do ciclopenta-1,3-dieno:

- a) Escreva uma estruturas de ressonância.
- b) Escreva a reação do ciclopenta-1,3-dieno com o eteno. Dê o nome IUPAC do produto formado.

## 6. (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

### 7. (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.

### 8. (TFC – Inédita)

Determine os produtos das ozonólises dos seguintes alcenos:

- a) Propeno
- b) 3-metil-pent-2-eno.
- c) 1,4-hexadieno

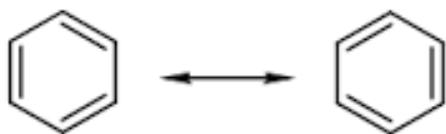
### 9. (TFC – Inédita)

Determine os produtos das reações do propino com:

- a) Amideto de sódio ( $\text{NaNH}_2$ ) na presença de amônia líquida ( $\text{NH}_3$ );
- b) Buta-1,3-dieno;
- c) Hidrogênio em excesso na presença de níquel como catalisador;
- d) Cloreto de hidrogênio em excesso;
- e) Trimetrisação diante de ferro a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- f) Permanganato de potássio em meio ácido

### 10. (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 direita, 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 direita, 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.

### 11. (TFC – Inédita)

A classe de compostos denominada 10-anuleno apresenta 10 carbonos com ligações simples e duplas alternadas. Porém, não é um composto aromático. Explique a origem da não-aromaticidade desse composto:

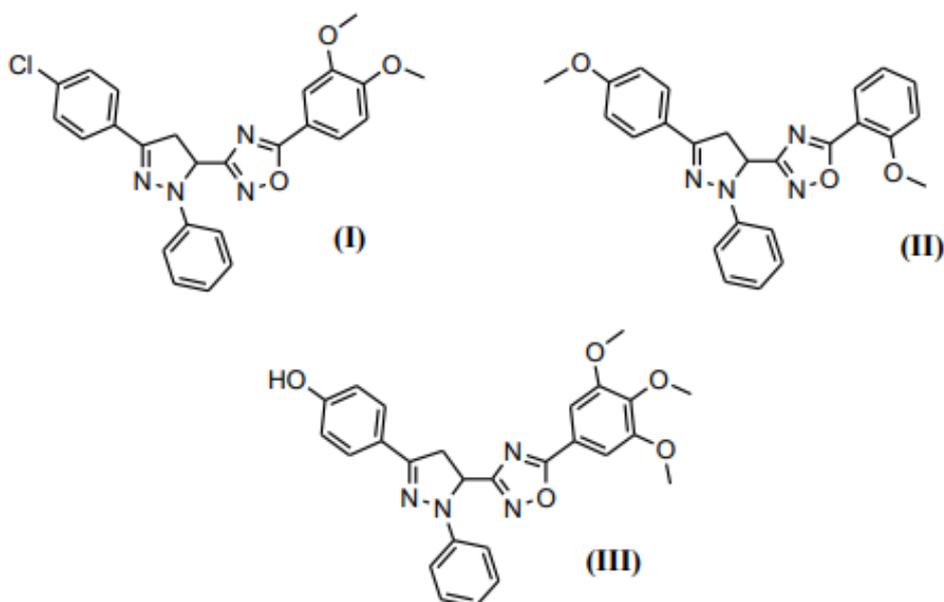
- O anel não possui 6 elétrons pi como o benzeno.
- O composto é formado por mais de um ciclo.
- O anel não possui um dos números previstos pela regra  $4n+2$  de Hückel.
- O anel não é plano.

### 12. (TFC – Inédita)

A reação do benzeno com o cloreto de neopentila,  $(CH_3)_3CCH_2Cl$ , na presença de cloreto de alumínio, o produto principal é o 2-metil-2-fenilbutano, não o neopentilbenzeno. Explique por que isso acontece.

### 13. 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:

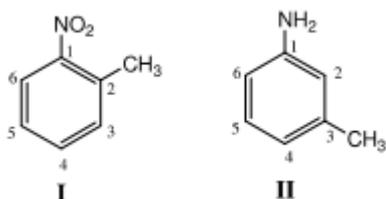
- (I) > (II) > (III)



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

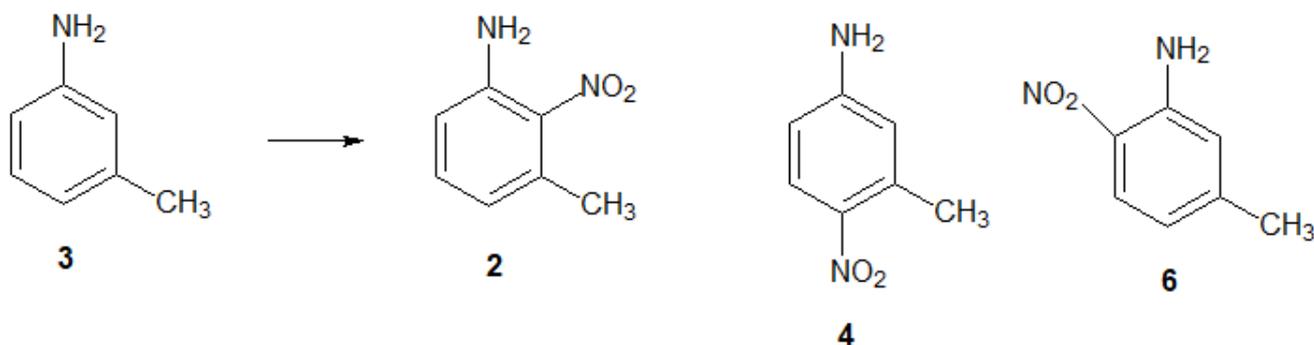
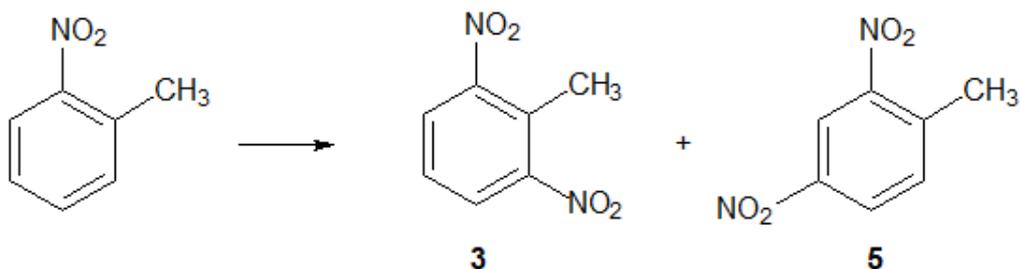
14. (IME-2013)

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



### 15. (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.

### 16. (FUVEST-2001)

A reação de um alceno com ozônio, seguida da reação do produto formado com água, produz aldeídos ou cetonas ou misturas desses compostos. Porém, na presença de excesso de peróxido de hidrogênio, os aldeídos são oxidados a ácidos carboxílicos ou a  $CO_2$ , dependendo da posição da dupla ligação na molécula do alceno.

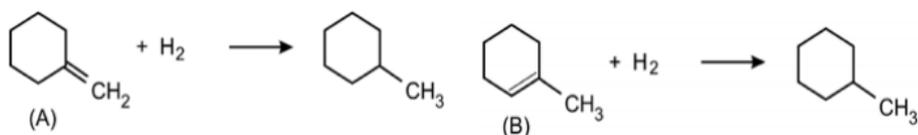
Determinado hidrocarboneto insaturado foi submetido ao tratamento acima descrito, formando-se os produtos, na proporção, em mols, de 1 para 1 para 1: dióxido de carbono, ácido pentanodióico e ácido propanoico.

a) Escreva a fórmula estrutural do hidrocarboneto insaturado que originou os três produtos acima.

b) Dentre os isômeros de cadeia aberta de fórmula molecular  $C_4H_8$ , mostre que os que não podem ser distinguidos, um do outro, pelo tratamento acima descrito. Justifique.

### 17. (Fuvest-2006 – adaptada)

Considere as seguintes reações:



a) Qual dos alcenos (A ou B) é o mais estável? Justifique.

b) A desidratação do álcool 1-metil-cicloexanol, em presença de ácido, produz cerca de 90% de um determinado alceno. Qual deve ser a fórmula estrutural desse alceno? Justifique.

### 18. (TFC – Inédita)

Embrulhar frutas verdes num papel jornal favorece seu processo de amadurecimento devido ao acúmulo de um composto gasoso produzido pelas frutas. Assinale a opção que indica o composto responsável por esse fenômeno.

- a) Eteno
- b) Metano
- c) Dióxido de carbono
- d) Monóxido de carbono
- e) Amônia

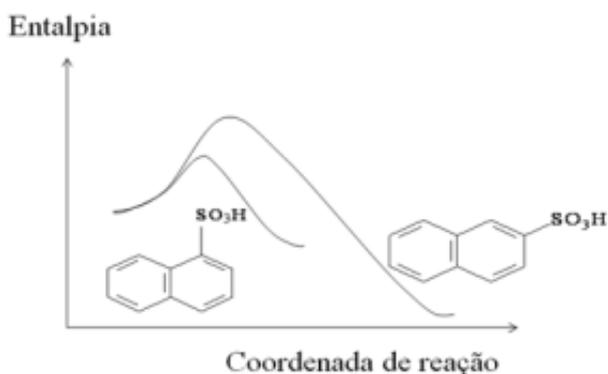


### 19. (IME-2013)

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.

### 20. (ITA-2012)

A reação de sulfonação do naftaleno ocorre por substituição eletrofílica nas posições  $\alpha$  e  $\beta$  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  $\alpha$  do naftaleno é mais reativa do que a  $\beta$ .

III – O isômero  $\beta$  é mais estável que o isômero  $\alpha$

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

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

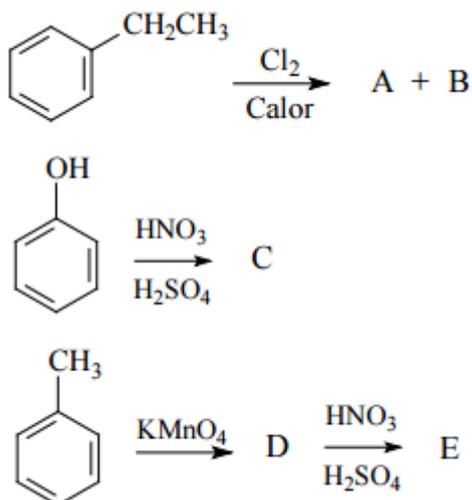
### 21. (TFC – Inédita – Desafio)

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

### 22. (ITA-2012)

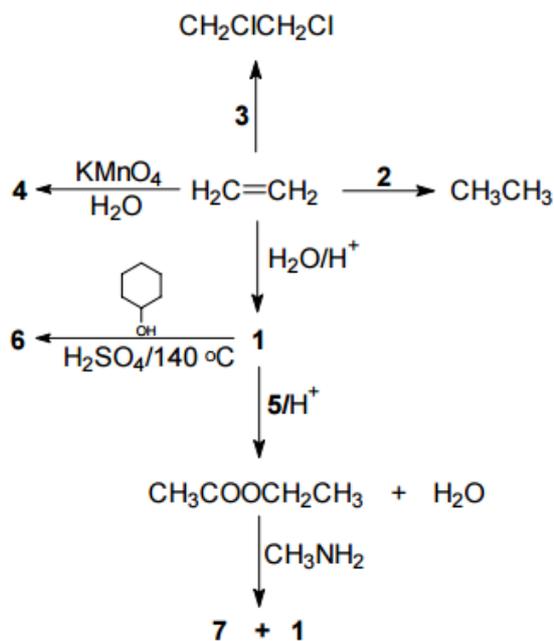
Apresente os respectivos produtos (A, B, C, D e E) das reações químicas representadas pelas seguintes equações:





**23. (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.

**24. (IME-2007)**

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

- Ciclopenteno;
- Ciclopentano;
- Trans-1,2-dibromociclopentano.



## 25. (Solomons)

Quando o 1,3,5-cicloheptatrieno reage com um equivalente em quantidade de matéria de bromo em tetracloreto de carbono a 0°C, ele sofre adição 1,6 (nos carbonos 1 e 6).

c) Escreva a estrutura desse produto.

d) Com aquecimento, esse produto de adição-1,6 perde HBr rapidamente para formar um composto com a fórmula molecular  $C_7H_7Br$ , denominado brometo de tropílio. O brometo de tropílio é insolúvel em solventes apolares, mas é solúvel em água; ele tem um ponto de fusão inesperadamente alto (230°C) e, quando tratado com nitrato de prata, uma solução aquosa do brometo de tropílio, dá um precipitado de AgBr. O que esses resultados experimentais sugerem sobre a ligação no brometo de tropílio?

## 26. (Fuvest-2006)

Uma mesma oleofina pode ser transformada em álcoois isoméricos por dois métodos alternativos:

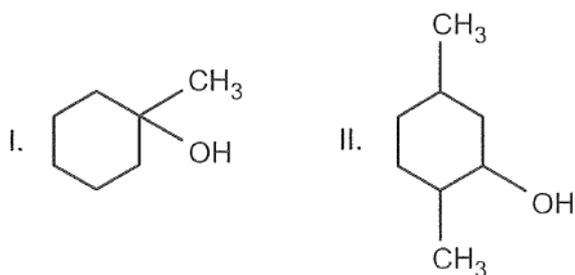
Método A: Hidratação catalisada por ácido:



Método B: Hidroboração:



No caso da preparação dos álcoois



e com base nas informações fornecidas (método A e método B), dê a fórmula estrutural da oleofina a ser utilizada e o método que permite preparar

a) o álcool I

b) o álcool II

Para os itens A e B, caso haja mais de uma oleofina ou mais de um método, cite-os todos.

c) Copie as fórmulas estruturais dos álcoois I e II e, quando for o caso, assinale com asteriscos os carbonos assimétricos.

## 27. (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.

**28. (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

**29. (TFC – Inédita)**

Determine qual dos alcenos deve ter o menor calor de hidrogenação:

- a) E-but-2-eno ou Z-but-2-eno
- b) 2-metil-pent-2-eno ou 2,3-but-2-eno

**30. (TFC – Inédita)**

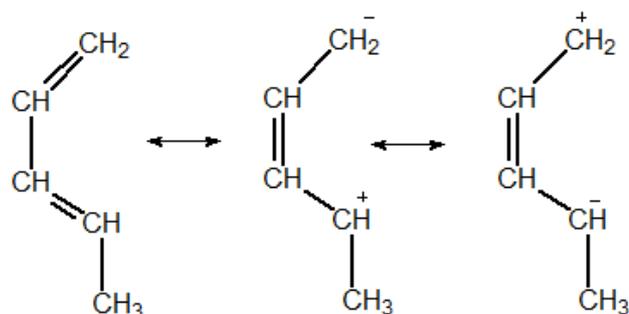
O 1,4-diclorobutano é um interessante reagente da Química Orgânica.

- a) Escreva a reação desse composto com sódio metálico.
- b) Escreva a reação de eliminação desse composto na presença de tert-butóxido de sódio.

**31. (TFC – Inédita)**

A respeito do 1,3-pentadieno, escreva:

- a) A seguir, temos as estruturas de ressonância possíveis para o composto. Entre as formas que envolvem distribuições de carga, qual das duas deve contribuir mais para o composto? Isto é, qual das duas é mais estável?



Com base na sua resposta para o item a, responda os seguintes itens:

- b) A reação de adição de HI a baixas temperaturas.
- c) A reação de adição de HI a elevadas temperaturas.



d) A reação com o etino.

### 32. (TFC – Inédita)

A Regra de Markovnikov estabelece que o hidrogênio sempre se adiciona ao carbono mais hidrogenado. Uma importante exceção a essa regra é o propadieno.

- Mostre e explique por que a adição de  $\text{HCl}$  ao propadieno produz o 1-cloroprop-2-eno.
- Ao realizar uma nova adição de  $\text{HCl}$ , essa segunda etapa seguirá a Regra de Markovnikov?

### 33. (ITA-58)

Um composto de fórmula  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (I) foi hidrogenado cataliticamente ao álcool  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (II). Este foi desidratado ao hidrocarboneto insaturado  $\text{C}_4\text{H}_8$  (III). Por último, o hidrocarboneto foi submetido a uma ozonólise seguida de hidrólise, fornecendo o aldeído:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  (IV). Escreva as fórmulas estruturais e os nomes oficiais dos compostos I, II, III e IV.

### 34. (V. Nehmi)

Um haleto de alquila monoclorado A, opticamente ativo, é tratado por potassa alcóolica dando B. O composto B é tratado por ácido clorídrico dando C, isômero de A, opticamente inativo. O composto C é novamente tratado por potassa alcóolica dando D, cuja ozonólise dá acetona (propanona) como único produto orgânico.

- Determinar os compostos A, B, C e D e equacionar as reações.
- Explique por que a adição de  $\text{HX}$  ao composto B produz um haleto diferente de A.

### 35. (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?

### 36. (TFC – Inédita)

A respeito do 2,3 dibromo butano:

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

### 37. (TFC – Inédita)

Um químico determinou que a fórmula molecular de um hidrocarboneto era  $\text{C}_4\text{H}_6$ . 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.

**38. (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:

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

**39. (TFC – Inédita)**

Um hidrocarboneto A de fórmula molecular  $C_8H_{10}$  é capaz de reagir com sódio metálico. Determine a sua fórmula estrutural e o seu nome IUPAC, sabendo que ele é opticamente ativo.

**40. (TFC – Inédita)**

Proponha um método de síntese para o neopentilbenzeno a partir do benzeno e haletos orgânicos.

**41. (TFC – Inédita)**

A nitração do benzeno produz o nitrobenzeno  $C_6H_5NO_2$ . Sabendo-se que o ácido nítrico é mais fraco que o ácido sulfúrico, de modo que, diante deste, aquele se comporta como uma base de Brønsted-Lowry, responda as perguntas a seguir:

- Escreva a reação do ácido nítrico com ácido sulfúrico, considerando também a perda de uma molécula de água pelo ácido nítrico.
- O íon resultante do ácido nítrico é um eletrófilo ou nucleófilo?
- Escreva a reação de nitração do benzeno. Essa reação é de que tipo?
- Na reação de nitração do benzeno, qual é o papel do ácido sulfúrico?

**42. (TFC – Inédita)**

A amida de sódio  $NaNH_2$  é um importante reagente em química orgânica. Esse composto é obtido pela reação de sódio metálico com gás amônia perto de seu ponto de ebulição ( $-33^\circ C$ ) na presença de nitrato de ferro (III) como catalisador. A respeito desse composto, responda os seguintes itens:

- Escreva a equação de auto-ionização da amônia líquida.
- Escreva a reação de formação da amida de sódio a partir de gás amônia e sódio metálico.
- Escreva a reação de dissolução da amida de sódio em amônia líquida. A solução formada é condutora?
- Determine a geometria molecular do ânion. O ângulo de ligação deve ser maior ou menor que o da água?

A amida de sódio é um material bastante delicado, pois reage violentamente com vários compostos. Escreva as reações dessa substância com:



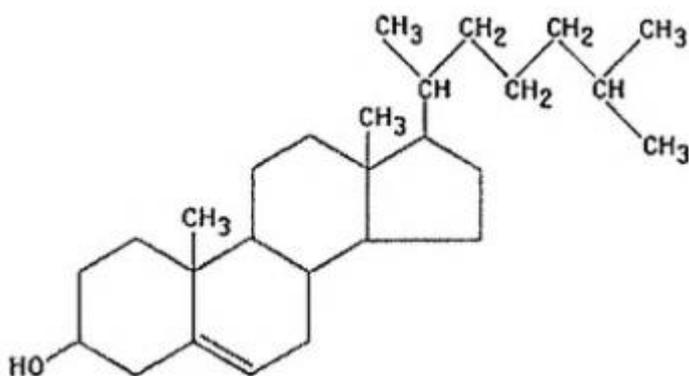
- e) A água.
- f) O oxigênio atmosférico, produzindo dióxido de nitrogênio.
- g) Para-cloro tolueno

### 43. (TFC – Inédita)

A anilina é bastante usada em corantes, mas também é um importante reagente em Química Orgânica. A respeito dela, discuta as seguintes afirmações

- a) A anilina é uma base mais forte ou mais fraca que a amônia? É de esperar que ela seja solúvel em água?
- b) Escreva a reação da anilina com nitrito de sódio na presença de ácido clorídrico, formando o composto A, um importante reagente orgânico.
- c) Determine o produto final quando se adiciona uma solução de iodeto de potássio ao reagente A.
- d) Proponha um método de síntese para o éter para-metil fenílico a partir do reagente A.

Assinale a opção que apresenta a afirmação correta sobre o colesterol.



- a) Não é capaz de decorar a água de bromo.
- b) Sua reação com o permanganato de potássio em meio ácido produz um composto que apresenta as funções cetona e ácido carboxílico.
- c) Pode reagir por substituição eletrofílica com o cloro na presença de catalisador.
- d) Possui anéis com elevada tensão angular.
- e) É um composto aquiral.

Três alcenos foram submetidos ao processo de oxidação enérgica diante de permanganato de potássio em meio ácido e notou-se que:

I – na oxidação do alceno A, notou-se um forte cheiro de vinagre, que foi o único produto orgânico produzido.

II – na oxidação do alceno B, notou-se a liberação de CO<sub>2</sub>.



III – na oxidação do alceno C, embora isômero de B, notou-se a liberação de apenas metade da quantidade de  $\text{CO}_2$  liberada na reação de B.

Possíveis hidrocarbonetos desse processo são:

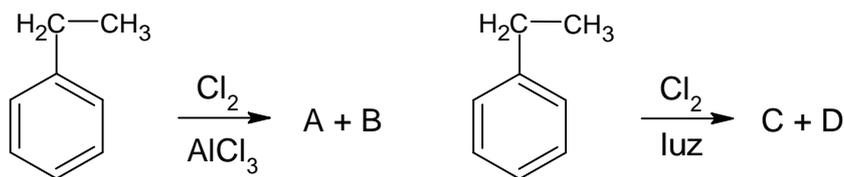
- a) A: but-2-eno; B: hex-1-eno; C: hex-3-eno
- b) A: eteno; B: hexa-1,5-dieno; C: hexa-1,3-dieno
- c) A: but-2-eno; B: hexa-1,5-dieno; C: hexa-1,3-dieno
- d) A: eteno; B: hexa-1,3-dieno; C: hexa-1,5-dieno
- e) A: but-2-eno; B: hexa-2,4-dieno; C: hexa-1,3-dieno

No estudo da Química Orgânica, é muito importante identificar as condições em que uma reação pode acontecer, particularmente, no caso de compostos que apresentam cadeias mistas, como o etil-benzeno.

O etil-benzeno pode ser visto como um composto de cadeia mista aromática e normal. Portanto, esse composto tem parte de sua estrutura típica de um composto aromático e parte típica de um alceno.

Dessa forma, ele é capaz de reagir com o cloro de formas diferentes: por substituição eletrofílica ou por substituição radicalar, a depender das condições em que a reação acontece.

Com base no texto anterior, considere as seguintes reações do etil-benzeno:



A respeito dessa reação, considere que houve apenas a substituição de um único átomo de hidrogênio do cloro-etano, são feitas as seguintes afirmações:

I – Os compostos A e B são formados por substituição eletrofílica, enquanto os compostos C e D são formados por substituição radicalar.

II – O composto A pode ser o meta-cloro-etil-benzeno;

III – Os compostos C e D podem ser o orto-cloro-etil-benzeno e o para-cloro-etil-benzeno;

IV – O grupo etil é um grupo ativante do anel aromático nas reações de substituição eletrofílica.

São corretas:

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



O produto da reação do brometo de *n*-propila com o cianeto de sódio é:

- a) 1-cianopropano.
- b) 2-cianopropano.
- c) 1-ciano-2-bromo-propano.
- d) 2-ciano-1-bromo-propano.
- e) Propeno.



## 6. Gabarito

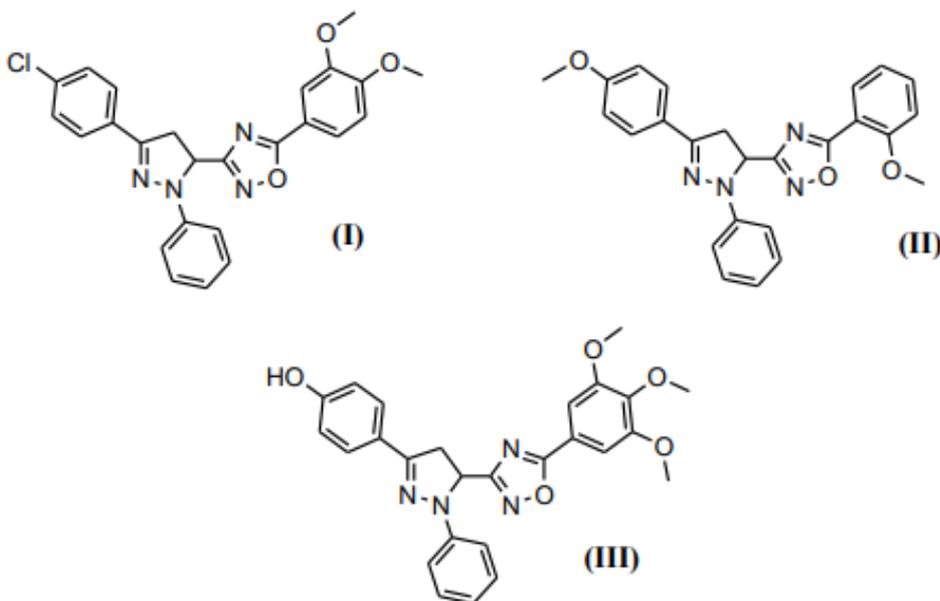
1. C
2. discursiva
3. E
4. discursiva
5. discursiva
6. discursiva
7. discursiva
8. discursiva
9. discursiva
10. A
11. D
12. A
13. E
14. E
15. discursiva
16. discursiva
17. discursiva
18. A
19. discursiva
20. D
21. discursiva
22. discursiva
23. 1 – etanol; 2 –  $H_2/Pt$ ; 3 –  $Cl_2$ ; 4 – etanodiol
24. discursiva
25. discursiva
26. discursiva
27. discursiva
28. discursiva
29. a) E-but-2-eno; b) 2,3-but-2-eno
30. a) ciclobutano; b) buta-1,3-dieno
31. discursiva
32. discursiva
33. I – butanona; II – butan-2-ol; III – but-2-eno (E ou Z); IV – etanal
34. a) A – 1-cloro-2,3-dimetil-butano. B – 2,3-dimetil-but-1-eno. C – 2-cloro-2,3-dimetil-butano. b) Regra de Markovnikov
35. A – ácido etanoico; B – etanoato de sódio; C – etano
36. discursiva
37. but-2-ino
38. 11,2L
39. A – 3-metil-pent-1-ino;
40. A – 3-metil-pent-1-ino;
41. discursiva
42. discursiva
43. discursiva
44. C
45. C
46. B
47. A



## 7. Lista de Questões Comentadas

### 13. 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.

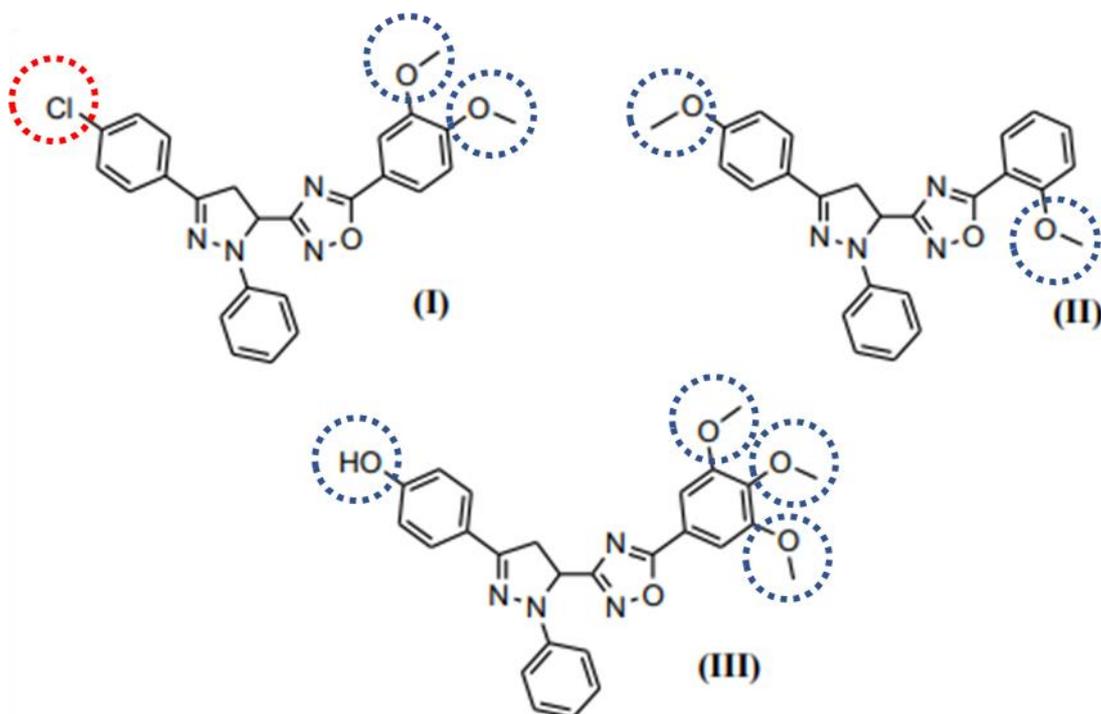
A atividade antioxidante desses compostos está relacionada a sua capacidade de doar **elétrons** ou **radicais hidrogênio**. Baseado nesse conceito, é de se esperar que a ordem decrescente de atividade antioxidante das moléculas seja:

- (I) > (II) > (III)
- (I) > (III) > (II)
- (II) > (I) > (III)
- (II) > (III) > (I)
- (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.

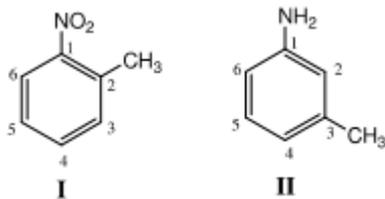
Considerando que o cloro é um grupo doador de elétrons para o anel aromático, teríamos que o composto (II) apresenta apenas dois grupos doadores, enquanto que o composto (I) apresenta três grupos. Portanto, teríamos (III) > (I) > (II).

**Gabarito: E**

#### 14. (IME-2013)

Considere as duas moléculas abaixo:



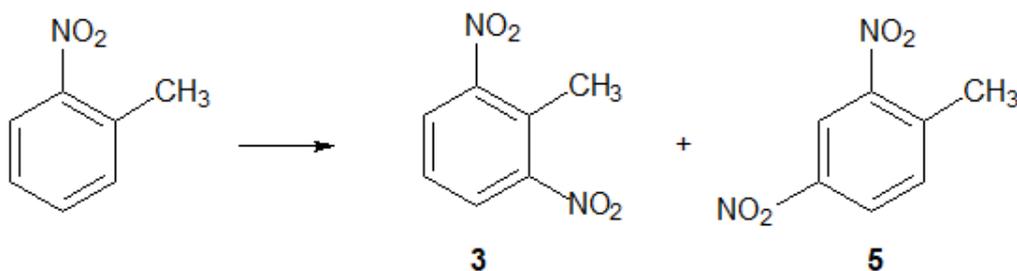


Ambas sofrerão nitração nos anéis aromáticos via substituição eletrofílica. Dentre as opções a seguir, a única que indica posições passíveis de substituição nas moléculas I e II, respectivamente, é:

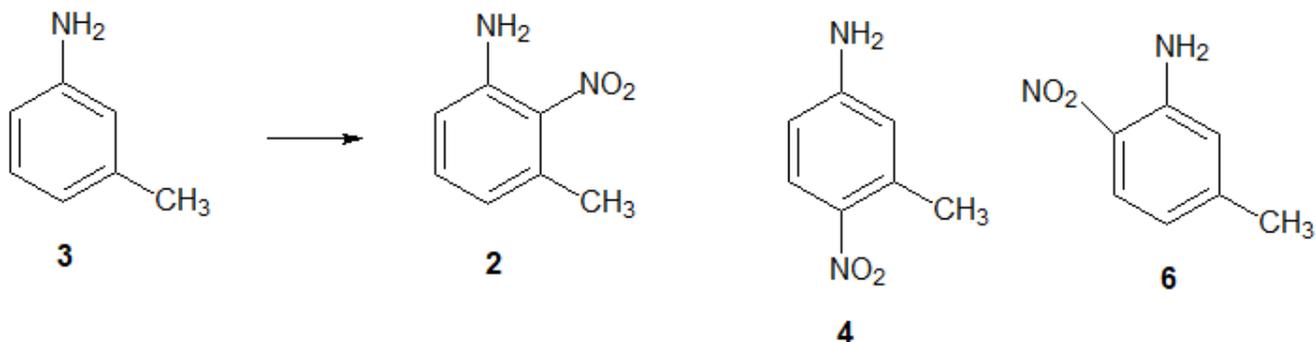
- a) 4 e 4
- b) 6 e 6
- c) 5 e 2
- d) 3 e 5
- e) 4 e 6

### Comentários

Devemos nos lembrar que o grupo nitro é meta-dirigente, enquanto o grupo  $-CH_3$  é orto-para-dirigente. 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.



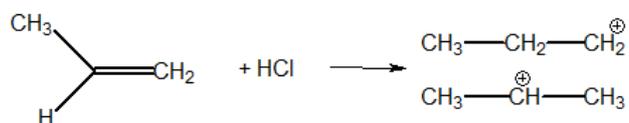
**Gabarito: E**

### 15. (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.

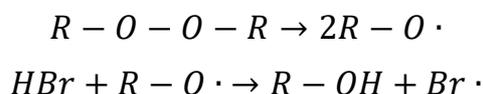
### Comentários

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

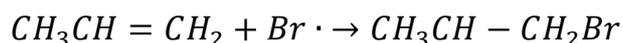


Como o carbocátion secundário é mais estável que o primário, ele é mais facilmente formado. Esse carbocátion, então, reage com o íon brometo, formando o 2-bromopropano.

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

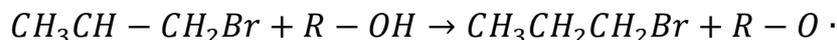


A adição do radical bromo tende a formar um radical secundário, que é mais estável que o primário, portanto:



Finalmente, o radical reage:





### Gabarito: discursiva

#### 16. (FUVEST-2001)

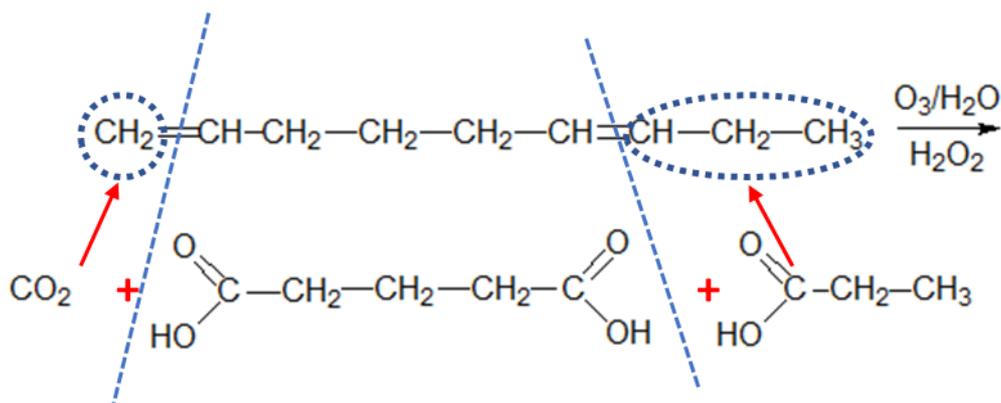
A reação de um alceno com ozônio, seguida da reação do produto formado com água, produz aldeídos ou cetonas ou misturas desses compostos. Porém, na presença de excesso de peróxido de hidrogênio, os aldeídos são oxidados a ácidos carboxílicos ou a  $CO_2$ , dependendo da posição da dupla ligação na molécula do alceno.

Determinado hidrocarboneto insaturado foi submetido ao tratamento acima descrito, formando-se os produtos, na proporção, em mols, de 1 para 1 para 1: dióxido de carbono, ácido pentanodióico e ácido propanoico.

- Escreva a fórmula estrutural do hidrocarboneto insaturado que originou os três produtos acima.
- Dentre os isômeros de cadeia aberta de fórmula molecular  $C_4H_8$ , mostre que os que não podem ser distinguidos, um do outro, pelo tratamento acima descrito. Justifique.

#### Comentários

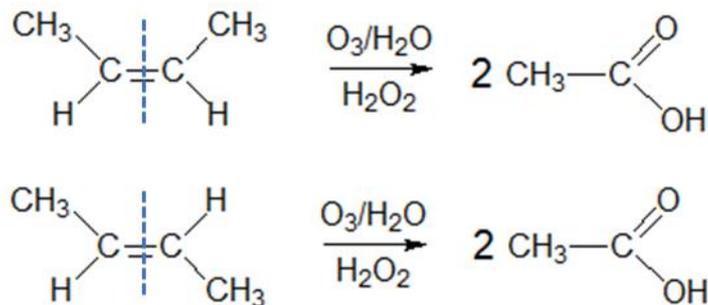
- O ácido pentanodióico, por ter uma dois grupos funcionais, com certeza, foi produzido a partir do centro da molécula. Portanto, escrevendo juntos os três produtos e substituindo os grupos oxigenados por ligações duplas, teremos:



Sendo assim, o alceno que originou os três produtos citados foi o nona-1,7-dieno.

- O par de isômeros E-Z do but-2-eno não podem ser distinguidos por esse método, já que ambos produzem exclusivamente ácido acético na sua ozonólise.

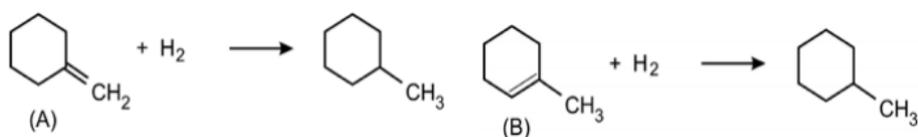




**Gabarito: discursiva**

**17. (Fuvest-2006 – adaptada)**

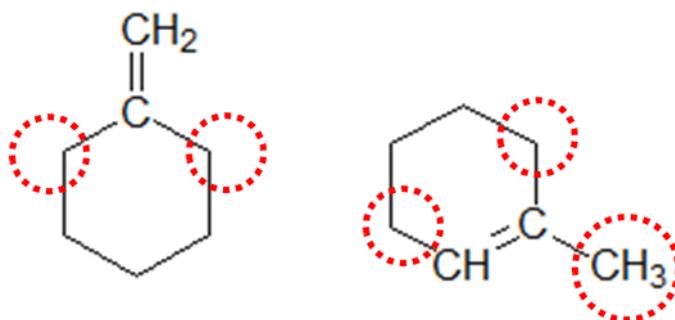
Considere as seguintes reações:



- a) Qual dos alcenos (A ou B) é o mais estável? Justifique.
- b) A desidratação do álcool 1-metil-cicloexanol, em presença de ácido, produz cerca de 90% de um determinado alceno. Qual deve ser a fórmula estrutural desse alceno? Justifique.

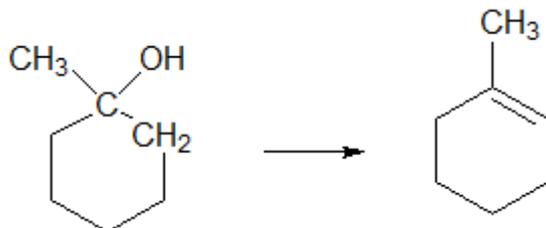
**Comentários**

- a) Quanto mais substituído um alceno, mais estável ele é.



Como o alceno B (1-metil-cicloexeno) é mais trissubstituído, ele é o mais estável.

- b) O álcool se desidrata formando o alceno mais estável. Isso também pode ser visualizado pela Regra de Zaitsev, que preconiza que o hidrogênio é retirado do carbono menos hidrogenado.



**Gabarito: discursiva**

---

### 18. (TFC – Inédita)

Embrulhar frutas verdes num papel jornal favorece seu processo de amadurecimento devido ao acúmulo de um composto gasoso produzido pelas frutas. Assinale a opção que indica o composto responsável por esse fenômeno.

- a) Eteno
- b) Metano
- c) Dióxido de carbono
- d) Monóxido de carbono
- e) Amônia

### Comentários

O etileno (nome vulgar do eteno) é um hormônio vegetal que promove o amadurecimento de frutas. Ao embrulhá-las com jornal, temos o objetivo de impedir que esse gás escape.

**Gabarito: A**

---

### 19. (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.

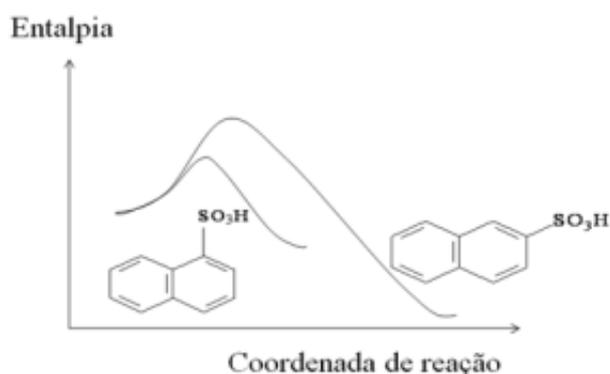
### Comentários

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

#### 20. (ITA-2012)

A reação de sulfonação do naftaleno ocorre por substituição eletrofilica nas posições  $\alpha$  e  $\beta$  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  $\alpha$  do naftaleno é mais reativa do que a  $\beta$ .

III – O isômero  $\beta$  é mais estável que o isômero  $\alpha$

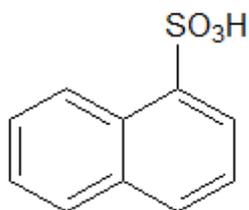
Das afirmações acima, está (ão) CORRETA(S) apenas:

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

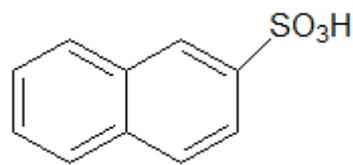


## Comentários

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

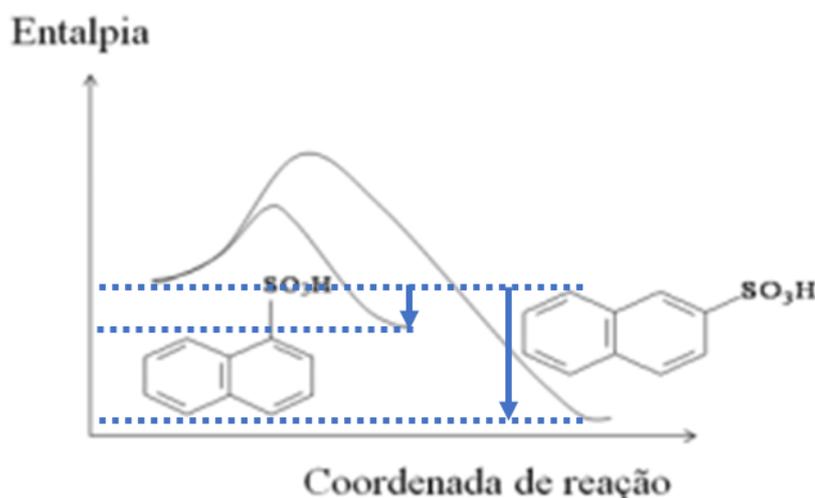


ácido alfa-naftalenossulfônico



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.



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 estável, porque é na sua formação que se observa a maior liberação de energia.

**Gabarito: D**

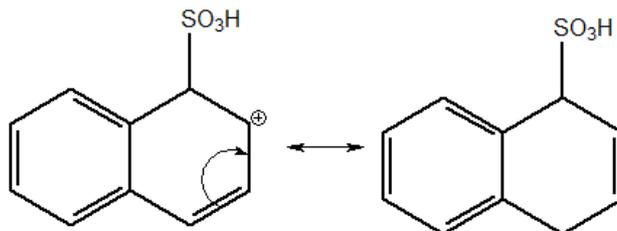
## 21. (TFC – Inédita – Desafio)

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

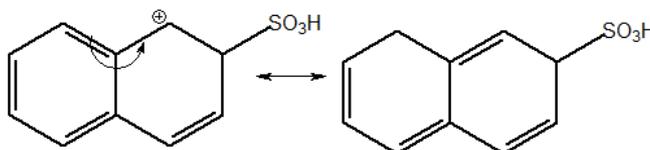


## Comentários

Quando a substituição ocorre na posição  $\alpha$ , 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  $\beta$ . Nesse caso, a ressonância implica quebrar o outro anel aromático.

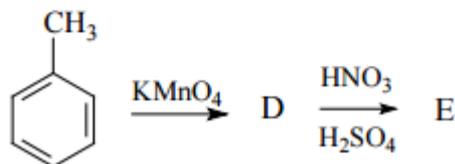
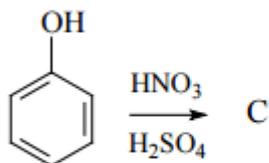
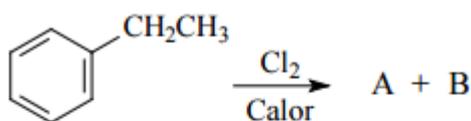


Sendo assim, o complexo ativado decorrente da substituição na posição  $\beta$  é menos estável, isto é, apresenta maior energia.

## Gabarito: discursiva

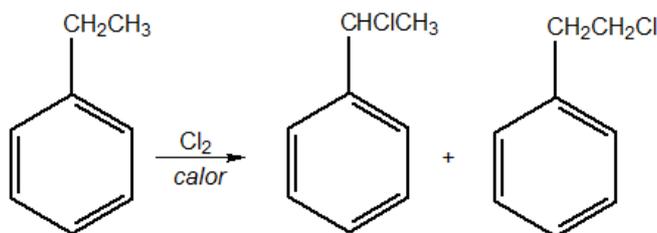
### 22. (ITA-2012)

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

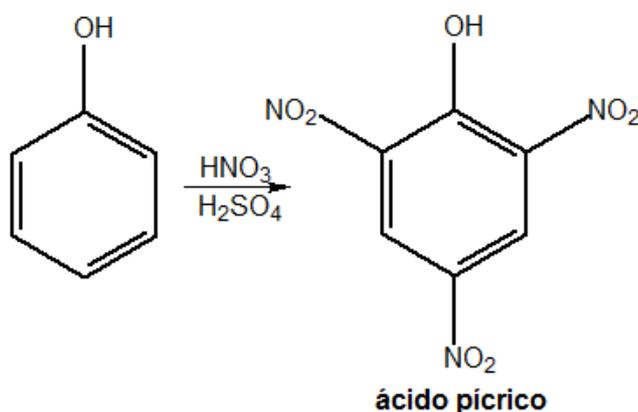


## Comentários

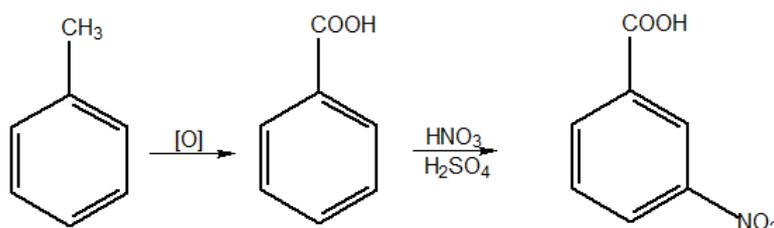
A cloração do etilbenzeno na presença de calor provoca substituição na cadeia lateral. Para que aconteça a substituição eletrofílica, deve ocorrer a presença de catalisador.



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.

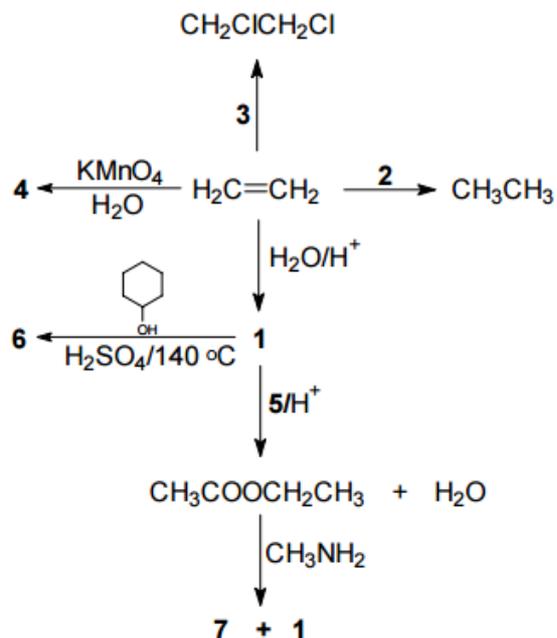


**Gabarito: discursiva**

### 23. (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.

### Comentários

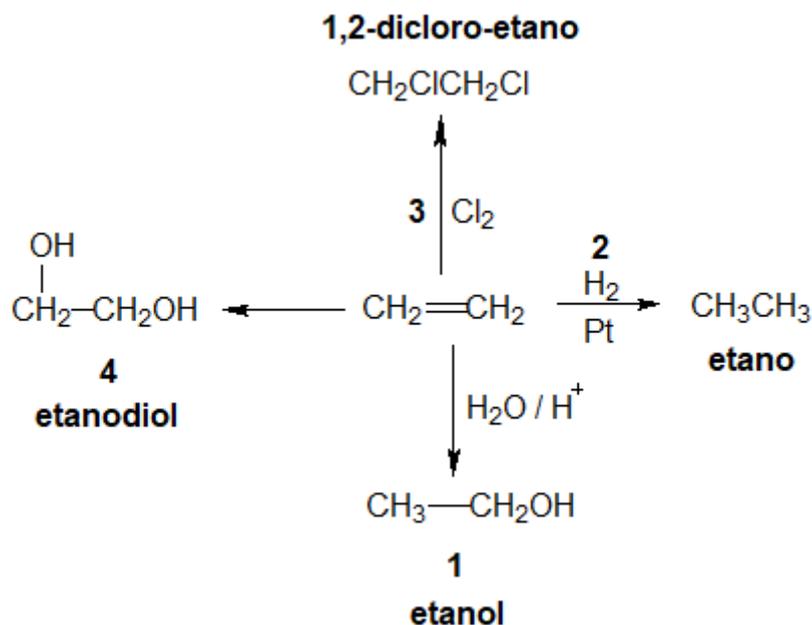
A reação 1 trata da hidratação do eteno. Portanto o produto é o etanol.

A reação 2 é a hidrogenação do alceno, portanto deve-se adicionar  $\text{H}_2/\text{Pt}$ .

A reação 3 é a cloração do alceno, portanto deve-se adicionar  $\text{Cl}_2$ .

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





**Gabarito: 1 – etanol; 2 –  $\text{H}_2/\text{Pt}$ ; 3 –  $\text{Cl}_2$ ; 4 – etanodiol**

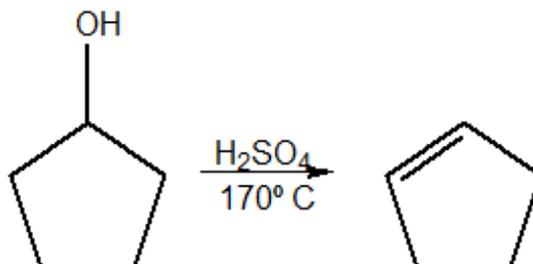
#### 24. (IME-2007)

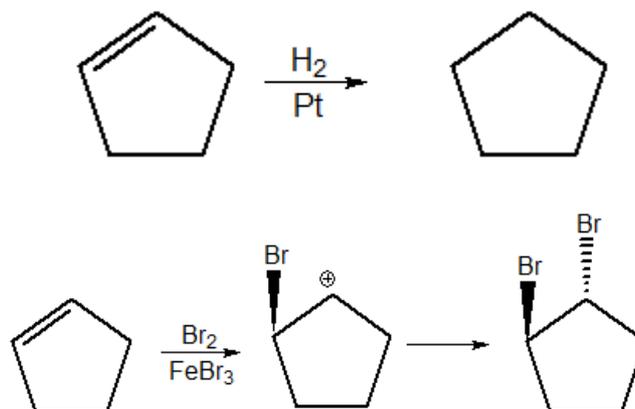
Partindo do ciclopentanol, mostre as equações químicas com as fórmulas estruturais planas e as condições necessárias para preparar:

- Ciclopenteno;
- Ciclopentano;
- Trans-1,2-dibromociclopentano.

#### Comentários

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





**Gabarito: discursiva**

### 25. (Solomons)

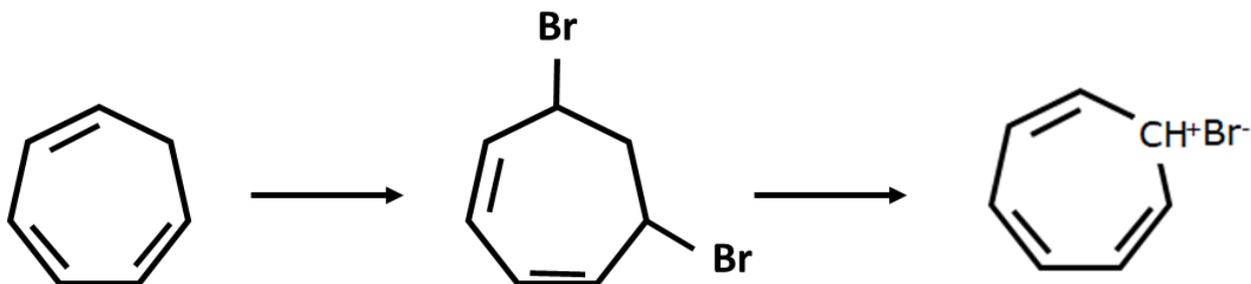
Quando o 1,3,5-cicloheptatrieno reage com um equivalente em quantidade de matéria de bromo em tetracloreto de carbono a 0°C, ele sofre adição 1,6 (nos carbonos 1 e 6).

- c) Escreva a estrutura desse produto.
- d) Com aquecimento, esse produto de adição-1,6 perde HBr rapidamente para formar um composto com a fórmula molecular  $C_7H_7Br$ , denominado *brometo de tropílio*. O brometo de tropílio é insolúvel em solventes apolares, mas é solúvel em água; ele tem um ponto de fusão inesperadamente alto (230°C) e, quando tratado com nitrato de prata, uma solução aquosa do brometo de tropílio, dá um precipitado de AgBr. O que esses resultados experimentais sugerem sobre a ligação no brometo de tropílio?

### Comentários

O 1,3,5-cicloheptatrieno é um alceno com simples e duplas conjugadas, por isso pode sofrer adição 1,6 de bromo, formando o tropílio (5,7-dibromo ciclo epta 1,3-dieno).

Os dados experimentais a respeito do brometo de tropílio mostram que é um composto iônico. O tropílio, na realidade, forma um cátion aromático, com 6 elétrons pi deslocalizados.



De maneira geral, os cátions de hidrocarbonetos são instáveis, de modo que essa categoria não forma compostos iônicos. Porém, o cátion  $C_7H_6^+$  tem uma estabilidade maior, porque é um íon aromático e se estabiliza por ressonância.

### Gabarito: discursiva

#### 26. (Fuvest-2006)

Uma mesma oleofina pode ser transformada em álcoois isoméricos por dois métodos alternativos:

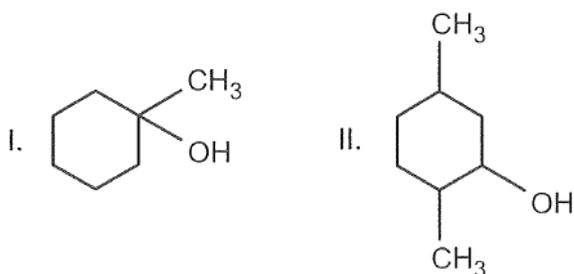
Método A: Hidratação catalisada por ácido:



Método B: Hidroboração:



No caso da preparação dos álcoois



e com base nas informações fornecidas (método A e método B), dê a fórmula estrutural da oleofina a ser utilizada e o método que permite preparar

- o álcool I
- o álcool II

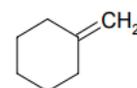
Para os itens A e B, caso haja mais de uma oleofina ou mais de um método, cite-os todos.



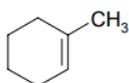
- c) Copie as fórmulas estruturais dos álcoois I e II e, quando for o caso, assinale com asteriscos os carbonos assimétricos.

### Comentários

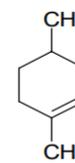
Pode-se notar pelos exemplos que, no método A, a hidroxila é adicionada ao carbono com dupla ligação menos hydrogenado (hidratação), enquanto no método B, a adição da hidroxila ocorre no carbono mais hydrogenado de dupla ligação (hidroboração). Assim:



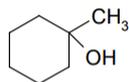
- a) O álcool I poder ser obtido pelo método A, a partir dos compostos abaixo:



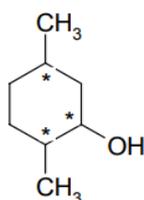
- b) O álcool II pode ser obtido pelo método B, a partir do composto:



- c) Carbonos assimétricos são aqueles que possuem 4 ligantes diferentes, portanto:



Nenhum carbono assimétrico



Três carbonos assimétricos

### Gabarito: discursiva

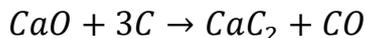
#### 27. (IME-2009)

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.

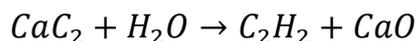
### Comentários

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

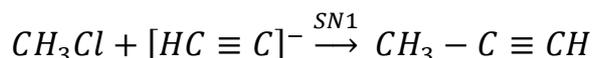




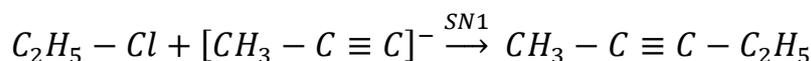
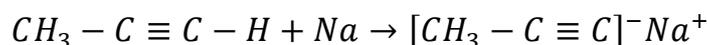
A hidrólise do carbeto de cálcio, por sua vez, produz o acetileno, o primeiro reagente orgânico:



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



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



### Gabarito: discursiva

#### 28. (TFC – Inédita)

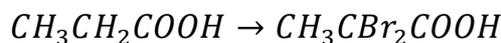
Determine os produtos da bromação dos seguintes compostos:

- Propano na presença de luz ultravioleta.
- Ácido propanoico no escuro.
- Ciclopropano
- Ciclohexano

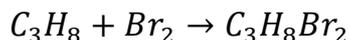
#### Comentários



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

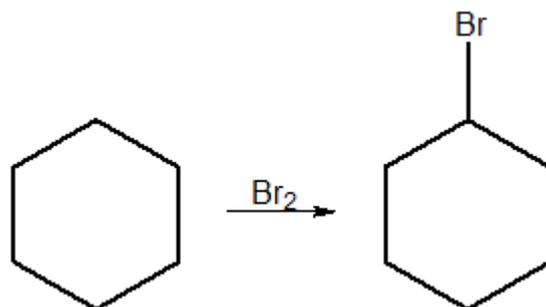


c) O ciclopropano reage por adição



d) O ciclohexano reage por substituição:





**Gabarito: discursiva**

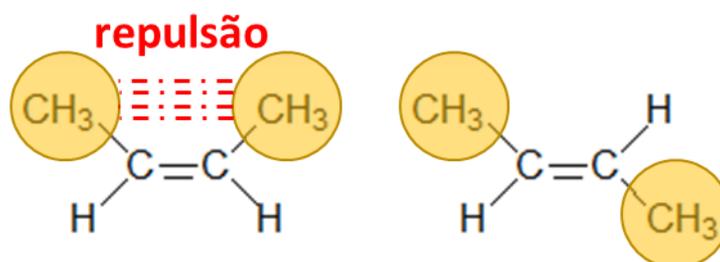
**29. (TFC – Inédita)**

Determine qual dos alcenos deve ter o menor calor de hidrogenação:

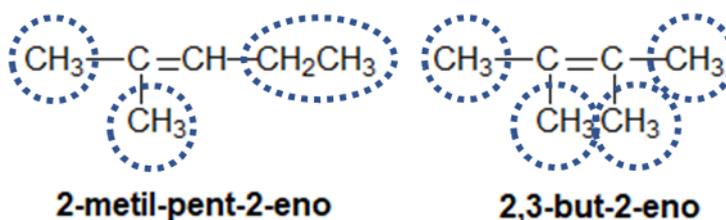
- E-but-2-eno ou Z-but-2-eno
- 2-metil-pent-2-eno ou 2,3-but-2-eno

**Comentários**

- Entre dois isômeros geométricos, o isômero trans (ou E) é o mais estável, devido ao fato de que os grupos mais volumosos estão mais distanciados.



- Considere as estruturas.



O alceno mais substituído é o mais estável. Como o 2,3-but-2-eno é tetrassubstituído, ele é mais estável que o 2-metil-pent-2-eno, que é trissubstituído.

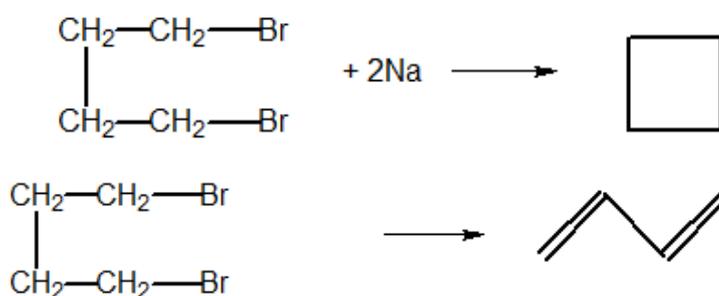
**Gabarito: a) E-but-2-eno; b) 2,3-but-2-eno**

### 30. (TFC – Inédita)

O 1,4-diclorobutano é um interessante reagente da Química Orgânica.

- Escreva a reação desse composto com sódio metálico.
- Escreva a reação de eliminação desse composto na presença de tert-butoxido de sódio.

#### Comentários

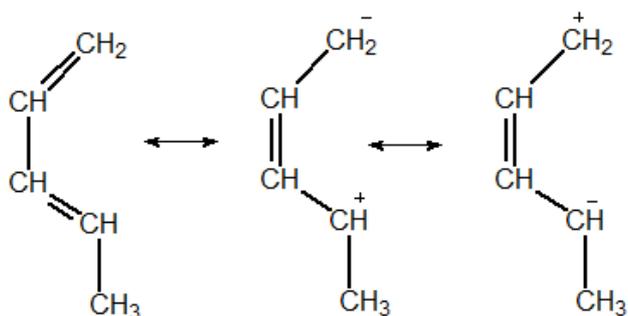


**Gabarito: a) ciclobutano; b) buta-1,3-dieno**

### 31. (TFC – Inédita)

A respeito do 1,3-pentadieno, escreva:

- A seguir, temos as estruturas de ressonância possíveis para o composto. Entre as formas que envolvem distribuições de carga, qual das duas deve contribuir mais para o composto? Isto é, qual das duas é mais estável?



Com base na sua resposta para o item a, responda os seguintes itens:

- A reação de adição de HI a baixas temperaturas.
- A reação de adição de HI a elevadas temperaturas.
- A reação com o etino.

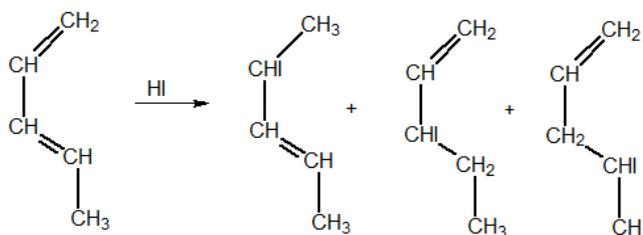


## Comentários

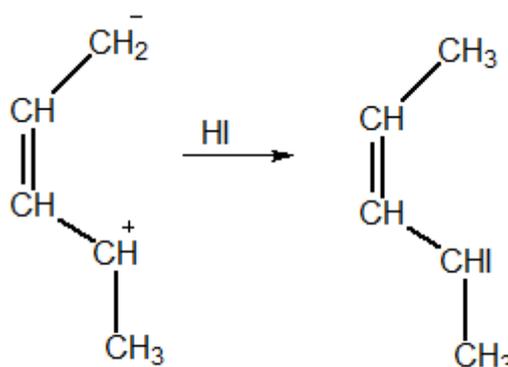
Para responder a essa questão, o aluno deve se lembrar da Regra de Estabilidade dos Carbocátions e também das propriedades dos alcadienos. As adições de HI seguem a Regra de Markovnikov. A baixas temperaturas, a adição é 1,2. A elevadas temperaturas, a adição é 1,4.

a) A primeira forma de ressonância é mais estável, portanto contribui mais para a estrutura do alcadieno do que a segunda, visto que o carbocátion secundário é mais estável que o primário.

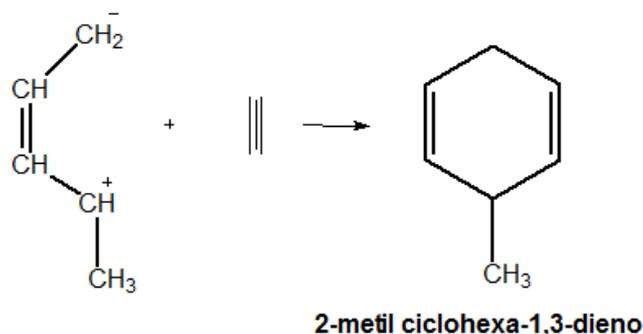
b) A adição 1,2 pode ocorrer de várias formas:



c) A elevadas temperaturas, a adição 1,4 deve seguir a primeira forma de ressonância:



d) Ocorre a reação de Diels-Alder:



**Gabarito: discursiva**



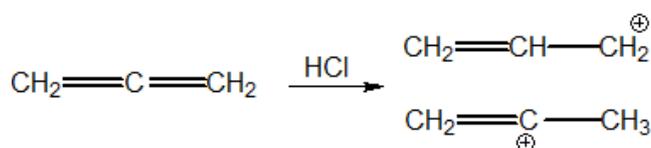
**32. (TFC – Inédita)**

A Regra de Markovnikov estabelece que o hidrogênio sempre se adiciona ao carbono mais hidrogenado. Uma importante exceção a essa regra é o propadieno.

- Mostre e explique por que a adição de HCl ao propadieno produz o 1-cloroprop-2-eno.
- Ao realizar uma nova adição de HCl, essa segunda etapa seguirá a Regra de Markovnikov?

**Comentários**

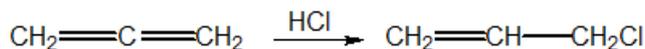
Na primeira etapa da adição eletrofílica, são possíveis de ser formados os seguintes carbocátions:



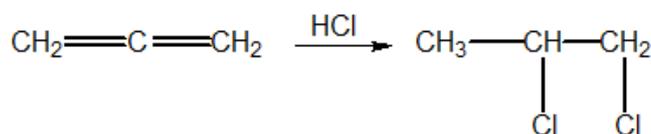
O carbocátion primário, por sua vez, é estabilizado pela ressonância:



Por causa da ressonância, o carbocátion formado é justamente o primário. Sendo assim, o produto da primeira adição de HCl ao propadieno é:



Na segunda etapa de adição de HCl, o efeito de ressonância não acontece, portanto é de se esperar que a reação siga a Regra de Markovnikov. Portanto, o produto final é o 1,2-dicloropropano.

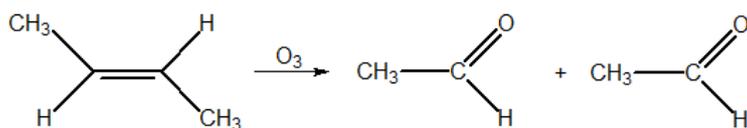
**Gabarito: discursiva****33. (ITA-58)**

Um composto de fórmula  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (I) foi hidrogenado cataliticamente ao álcool  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  (II). Este foi desidratado ao hidrocarboneto insaturado  $\text{C}_4\text{H}_8$  (III). Por último, o hidrocarboneto foi submetido a uma ozonólise seguida de hidrólise, fornecendo o aldeído:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  (IV). Escreva as fórmulas estruturais e os nomes oficiais dos compostos I, II, III e IV.



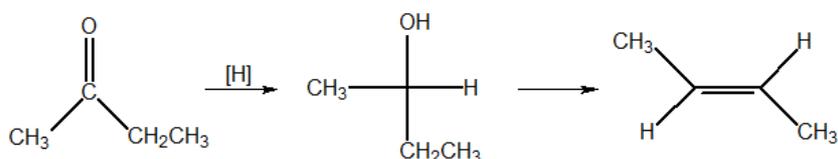
## Comentários

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



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.



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

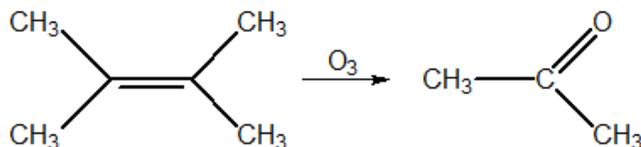
### 34. (V. Nehmi)

Um haleto de alquila monoclorado A, opticamente ativo, é tratado por potassa alcóolica dando B. O composto B é tratado por ácido clorídrico dando C, isômero de A, opticamente inativo. O composto C é novamente tratado por potassa alcóolica dando D, cuja ozonólise dá acetona (propanona) como único produto orgânico.

- Determinar os compostos A, B, C e D e equacionar as reações.
- Explique por que a adição de HX ao composto B produz um haleto diferente de A.

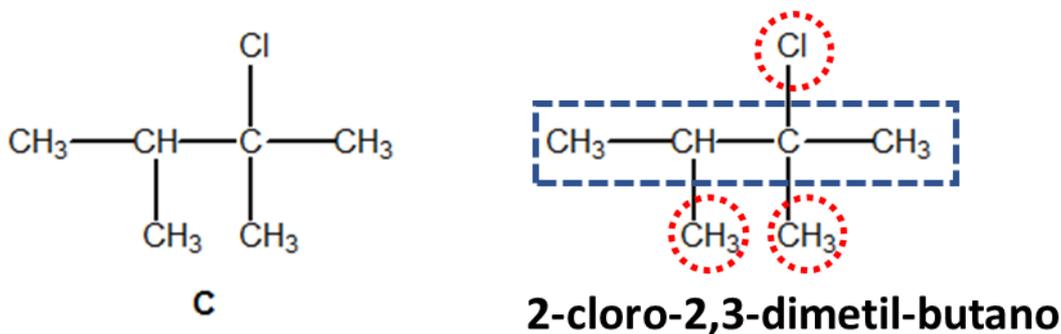
## Comentários

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

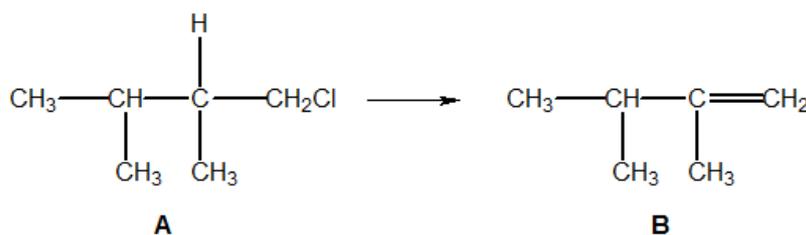


Dessa maneira, o composto C que produz D por eliminação de HX é o 2-cloro-2,3-dimetil butano.



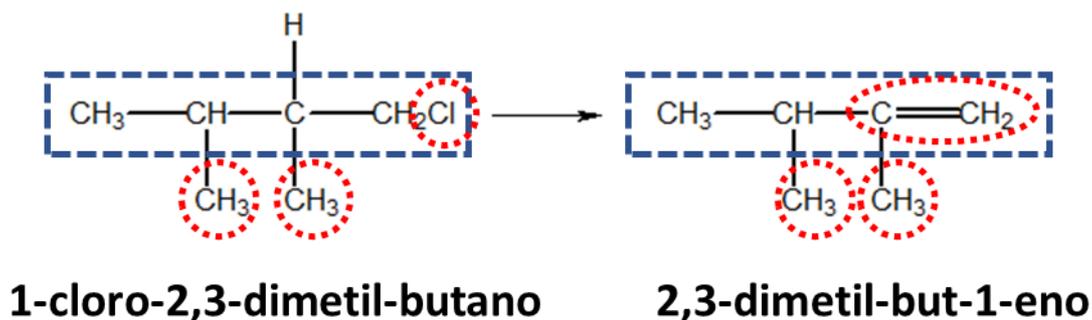


O composto B, por sua vez, deve ser diferente de C e produzi-lo por adição de HX. Portanto, é o 2,3-dimetil 1-buteno. Finalmente, a única possibilidade para o composto A ser opticamente ativo é o 1-cloro-2,3-dimetil butano.



A adição de HX ao composto B deve seguir a Regra de Markovnikov, portanto o hidrogênio se adiciona ao carbono mais hidrogenado, formando o composto C, não o composto A.

Observe como podemos determinar os



**Gabarito:** a) A – 1-cloro-2,3-dimetil-butano. B – 2,3-dimetil-but-1-eno. C – 2-cloro-2,3-dimetil-butano. b) Regra de Markovnikov

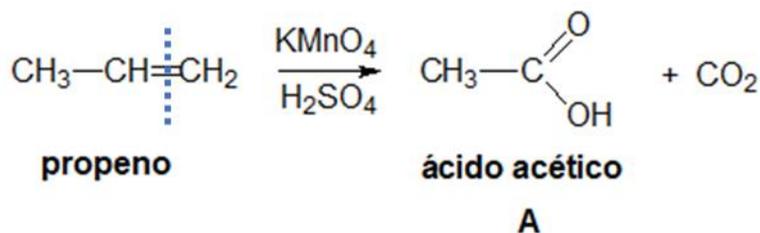
### 35. (TFC – Inédita)

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?

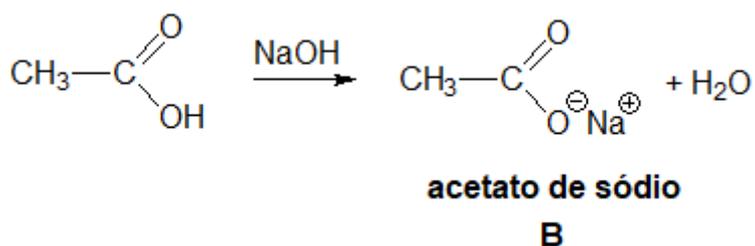


## Comentários

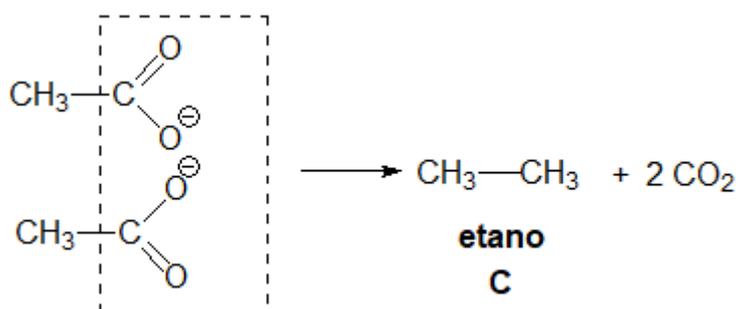
O alceno que produz a acetona como único produto de ozonólise é:



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**

### 36. (TFC – Inédita)

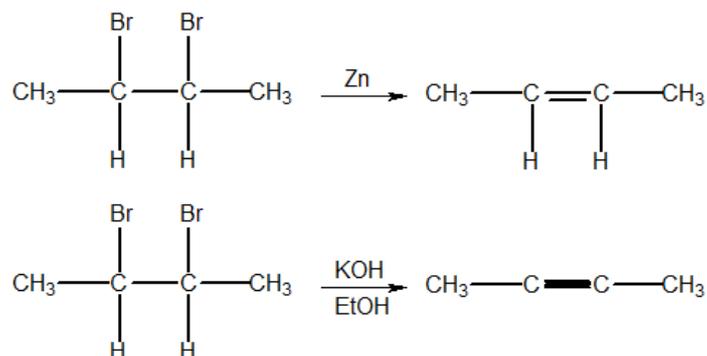
A respeito do 2,3 dibromo butano:

- Determine o produto da reação desse composto com zinco metálico.
- Determine o produto de eliminação desse composto com potassa alcóolica.
- 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**

### 37. (TFC – Inédita)

Um químico determinou que a fórmula molecular de um hidrocarboneto era  $C_4H_6$ . A seguir, propôs alguns experimentos a fim de elucidar sua fórmula estrutural.

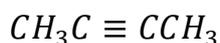
I – O hidrocarboneto não reage com sódio metálico nem com o iodeto de metil-magnésio.

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:



O alcino em questão é o but-2-ino.



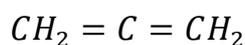
**Gabarito: but-2-ino****38. (TFC – Inédita)**

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:

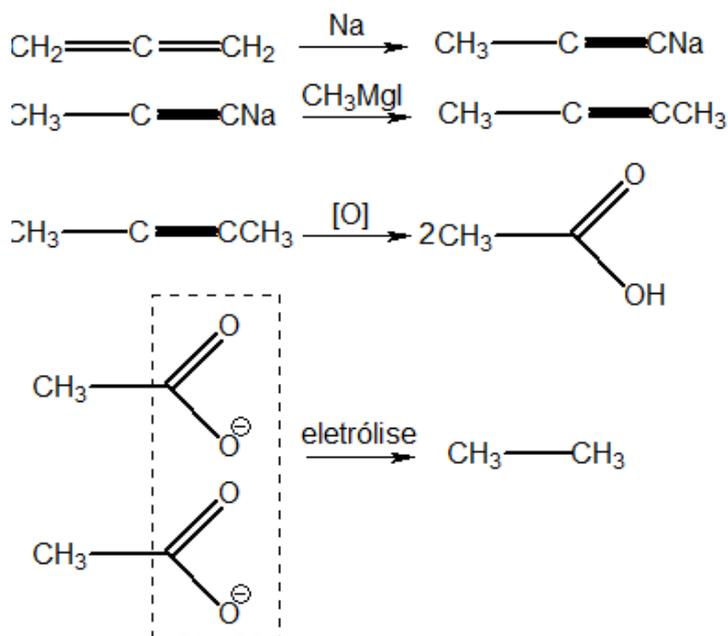
- As equações químicas
- O volume do composto E nas CNTP quando se utiliza 20g de aleno nas CNTP.

**Comentários**

A fórmula estrutural do aleno é:



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  $C_3H_4$ , a sua massa molar é:

$$M = 3 \cdot 12 + 4 \cdot 1 = 40g/mol$$

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



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

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

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

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.

$$V_{C_2H_6} = 0,5 \cdot 22,4 = 11,2 \text{ L}$$

**Gabarito: 11,2L**

### 39. (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.

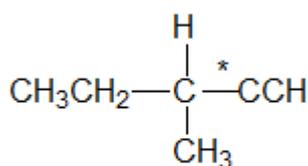
#### Comentários

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

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

$$n = 6$$

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;**

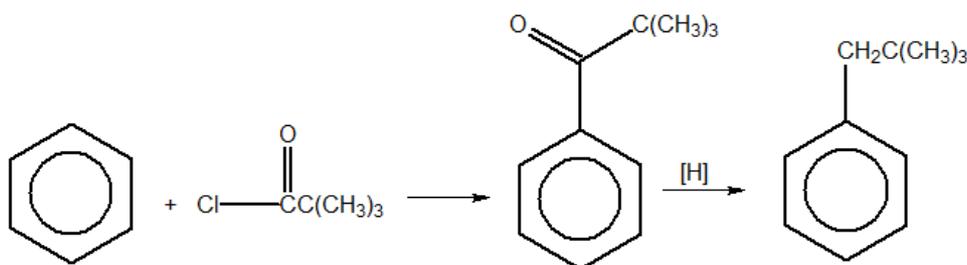


**40. (TFC – Inédita)**

Proponha um método de síntese para o neopentilbenzeno a partir do benzeno e haletos orgânicos.

**Comentários**

Pode-se utilizar o Processo Clemens, fazendo uma acilação de Friedel-Crafts e depois a redução da cetona formada. A principal vantagem da acilação de Friedel-Crafts é que não há rearranjos.



**Gabarito: A – 3-metil-pent-1-ino;**

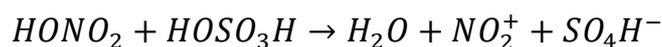
**41. (TFC – Inédita)**

A nitração do benzeno produz o nitrobenzeno ( $C_6H_5NO_2$ ). Sabendo-se que o ácido nítrico é mais fraco que o ácido sulfúrico, de modo que, diante deste, aquele se comporta como uma base de Brønsted-Lowry, responda as perguntas a seguir:

- Escreva a reação do ácido nítrico com ácido sulfúrico, considerando também a perda de uma molécula de água pelo ácido nítrico.
- O íon resultante do ácido nítrico é um eletrófilo ou nucleófilo?
- Escreva a reação de nitração do benzeno. Essa reação é de que tipo?
- Na reação de nitração do benzeno, qual é o papel do ácido sulfúrico?

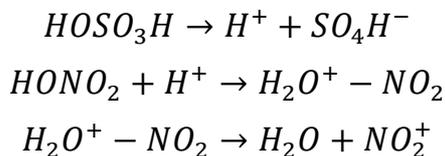
**Comentários**

Considere a reação ácido-base entre os ácidos nítrico e sulfúrico, em que o ácido nítrico age como uma base de Lewis:



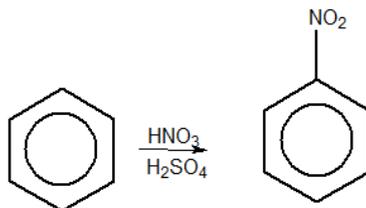
**Obs.:** Essa reação poderia ter sido escrita em etapas:





O íon  $\text{NO}_2^+$  é um eletrófilo. Portanto, deve realizar um ataque eletrofílico ao benzeno. Dessa maneira, a nitração do benzeno é uma substituição eletrofílica, que produz o íon  $\text{H}^+$ .

O íon  $\text{H}^+$  produzido irá regenerar o ácido sulfúrico. Sendo assim, nessa reação, o ácido sulfúrico é um catalisador, importante para a produção do eletrófilo  $\text{NO}_2^+$ .



**Gabarito: discursiva**

#### 42. (TFC – Inédita)

A amida de sódio ( $\text{NaNH}_2$ ) é um importante reagente em química orgânica. Esse composto é obtido pela reação de sódio metálico com gás amônia perto de seu ponto de ebulição ( $-33^\circ\text{C}$ ) na presença de nitrato de ferro (III) como catalisador. A respeito desse composto, responda os seguintes itens:

- Escreva a equação de auto-ionização da amônia líquida.
- Escreva a reação de formação da amida de sódio a partir de gás amônia e sódio metálico.
- Escreva a reação de dissolução da amida de sódio em amônia líquida. A solução formada é condutora?
- Determine a geometria molecular do ânion. O ângulo de ligação deve ser maior ou menor que o da água?

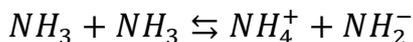
A amida de sódio é um material bastante delicado, pois reage violentamente com vários compostos. Escreva as reações dessa substância com:

- A água.
- O oxigênio atmosférico, produzindo dióxido de nitrogênio.
- Para-cloro tolueno

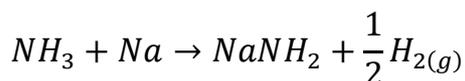
#### Comentários

A amônia líquida sofre a seguinte auto-ionização:





Ainda, a amônia pode reagir com sódio metálico formando a amida de sódio mediante uma reação de deslocamento:



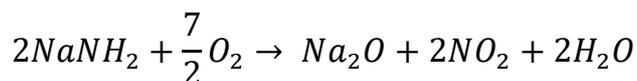
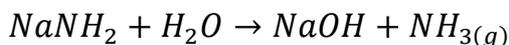
A amida de sódio, por sua vez, se dissolve em amônia líquida, liberando íons:



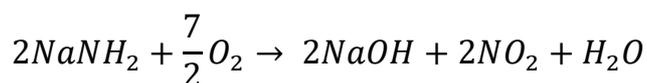
Dessa maneira, a solução formada é condutora.

O íon amideto apresenta geometria angular, de forma semelhante à água, visto que o nitrogênio apresenta hibridização  $sp^3$  nesse composto. O ângulo de ligação desse íon deve ser menor que o da água, porque o nitrogênio é menos eletronegativo que o oxigênio. Sendo assim, a ligação O–H é mais próxima de um par de elétrons não-ligantes do que a ligação do N–H.

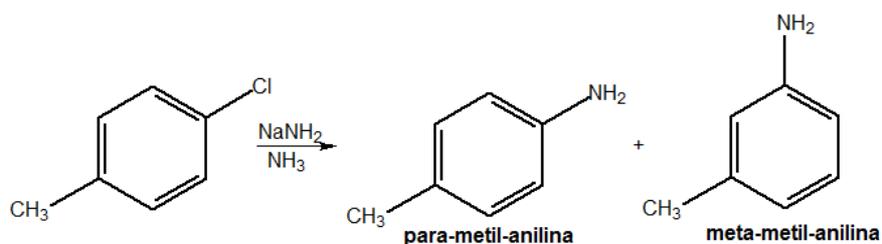
Por fim, as reações da amida de sódio são as seguintes:



**Obs.:** Essa reação poderia ter sido escrita considerando a formação de hidróxido de sódio:



Por fim, a reação com o paraclorotolueno é uma substituição nucleofílica aromática que ocorre na posição do halogênio ou nas posições vizinhas a ele.



### Gabarito: discursiva

#### 43. (TFC – Inédita)

A anilina é bastante usada em corantes, mas também é um importante reagente em Química Orgânica. A respeito dela, discuta as seguintes afirmações

- a) A anilina é uma base mais forte ou mais fraca que a amônia? É de esperar que ela seja solúvel em água?

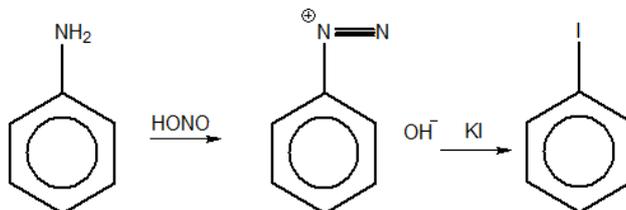


- b) Escreva a reação da anilina com nitrito de sódio na presença de ácido clorídrico, formando o composto A, um importante reagente orgânico.
- c) Determine o produto final quando se adiciona uma solução de iodeto de potássio ao reagente A.
- d) Proponha um método de síntese para o éter para-metil fenílico a partir do reagente A.

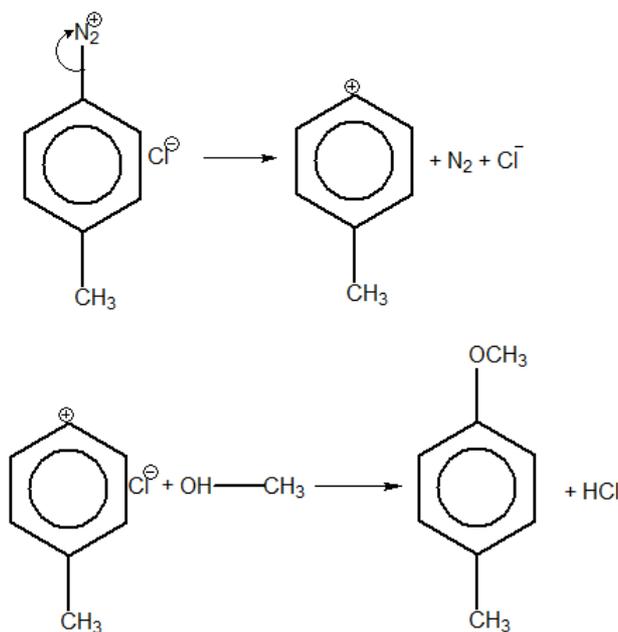
### Comentários

A anilina é uma base mais fraca que a amônia, pois é o resultado da substituição de um dos hidrogênios da amônia por um grupo removedor de elétrons. Sendo assim, a presença do grupo removedor dificulta a doação do par de elétrons não-ligantes do nitrogênio. Além disso, a anilina é pouco solúvel em água, devido à sua grande cadeia carbônica.

O reagente A é o cloreto de fenildiazônio. Ao reagir KI com esse reagente, forma-se o iodo benzeno.

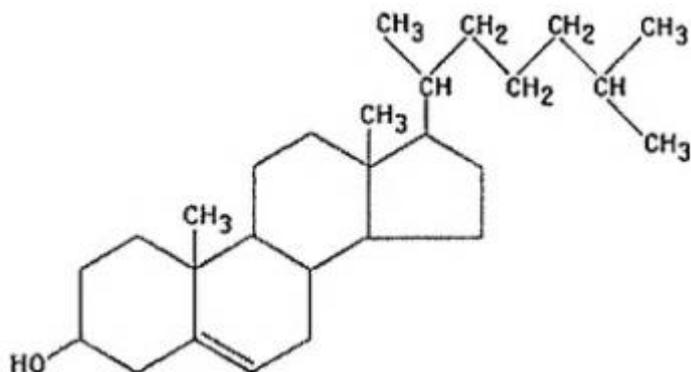


O cloreto de fenildiazônio tem bastante facilidade de liberar nitrogênio, formando um carbocátion fenílico, altamente reativo. Esse carbocátion fenílico pode, por exemplo, atacar álcoois, formando éteres aromáticos.



**Gabarito: discursiva****44. (Estratégia – TFC – Inédita)**

Assinale a opção que apresenta a afirmação correta sobre o colesterol.



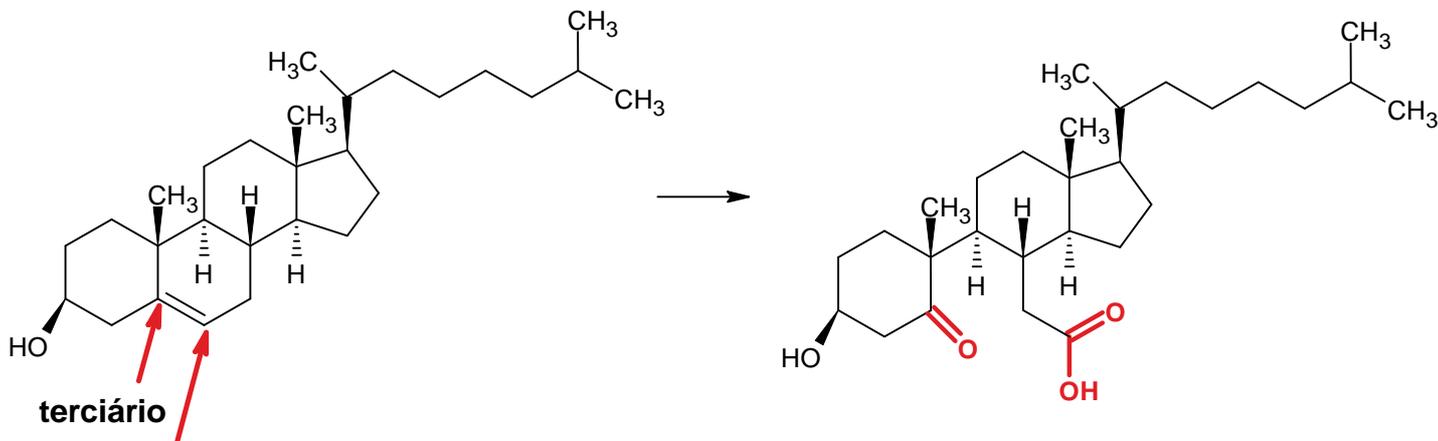
- Não é capaz de decorar a água de bromo.
- Sua reação com o permanganato de potássio em meio ácido produz um composto que apresenta as funções cetona e ácido carboxílico.
- Pode reagir por substituição eletrofílica com o cloro na presença de catalisador.
- Possui anéis com elevada tensão angular.
- É um composto aquiral.

**Comentários**

Vamos analisar as afirmações.

a) O colesterol tem uma ligação dupla, portanto, é capaz de reagir como um alceno e decorar a água de bromo. Afirmação incorreta.

b) Vejamos que a ligação dupla do colesterol é formada por um carbono secundário e outro terciário. Portanto, a oxidação enérgica produzirá um grupo cetona e um grupo ácido carboxílico.

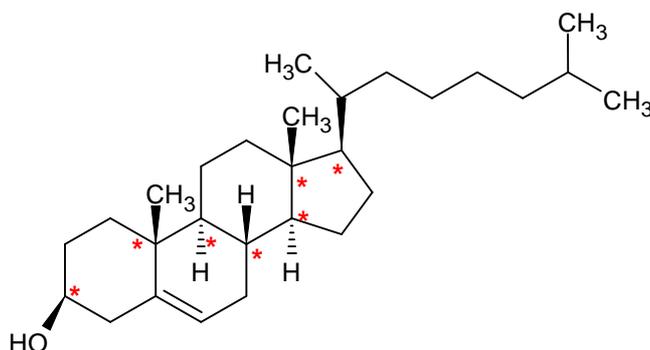


Afirmção correta.

c) Essa reação é típica dos compostos aromáticos. Afirmção incorreta.

d) O colesterol é formado por anéis de 5 ou 6 membros, que são bastante estáveis. Afirmção incorreta.

e) Possui diversos carbonos quirais. Afirmção incorreta.



**Gabarito: C**

#### 45. (Estratégia – TFC – Inédita)

Três alcenos foram submetidos ao processo de oxidação enérgica diante de permanganato de potássio em meio ácido e notou-se que:

I – na oxidação do alceno A, notou-se um forte cheiro de vinagre, que foi o único produto orgânico produzido.

II – na oxidação do alceno B, notou-se a liberação de  $\text{CO}_2$ .

III – na oxidação do alceno C, embora isômero de B, notou-se a liberação de apenas metade da quantidade de  $\text{CO}_2$  liberada na reação de B.

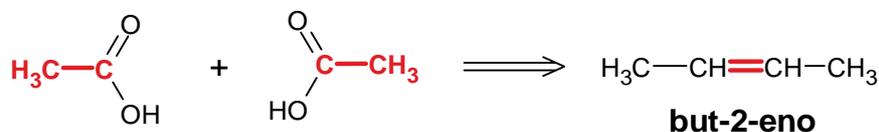


Possíveis hidrocarbonetos desse processo são:

- a) A: but-2-eno; B: hex-1-eno; C: hex-3-eno  
 b) A: eteno; B: hexa-1,5-dieno; C: hexa-1,3-dieno  
 c) A: but-2-eno; B: hexa-1,5-dieno; C: hexa-1,3-dieno  
 d) A: eteno; B: hexa-1,3-dieno; C: hexa-1,5-dieno  
 e) A: but-2-eno; B: hexa-2,4-dieno; C: hexa-1,3-dieno

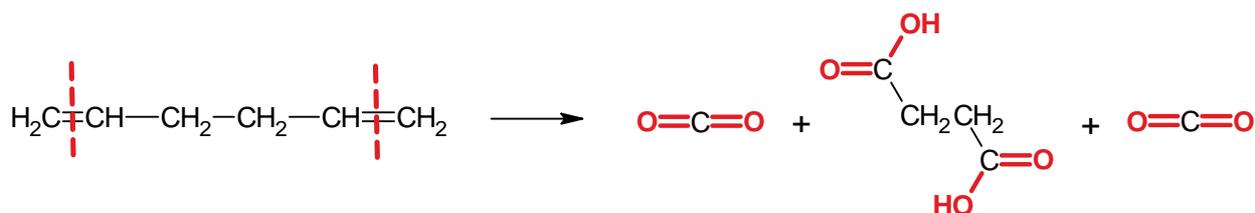
## Comentários

A forma mais simples de obter o reagente de uma reação de oxidação enérgica é escrevendo os dois produtos e desconsiderar os átomos de oxigênio que foram inseridos e juntar as duas cadeias carbônicas.

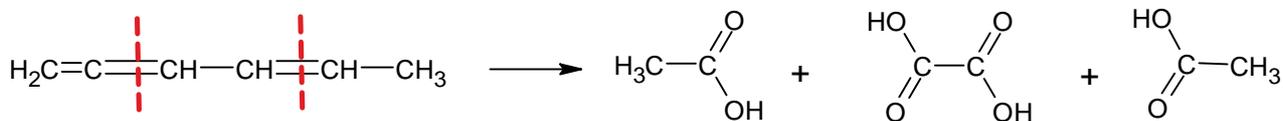


Portanto, o but-2-eno é o composto que, quando sofre oxidação enérgica, produz exclusivamente ácido acético.

Agora, vamos verificar os produtos da oxidação enérgica dos outros alcenos citados no enunciado.



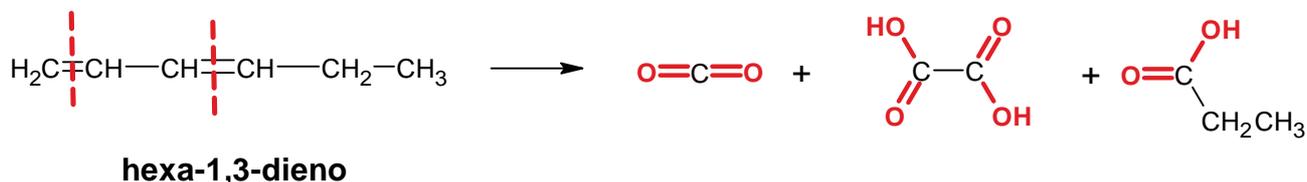
Observe que o hexa-1,5-dieno produz 2 mols de CO<sub>2</sub> na sua oxidação enérgica. Vejamos o hexa-2,4-dieno.



### hexa-2,4-dieno

Por fim, vejamos a oxidação enérgica do hexa-1,3-dieno.





Como essa oxidação enérgica produz apenas 1 mol de  $\text{CO}_2$ , podemos ter que C é o hexa-1,3-dieno e B é o hexa-1,5-dieno, tendo em vista que eles são isômeros, mas que a oxidação enérgica de C libera metade do  $\text{CO}_2$  da oxidação enérgica de B.

**Gabarito: C**

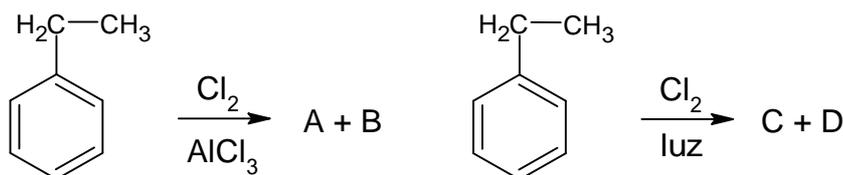
#### 46. (Estratégia – TFC – Inédita)

No estudo da Química Orgânica, é muito importante identificar as condições em que uma reação pode acontecer, particularmente, no caso de compostos que apresentam cadeias mistas, como o etil-benzeno.

O etil-benzeno pode ser visto como um composto de cadeia mista aromática e normal. Portanto, esse composto tem parte de sua estrutura típica de um composto aromático e parte típica de um alcano.

Dessa forma, ele é capaz de reagir com o cloro de formas diferentes: por substituição eletrofílica ou por substituição radicalar, a depender das condições em que a reação acontece.

Com base no texto anterior, considere as seguintes reações do etil-benzeno:



A respeito dessa reação, considere que houve apenas a substituição de um único átomo de hidrogênio do cloro-etano, são feitas as seguintes afirmações:

I – Os compostos A e B são formados por substituição eletrofílica, enquanto os compostos C e D são formados por substituição radicalar.

II – O composto A pode ser o meta-cloro-etil-benzeno;

III – Os compostos C e D podem ser o orto-cloro-etil-benzeno e o para-cloro-etil-benzeno;

IV – O grupo etil é um grupo ativante do anel aromático nas reações de substituição eletrofílica.

São corretas:

- a) Apenas I, II e III.
- b) Apenas I e IV.



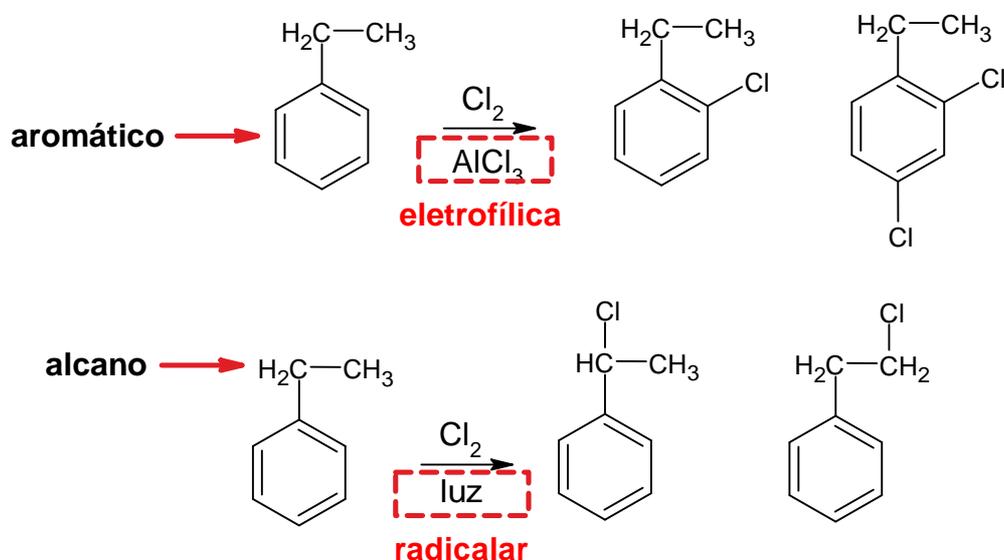
- c) Apenas II e III.  
 d) Apenas II, III e IV.  
 e) I, II, III e IV.

### Comentários

É interessante observar que o etil-benzeno tem um pedaço da sua cadeia aromática e outro pedaço alifático.

A reação diante do cloro e luz segue um mecanismo radicalar. Portanto, é uma substituição radicalar, que ocorre com alcanos.

Já a reação com o catalisador ocorre por um mecanismo iônico. Portanto, é uma substituição eletrofílica, que ocorre com compostos aromáticos.



Com base nisso, vamos analisar as afirmações.

I – Como vimos acima, é exatamente isso. Afirmação correta.

II – O grupo etil é orto-para dirigente, portanto, a produção do isômero meta é muito baixa. Afirmação incorreta.

III – Os compostos C e D são obtidos por substituição radicalar, como mostrado acima. Afirmação incorreta.

IV – Sim. Os radicais alquila são ativantes fracos, por isso, são orto-para-dirigentes. Afirmação correta.



**Gabarito: B**

---

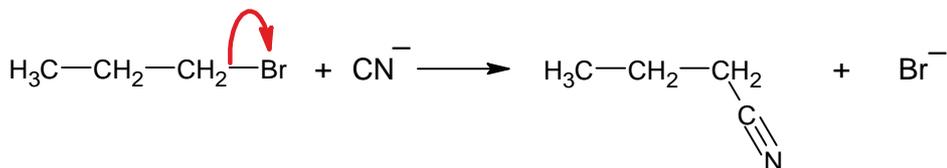
**47. (Estratégia – TFC – Inédita)**

O produto da reação do brometo de n-propila com o cianeto de sódio é:

- a) 1-cianopropano.
- b) 2-cianopropano.
- c) 1-ciano-2-bromo-propano.
- d) 2-ciano-1-bromo-propano.
- e) Propeno.

**Comentários**

A reação característica dos haletos de alquila é a substituição nucleofílica, em que o haleto sai na forma de ânion e o nucleófilo toma o seu lugar.



Como visto acima, o produto é o 1-cianopropano, também conhecido como butanonitrila.

**Gabarito: A**

---



## 8. Considerações Finais



Chegamos ao final de mais uma aula. Terminamos a parte de Hidrocarbonetos, que é uma das mais extensas e importantes para o vestibular da Química Orgânica.

É natural que tenhamos acumulado uma quantidade grande de reações. Por isso, eu indico que você faça uma boa releitura e esquematize no seu caderno o maior número possível de reações. Faça esquemas com as reações, não simplesmente copie a forma como eu as escrevi. Faça o seu cérebro estudar Química Orgânica ativamente.

Nos seus esquemas, note fatos como: distribuição de cargas, ressonância e eliminação de pequenas moléculas.

Considero essa a forma mais fácil de aprender o grande número de reações orgânicas que estudaremos ao longo do curso.

E, como sempre, não hesite em contactar no fórum de dúvidas, caso você sinta alguma dificuldade em alguma matéria.

Bons estudos,

