



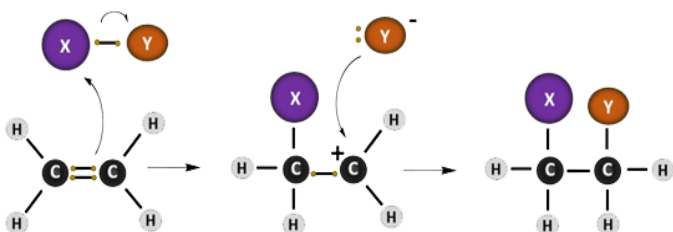
Fórmula da
Química

MÓDULO 17

REAÇÕES DE ADIÇÃO

REAÇÕES DE ADIÇÃO

São reações orgânicas que consistem na adição de uma molécula simples como de hidrogênio, cloro, bromo, iodo ou de um haleto de hidrogênio à molécula orgânica insaturada, através de seus átomos de carbono que estabelecem ligação covalente dupla (C=C), tripla (C≡C) ou à carbonila (C=O). Durante a reação de adição, ocorre a ruptura de ligação covalente π da molécula do substrato orgânico, a ruptura de ligação covalente sigma da molécula do outro reagente e a formação de duas ligações covalentes sigma, presentes nas moléculas do produto. Observe a figura abaixo que representa o mecanismo da reação de adição de uma molécula da substância X – Y à molécula do etileno (eteno):

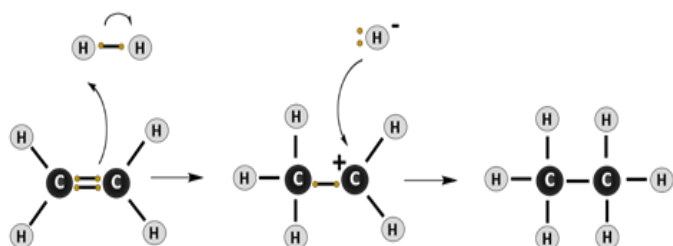


As reações de adição mais comuns são:

- Hidrogenação catalítica.
- Halogenação.
- Hidroalogenação.
- Hidratação.
- Reações de adição à carbonila.

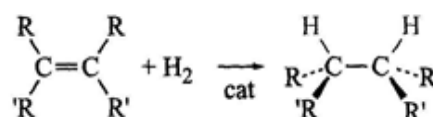
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA

A adição de hidrogênio (H₂) na presença de catalisadores específicos, como níquel, platina e paládio ocorre em alcenos, alcinos e cicloalcanos como ciclopropano e ciclobutano. Observe a representação da hidrogenação do etileno, com destaque para as ligações químicas rompidas e formadas na reação de adição:



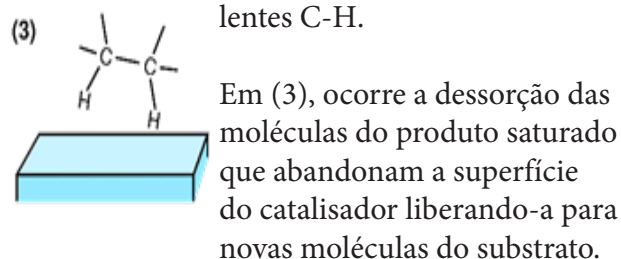
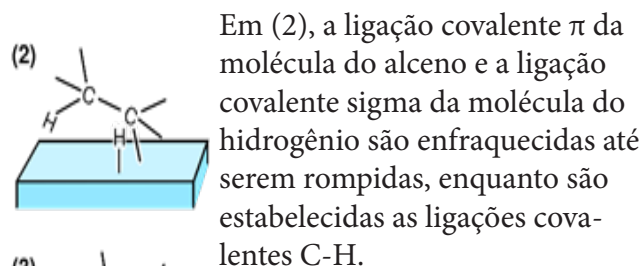
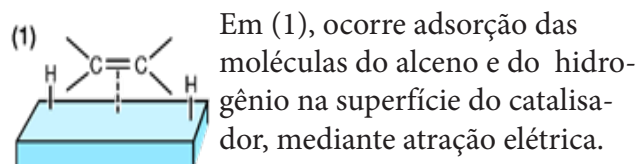
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE ALCENOS

A adição de hidrogênio gasoso à molécula de um alceno envolve a ruptura da ligação covalente π estabelecida pelos carbonos que formam a ligação covalente dupla juntamente com o rompimento da ligação covalente sigma estabelecida por átomos do reagente e a adição de átomos de hidrogênio aos átomos de carbono, mediante a formação de ligação covalente sigma como mostrado na equação abaixo:



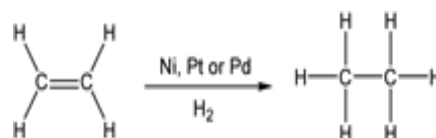
Como acontece?

O desenho ilustra o mecanismo da reação de hidrogenação de um alceno na superfície de um catalisador sólido, como a platina:

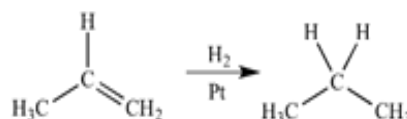


Veja alguns exemplos de reações de hidrogenação de alcenos:

- Hidrogenação do etileno:

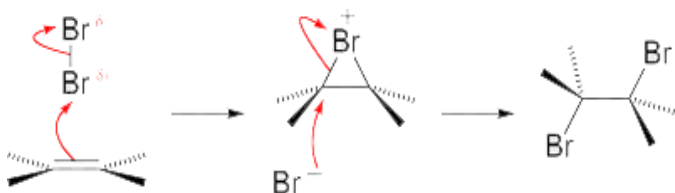


- Hidrogenação do propeno:

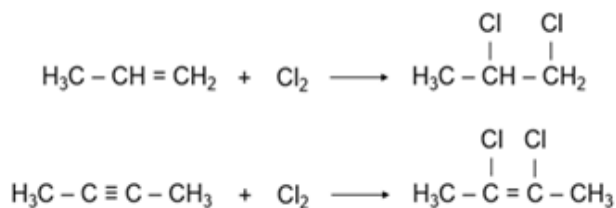


REAÇÕES DE HALOGENAÇÃO

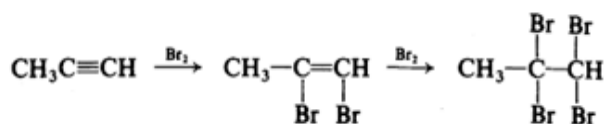
Os alcenos e alcinos podem reagir com halogêneos, como cloro, bromo e iodo, formando dialetos vicinais. Por exemplo: a molécula de bromo pode ser adicionada a uma molécula do composto 2,3-dimetilbut-2-eno em uma reação de adição eletrofílica, como mostrado na figura a seguir:



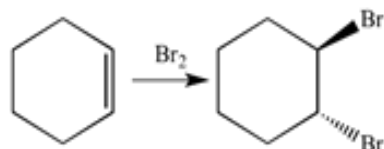
Veja alguns exemplos de reações de halogenação de alcenos e alcinos. No primeiro exemplo, o propeno é clorado com formação do produto 1,2-dicloropropano. No segundo exemplo, um mol do but-1-ino reage com um mol de cloro formando o dialeto 2,3-diclorobutano. Este último pode apresentar isomeria geométrica na forma dos compostos cis-2,3-diclorobutano e trans-2,3-diclorobutano.



O produto insaturado e halogenado, resultante da reação do alcino com um halogêneo, também pode reagir com mais halogêneo e formar o produto mais halogenado, como ocorre com a bromação do propino na presença de excesso de bromo, como representado abaixo:



Cicloalcenos também podem sofrer halogenação. No exemplo abaixo, cicloexeno reage com bromo formando o isômero geométrico trans-1,2-dibromocicloexano.



• Aplicações das reações de halogenação

• Teste de bromo

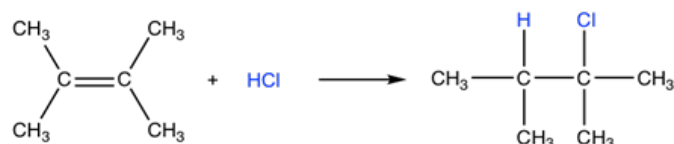
O teste de bromo permite identificar insaturações entre átomos de carbono nas moléculas orgânicas. A solução marrom-avermelhada de bromo dissolvido em tetracloreto de carbono é utilizada nesse teste. Na presença de ligações covalentes dupla ou tripla, ocorre descoloração da solução devido à reação de adição do bromo às moléculas orgânicas insaturadas.

• Índice de iodo de óleos vegetais

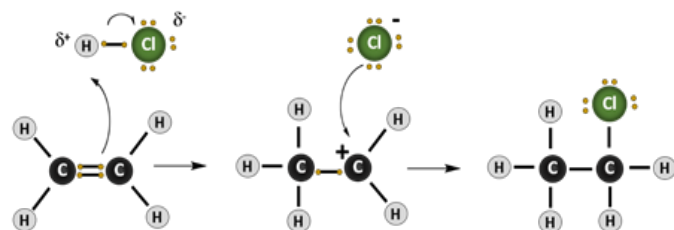
É a massa de iodo em gramas que reage com 100 gramas de determinado óleo. Quanto maior o índice de iodo, maior é o número de insaturações. A determinação do índice de iodo de um óleo pode contribuir para controle da qualidade e evitar adulterações.

REAÇÕES DE ADIÇÃO DE HALETOS DE HIDROGÊNIO

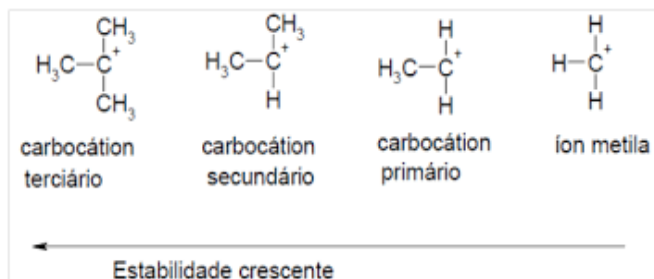
Os haletos de hidrogênio apresentam ligações covalentes H - X muito polarizadas e podem reagir com compostos que apresentam ligações covalentes múltiplas. Observe abaixo a adição de cloreto de hidrogênio ao alceno 2,3-dimetilbut-2-eno:



• Como acontece?



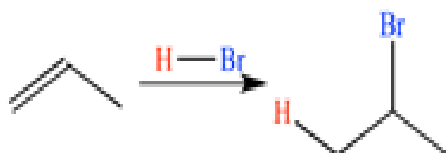
A alta densidade eletrônica promovida pela presença da ligação covalente dupla favorece a captura de íons hidrogênio da molécula do haleto de hidrogênio. Com isso, forma-se um carbocátion intermediário ao qual se liga o ânion do halogênio. Quanto mais estável for o carbocátion, mais favorecida é a reação de hidroalogenação. A ordem de estabilidade dos carbocátions é apresentada abaixo:



Diante disso, as reações de adição de haletos de hidrogênio a compostos insaturados devem seguir a **regra de Markovnikov**, proposta em 1869 que diz:

Em uma adição a alcenos em meio ácido, o produto principal é aquele cujo intermediário é o carbocátion mais estável.

Em outras palavras, o hidrogênio deve ser adicionado ao carbono insaturado mais hidrogenado. Veja o exemplo abaixo em que o propeno reage com brometo de hidrogênio. Observe que o produto principal é formado quando o hidrogênio se adiciona ao carbono mais hidrogenado, isto é, ligado a mais átomos de carbono, e o bromo se adiciona ao carbono vizinho.

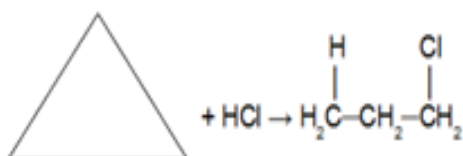


A reatividade dos haletos de hidrogênio segue a ordem decrescente:



A ordem apresentada pode ser explicada pelo aumento do comprimento da ligação H - X e a redução da energia de ligação o que favorece a ruptura e a liberação de íons hidrogênio.

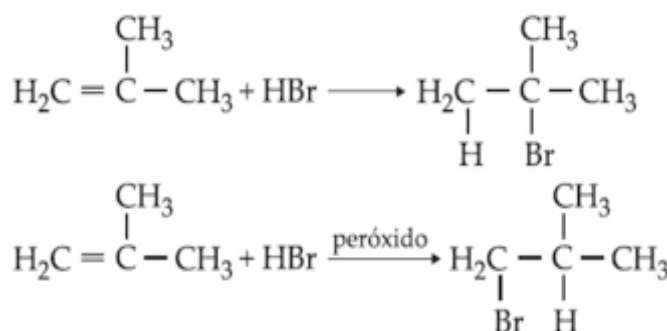
Os cicloalcanos dificilmente reagem com haletos de hidrogênio. Contudo, o ciclopropano pode reagir com abertura de anel, como mostrado nos exemplos a seguir:



Quando a adição de brometo de hidrogênio ao alceno ocorre na presença de peróxido orgânico, o mecanismo da reação é invertido e regido pela regra de Karash que diz:

a adição de brometo de hidrogênio a alceno na presença de peróxido orgânico favorece a formação do produto anti-Markovnikov e o hidrogênio se liga ao carbono insaturado menos hidrogenado.

Por exemplo: quando se adiciona brometo de hidrogênio ao isobuteno na ausência de peróxido orgânico, a adição segue a regra de Markovnikov formando o haleto orgânico 2-bromo-2-metilpropano. Entretanto, a reação na presença de peróxido orgânico segue a regra de Karash com formação do composto 1-bromo-2-metilpropano.

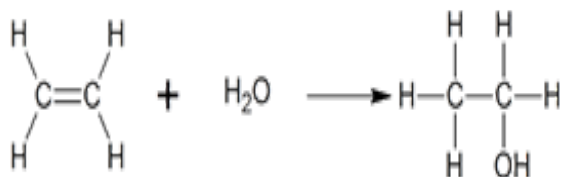


Veja outro exemplo: o 1-metilcicloexeno ao reagir com brometo de hidrogênio, na presença de peróxido orgânico, forma o produto 1-bromo-2-metilcicloexano. Observe que o hidrogênio se adicionou ao carbono insaturado menos hidrogenado, como mostrado na equação química abaixo:

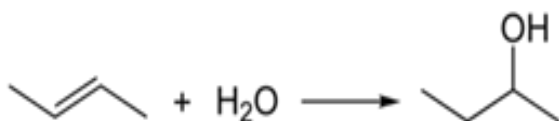


HIDRATAÇÃO DE ALCENOS

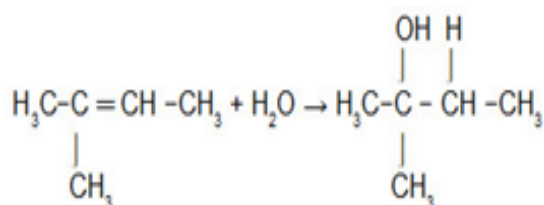
A água pode ser adicionada a alcenos mediante a presença de soluções diluídas de ácido sulfúrico ou fosfórico que atuam como catalisadores da reação de adição. O produto formado é um álcool. O etanol, por exemplo, pode ser produzido a partir da hidratação do etileno na presença de solução diluída de ácido sulfúrico, como mostra a equação química:



Quando o but-2-eno é hidratado em meio ácido, ocorre formação do álcool secundário butan-2-ol:



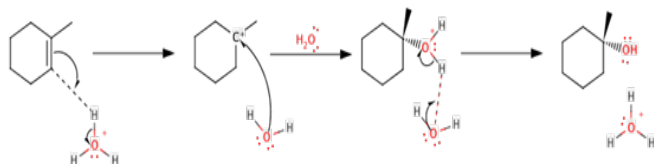
A hidratação de alcenos segue a regra de Markovnikov, favorecendo a formação do carbocátion intermediário mais estável.



2-metilbut-2-eno

2-metilbutan-2-ol

Veja como ocorre a hidratação do 1-metilcicloexeno em meio ácido:

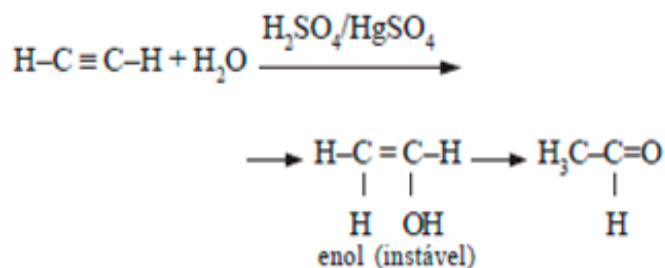


HIDRATAÇÃO DE ALCINOS

Os alcinos podem reagir com água na presença ácidos diluídos com formação de um composto intermediário pertencente à função enol. Como é termodinamicamente pouco estável, se transforma

em seu tautômero, aldeído ou cetona, formando uma mistura em equilíbrio com predomínio das moléculas carbonílicas.

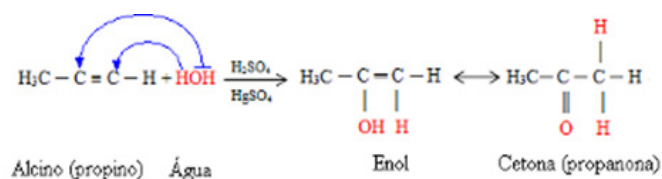
Considere a hidratação de moléculas de acetileno na presença da mistura $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HgSO}_4$ mostrada na equação abaixo:



A mistura final será formada pelo enol e aldeído, com predomínio de moléculas de etanal.

A hidratação dos alcinos segue a regra de Markovnikov.

Considere a hidratação do propino. Veja que ocorre formação do enol prop-1-2-enol que tautomeriza formando a propanona:

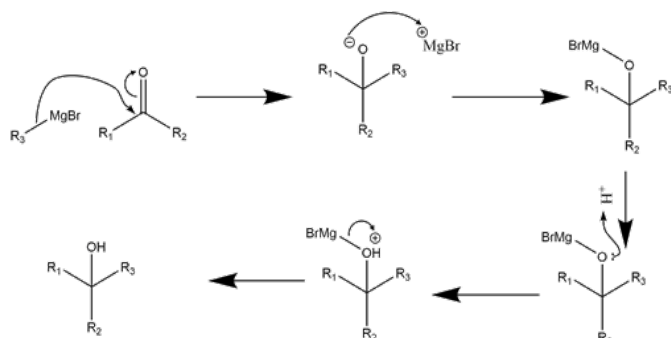


REAÇÕES DE ADIÇÃO A CARBONILA

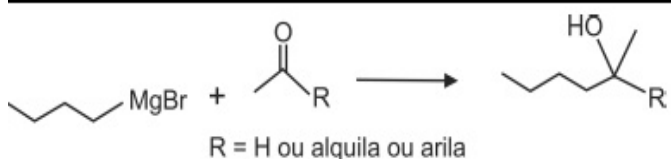
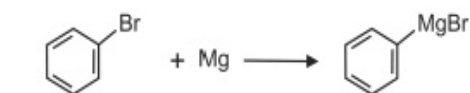
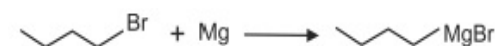
São reações orgânicas importantes para a preparação de álcoois por adição de reagentes de Grignard a compostos carbonílicos como aldeídos e cetonas.

O reagente de Grignard ($\text{R}-\text{MgX}$) é preparado tratando-se um haleto de alquila (R-X) com magnésio em solvente anidro como o éter dietílico e traidrofurano. O radical alquila do reagente de Grignard apresenta carga parcial negativa, pois está ligado ao magnésio, que é mais eletropositivo.

Durante a reação do composto carbonílico com o reagente de Grignard ocorre adição nucleofílica do reagente de Grignard a carbonila. O desenho abaixo mostra as etapas da adição de um reagente de Grignard a uma cetona:



O grupo orgânico do reagente de Grignard pode ser alquílico ou aromático. Nas duas primeiras reações representadas abaixo, ocorre formação de reagentes de Grignard. O primeiro é denominado brometo de butilmagnésio e o segundo é o brometo de fenilmagnésio.



A equação acima mostra a adição do reagente de Grignard, brometo de butilmagnésio a um composto carbonílico, que pode ser um aldeído ou cetona, com formação de um álcool.

As reações de adição de reagentes de Grignard a compostos carbonílicos têm grande interesse industrial porque são processos que permitem produzir alcoóis que não podem ser obtidos a partir de fontes naturais. Como os alcoóis são matérias-primas importantes, é possível obtê-los a partir de aldeídos e cetonas que reagem com reagentes de Grignard específicos.

01. (Vunesp-SP)

Álcoois podem ser obtidos pela hidratação de alcenos, catalisada por ácido sulfúrico. A reação de adição segue a regra de Markownikoff, que prevê a adição do átomo de hidrogênio da água ao átomo de carbono mais hidrogenado do alceno.

Escreva:

- A) a equação química balanceada de hidratação catalisada do but-1-eno;
B) o nome do produto formado na reação indicada no item a.

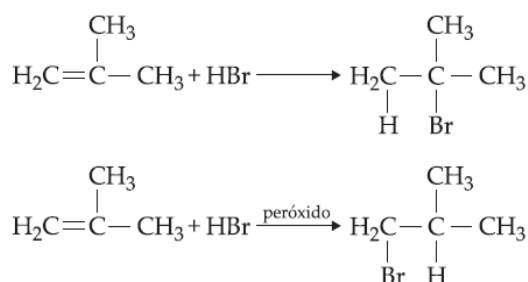
02. (UFBA-BA)

O principal produto obtido pela adição de 1 mol de HBr ao eritreno (1,3-butadieno) é o:

- A) 2-bromo-butano
B) 2-bromo-but-2-eno
C) 2,3-dibromo-but-2-eno
D) 2-bromo-2-metil-butano
E) 1-bromo-but-2-eno

03. (Fuvest-SP)

A adição de HBr a um alceno pode conduzir a produtos diferentes caso, nessa reação, seja empregado o alceno puro ou o alceno misturado a uma pequena quantidade de peróxido.



- A) O 1-metilciclopenteno reage com HBr de forma análoga. Escreva, empregando fórmulas estruturais, as equações que representam a adição de HBr a esse composto na presença e na ausência de peróxido.
B) Dê as fórmulas estruturais dos metilciclopentenos isoméricos (isômeros na posição).
C) Indique o metilciclopenteno do item b que forma, ao reagir com HBr, quer na presença, quer na ausência de peróxido, uma mistura de metilciclopentanos monobromados que são isômeros de posição. Justifique.



QUESTÕES DE REVISÃO

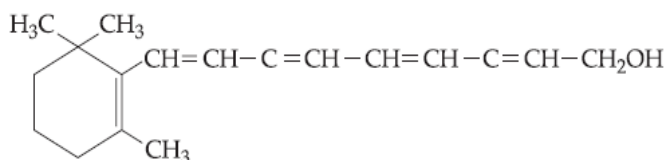


04. (Unicamp-SP)

Um mol de hidrocarboneto cíclico insaturado, de fórmula C_6H_{10} , reage com um mol de bromo (Br_2), dando um único produto. Represente, por meio de fórmulas estruturais, o hidrocarboneto e o produto obtido na reação citada.

05. (PUC-Campinas)

A fórmula molecular estrutural da vitamina A é:



Para a hidrogenação de 1 mol da vitamina A, sem perda da função alcoólica, quantos mols de H_2 são necessários?

- A) 1 B) 2 C) 3 D) 4 E) 5

06. (FEI-SP)

O principal processo de obtenção de álcool etílico por síntese orgânica é:

- A) desidratação intermolecular entre moléculas de etanol.
B) hidratação de eteno em presença de ácido sulfúrico concentrado.
C) esterificação do ácido acético em presença de NaOH.
D) hidratação do acetato de metila.
E) hidratação catalítica de alcinos.

07. (Mackenzie-SP)

Sobre um alcadieno, sabe-se que:

- I) sofre adição 1,4;
II) quando hidrogenado parcialmente, produz, em maior quantidade, o hex-3-eno.

O nome desse dieno é

- A) hexa-1,2-dieno
B) hexa-1,3-dieno
C) hexa-2,4-dieno
D) hexa-1,4-dieno
E) hex-1-eno

08. (UFRJ-RJ)

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.

9. (UNIRIO - 2000)

O etino, sob o ponto de vista industrial, constitui uma das mais importantes matérias-primas. A partir dele pode-se obter o cloro-eteno ou cloreto de vinila, precursor para a fabricação de canos e tubulações de plástico, cortinas para box, couro artificial, etc. A preparação do cloro-eteno a partir do etino e do ácido clorídrico é uma reação de:

- A) adição.
B) eliminação.
C) oxidação.
D) sulfonação.
E) saponificação.

10. (UFU-MG)

A borracha natural, polímero de fórmula $(C_5H_8)_n$, por não apresentar boa resistência mecânica, é submetida ao processo de vulcanização para ser usada industrialmente. Assinale a alternativa com a estrutura do seu monômetro juntamente com a substância utilizada no processo de vulcanização.

- a) $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$ / oxigênio.
b) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH=CH_2$ / enxofre.
c) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}=CH_2$ / parafina.
d) $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$ / chumbo.
e) $CH_2=C-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}=CH_2$ / enxofre.

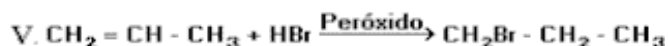
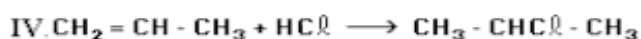
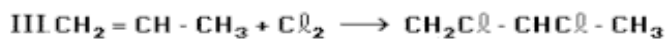
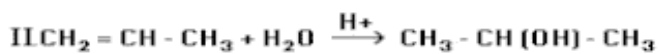
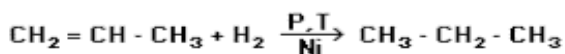


QUESTÕES DE REVISÃO



11. (CESGRANRIO)

Observe as reações de adição dadas aos seguintes alcenos:

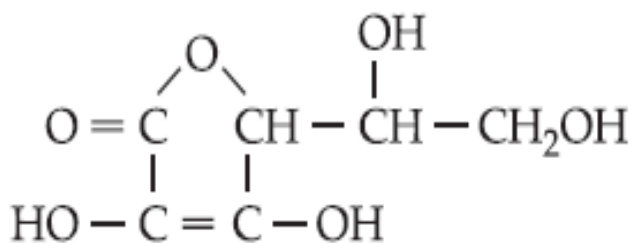


Assinale a opção que contém APENAS a(s) reação(ões) que obedece(m) à Regra de Markovnikov:

- A) II. B) V. C) I e III. D) II e IV. E) IV e V.

12. (UFRJ-RJ)

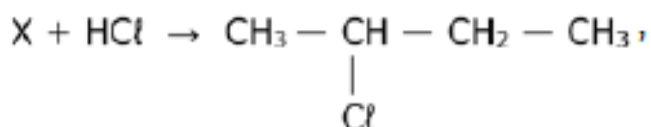
O ácido ascórbico (vitamina C) pode ser obtido de frutas cítricas, do tomate, do morango e de outras fontes naturais e é facilmente oxidado quando exposto ao ar, perdendo as propriedades terapêuticas a ele atribuídas. A estrutura do ácido ascórbico é a seguinte:



Explique por que uma solução de bromo em água ($\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$) é descolorada quando misturada com uma solução de ácido ascórbico.

13. (UECE/2019)

Na reação representada por

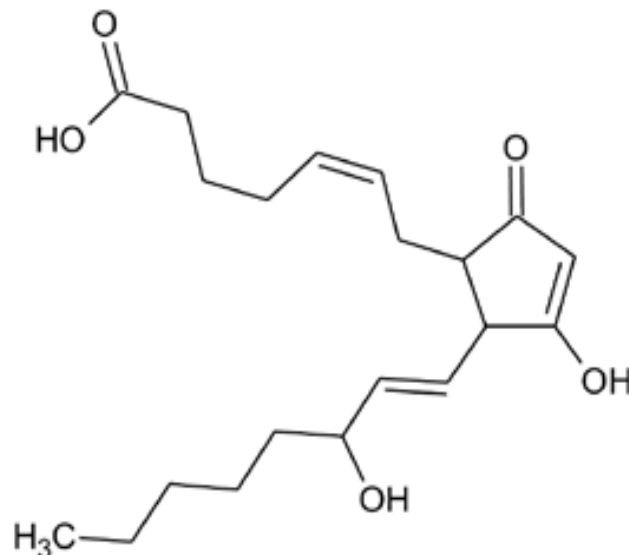


X pode ser substituído por

- A) but-2-ino.
B) ciclobutano.
C) but-1-eno.
D) butano.

14. (UniRV GO/2018)

As prostaglandinas são sinalizadores celulares que estimulam as reações inflamatórias nos tecidos que as produziram assim como nos tecidos adjacentes. Na estrutura a seguir, é exemplificada a prostaglandina E_2 .



Baseando-se na prostaglandina E_2 , assinale V (verdadeiro) ou F (falso) para as alternativas.

- A) A prostaglandina E_2 pode sofrer uma reação de esterificação intracadeia.
B) Na presença de I_2 em meio de CCl_4 , a prostaglandina E_2 sofre reações de adição eletrofílica.
C) Ocorrem os isômeros de tautomeria na cadeia aberta da prostaglandina E_2 .
d) A fórmula molecular da prostaglandina E_2 é $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$.

15. (UFU- MG - 2018)

Em países cuja produção da cana não é economicamente viável, utiliza-se reações do eteno (C_2H_4) em meio ácido para produção do álcool.

Essa reação ocorre, porque

- A) a tripla ligação entre os carbonos, em presença de catalisador, é atacada por gás hidrogênio.
B) a dupla ligação entre os carbonos, quimicamente ativa, é atacada por água em meio ácido.
C) a ligação simples, entre os carbonos, presente na estrutura, é instável e sofre uma adição.
D) as ligações da molécula, entre hidrogênio e carbono, sofrem adição do grupo OH, característico do álcool.



QUESTÕES DE REVISÃO



16. (PUC Camp SP/2018)

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

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

- A) adição – insaturada – menos
- B) adição – saturada – mais
- C) adição – insaturada – mais
- D) substituição – insaturada – menos
- E) substituição – saturada – mais

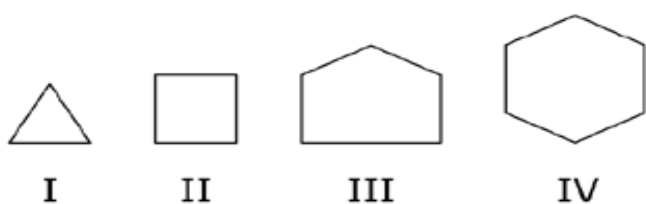
17. (Faculdade Santo Agostinho BA/2018)

Algumas reações químicas são regioseletivas, isto é, uma das direções da reação na formação do produto ocorre, preferencialmente, em relação à outra direção. Isso ocorre na adição do ácido clorídrico ao propeno resultando como produto o

- A) 1-cloropropano.
- B) 1-cloropropeno.
- C) 2-cloropropano.
- D) 2-cloropropeno.

18. (UEPG PR/2017)

Com relação aos compostos abaixo, assinale o que for correto.



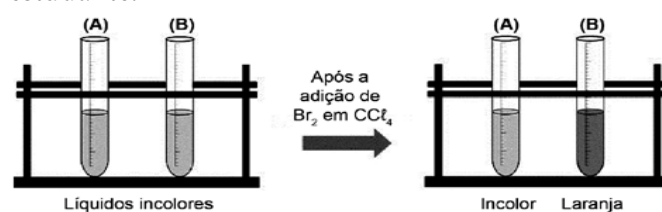
- A) A estrutura do composto III é mais tensionada que a do composto I.
- B) O composto IV não reage com H_2 .
- C) Os ângulos entre as ligações para os compostos I e II apresentam os mesmos valores.
- D) Em uma reação com H_2 , o composto I é mais reativo que o composto III

19. (UCS RS/2017)

Um estudante de Química da 3ª série do Ensino Médio foi incumbido por seu professor de descartar corretamente duas substâncias químicas, líquidas e incolores (uma de cicloexeno e, outra, de benzeno) que se encontravam em dois frascos. A separação de substâncias químicas em um laboratório é extremamente importante do ponto de vista da sustentabilidade e da gestão ambiental, uma vez que cada uma delas deve ser acondicionada em um contêiner específico para receber o tratamento adequado. Aqui, nessa situação em particular, o cicloexeno deve ser separado do benzeno, pois este último é um hidrocarboneto aromático.

O problema é que os rótulos dos dois frascos, que continham as substâncias, estavam completamente danificados, tornando impossível a respectiva identificação por simples leitura. Ao lembrar de suas aulas sobre reações orgânicas, o estudante resolveu realizar um experimento bastante simples, sob a supervisão do professor, para descobrir em que frasco estava cada uma dessas substâncias.

O experimento consistiu em adicionar à temperatura ambiente cerca de 1,0 mL de uma solução de coloração laranja de Br_2 em CCl_4 a um mesmo volume de líquido de cada uma das substâncias identificadas pelos acrônimos (A) e (B) e, na sequência, em agitar os tubos de ensaios por alguns segundos. No tubo de ensaio (A), a solução de Br_2 descoloriu quase que instantaneamente, enquanto que, no tubo de ensaio (B), o sistema ficou com a coloração laranja. O esquema da figura abaixo ilustra, de forma simplificada, o experimento realizado pelo estudante.



Em relação ao experimento realizado, assinale a alternativa correta.

- A) A substância química no tubo de ensaio (A) é o benzeno.
- B) A substância química no tubo de ensaio (B) é o cicloexeno.
- C) A reação que ocorre no tubo de ensaio (A) dá origem ao 1,2-dibromocicloexano.
- D) A reação que ocorre no tubo (B) dá origem ao 1,2-dibromobenzeno.
- E) As fórmulas mínimas do cicloexeno e do benzeno são, respectivamente, C_6H_8 e C_6H_6 .

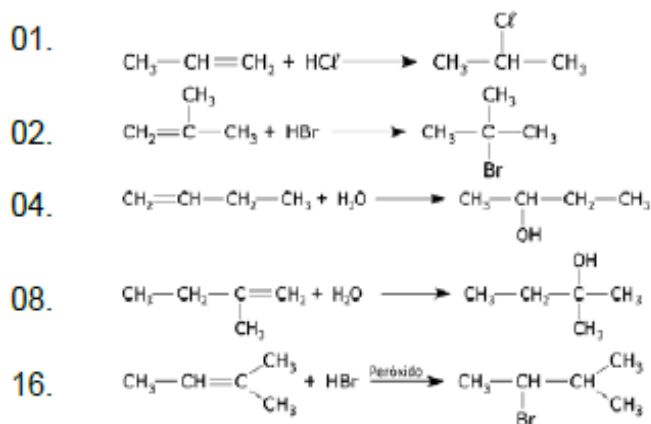


QUESTÕES DE REVISÃO



20. (UEPG PR/2017)

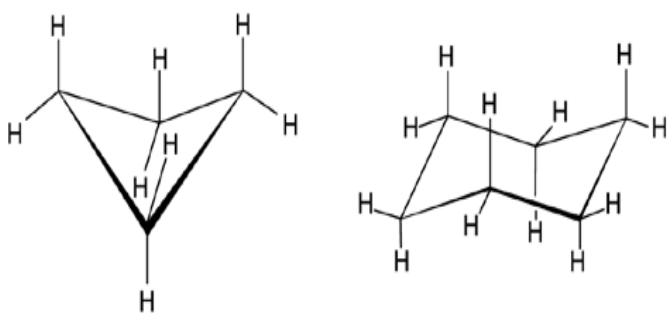
Sobre as reações de adição em alcenos, identifique onde a adição segue a regra de Markovnikov e assinale o que for correto.



21. (Fac. Israelita de C. da Saúde Albert Einstein SP/2017)

Os cicloalcanos reagem com bromo líquido (Br_2) em reações de substituição ou de adição. Anéis cíclicos com grande tensão angular entre os átomos de carbono tendem a sofrer reação de adição, com abertura de anel. Já compostos cíclicos com maior estabilidade, devido à baixa tensão nos ângulos, tendem a sofrer reações de substituição.

Considere as substâncias ciclobutano e ciclohexano, representadas a seguir



Em condições adequadas para a reação, pode-se afirmar que os produtos principais da reação do ciclobutano e do ciclohexano com o bromo são, respectivamente,

- A) bromociclobutano e bromociclohexano.
- B) 1,4-dibromobutano e bromociclohexano.
- C) bromociclobutano e 1,6-dibromoetano.
- D) 1,4-dibromobutano e 1,6-dibromoetano.

22. (UECE/2016)

O cloro ficou muito conhecido devido a sua utilização em uma substância indispensável a nossa sobrevivência: a água potável. A água encontrada em rios não é recomendável para o consumo, sem antes passar por um tratamento prévio. Graças à adição de cloro, é possível eliminar todos os microrganismos patogênicos e tornar a água potável, ou seja, própria para o consumo. Em um laboratório de química, nas condições adequadas, fez-se a adição do gás cloro em um determinado hidrocarboneto, que produziu o 2,3-diclorobutano. Assinale a opção que corresponde à fórmula estrutural desse hidrocarboneto.

- a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- b) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- c) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- d) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

23. (UFMG-MG)

Uma substância apresentou as seguintes características:

I — Descora solução de Br_2 em CCl_4 .

II — Absorve apenas 1 mol de H_2 quando submetida à reação de hidrogenação catalítica.

III — Pode apresentar isomeria óptica.

Uma fórmula estrutural possível para essa substância é:

