



Aula 19 – Ácidos Carboxílicos e Funções Nitrogenadas

IME 2021

Professor Thiago Cardoso

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Sumário | 2 |
| Apresentação da Aula | 4 |
| <i>Ácidos Carboxílicos e Funções Nitrogenadas nas Provas do ITA</i> | 4 |
| 1. Ácidos Carboxílicos | 4 |
| 1.1. <i>Propriedades Físicas dos Ácidos Carboxílicos</i> | 7 |
| 1.2. <i>Ácidos Graxos</i> | 9 |
| 1.3. <i>Síntese de Ácidos Carboxílicos</i> | 12 |
| 1.4. <i>Reações dos Ácidos Carboxílicos</i> | 19 |
| 2. Derivados de Ácidos | 27 |
| 2.1. <i>Forma Geral e Nomenclatura</i> | 27 |
| 2.3. <i>Síntese</i> | 31 |
| 2.4. <i>Reações dos Ésteres</i> | 33 |
| 2.5. <i>Reações dos Anidridos e Cloretos de Ácidos</i> | 36 |
| 3. Compostos Sulfurados | 48 |
| 3.1. <i>O Átomo de Enxofre</i> | 48 |
| 3.2. <i>Tióis</i> | 49 |
| 3.3. <i>Tioéteres</i> | 51 |
| 3.4. <i>Ácidos Sulfônicos</i> | 52 |
| 4. Aminas | 54 |
| 4.1. <i>O Átomo de Nitrogênio</i> | 56 |
| 4.2. <i>Forma geral e Nomenclatura</i> | 58 |
| 4.3. <i>Síntese de Aminas</i> | 65 |
| 4.4. <i>Reações de Aminas</i> | 71 |
| 4.5. <i>Reações de Aminas com Ácido Nitroso</i> | 72 |
| 5. Amidas | 88 |
| 5.1. <i>Propriedades Físicas</i> | 91 |
| 5.2. <i>Síntese</i> | 92 |
| 5.3. <i>Reações</i> | 93 |
| 6. Nitrilas e Isonitrilas | 98 |



| | |
|-------------------------------------|------------|
| 6.1. Síntese | 99 |
| 6.2. Reações | 100 |
| 7. Nitrocompostos | 102 |
| 7.1. Síntese | 103 |
| Lista de Questões Propostas | 110 |
| Gabarito | 121 |
| Lista de Questões Comentadas | 122 |



Apresentação da Aula

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

Ácidos Carboxílicos e Funções Nitrogenadas nas Provas do IME

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

As questões do IME costumam envolver muitas reações de funções diferentes. Portanto, é importante que você tenha bem solidificado os conceitos de reações das Funções Oxigenadas e de Hidrocarbonetos.

1. Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos são os principais ácidos da Química Orgânica. Eles são caracterizados pelo seguinte grupo funcional, denominado **carboxila**.

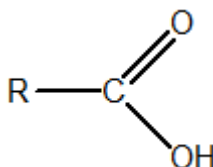


Figura 1: Grupo Funcional dos Ácidos Carboxílicos

A nomenclatura é feita utilizando o sufixo **-óico**. Como o grupo funcional se localiza necessariamente na ponta da cadeia, não há necessidade de marcar a posição desse grupo funcional.



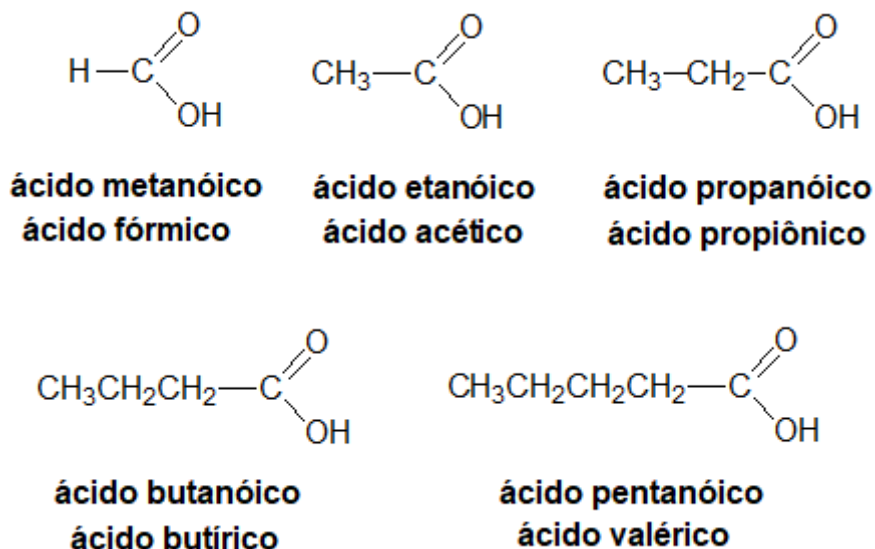


Figura 2: Exemplos de Ácidos Carboxílicos

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

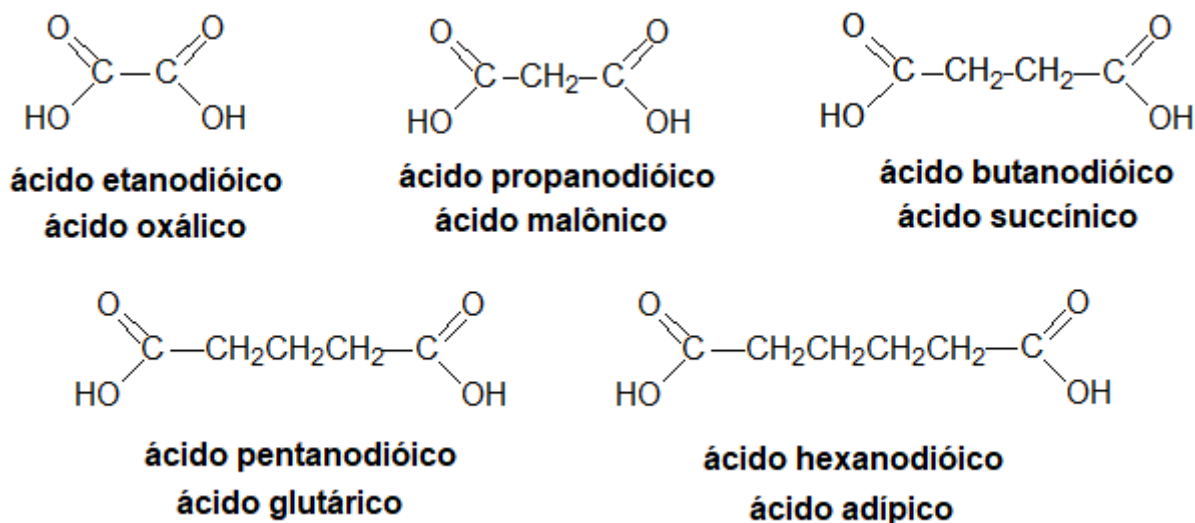


Figura 3: Exemplos de Ácidos Dicarboxílicos

Vamos ver, agora, alguns exemplos de ácidos carboxílicos aromáticos. Esses ácidos são mais conhecidos pela sua nomenclatura usual – até mesmo em questões de prova. Porém, é útil conhecer a nomenclatura IUPAC, pois ela pode vir a ser cobrada.



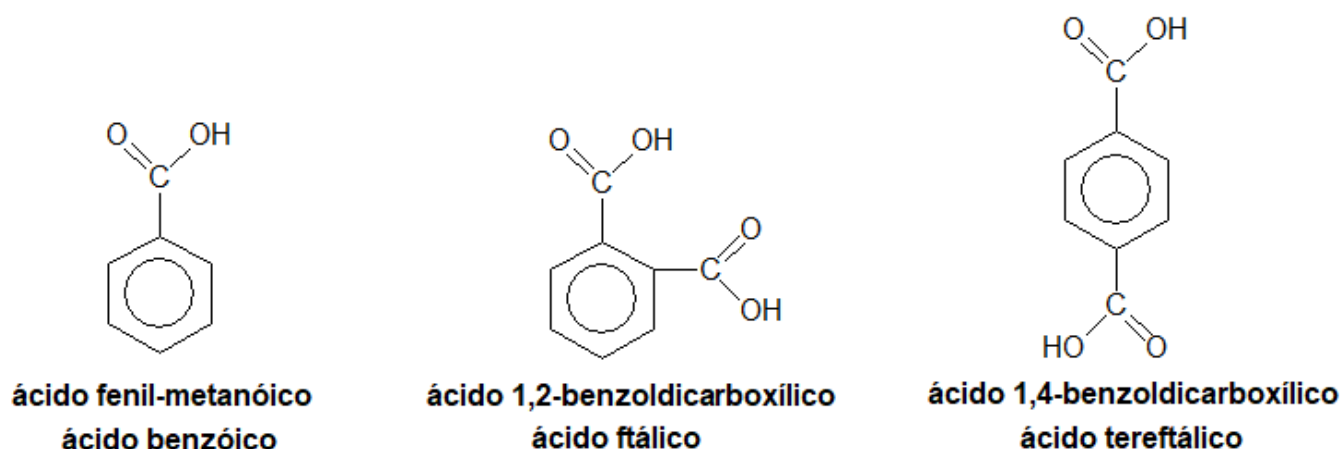


Figura 4: Exemplos de Ácidos Carboxílicos Aromáticos

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

Tabela 1 : Nomes de Radicais Funcionais

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

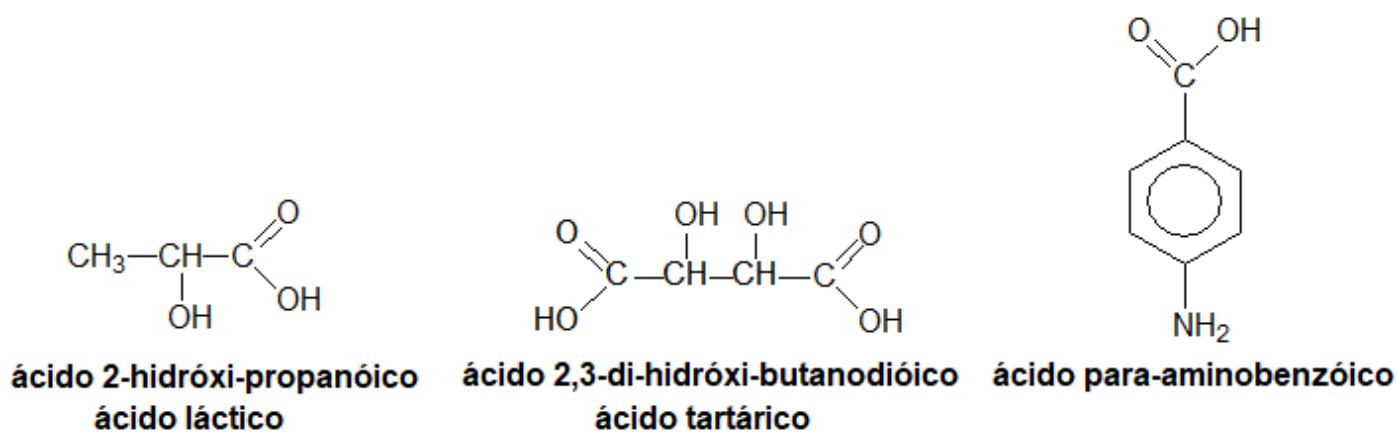


Figura 5: Exemplos de Funções Mistas

Quando um composto apresenta outra função além da função ácido, é comum associar o ácido à função principal. Em alguns casos, é comum a numeração inversa, utilizando letras gregas: α, β, γ .

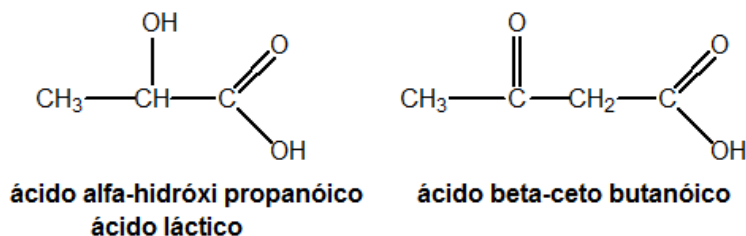


Figura 6: Exemplos de Nomenclatura Vulgar

1.1. Propriedades Físicas dos Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos são bastante polares e são capazes até mesmo de formar dímeros, como ilustrado na Figura 7.

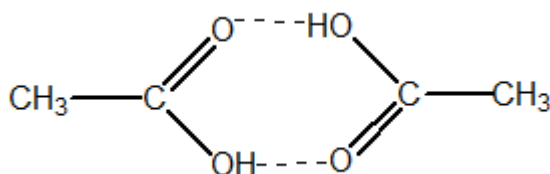
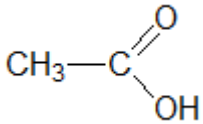


Figura 7: Dimerização do Ácido Acético

Por isso, os ácidos apresentam elevadas temperaturas de ebulição em comparação aos álcoois, como mostrado na Tabela 2.

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

| Fórmula Estrutural | Composto | Massa Molar | Função | Temperatura de Ebulição |
|---|----------------|-------------|--------|-------------------------|
| $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ | Etanol | 46 g/mol | Álcool | 78°C |
|  | Ácido Etanóico | 60 g/mol | Ácido | 118°C |
| $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ | Metoximetano | 46 g/mol | Éter | -24°C |

| Fórmula Estrutural | Composto | Massa Molar | Função | Temperatura de Ebulição |
|---|------------------|-------------|--------|-------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ | Propan-2-ol | 60 g/mol | Álcool | 82,6°C |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ | Ácido Propanóico | 74 g/mol | Ácido | 141,2°C |

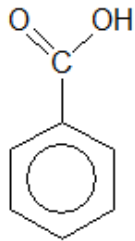
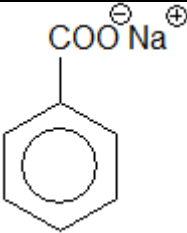
Os ácidos de cadeia curta e seus respectivos sais são bastante solúveis em água. É importante observar que, à medida que a cadeia carbônica cresce, a solubilidade em água do ácido diminui.

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

Porém, os sais, por serem iônicos, apresentam interações muito mais intensas com a molécula de água. Por isso, mesmo os sais de cadeia muito longa são solúveis. É o que podemos ver comparando as solubilidades em água do ácido benzoico e do benzoato de sódio.

Tabela 3: Solubilidade de Ácidos Carboxílicos

| Fórmula Estrutural | Composto | Solubilidade em Água |
|--|------------------|----------------------|
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ | Ácido Etanóico | Infinita |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ | Ácido Propanóico | Infinita |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ | Ácido Butanóico | Infinita |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ | Ácido Hexanóico | 10,82 g/L |

| Fórmula Estrutural | Composto | Solubilidade em Água |
|---|-------------------|----------------------|
|  | Ácido Benzóico | 3,4 g/L |
|  | Benzoato de Sódio | 62,9 g/L |



CURIOSIDADE

O nome vulgar do ácido etanoico é **ácido acético**, que vem do latim *acetum*, que significa *azedo*.

A razão para isso é que esses ácidos é o principal constituinte do vinagre, que nada mais é do que uma solução aquosa dessa substância.

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

Essa oxidação é obtida por meio da fermentação, que pode ser feita com o auxílio do fungo *Mycoderma aceti* ou de bactérias dos gêneros *Acetobacter* e *Clostridium acetobutylicum*.

O ácido etanoico puro é conhecido como **ácido acético glacial**, porque ele se solidifica a 16,7 °C, ficando com o aspecto de gelo.

É bastante utilizado como um solvente polar prótico, em substituição à água.

1.2. Ácidos Graxos

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





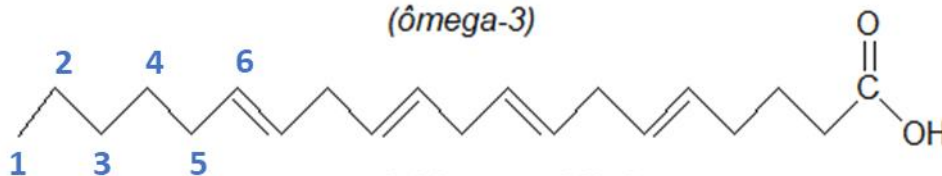
ácido esteárico
(ácido octadecanóico)

Figura 8: Exemplo de Ácido Graxo Saturado

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



ácido alfa-linolênico
(ômega-3)



ácido araquidônico
(ômega-6)

Figura 9: Exemplos de Ácidos Graxos Insaturados

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

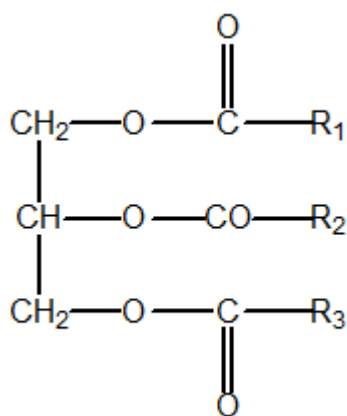


Figura 10: Forma Geral de um Óleo ou Gordura

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

Tabela 4: Diferenças entre Óleos e Gorduras

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

Vale ressaltar que, embora isso seja relatado pela literatura, a temperatura de fusão de um composto depende de sua estrutura molecular. Por exemplo, o óleo de coco apresenta uma cadeia saturada, porém curta, formada por 12 átomos de carbono. Por ter cadeia curta, ele é líquido.

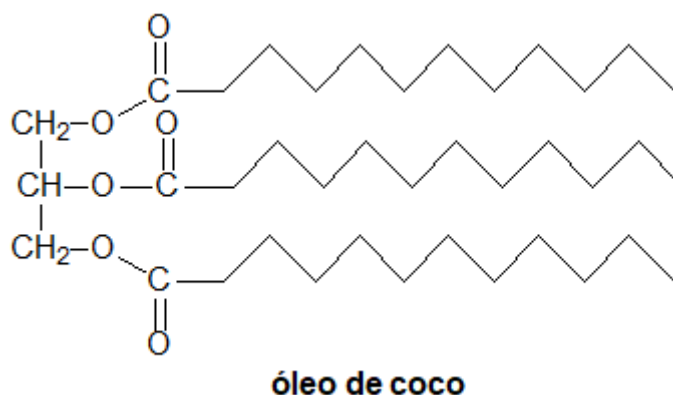


Figura 11: Molécula de óleo de coco

O óleo de coco é considerado um óleo, porque é líquido à temperatura ambiente. Porém, note que ele é saturado, ao contrário da regra geral.

1.2.1. Gorduras Trans

As gorduras trans são o grande terror da alimentação moderna.

O termo **trans** se refere ao isomerismo geométrico. Como os óleos são insaturados, intrinsecamente, eles apresentam isomeria cis-trans.

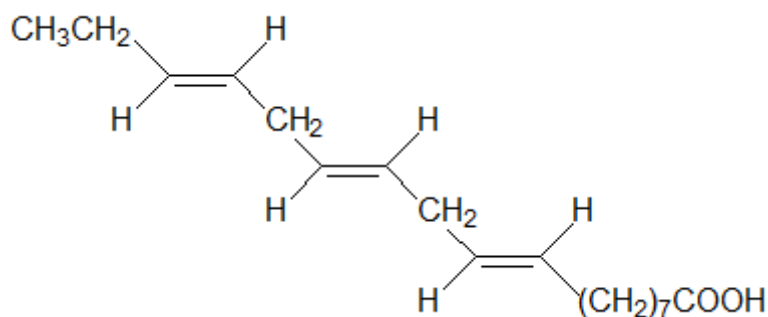


Figura 12: Exemplo de Gordura Trans

O isômero cis é o natural produzido pela maioria dos vegetais. Porém, o isômero trans, que é sintético, é bastante prejudicial ao organismo humano, pois aumenta os níveis de colesterol total, em especial do colesterol ruim (LDL). Com isso, elas se acumulam facilmente no nosso corpo.

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

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

1.3. Síntese de Ácidos Carboxílicos

1.3.1. Reações de Oxidação

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

Eu sei que, ao longo desse curso, estudaremos muitas reações orgânicas. E, por isso, é natural que você acabe se confundindo com algumas delas. Portanto, algumas dicas podem ser úteis. Uma delas é: quando uma reação envolver oxidação, a probabilidade de que o produto seja um ácido carboxílico é bem grande.

1.3.1.1. Oxidação de Álcoois Primários ou Aldeídos

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



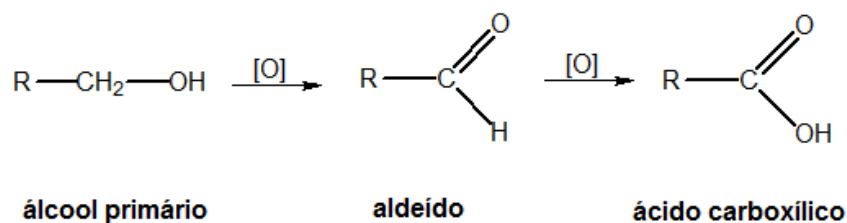
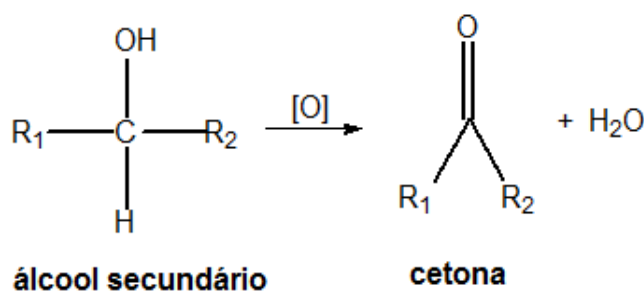


Figura 13: Oxidação de Álcoois Primários e Aldeídos

Como os aldeídos são mais reativos que os próprios álcoois, é muito difícil, em geral, parar no aldeído. Portanto, a reação normalmente prossegue até o estágio final, produzindo o ácido carboxílico.

Vale lembrar que a oxidação de álcoois secundários produz cetonas.



Essas reações já foram bastante estudadas nos Capítulos sobre Álcoois e Aldeídos. Portanto, não vamos repetir a teoria aqui. Porém, sugiro que você retorne aos materiais de Álcoois e Aldeídos, caso você precise revisar sobre:

- Principais agentes oxidantes utilizados;
- Exemplos de reações;
- Métodos para fazer a síntese parar na etapa de aldeído.

1.3.1.2. Oxidação Enérgica de Alcenos Secundários

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

Portanto, os produtos da oxidação enérgica são:

Tabela 5: Produtos da Oxidação Enérgica

| Tipo de Carbono | Produto |
|-----------------|------------------------------------|
| Primário | CO ₂ e H ₂ O |
| Secundário | Ácido Carboxílico |



| Tipo de Carbono | Produto |
|-----------------|---------|
| Terciário | Cetona |

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

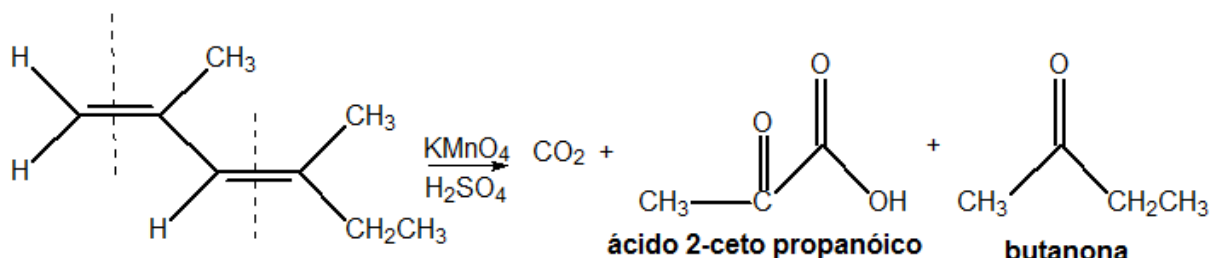


Figura 14: Exemplo de Oxidação Enérgica

1.3.1.3. Oxidação das cadeias laterais em anéis aromáticos

A oxidação de uma ramificação qualquer no composto aromático sempre produz uma carboxila, independentemente de quantos carbonos tiver a ramificação. Se houver mais de um carbono na ramificação, um carbono é oxidado a carboxila, enquanto os outros são oxidados a CO_2 e H_2O . vejamos alguns exemplos

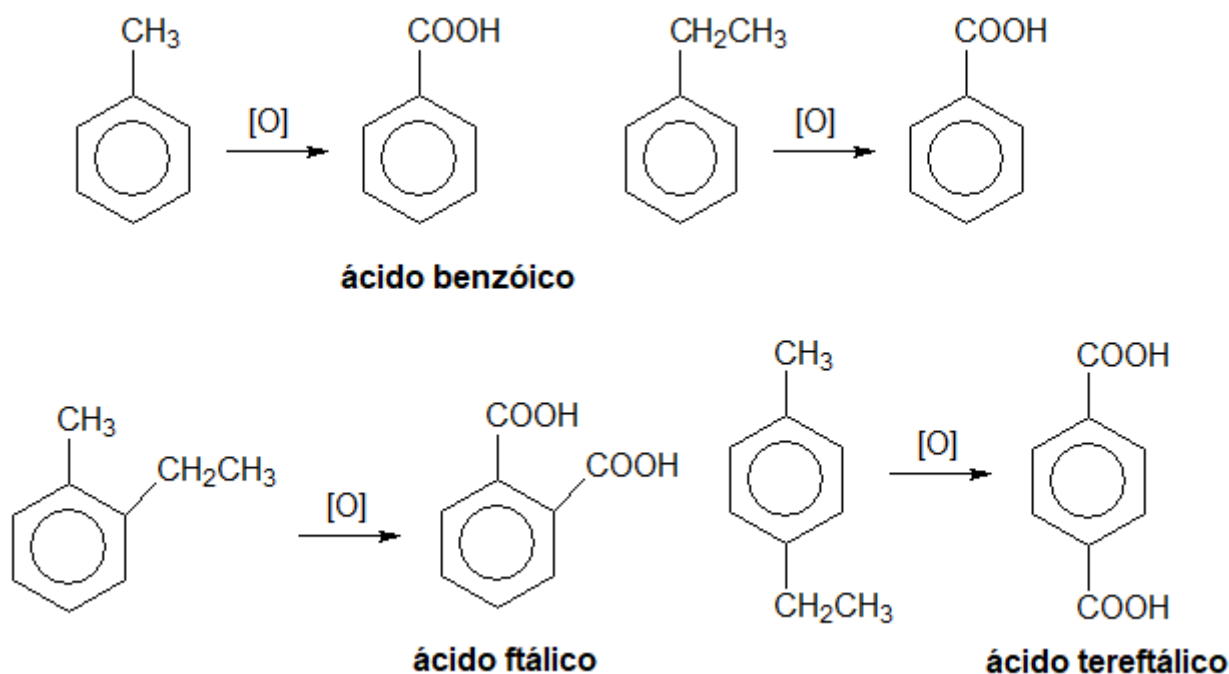


Figura 15: Oxidação de Cadeias Laterais de Compostos Aromáticos

1.3.1. Adição de CO₂ a Compostos de Grignard

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

A explicação para isso é que o carbono é pouco eletronegativo, portanto, não consegue retirar os elétrons do magnésio.

Porém, isso faz que o composto seja muito reativo, tendo em vista que as ligações iônicas com o magnésio são muito fortes. O magnésio apresenta a tendência de reagir para formar um composto iônico.

O dióxido de carbono (CO₂), por sua vez, que é um óxido ácido, pode, portanto, reagir com os compostos de Grignard, de modo a formar uma ligação iônica com o magnésio.

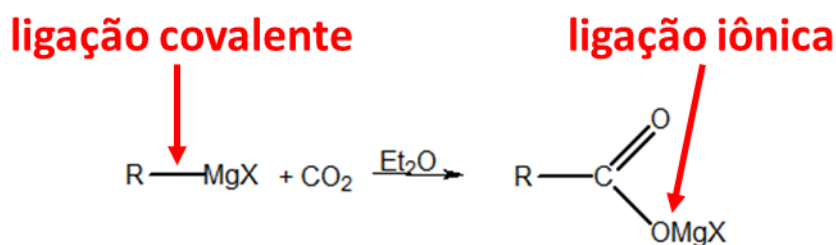
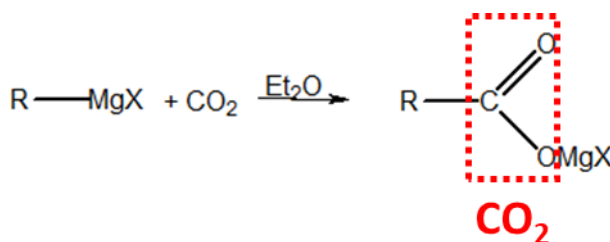


Figura 16: Reação dos Compostos de Grignard com CO₂

Uma dica que podemos te dar que vai ser muito útil para decifrar as reações dos ácidos carboxílicos é que você pode ver uma molécula de CO₂ dentro da carboxila.



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

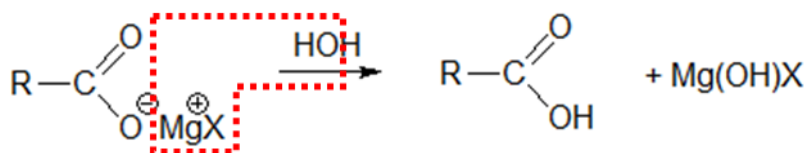


Figura 17: Síntese de Ácidos Carboxílicos a partir de Compostos de Grignard

1.3.3. Aquecimento de derivados do Ácido Malônico

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

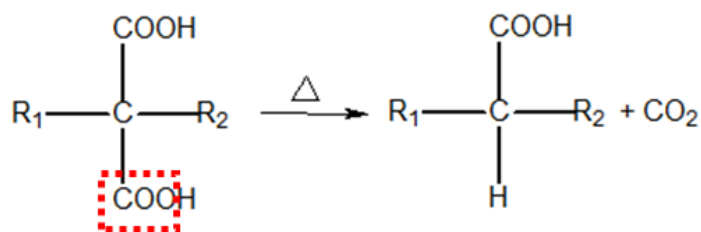


Figura 18: Aquecimento de Derivados do Ácido Malônico

Mas, vamos examinar em mais detalhes essa síntese.

O ácido malônico (propanodióico) apresenta duas carboxilas muito próximas a um mesmo carbono. Como as carboxilas são fortes grupos removedores de elétrons, os ésteres derivados desse ácido ainda apresentam um caráter ácido acentuado.

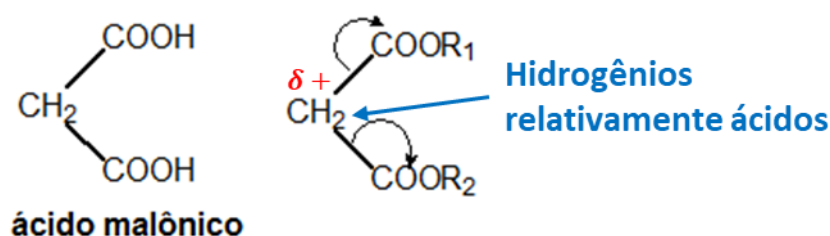


Figura 19: Caráter Ácido dos Ésteres do Ácido Malônico

O caráter ácido desses ésteres é tão expressivo que eles podem reagir com alcóxidos por deslocamento.

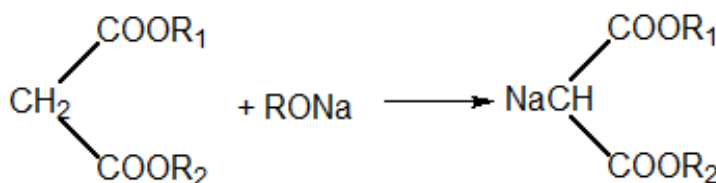


Figura 20: Reação entre um Éster Malônico e um Alcóxido

O sal formado pode ser utilizado como nucleófilo para substituições em haletos de alquila. No primeiro caso, o produto é um ácido carboxílico. No segundo, é um ceto-ácido.

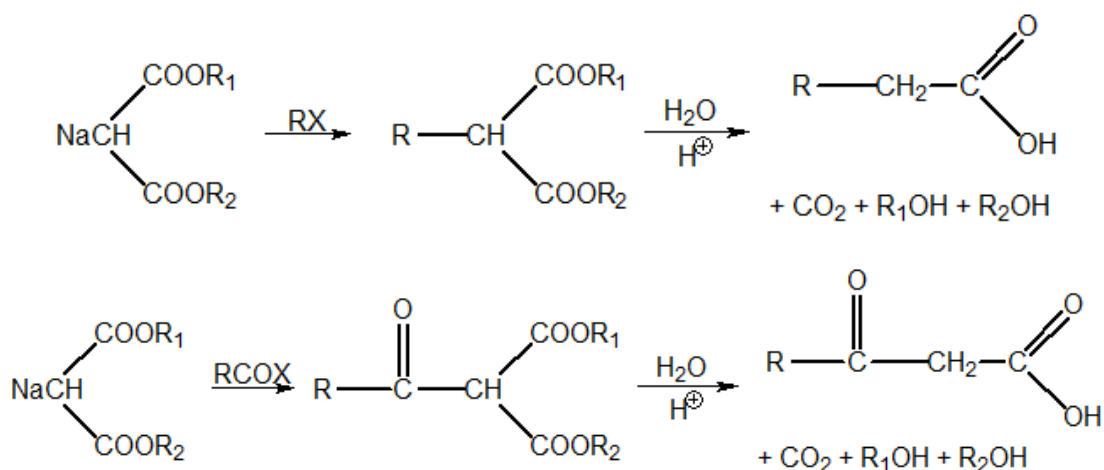


Figura 21: Sínteses Malônicas

1.3.4. Hidrólise de Derivados de Ácidos

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

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

Os ésteres, quando em solução aquosa, estão naturalmente em equilíbrio com os respectivos álcool e ácidos constituintes. O meio ácido serve como catalisador da reação.

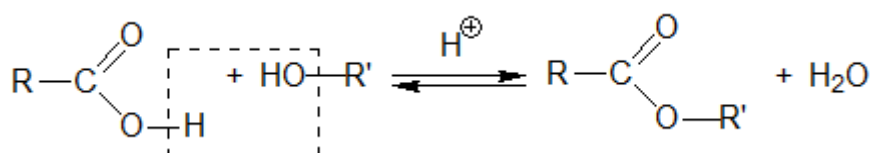


Figura 22: Equilíbrio de ésteres com seus correspondentes ácido carboxílicos e álcool

Porém, em meio básico, o ácido carboxílico é consumido, sendo transformado em um sal. Pelo Princípio de Le Chatelier, isso desloca o equilíbrio para a esquerda, no sentido de hidrolisar o éster.

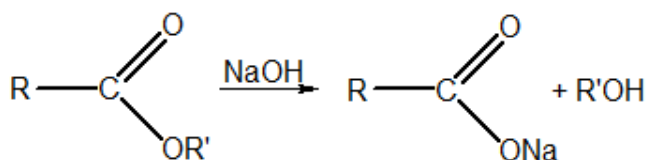
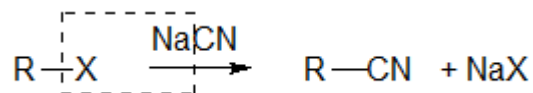


Figura 23: Hidrólise de Ésteres

Já as nitrilas podem ser facilmente obtidas por uma substituição nucleofílica em haletos de alquila:



Obs.: É fundamental que o sal utilizado seja de metal alcalino. Mais adiante, no Capítulo sobre Nitrilas, falaremos sobre o produto obtido quando se utiliza um sal de prata.

Uma vez obtida a nitrila, ela pode ser facilmente hidrolisada produzindo uma amida. A hidrólise de nitrilas pode ocorrer em meio ácido, como ilustrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, ou em meio básico, como ilustrado na Figura 24.

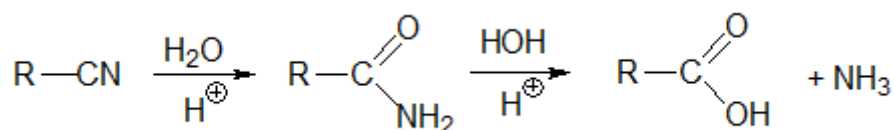


Figura 24: Hidrólise de Nitrilas

As amidas são compostos estáveis em pH neutro. Elas requerem condições mais intensas (meio mais fortemente ácido ou mais fortemente alcalino) para serem hidrolisadas produzindo ácidos.

De maneira geral, podemos memorizar que muitas reações de oxidação e hidrólise produzem ácidos carboxílicos. Essa é uma das funções mais estáveis e importantes da Química Orgânica.



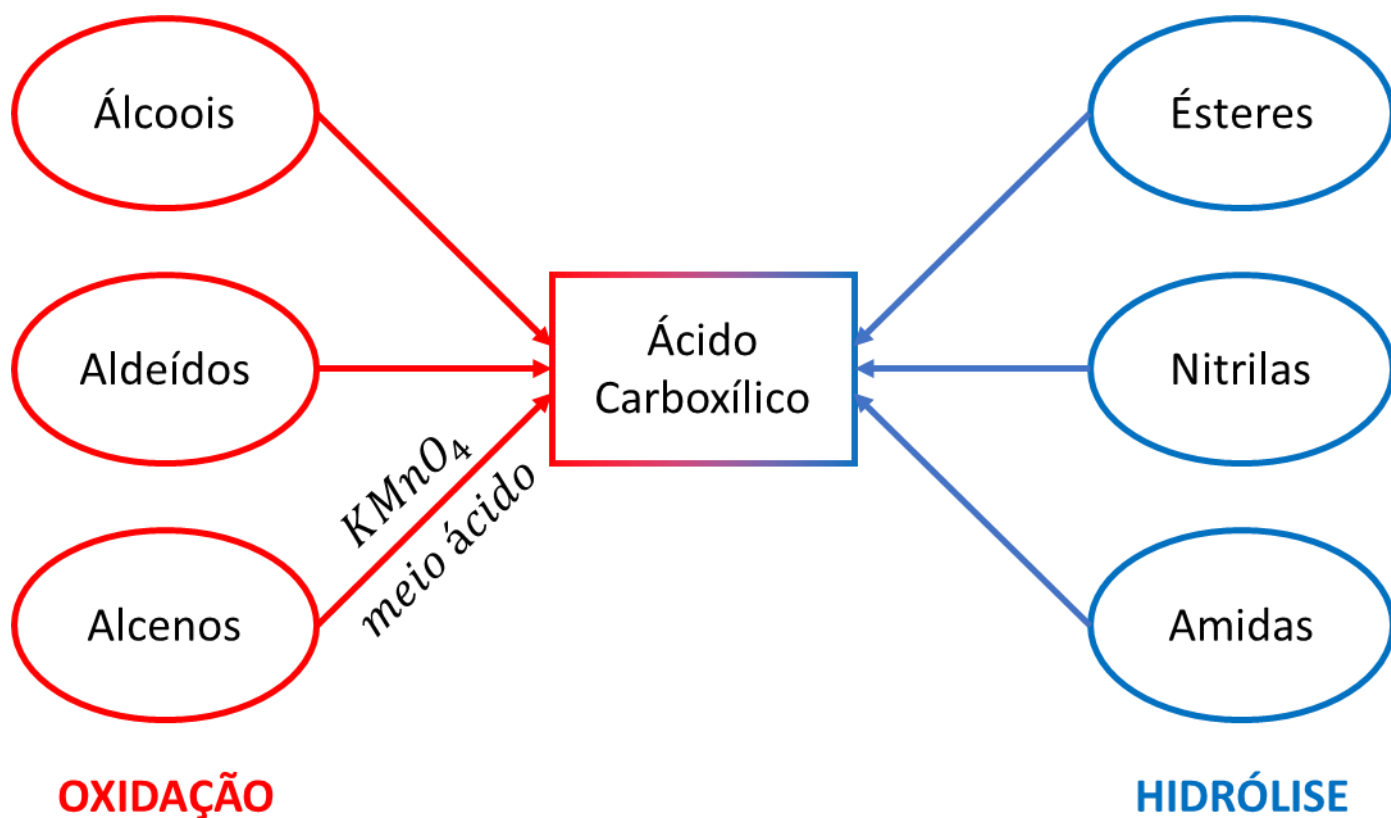


Figura 25: Reações de Oxidação e Hidrólise

1.4. Reações dos Ácidos Carboxílicos

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

1.4.1. Caráter Ácido

Os ácidos carboxílicos são os ácidos mais importantes da Química Orgânica. Seu elevado caráter ácido pode ser explicado pelas estruturas de ressonância dos respectivos ânions carboxilato.

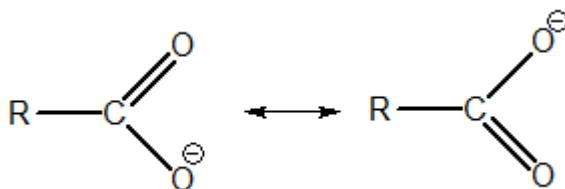


Figura 26: Estruturas de Ressonância do Ânion Carboxilato

Devemos nos lembrar que, quanto mais bem distribuída for a carga do ânion, mais estável ele será. As duas estruturas de ressonância dos ânions carboxilato fazem que a carga negativa seja igualmente distribuída entre os dois átomos de oxigênio.

Como a carga negativa é bem distribuída entre os dois átomos de oxigênio, o ânion é estável. E, por isso, o ácido carboxílico é bem mais forte do que os outros ácidos da Química Orgânica, como os álcoois (pKa abaixo de 15) e os fenóis (pKa em torno de 10).

Tabela 6: Força Ácida dos Ácidos Propiônico e Acrílico

| Ácido | Fórmula Estrutural | pKa |
|----------------|--------------------|------|
| Ácido Etanóico | CH_3COOH | 4,75 |
| Etanol | CH_3CH_2OH | 15,9 |
| Fenol | C_6H_5OH | 10,0 |

Obs.: Lembre-se que o pKa diminui com o aumento da força ácida.

É importante estudar, ainda, alguns fatores que influenciam a força do ácido carboxílico.

A presença de grupos removedores de elétrons na molécula aumenta o seu caráter ácido. Por exemplo, considere a comparação entre o ácido propiônico (propanóico) e o acrílico (propenóico). O ácido acrílico é mais forte que o propiônico, porque o grupo vinila é um removedor mais forte que o grupo etila.

Tabela 7: Força Ácida dos Ácidos Propiônico e Acrílico

| Ácido | Fórmula Estrutural | pKa |
|------------------|--------------------|------|
| Ácido Propiônico | CH_3CH_2COOH | 4,85 |
| Ácido Acrílico | $CH_2 = CHCOOH$ | 4,25 |
| Ácido Benzóico | $C_6H_5 - COOH$ | 4,15 |

O aumento da força ácida é ainda mais notável quando se utiliza grupos removedores mais fortes. Considere os seguintes ácidos.

Tabela 8: Aumento da Força Ácida

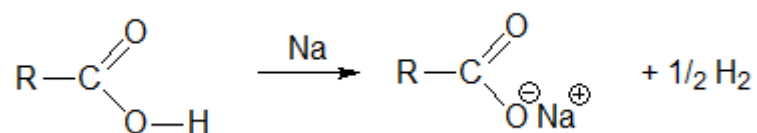
| Ácido | pKa |
|---------------|------|
| $CH_3 - COOH$ | 4,75 |



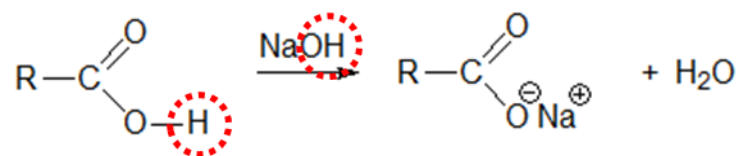
| Ácido | pKa |
|---|------|
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COOH} \\ \downarrow \\ \text{I} \end{array}$ | 3,12 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COOH} \\ \downarrow \\ \text{Br} \end{array}$ | 2,86 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{---COOH} \\ \downarrow \\ \text{Cl} \end{array}$ | 2,81 |
| $\begin{array}{c} \text{Cl---CH---COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | 1,30 |
| $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{Cl---C---COOH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ | 0,70 |

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

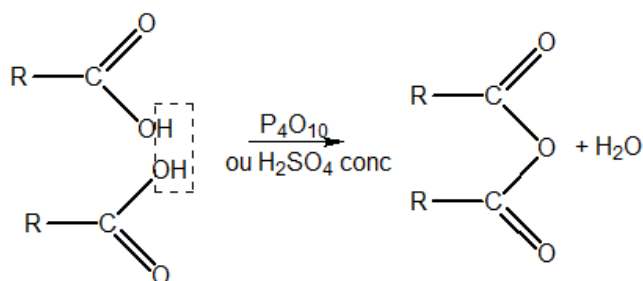
- **Reações com metais**, exceto os nobres, formando um sal e liberando gás hidrogênio:



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

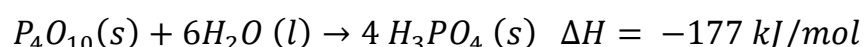


- **Desidratação**, formando anidridos:

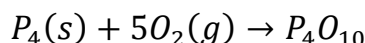


A desidratação de ácidos requer o uso de um agente desidratante muito forte, como é o caso do P_4O_{10} (pentóxido de difósforo) e altas temperaturas.

O nome pentóxido de difósforo se deve à sua fórmula empírica (P_2O_5) e se trata de um composto muito interessante, cuja hidratação é bastante exotérmica:



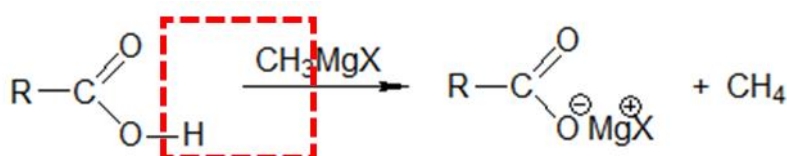
Por conta desse fato, o fósforo branco já foi utilizado como arma química. Esse composto reage com o oxigênio do ar formando óxidos, entre os quais inclui-se o pentóxido de difósforo.



Essa reação, por si só, já é bastante exotérmica. O grande problema é que uma queima iniciada dessa forma não pode ser parada por água. Acrescentar água ao sistema provocaria a hidrólise do pentóxido de difósforo, que também é bastante exotérmica.

A melhor forma de lidar com uma queimadura provocada por fósforo branco é cobrir com areia ou dióxido de carbono (CO_2) a área que está pegando fogo.

- **Reação com Compostos de Grignard** (reação de Zerewitinoff):



1.4.2. Reação de esterificação

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

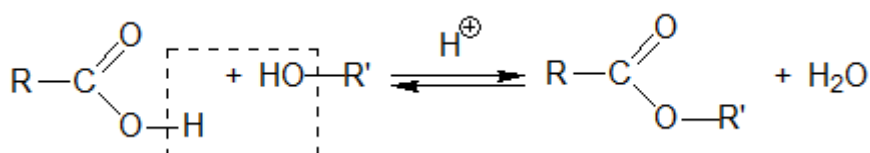


Figura 27: Esterificação de Fischer



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

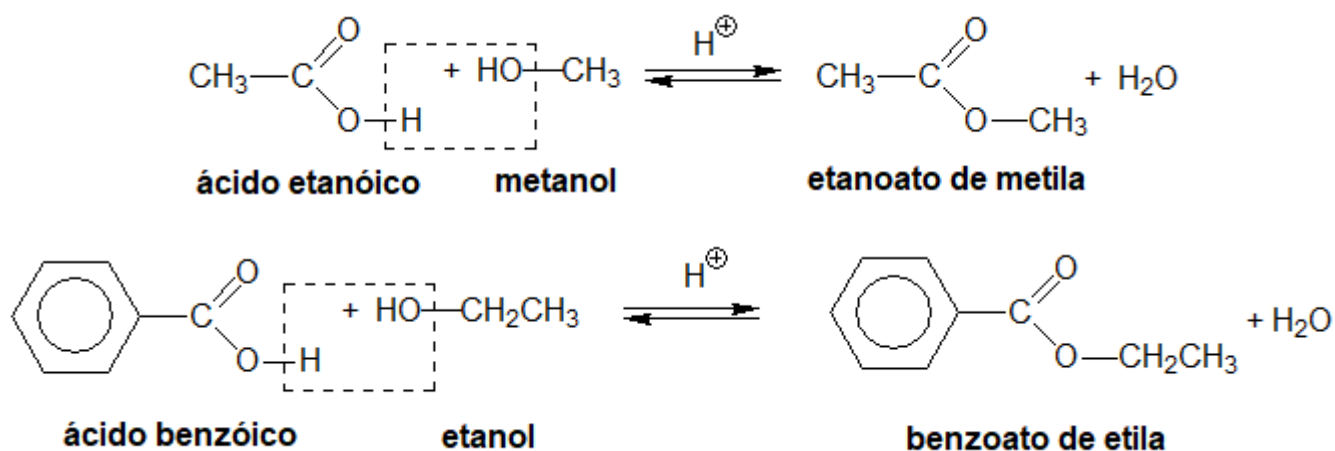


Figura 28: Exemplos de Esterificação de Fischer

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

1.4.3. Reações com Compostos Hiper-Halogenados

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

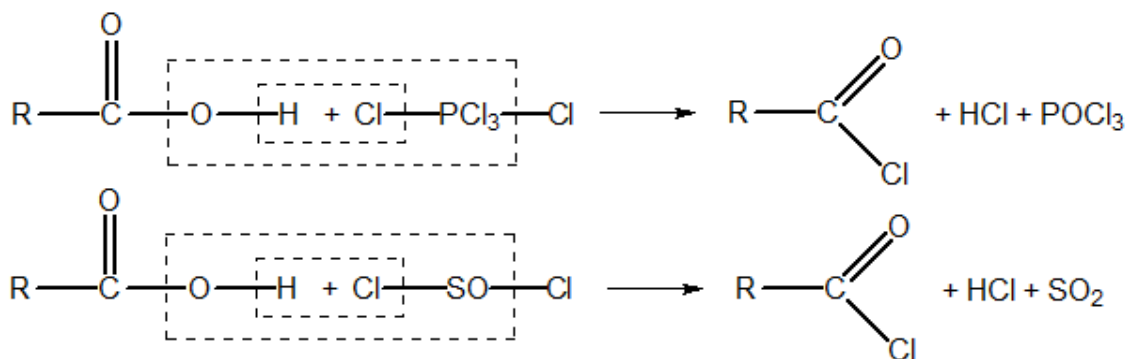
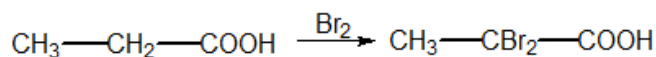


Figura 29: Reações com Compostos Hiper-Halogenados

1.4.4. Halogenação no Carbono alfa

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



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

1.4.5. Reações de Descarboxilação

Produzem alcanos.

1.4.5.1. Eletrólise de Sais de Ácidos Carboxílicos

Autor: Kolbe

Ocorre uma dupla descarboxilação.

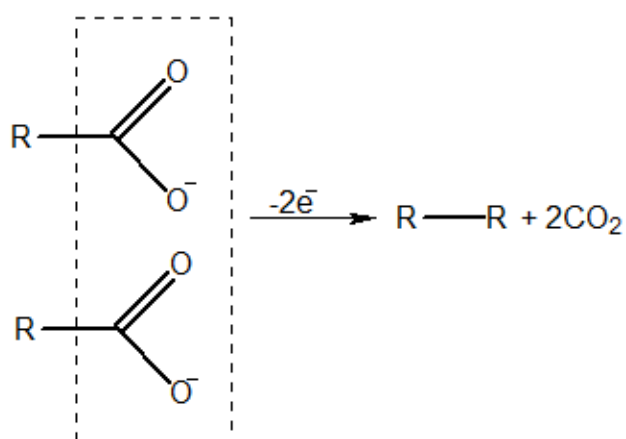


Figura 30: Método de Kolbe para a Síntese de Alcanos

Nesse caso, o alcano obtido a partir de um ácido de n carbonos apresenta $2n-2$ carbonos.

1.4.5.2. Fusão Alcalina

Autor: Dumas

O hidróxido de sódio é uma base tão forte que é capaz de reagir com um sal de ácido carboxílico, extraindo um grupo CO_2 .

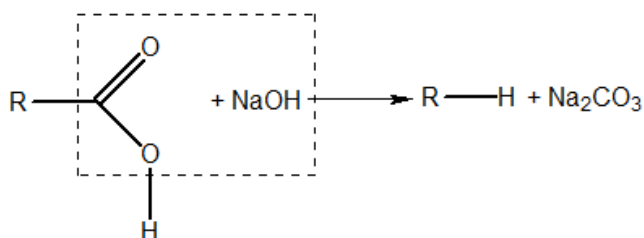


Figura 31: Método de Dumas para a Síntese de Alcanos

Ocorre uma descarboxilação em que a cal é utilizada apenas para reduzir a reatividade do hidróxido de sódio.

1.4.6. Oxidação

Os ácidos carboxílicos são bastante resistentes a oxidações. A única exceção é o ácido metanóico (ou fórmico), que contém um grupo aldeído.

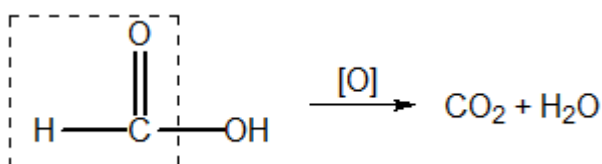


Figura 32: Ácido Fórmico é um Redutor

Agentes oxidantes mais energéticos podem oxidar os ácidos carboxílicos, obtendo **perácidos**:

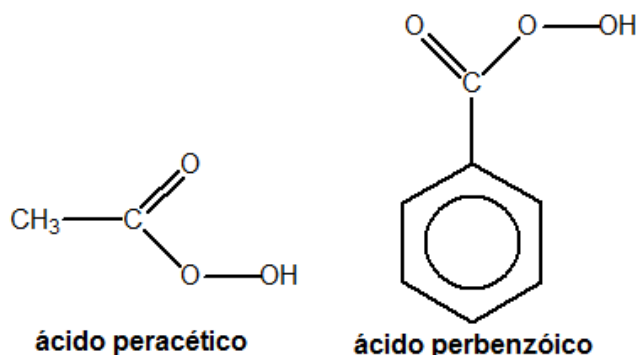
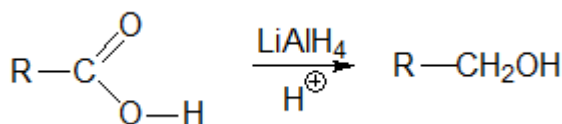


Figura 33: Exemplos de Perácidos

Os ácidos carboxílicos também são bastante resistentes à redução, somente podendo ser reduzidos por agentes redutores muito energéticos, como o hidreto de lítio e alumínio em meio ácido ($\text{LiAlH}_4/\text{H}^+$) e o borano diante de THF e meio ácido ($\text{BH}_3/\text{THF}/\text{H}^+$).



Vamos comentar um pouco sobre um tema interessante. Não foi cobrado em provas do ITA e IME ainda, porém, como sabemos, o IME gosta de surpreender com Reações Orgânicas de vez em quando.

O borano é um interessante agente redutor, tendo em vista que é **seletivo**. O borano reduz somente o grupo **ácido carboxílico**, não sendo capaz de reagir com outros grupos.

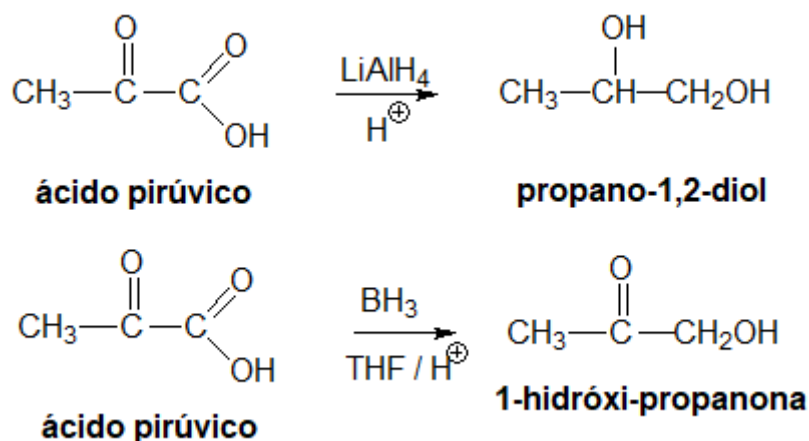
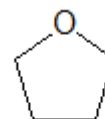


Figura 34: Reações de Hidrogenação

Uma das dificuldades para a hidrogenação com o borano é o solvente. O borano é apolar, enquanto o ácido carboxílico é geralmente bastante polar.

O THF (tetraidrofurano) é um interessante solvente para essa reação. Trata-se de um éter de cadeia cíclica. Como todos os éteres, ele possui uma cadeia carbônica apolar e um grupo funcional polar. Portanto, é um solvente adequado para dissolver tanto compostos polares como apolares.



tetraidrofurano

1.4.7. Reações do Ácido Fórmico

O ácido fórmico é muito especial. Ao contrário dos outros ácidos, é um redutor, como mostrado na Figura 32.

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

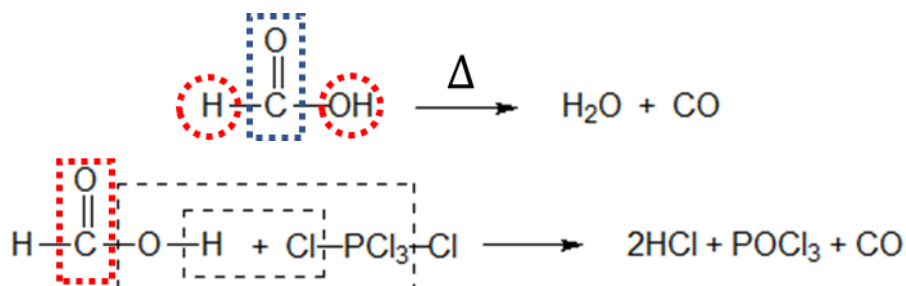


Figura 35: Reações Particulares do Ácido Fórmico

As reações dos ácidos carboxílicos com o pentacloreto de fósforo geralmente produzem cloretos de ácido. Porém, nesse caso, o cloreto de metanoíla é instável e se decompõe em HCl e CO .

É interessante observar que o ácido fórmico se decompõe em altas temperaturas liberando também o monóxido de carbono (CO).

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

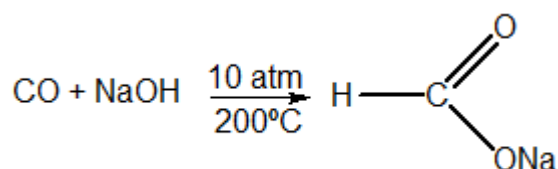


Figura 36: Reação entre CO e $NaOH$

O ácido fórmico é usado:

- No tingimento e acabamento de tecidos;
- Na produção de ácido oxálico e outros produtos orgânicos;
- Como desinfetante: em medicina e na produção de bebidas;
- Na coagulação do látex.

2. Derivados de Ácidos

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

2.1. Forma Geral e Nomenclatura

2.1.1. Ésteres

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

A maioria dos ésteres envolvem ácidos carboxílicos e são caracterizados pelo grupo funcional mostrado na Figura 37.

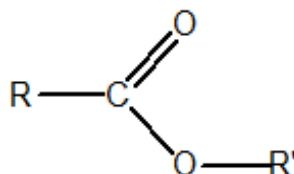


Figura 37: Grupo Funcional dos Ésteres Orgânicos

A nomenclatura dos ésteres é feita pelo seguinte esquema:

nome do ânion do derivado do ácido -ICO + ATO de nome do radical alquila correspondente à outra parte da molécula.

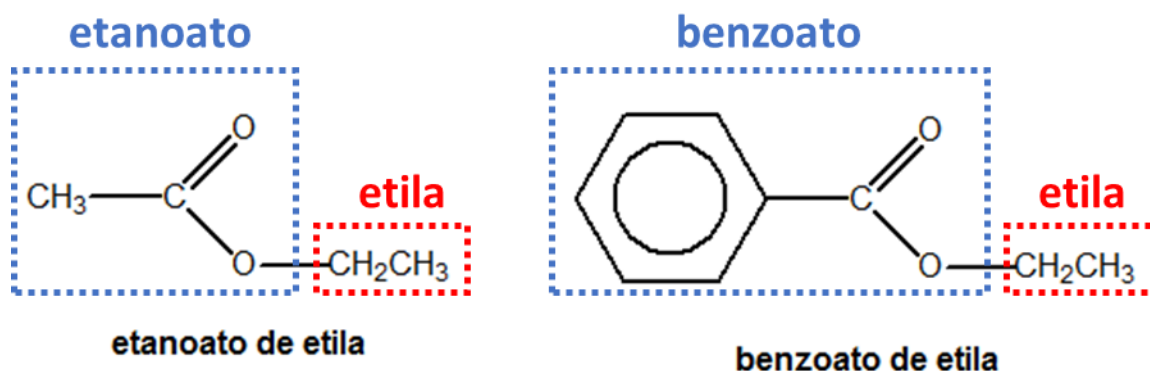


Figura 38: Exemplos de Ésteres Orgânicos

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

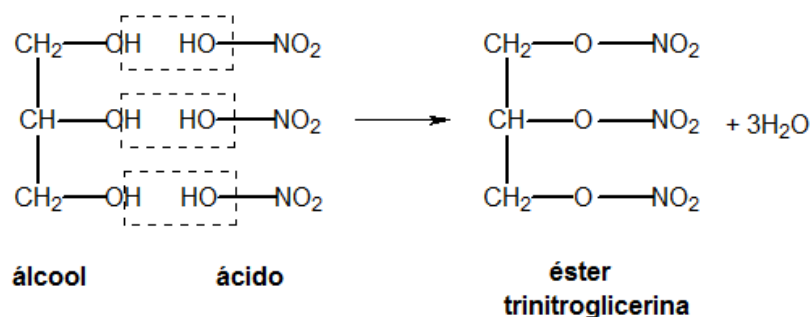


Figura 39: Formação de trinitroglicerina

A Figura 39 mostra a fórmula estrutural da trinitroglicerina, que, apesar do nome, é um éster do ácido nítrico com a glicerina, não um nitrocomposto. Uma nomenclatura alternativa que poderíamos adotar a fim de ressaltar o fato de que ela é um éster seria **trinitrato de glicerila**.

Os ésteres mais comuns da natureza são os óleos e a gordura, que são ésteres do glicerol e ácidos graxos, que já foram abordados no Capítulo 16. Além disso, os ésteres são muito comuns em essências e aromas vegetais. Muitos ésteres possuem cheiros agradáveis.

Tabela 9: Ésteres e Fragâncias

| Fórmula estrutural | Nome Comercial | Aroma |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| $CH_3 - COO - CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ | Acetato de isoamila | Banana |
| $CH_3CH_2COOCH_2CH(CH_3)_2$ | Propanoato de isobutila | Rum |
| $CH_3 - COO - CH_2C_6H_5$ | Acetato de benzila | Pêssego, rum |
| $CH_3COOCH_2C_6H_5$ | Butirato de metila | Maçã |
| $CH_3CH_2CH_2COOCH_2CH_3$ | Butirato de etila | Abacaxi |
| $HCOOCH_2CH_3$ | Formiato de etila | Rum, groselha, framboesa |
| $CH_3COOCH_2(CH_2)_6CH_3$ | Acetato de octila | Laranja |



CURIOSIDADE

As Características de um Bom Perfume

Não é só a fragrância que define um bom perfume. Além do cheiro, os perfumes precisam reunir outras características importantes:

- Não podem reagir com a água do suor;
- Não podem ser tóxicos ou irritar a pele;
- Precisam interagir com os receptores nasais, que estão em um meio aquoso;
- Precisam ser voláteis e ter uma boa pressão de vapor;
- Não podem ter uma velocidade de efusão muito grande.

Para satisfazer a essas propriedades físicas, as moléculas do perfume precisam ser, de maneira geral, substâncias polares, mas que não apresentem pontos de fusão significativamente elevados.

Ésteres, aldeídos e cetonas não reagem quimicamente com a água, por isso, são bastante utilizados como aromas e perfumes. Além disso, daremos atenção aos dois últimos requisitos.

Só é possível sentir o cheiro de substâncias no estado gasoso. Por isso, a substância precisa ter uma pressão de vapor considerável, de modo que as moléculas de vapor cheguem às narinas.

Por outro lado, se a substância se difundir muito rapidamente pelo meio, o perfume terá baixa fixação. É por isso que deve-se utilizar substâncias com uma massa molar um pouco superior. É por isso também que as cetonas mais leves não são utilizados como essências.

A massa molar é uma propriedade química que interfere bastante na pressão de vapor e na velocidade de efusão.



De maneira geral, quanto maior a massa molar, menos volátil será o composto, portanto, menor a sua pressão de vapor. Isso significa que compostos com maior massa molar terão cheiro menos intenso, porém, mais encorpado.

Em contrapartida, a menor pressão de vapor e a menor velocidade de efusão fazem que o perfume evapore mais lentamente, o que significa que o seu cheiro permanecerá ativo por mais tempo.

Por outro lado, substâncias de menor massa molar apresentam maior pressão de vapor e maior velocidade de efusão. Com isso, elas apresentam cheiro mais intenso, porém, que se dispersa mais rapidamente.

Com base nisso, existem três tipos de notas comuns em perfumes:

- **Notas de Cabeça:** são formadas por substâncias de baixa massa molar. Apresentam o cheiro mais intenso, porém, que se dispersa rapidamente. Em geral, as notas de cabeça são a primeira impressão que temos sobre um perfume, porém elas duram cerca de 20 minutos. Isso significa que você não deve se enganar por elas. É recomendável depois de aplicar a fragância que você dê uma volta pelo shopping e aguarde 20 a 30 minutos para sentir o seu cheiro novamente. Você terá uma impressão muito melhor sobre como realmente ele vai ficar no seu corpo.
- **Notas de Coração:** são as principais notas de um perfume. São formadas por substâncias de massa molar intermediária, que duram de 4 a 8 horas, dependendo da concentração do material. Essas notas são as que mais você deve prestar atenção, pois elas é que vão deixar o cheiro característico.
- **Notas de Fundo:** quando vamos dormir, é relativamente comum sentirmos algum aroma do perfume que passamos pela manhã, ainda que bastante diferente do que era imediatamente quando nos arrumamos. Esse cheiro se deve às notas de fundo que podem durar cerca de 12 horas, mas são bem menos intensas e mais incorporadas que as notas de cabeça e de coração.

2.1.2. Anidridos e Cloretos de Ácido

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

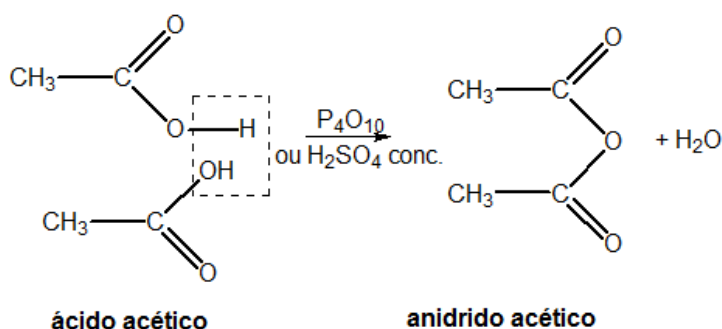


Figura 40: Anidrido Acético

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

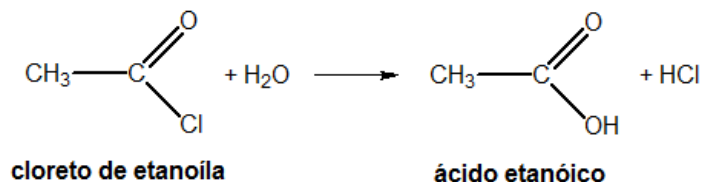


Figura 41: Equilíbrio entre Cloretos de Ácido e Água

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

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

2.3. Síntese

2.3.1. Síntese de Ésteres

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

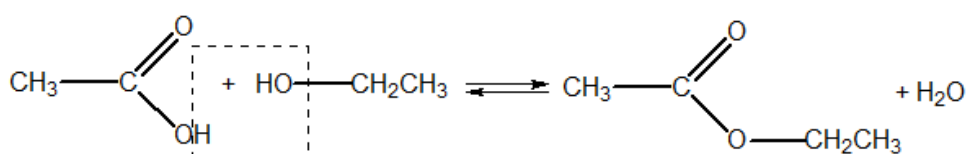


Figura 42: Esterificação de Fischer

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

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

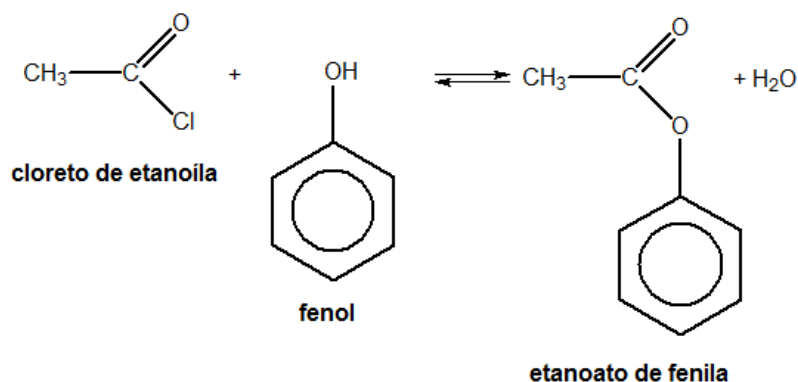


Figura 43: Esterificações com Cloretos de Ácido e Anidridos

2.3.2. Síntese de Anidridos

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

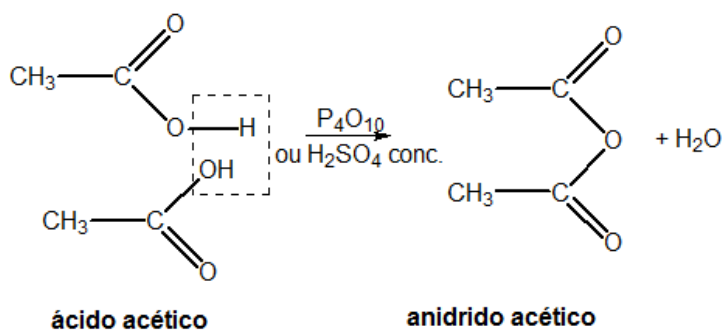


Figura 44: Anidrido Acético

É interessante notar que, quando o ácido é um diácido, a desidratação ocorre no interior da própria molécula, formando um anidrido cíclico.

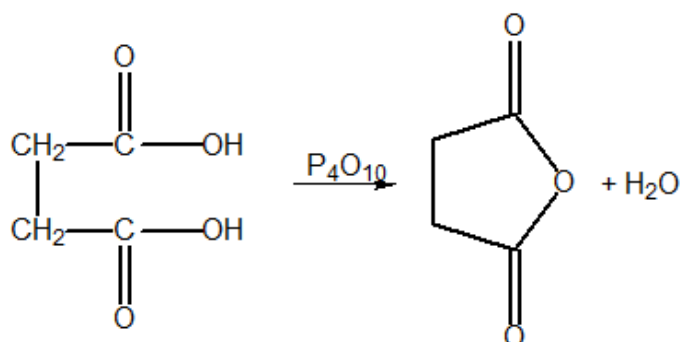


Figura 45: Produção do Anidrido Succínico

2.3.3. Síntese de Cloretos de Ácido

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

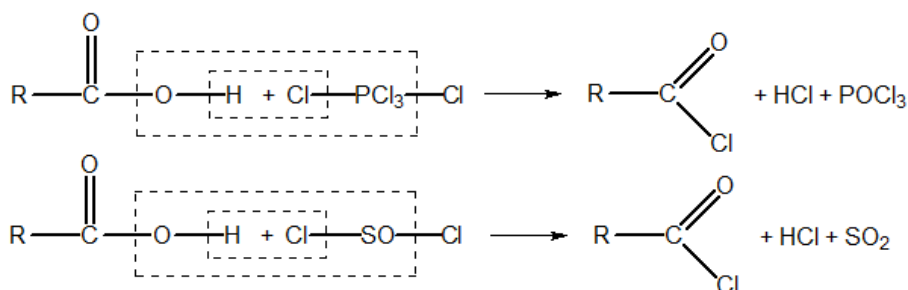


Figura 46: Síntese de Cloretos de Ácido

2.4. Reações dos Ésteres

2.4.1. Hidrólise Alcalina

Em meio aquoso, os ésteres estão naturalmente em equilíbrio com o ácido e o álcool correspondente.

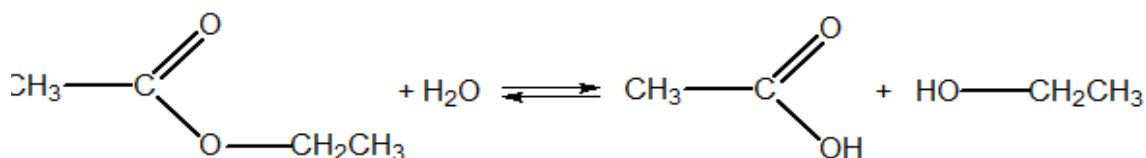


Figura 47: Equilíbrio Químico dos Ésteres em Meio Aquoso

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

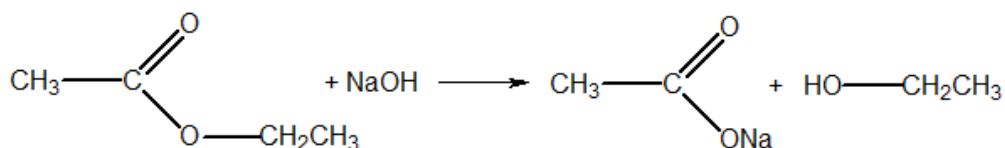


Figura 48: Hidrólise Alcalina de Ésteres

O ácido carboxílico, por ser um ácido fraco, pode ser recuperado a partir do seu sal. Para isso, basta acrescentar uma solução de ácido forte, como o ácido clorídrico.



2.4.2. Redução

A redução de ésteres, também conhecida como Redução de Bouveault-Blanc, produz dois álcoois na presença de etanol absoluto e sódio metálico.

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

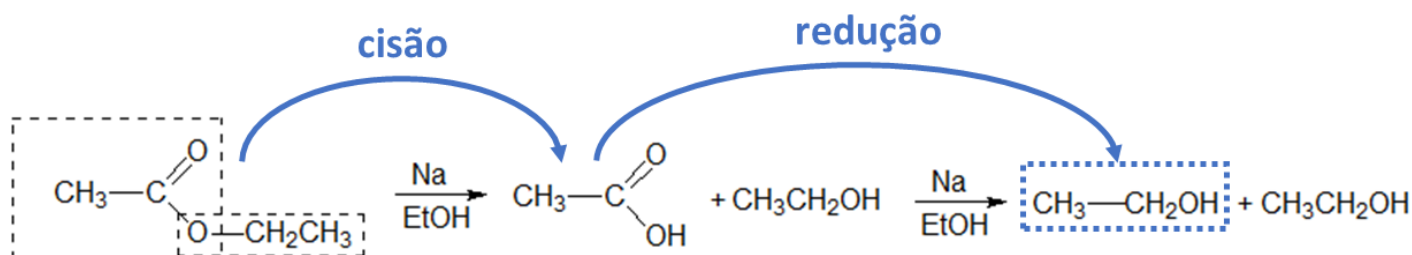


Figura 49: Redução de Ésteres

2.4.3. Alcoolise (Transesterificação)

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

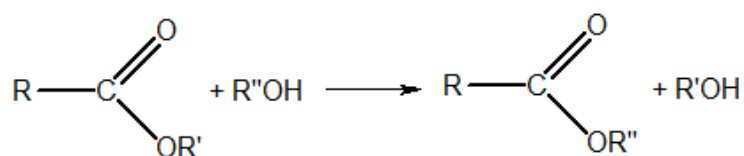


Figura 50: Transesterificação

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

Vale lembrar que as gorduras, também conhecidas como **triglicerídeos**, são ésteres do glicerol como ácidos graxos.

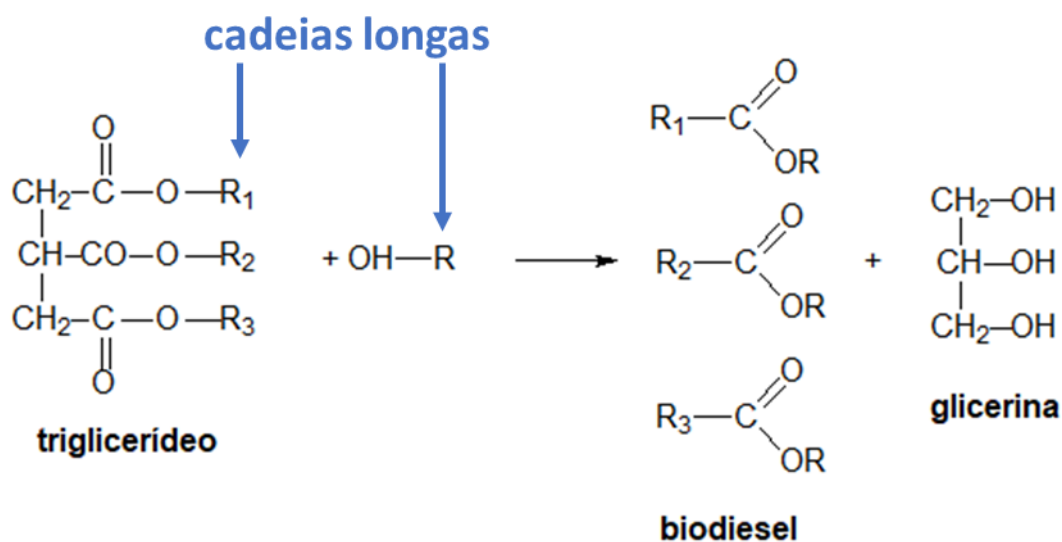


Figura 51: Exemplo de Transesterificação

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

2.4.4. Amonólise

O termo amonólise se refere à quebra de moléculas diante da reação com a amônia (NH_3), de forma análoga ao termo *hidrólise*.

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

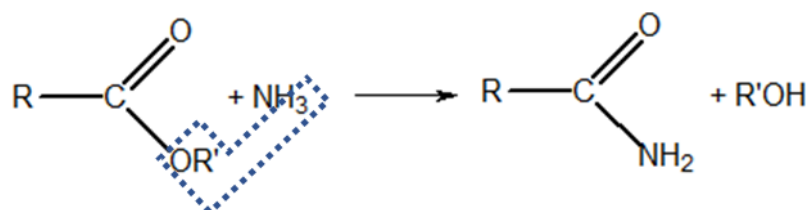


Figura 52: Amonólise de Ésteres

2.5. Reações dos Anidridos e Cloretos de Ácidos

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

São bastante utilizados para a esterificação com fenóis, que é praticamente impossível se tentada diretamente com o ácido. As reações mais importantes são:

- Hidrólise, formando ácidos carboxílicos;
- Alcólise, formando ésteres diante do álcool ou do alcóxido de sódio;
- Fenólise, formando ésteres com um fenol.

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

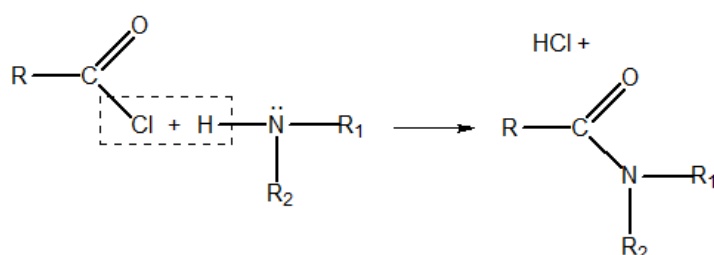


Figura 53: Reação de Cloretos de Ácido com Aminas ou Amônia

Conforme ilustrado na Figura 53, quando o cloreto de ácido reage diretamente com a amônia, o produto é uma amida não N-substituída. Quando reage com uma amina, o produto é uma amida N-substituída.

2.5.1. Redução de Haletos de Alquila

Autor: Rosenmund

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

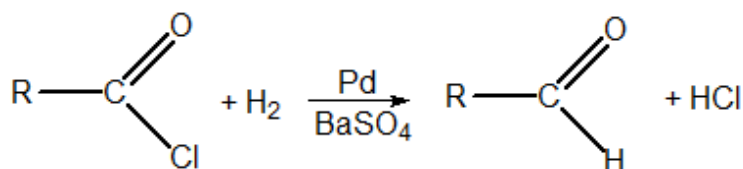


Figura 54: Método de Rosenmund

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



HORA DE
PRATICAR!

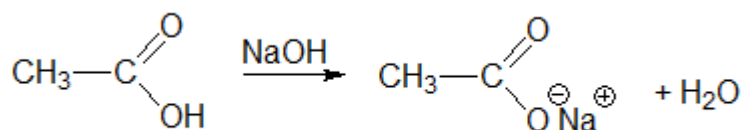
1. (TFC – Inédita)

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

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

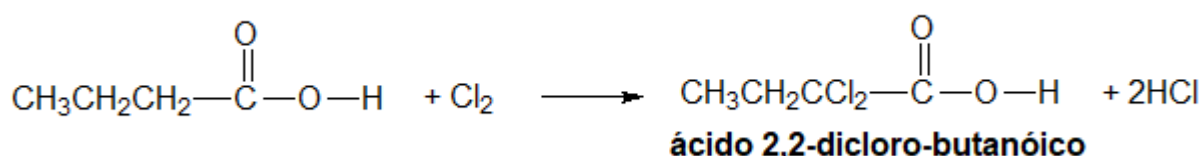
Comentários

Vamos escrever as reações referentes a cada uma das reações



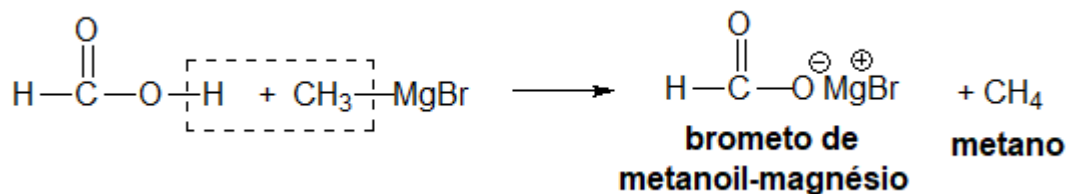
a)

acetato de sódio



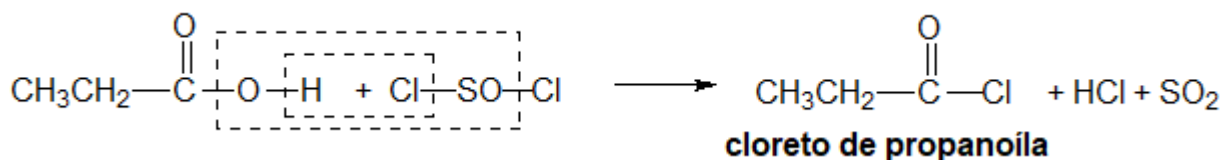
b)

ácido 2,2-dicloro-butanóico



c)

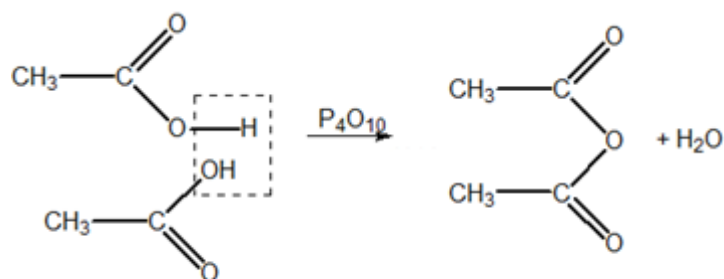
brometo de metanoil-magnésio



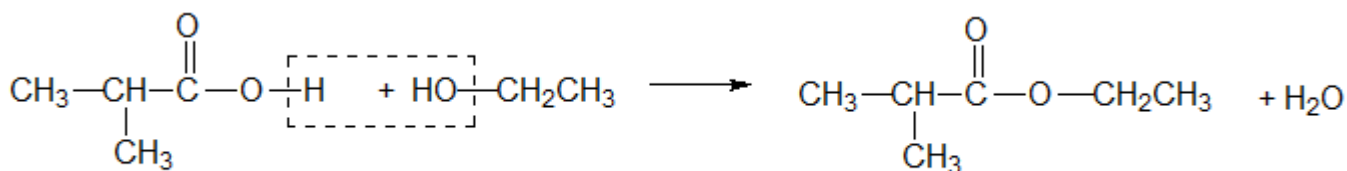
d)

cloreto de propanoila

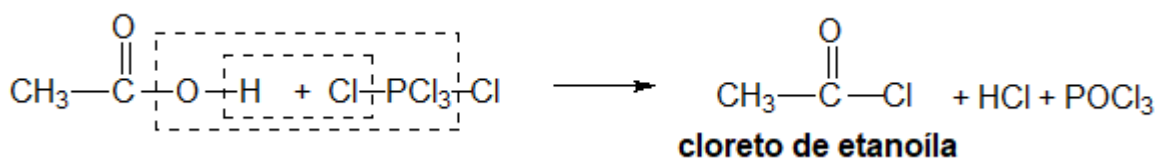




e) **ácido acético** **anidrido acético**



f) **metilpropanoato de etila**



g) **cloreto de etanoíla**

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

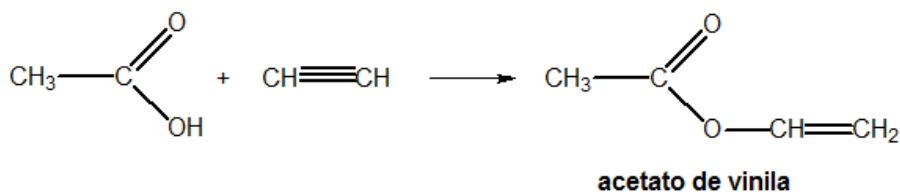
2. (TFC – Inédita)

O poliacetato de vinila (PVA) é um importante polímero obtido a partir da reação do ácido acético com o acetileno.

- Escreva a reação entre o ácido acético e o acetileno, formando acetato de vinila.
- Escreva a fórmula estrutural do polímero poliacetato de vinila.
- Cite uma aplicação desse polímero.

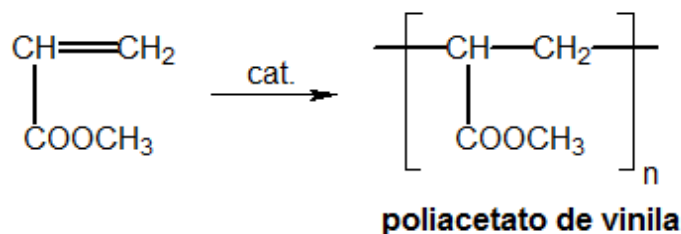
Comentários

A formação do monômero é uma reação entre o ácido acético e o acetileno.



O poliacetato de vinila, por sua vez, é um polímero de adição.





O PVA é um polímero muito flexível, utilizado para produção de colas brancas e de gomas de mascar. Também pode ser usado como adesivo para materiais porosos, como a madeira.

Gabarito: discursiva

3. (TFC – Inédita)

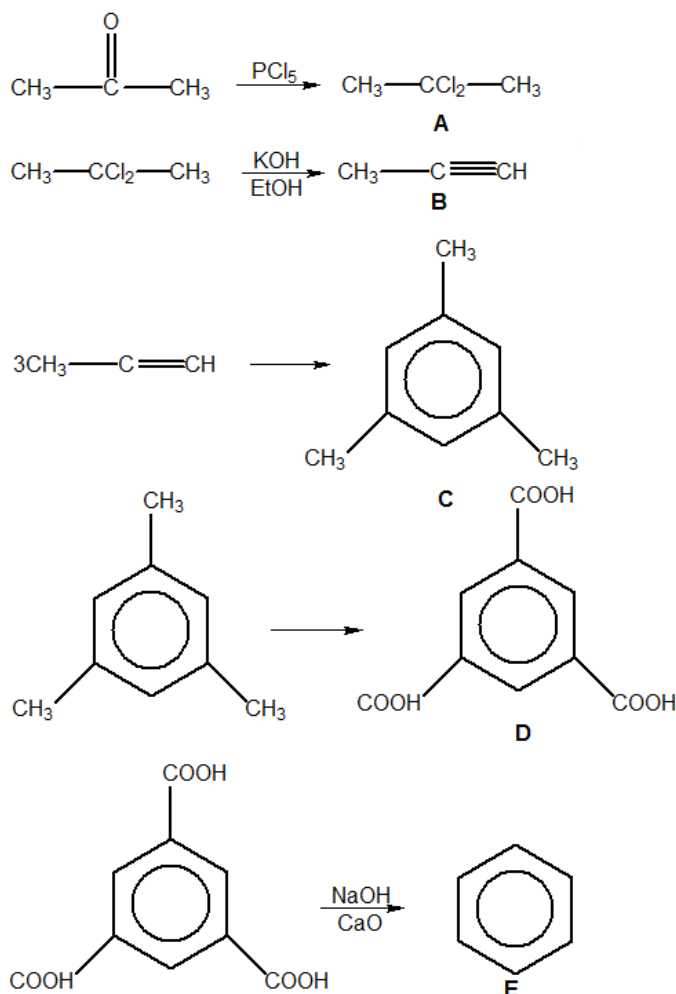
A propanona (acetona) foi tratada por pentacloreto de fósforo, dando um composto A, o qual foi aquecido com potassa alcóolica, dando um composto B, que, por polimerização deu um composto C. Este foi submetido a uma oxidação total, dando um composto D que, submetido à fusão em presença de excesso de cal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

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

Comentários

A rota sintética do problema é:





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

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

Gabarito: discursiva

4. (ITA-2015)

Descreve-se o seguinte experimento:

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

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

Baseando-se nestas informações, pedem-se:

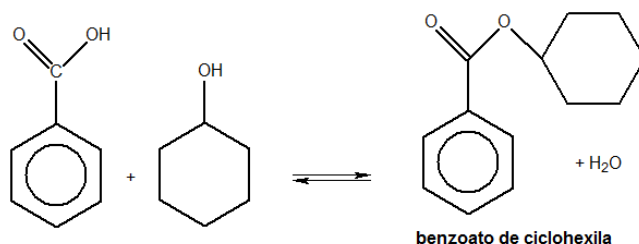
a) Apresente a(s) fase(s) líquida(s) formada(s).



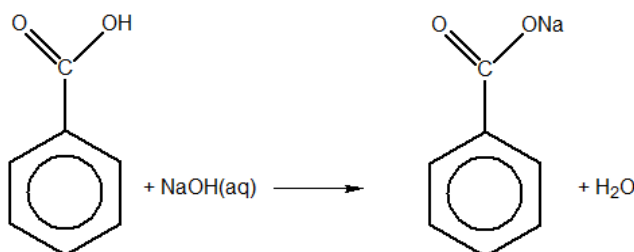
- b) Apresenta o(s) componente(s) da(s) fase(s) formada(s).
c) Justifique sua resposta para o item b, utilizando a(s) equação(ões) química(s) que representa(m) a(s) reação(ões).

Comentários

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



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



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

Gabarito: discursiva

5. (TFC – Inédita)

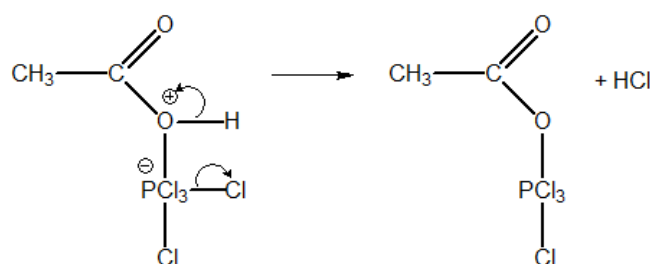
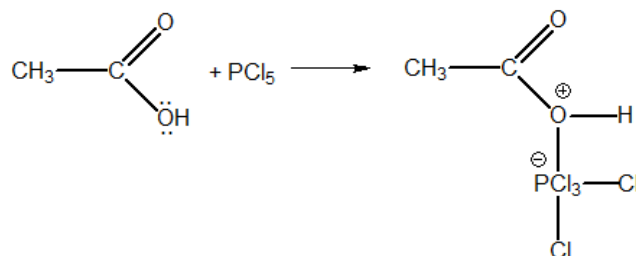
Proponha um mecanismo para a reação entre o ácido acético e o pentacloreto de fósforo. Determine os produtos.

Dica: Explique por que o pentacloreto de fósforo é um ácido de Lewis e como o ácido acético pode reagir como base de Lewis.

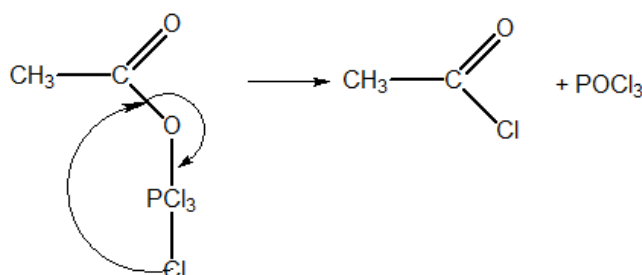
Comentários



O pentacloreto de fósforo é uma ácido de Lewis devido à elevada carga positiva do fósforo. Além disso, o fósforo apresenta orbitais 3d vazios, que podem receber pares de elétrons. Portanto, pode buscar elétrons na hidroxila do ácido acético.



Por fim, ocorre uma reorganização na molécula, formando o cloreto de etanoíla.



Gabarito: discursiva

6. (ITA-2014)

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

- I – É um sólido cristalino.
- II – É solúvel em tetracloreto de carbono.
- III – É um ácido monoprótico quando em solução aquosa.
- IV – Combina-se com íons metálicos quando em solução aquosa.

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

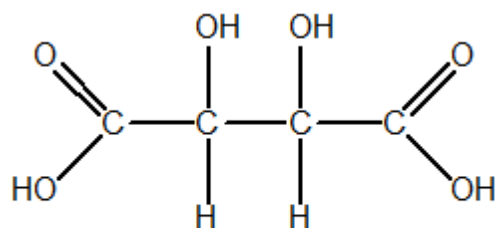
- a) I e II.
- b) I e IV.



- c) II e III.
- d) III e IV.
- e) IV.

Comentários

O ácido tartárico apresenta a seguinte fórmula molecular:



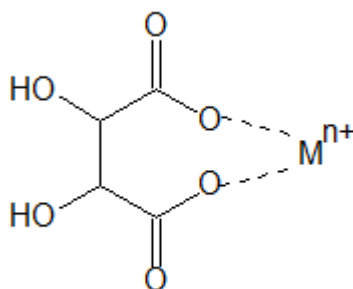
ácido tartárico

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

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

III – É um ácido diprótico. Afirmação errada.

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



Gabarito: B

7. (IME-2015)

Considere a rota sintética descrita na sequência abaixo onde cada etapa ocorre em temperatura e pressão adequadas:

1ª Etapa: o composto A (C₇H₆O) sofre oxidação em solução básica de permanganato de potássio. O produto gerado, após neutralizado, é o ácido benzoico;



2ª Etapa: o ácido benzoico reage com etanol em solução ácida, produzindo o composto B;

3ª Etapa: o composto B sofre forte redução com hidreto de lítio-alumínio em éter, gerando dois produtos que, depois de neutralizados, formam então o composto C e o etanol.

Considerando as etapas supracitadas, são feitas as seguintes afirmações:

I – O composto A e o composto C são isômeros.

II – O composto B é um éster.

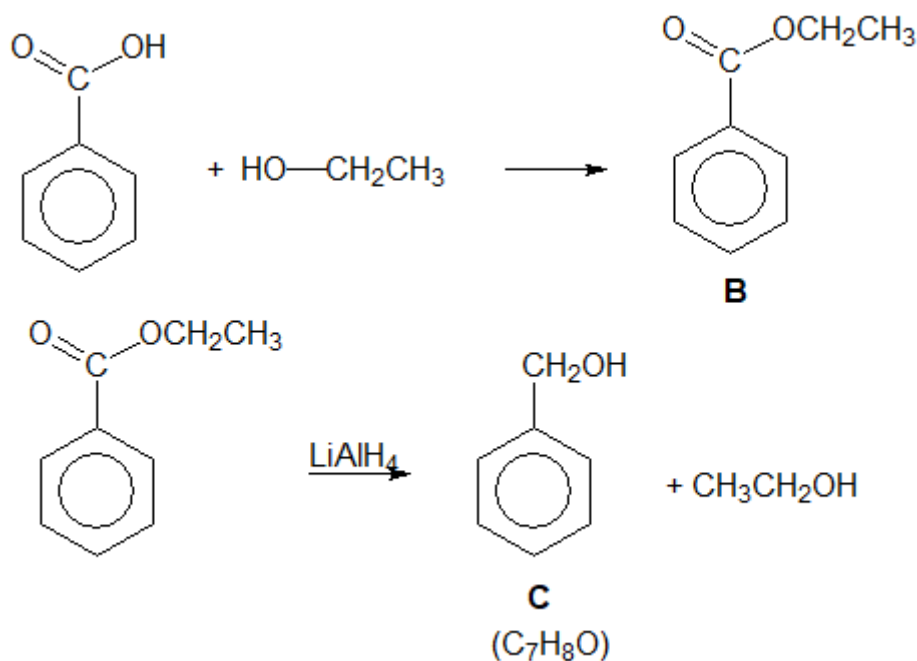
III – O composto B é o acetato de benzila.

Com base na análise das afirmações acima, assinale a opção correta.

- a) Todas as afirmações são falsas.
- b) Apenas as afirmações I e II são verdadeiras.
- c) Existe apenas uma afirmação verdadeira.
- d) Apenas as afirmações II e III são verdadeiras.
- e) Todas as afirmações são verdadeiras.

Comentários

Vejamos as reações na 2ª e na 3ª etapa.



O composto B é, de fato, um éster, conhecido como **benzoato de etila**. Afirmação II está correta, mas a III está errada.



Além disso, o composto C é o álcool benzílico (C_7H_8O) que não é isômeros de A (C_7H_6O).
Afirmção I está errada.

Portanto, somente a afirmação II está correta.

Gabarito: C

8. (IME-2007)

A solução formada a partir da dissolução de 88g de ácido n-butanóico e 16g de hidróxido de sódio em um volume de água suficiente para completar 1,00L apresenta pH igual a 4,65. Determine qual será o novo pH da solução formada ao se adicionar mais 0,03 moles do hidróxido em questão.

Obs.: Essa questão era originalmente objetiva, porém o IME não deu os logaritmos necessários para resolvê-la. Eu gostaria que vocês fizessem a questão utilizando uma tabela de logaritmos.

Comentários

A fórmula molecular do ácido n-butanóico é $C_4H_8O_2$, portanto sua massa molar é:

$$M = 4.12 + 8.1 + 2.16 = 88g/mol$$

Já a massa molar do hidróxido de sódio é 40 g/mol. Sendo assim, a solução apresenta concentrações 1 mol/L de ácido n-butanóico e 0,4 mol/L de hidróxido de sódio. Após a reação entre o ácido e a base, teremos as seguintes espécies:

- 0,6 mol/L de ácido n-butanóico;
- 0,4 mol/L de butanoato;
- 0,4 mol/L de íons sódio;

A constante de ionização o ácido n-butanóico é dada por:

$$K_a = \frac{[butanoato][H^+]}{[butanóico]}$$

Portanto:

$$pKa = pH - \log \frac{[butanoato]}{[butanóico]} = 4,65 - \log \frac{0,4}{0,6}$$

$$pKa = 4,65 - \log \left(\frac{2}{3} \right) = 4,65 - 0,3 + 0,48$$

$$pKa = 4,83$$

Ao se adicionar mais 0,03 moles de hidróxido de sódio, teremos a seguinte situação:

- 0,57 mol/L de ácido butanoico;
- 0,43 mol/L de butanoato;



Portanto, o pH da solução será:

$$pK_a = pH - \log \frac{[\text{butanoato}]}{[\text{butanóico}]}$$
$$pH = 4,83 + \log \left(\frac{0,43}{0,57} \right) = 4,83 - 0,13 = 4,70$$

Gabarito: 4,70

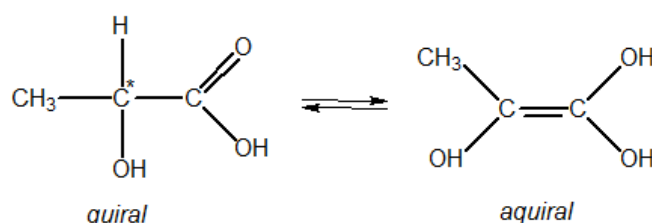
9. (TFC – Inédita)

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

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

Comentários

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

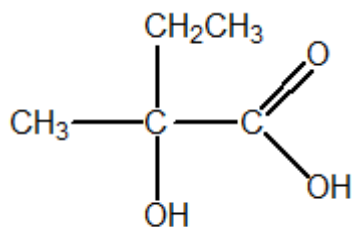


Como o equilíbrio é dinâmico, as moléculas de enediol são formadas o tempo todo. Porém, quando uma molécula de enediol se converte em uma molécula de ácido, ela o fará na proporção de 50% para cada um dos enantiômeros. A razão para isso é que, como o enediol é aquiral, ele não enxerga diferença entre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

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

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





Gabarito: discursiva

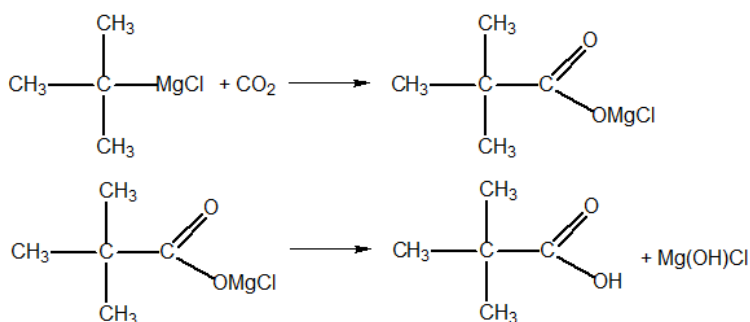
10. (ITA-2016)

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

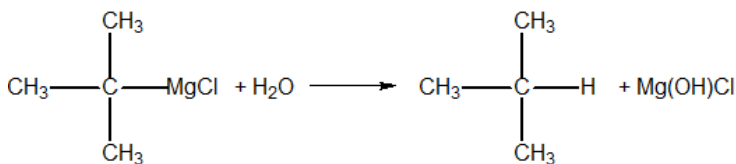
- Escreva a fórmula estrutural do reagente de Grignard cuja reação com gás carbônico e posterior hidrólise produz ácido di-metil-propanóico.
- Por que o solvente utilizado em reações de Grignard deve ser anidro? Escreva uma equação química para justificar sua resposta.

Comentários

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



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



Gabarito: discursiva

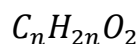
11. (TFC – Inédita)



A hidrólise de um monoéster alifático saturado de massa molar 88 g/mol produz um ácido de massa molar 60 g/mol. Determine o éster:

Comentários

A fórmula geral de um ácido carboxílico ou de um éster (são isômeros) é:



A massa molar dessa fórmula é:

$$m = 12n + 1.2n + 2.16 = 14n + 32$$

Sendo assim, as fórmulas moleculares do éster e do ácido produzidos são:

$$88 = 14n_{\text{éster}} + 32$$

$$60 = 14n_{\text{ácido}} + 32$$

Sendo assim:

$$n_{\text{ácido}} = 2, n_{\text{éster}} = 4$$

Portanto, o ácido produzido é o ácido etanóico (acético). Já o éster produzido é o etanoato de etila.

Gabarito: A

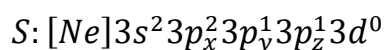
3. Compostos Sulfurados

Os compostos sulfurados são, em muitos casos, análogos aos correspondentes oxigenados. Porém, é importante chamar a atenção para algumas diferenças importantes entre o enxofre e o oxigênio.

3.1. O Átomo de Enxofre

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

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



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



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

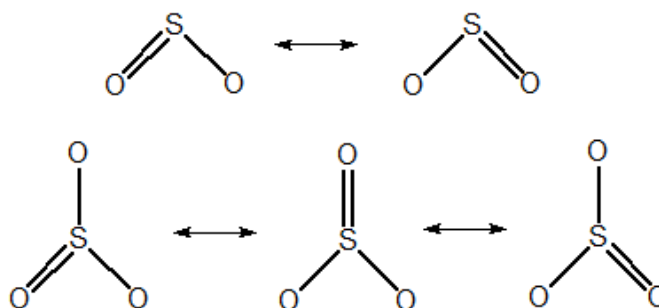


Figura 55: Ligações pi descentralizadas

- A ligação S–S é bem mais forte que a ligação O–O;
- A quarta observação é bastante interessante.

Em geral, quanto maior a distância de ligação, menor é a energia de ligação. Por exemplo, a ligação N–N é mais curta e mais forte que a ligação P–P. O mesmo é válido entre a comparação das ligações C–C, que é mais curta e mais forte que a ligação Si–Si.

Porém, o oxigênio e o flúor são duas exceções importantes: as energias de ligação das ligações sigma O–O e F–F são menores que as esperadas. É provável que a isso se deve o caráter oxidante de moléculas, como H_2O_2 e F_2 . De fato, os peróxidos e outras espécies que apresenta a ligação O–O são facilmente decompostas pela luz.

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

3.2. Tióis

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

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

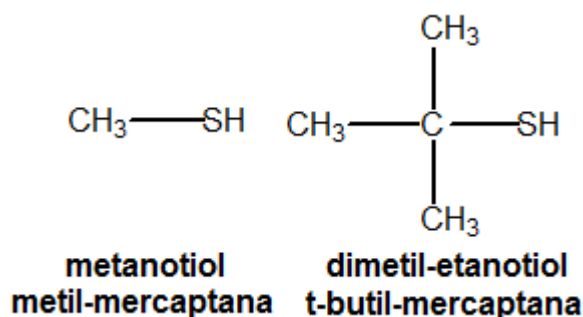
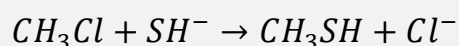


Figura 56: Exemplos de Tióis

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

3.2.1. Propriedades Físicas e Químicas dos Tióis

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



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

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

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

Na Tabela 10, tem-se a comparação entre a solubilidade e os pontos de ebulição entre o etanol e o metanotiol, que possuem massas molares próximas (46 e 48 g/mol, respectivamente).

Tabela 10: Comparação de propriedades físicas entre etanol e metanotiol

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

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

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

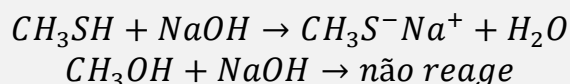


Nos álcoois, a ponte de hidrogênio estabiliza o –H na molécula devido à sua interação com moléculas de água vizinhas. Tal possibilidade não ocorre com os tióis. É interessante notar que o mesmo fenômeno ocorre entre H₂O e H₂S. O ácido sulfúrico é um ácido mais forte que a água, porque não é capaz de formar pontes de hidrogênio.

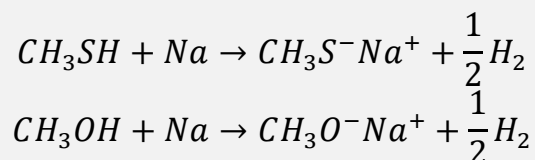
Tabela 11: Comparação de Acidez entre etanol e metanotiol

| Substância | pKa |
|------------|------|
| Etanol | 15,9 |
| Metanotiol | 10,4 |

Como são ácidos mais fortes que a água, **os tióis são capazes de reagir com bases fortes**, o que não é possível com os álcoois.



Por sua vez, os álcoois reagem apenas com sódio metálico.

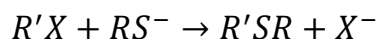


3.3. Tioéteres

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

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

Os tioéteres podem ser obtidos facilmente por substituição nucleofílica em haletos de alquila:



O ânion RS^- é derivado de um tiol.

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



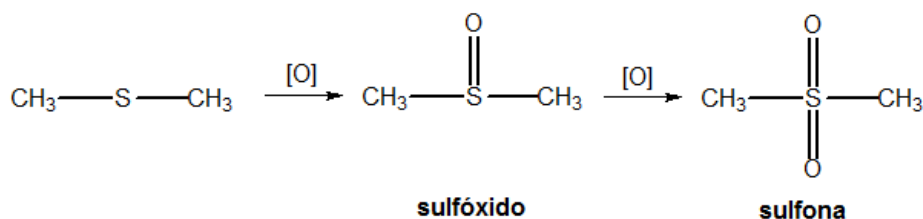


Figura 57: Oxidação de tio-éteres

3.4. Ácidos Sulfônicos

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

Os ácidos sulfônicos são os ácidos orgânicos mais fortes. São caracterizados pelo grupo funcional $R\text{—SO}_3\text{H}$.

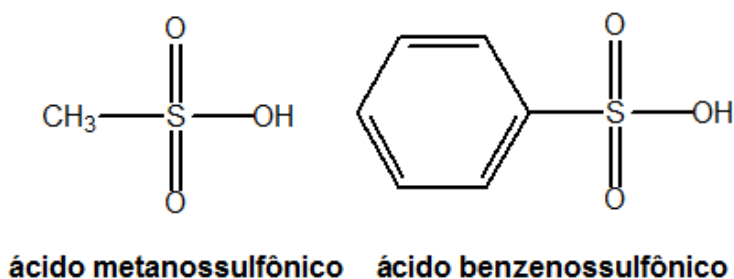


Figura 58: Exemplos de Ácidos Sulfônicos

Na Tabela 12, apresentamos uma comparação entre as propriedades físicas do ácido etanossulfônico e do ácido butanoico, que apresentam massas molares próximas.

Podemos ver que, como o ácido sulfônico é muito polar, ele apresenta temperatura de fusão e ebulição e solubilidade em água compatíveis com as dos ácidos carboxílicos. Porém, a acidez do ácido sulfônico é bastante superior.

Tabela 12: Comparação entre as Propriedades Físicas de um Ácido Sulfônico com um Ácido Carboxílico

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

Os ácidos sulfônicos podem ser obtidos pela reação de um hidrocarboneto com o ácido sulfúrico a quente, liberando água como subproduto.



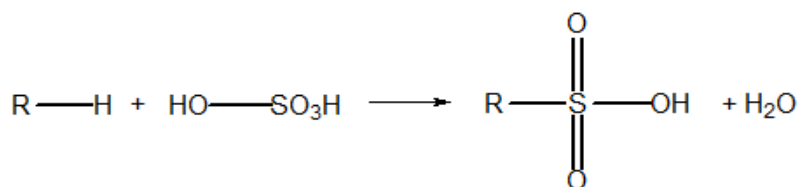


Figura 59: Síntese de Ácidos Sulfônicos

São muito conhecidos pela sua aplicação na obtenção de espumantes, que estão presentes em xampus, detergentes e cremes dentais.

Seus sais agem como **surfactantes**, isto é, diminuem a tensão superficial.

Nos dentes, eles permitem a penetração nas fissuras e auxiliam na remoção dos detritos da superfície do esmalte. O espumante mais comumente utilizado em pastas de dentes é o lauril-sulfonato de sódio. [1]

O lauril-sulfonato de sódio pode ser obtido a partir do dodecan-1-ol:

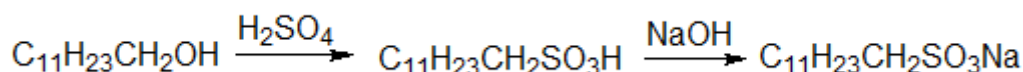


Figura 60: Obtenção do lauril-sulfonato de sódio

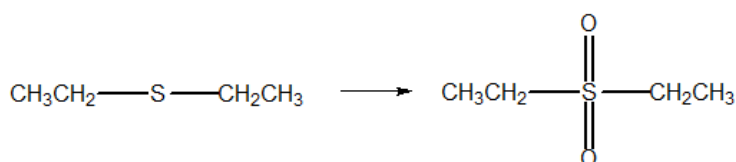
Os detergentes também são importantes aplicações dos ácidos sulfônicos. São utilizados como substitutos aos sabões (sais de ácidos graxos), porque diminuem a tensão superficial da água, permitindo que óleos e gorduras sejam emulsificados.



12. (TFC – Inédita)

Os compostos sulfurados apresentam propriedades ligeiramente diferentes dos respectivos álcoois.

- Explique por que o tiometanol reage com bases fortes, enquanto que o metanol não reage.
- O tio éter dietílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$) pode reagir facilmente com o oxigênio atmosférico, formando sulfóxidos e sulfonas.



Explique por que essa reação é impossível com o éter dietílico.



- c) Compare as temperaturas de ebulição à pressão normal do metanol com o metanotiol e do éter etílico com o tioéter etílico.

Comentários

- a) O metanol é capaz de formar pontes de hidrogênio, que estabilizam o hidrogênio na molécula, dificultando sua ionização. Por isso, o tiometanol é significativamente mais ácido que o álcool correspondente.
- b) O enxofre é do terceiro período, portanto, apresenta orbitais 3d, que podem ser utilizados para formar mais de 8 ligações. Com o oxigênio, no entanto, isso não é possível, pois ele pertence ao segundo período.
- c) O metanol deve apresentar maior temperatura de ebulição que o metanotiol, porque forma pontes de hidrogênio.

Por outro lado, tanto o éter dietílico como o tio éter dietílico são polares, mas não formam pontes de hidrogênio. Sendo assim, a maior massa do tio éter é predominante, portanto o tio éter apresenta maior temperatura de ebulição.

Gabarito: discursiva

4. Aminas

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

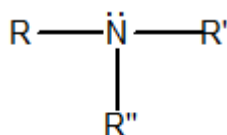


Figura 61: Grupo Funcional das Aminas

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



CURIOSIDADE



Os Alcalóides

Os alcalóides são substâncias de caráter básico, normalmente encontradas em plantas, que possuem efeitos nos neurotransmissores. Eles são usados nos principais tratamentos terapêuticos naturais: anéstésicos, analgésicos, psicoestimulantes, neurodepressores etc.

Devido à sua forte interação com os neurotransmissores, costumam ser medicamentos eficazes. Em doses e frequências elevadas, porém, podem levar à dependência química.

A heroína, por muito tempo, foi utilizada como analgésico e também no tratamento de asma e pneumonia. Entre suas principais vantagens, está o custo extremamente barato. A cocaína, por sua vez, era utilizada em substituição ao Tylenol para dores de garganta e de dente em crianças.



Figura 62: Embalagens de Produtos à base de Alcalóides

A cafeína, presente em diversas plantas, como a erva-mate, o café, o chá, o cacau, o guaraná e a cola, é um estimulante do coração e do sistema nervoso central. Atua sobre o metabolismo basal e aumenta a produção de suco gástrico.

A cafeína, portanto, aumenta a capacidade de trabalho e auxilia na eliminação de gorduras, efeito conhecido termogênico.

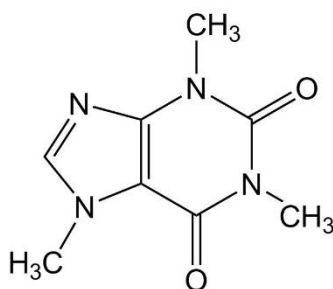


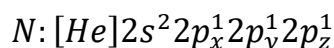
Figura 63: Molécula de Cafeína

A dose média de uma xícara de café é de 100 mg de cafeína, mas produtos vendidos como termogênicos podem conter 400 mg ou até 800 mg (esses últimos são proibidos no Brasil).



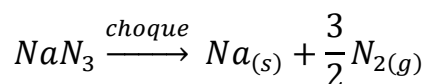
4.1. O Átomo de Nitrogênio

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



Uma das primeiras consequências dessa configuração eletrônica é que o nitrogênio apresenta **baixa eletroafinidade** em relação ao que seria esperado. O processo $N_{(g)} + e^- \rightarrow N_{(g)}^-$ envolve um emparelhamento de elétrons, o que é bastante desfavorável do ponto de vista energético. Por isso, o nitrogênio apresenta eletroafinidade menor que o carbono.

Como consequência, o nitrogênio raramente forma ânions, não sendo conhecidos nitretos estáveis (N^{3-}). Um dos poucos compostos iônicos conhecidos com o nitrogênio na forma de ânion é o azoteto de sódio (NaN_3). Esse composto é utilizado nos airbags de carros, pois pode se decompor facilmente diante de correntes elétricas, liberando gás nitrogênio.



A liberação de gás nitrogênio provoca um grande aumento de volume, responsável por encher o airbag após a colisão. O sódio metálico, que poderia ser nocivo ao corpo humano, é neutralizado por um sílica (SiO_2), um óxido ácido que também é um dos principais componentes do airbag.

Dessa maneira, o nitrogênio pode formar 3 ligações. A molécula mais simples desse elemento é o gás nitrogênio (N_2), que responde por cerca de 78% da atmosfera terrestre:

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



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

4.1.1. Compostos com Hidrogênio

Com o hidrogênio, o nitrogênio forma a amônia ($\ddot{N}H_3$) e a hidrazina ($\ddot{N}H_2 - \ddot{N}H_2$), ilustrada na Figura 64.



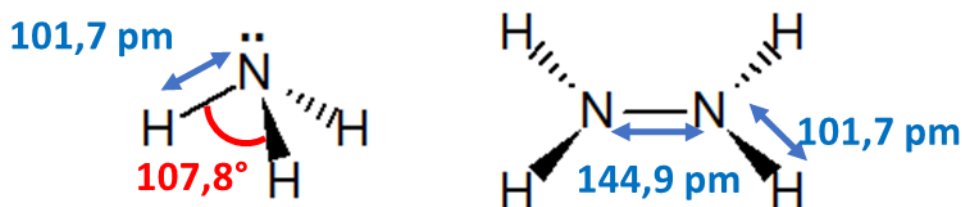
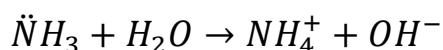


Figura 64: Estruturas da Amônia e da Hidrazina

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



À primeira vista, é possível que se imagine que a hidrazina seja uma base mais forte que a amônia, porque apresenta um hidrogênio substituído por um grupo $-\ddot{N}H_2$, que é um forte grupo doador de elétrons.

No entanto, não é fácil que um dos grupos $-\ddot{N}H_2$ doe elétrons para estabilizar um o ácido conjugado correspondente à hidrazina $\ddot{N}H_2 - NH_3^+$, porque a ligação $N - N$ é pouco polarizável.

Além disso, a ligação $N-H$ da amônia é mais forte, justamente por ser mais curta, o que faz que o íon NH_4^+ seja mais difícil de ser quebrado do que o íon $NH_2NH_3^+$.

Outro composto importante com o nitrogênio é a hidroxilamina (NH_2OH). É utilizada para produzir as oximas, um importante grupo funcional.

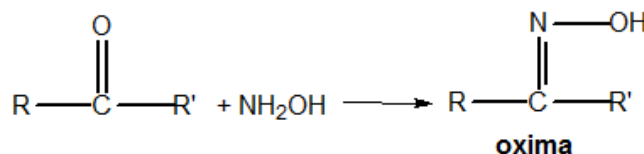


Figura 65: Síntese de Oximas

Devido à presença do grupo removedor de elétrons, a hidroxilamina é uma base ainda mais fraca que a hidrazina.

Tabela 13: Comparação de Basicidade entre diversos compostos nitrogenados

| Substância | pK _b |
|---------------|-----------------|
| Amônia | 4,75 |
| Hidrazina | 5,77 |
| Hidroxilamina | 7,96 |

4.1.2. Compostos com Oxigênio

Ao contrário dos compostos hidrogenados, os compostos com oxigênio apresentam caráter ácido.

A razão para isso é que o oxigênio é um elemento bastante eletronegativo (o segundo mais eletronegativo da tabela periódica). Além disso, no ácido nítrico, o nitrogênio não apresenta mais o par de elétrons isolado.

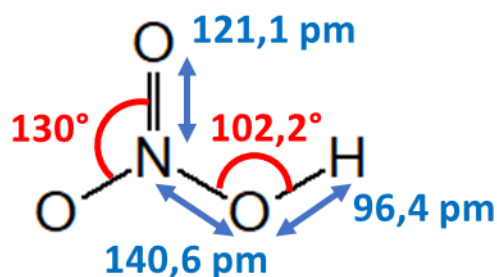
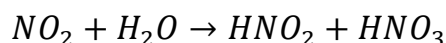


Figura 66: Estrutura do Ácido Nítrico

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

Além disso, o nitrogênio forma uma série de óxidos com o nitrogênio. O primeiro deles é conhecido como óxido nitroso, N_2O , conhecido como gás hilariante, é utilizado como aditivo para gasolina. O óxido nítrico, NO , é um óxido neutro.

O dióxido de nitrogênio, NO_2 , é um dos principais responsáveis pela chuva ácida, pois reage com a água das chuvas:



4.2. Forma geral e Nomenclatura

As aminas são classificadas:

- De acordo com o número de grupos substituintes:

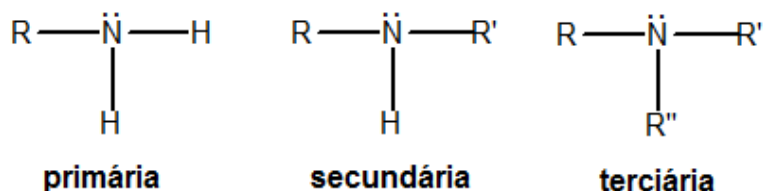


Figura 67: Aminas Primárias, Secundárias e Terciárias

- De acordo com a natureza dos grupos substituintes:



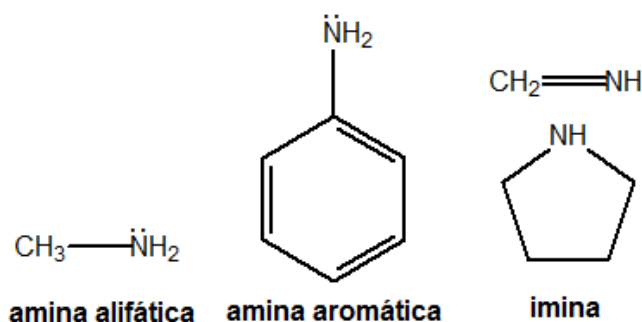


Figura 68: Aminas Alifáticas, Aromáticas e Iminas

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

- De acordo com o número de grupos amina:

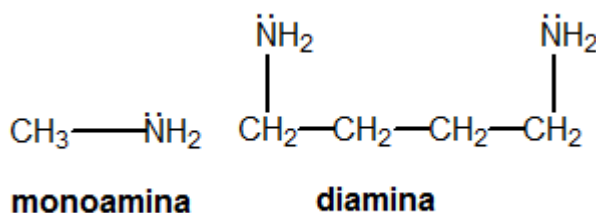


Figura 69: Monoaminas e Diaminas

A nomenclatura das aminas pode ser feita de duas formas:

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

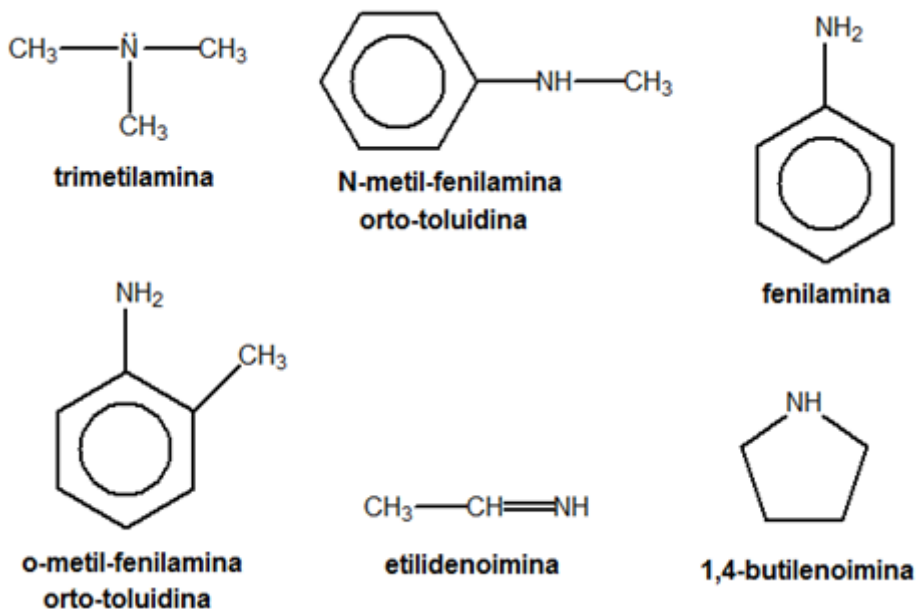


Figura 70: Nomenclatura de Aminas

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

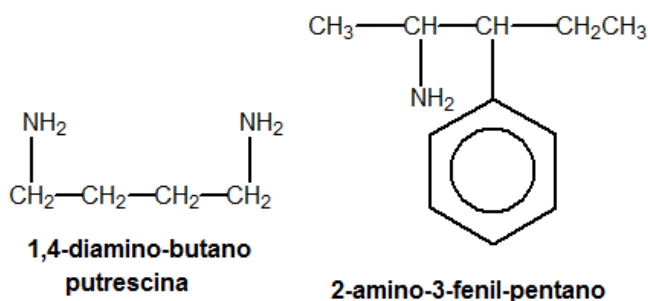


Figura 71: Nomenclatura de Aminas

4.2.1. Propriedades Físicas

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

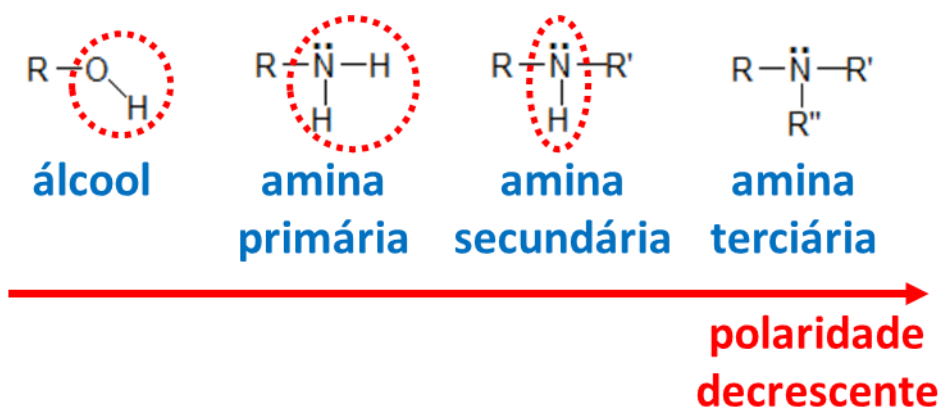


Figura 72: Comparação entre a polaridade das aminas e dos álcoois

Em relação à polaridade, perceba que as aminas primárias são mais polares que as secundárias e as terciárias, porque elas possuem dois átomos de hidrogênio para formar pontes de hidrogênio, como mostrado na Figura 72.

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

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

Tudo isso é mostrado na Tabela 14.

Tabela 14: Comparação entre Temperaturas de Ebulição de Álcoois e Aminas

| Substância | Fórmula Estrutural | Temperatura de Ebulição |
|----------------|---|-------------------------|
| Etanol | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$ | 78,3°C |
| Etil-amina | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ H | 16,6°C |
| Dimetil-amina | $\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ H | 7,0°C |
| Trimetil-amina | $\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ CH ₃ | 2,9°C |

Porém, é importante observar que as aminas terciárias são capazes de formar pontes de hidrogênio com a água. Dessa maneira, elas também possuem razoável solubilidade. Por exemplo, a trimetilamina é infinitamente solúvel.

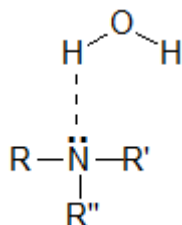
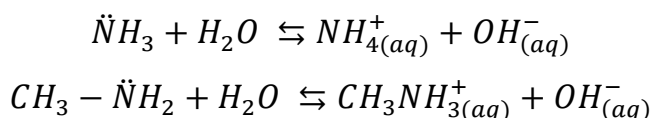


Figura 73: Pontes de Hidrogênio entre a molécula de água e uma amina secundária

4.2.2. Caráter Básico

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



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

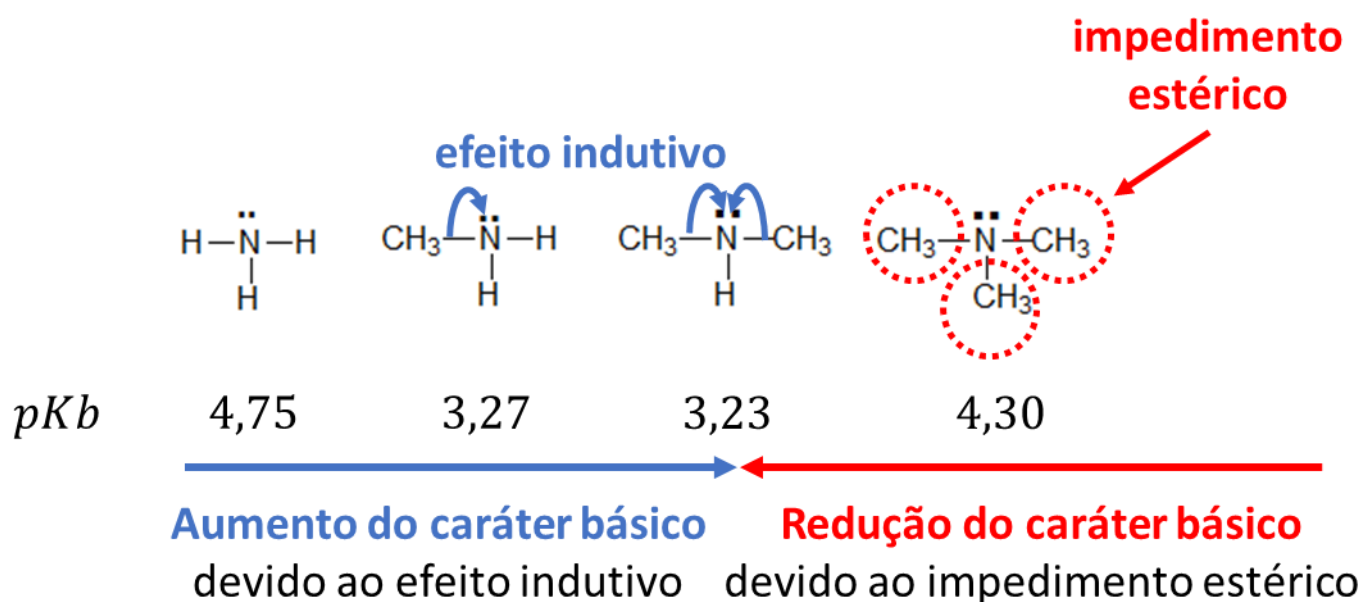


Figura 74: Caráter Básico das Aminas Alifáticas

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

Já as aminas aromáticas apresentam um **grupo removedor de elétrons**, como ilustrado no caso da anilina na Figura 75.

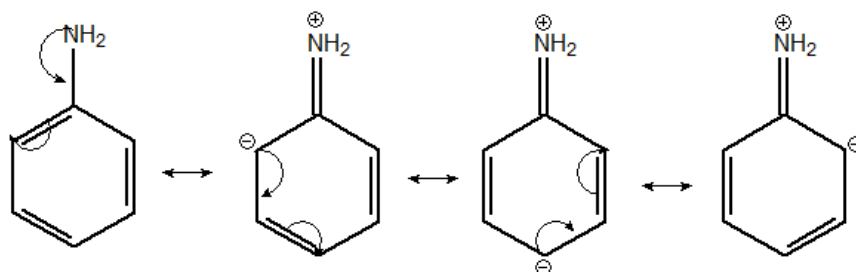


Figura 75: Estruturas de Ressonância para a anilina

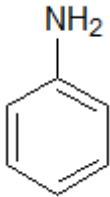
Portanto, a ordem de basicidade das aminas é:

primárias > secundárias > terciárias > amônia > aromáticas

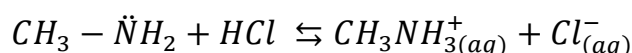
A Tabela 15 compara as basicidades (pK_b) entre diversas aminas, mostrando a ordem de basicidade prevista.

Tabela 15: Comparação de Basicidade entre Aminas

| Substância | Fórmula Estrutural | Tipo | pK_b |
|----------------|---|------------|--------|
| Etil-amina | $\text{CH}_3\text{CH}_2-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ H | Primária | 3,27 |
| Dimetil-amina | $\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ H | Secundária | 3,23 |
| Trimetil-amina | $\text{CH}_3-\ddot{\text{N}}-\text{CH}_3$ CH ₃ | Terciária | 4,30 |
| Amônia | $\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$ H | - | 4,75 |

| Substância | Fórmula Estrutural | Tipo | pKb |
|--------------|---|-----------|------|
| Aminobenzeno |  | Aromática | 9,40 |

Como as aminas são bases mais fortes que a água, por isso, elas reagem com ácidos em solução aquosa, formando sais.



Os sais de aminas são denominados trocando-se o **amina** da nomenclatura das aminas por **amínio**.

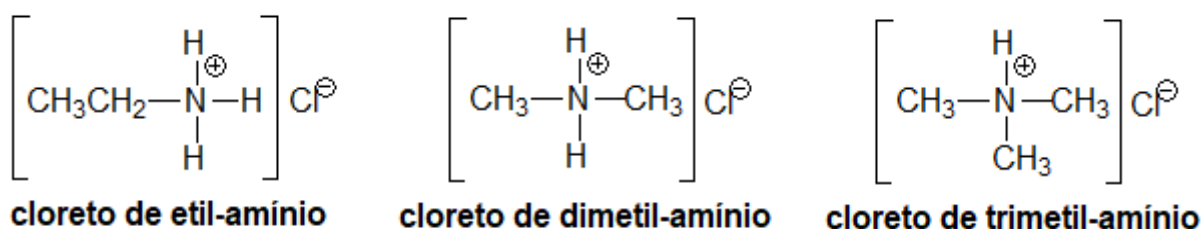


Figura 76: Exemplos de Nomenclatura de Sais de Amínio

4.2.3. Sais e Hidróxido de Amínio Quaternário

Os sais de amínio quaternário – às vezes, também conhecidos como sais de amônio quaternário – podem ser preparados pela alquilação do amoníaco (ou reação de Hoffman), como será visto na Figura 83.

Eles aparecem no metabolismo humano, desempenhando papéis importantes, como a colina, acetil-colina e lecitinas.

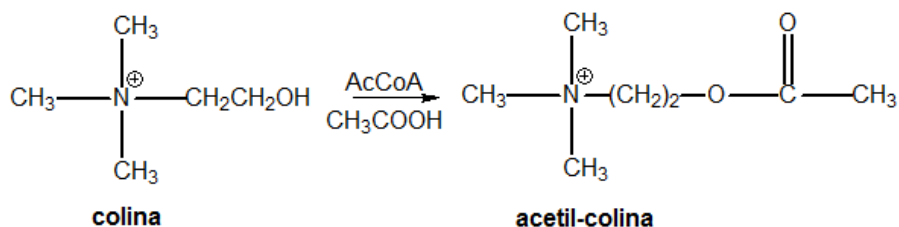
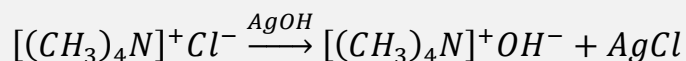


Figura 77: Síntese de Acetil-Colina

A acetil-colina, um éster do ácido acético com a colina, é um importante neurotransmissor, responsável pela vasodilatação e pela diminuição da força e da frequência dos batimentos cardíacos.

É o principal responsável por conter os efeitos da noradrenalina, normalmente liberada em situações de excitação, medo ou de risco de vida.

Quando tratados por uma base, esses sais formam os correspondentes **hidróxidos de amônio quaternário**.



Os hidróxidos de amônio quaternário são bases fortíssimas, de força comparável ao NaOH ou KOH. A razão para isso é que não existem pontes de hidrogênio estabilizando o grupo OH^- .

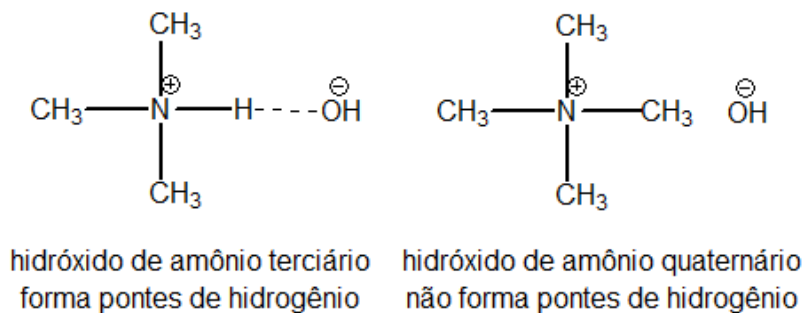


Figura 78: Os hidróxidos de amônio quaternário são bases fortes

4.3. Síntese de Aminas

4.3.1. Alquilação da Amônia

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

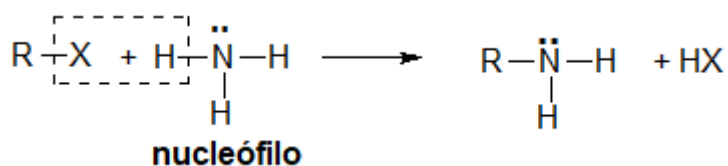


Figura 79: Reação de Substituição Nucleofílica produzindo uma amina primária

A grande limitação da Síntese de Hoffmann é que o seu produto é uma amina primária. Como visto na Tabela 15, a amina primária é uma base mais forte que a própria amônia. Por esse motivo, é também um nucleófilo ainda mais forte. Assim, nada impede que a própria amina secundária também reaja com o haleto de alquila, formando uma amina secundária.

4.3.2. Adição de Amônia a Aldeídos e Cetonas

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

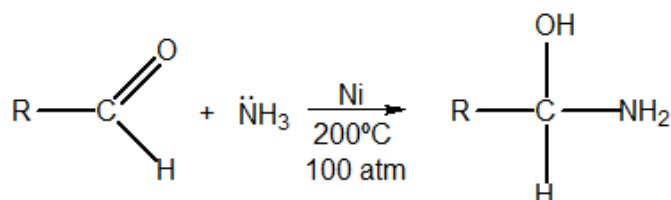


Figura 84: Adição de Amônia a um Aldeído

Os aldeídos aromáticos são os que reagem mais facilmente, porém, também é possível fazer a adição nucleofílica em aldeídos e cetonas alifáticos.

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

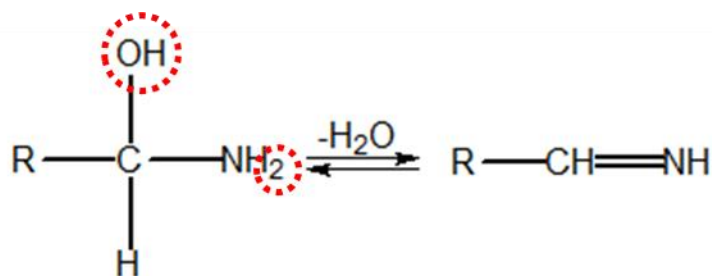


Figura 85: Desidratação do Amino-Álcool

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

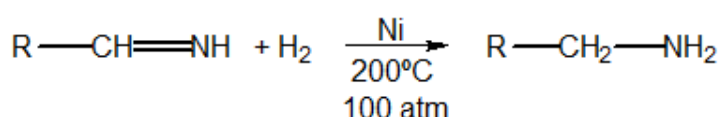


Figura 86: Adição de Amônia a Aldeídos e Cetonas

A grande vantagem dessa reação em relação à Síntese de Hoffmann é que a imina já não serve tão bem como agente nucleofílico. Além disso, a hidrogenação da imina, mostrada na Figura 86, pode acontecer em um ambiente diferente do ataque nucleofílico, mostrado na Figura 84.

Portanto, é bem mais fácil de parar na amina primária, caso seja de interesse. Trata-se, portanto, de uma reação bem mais fácil de ser controlada.

Se o ataque nucleofílico da Figura 84 for realizado por uma amina primária, o produto será uma amina secundária. E, se for realizado por uma amina secundária, o produto será uma amina terciária.

Vamos resumir o esquema geral da produção de aminas por meio da adição de amônia a aldeídos e cetonas.

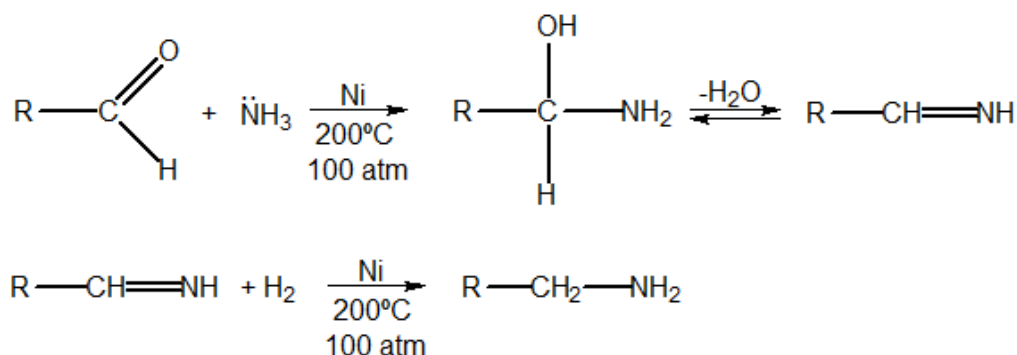


Figura 87: Esquema Geral da Produção de Aminas por meio da Adição de Amônia a Aldeídos e Cetonas

4.3.3. Redução de vários compostos nitrogenados

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

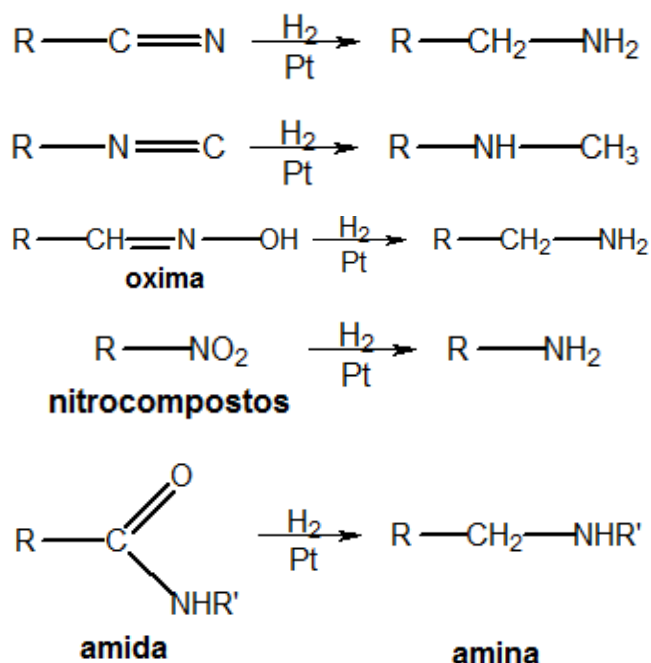


Figura 88: Redução de Compostos Nitrogenados

Essa síntese é particularmente importante no caso da anilina (fenil-amina), que pode ser sintetizada a partir do nitrobenzeno, obtido pela nitração do benzeno, como mostrado na Figura 89. A anilina é utilizada para a produção de corantes orgânicos.

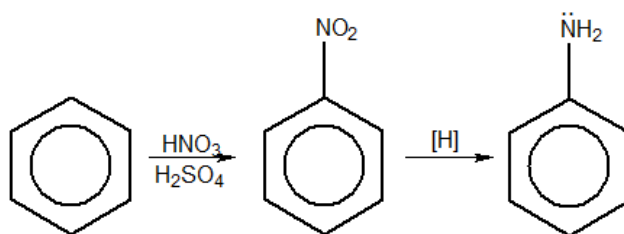


Figura 89: Síntese da Anilina

4.3.4. Síntese da Anilina

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

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.

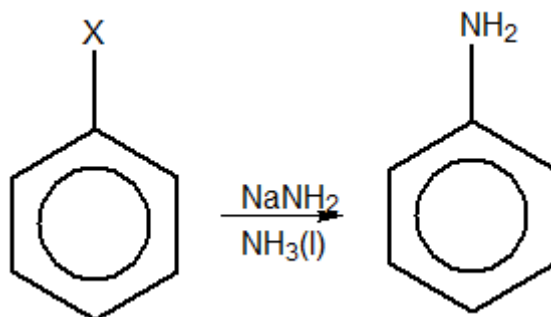


Figura 90: Síntese de Anilina a partir de Halletos de Arila

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

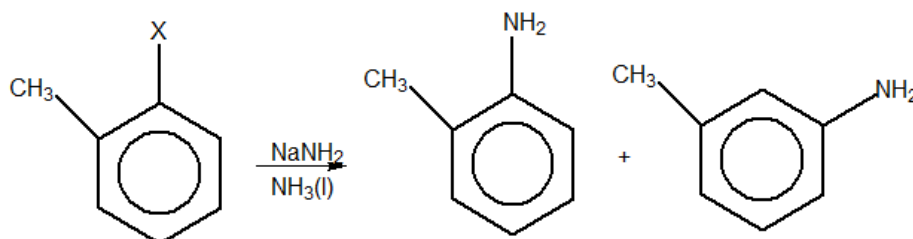


Figura 91: Regiosseletividade do Orto-Cloro Tolueno na presença de amideto de sódio

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

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

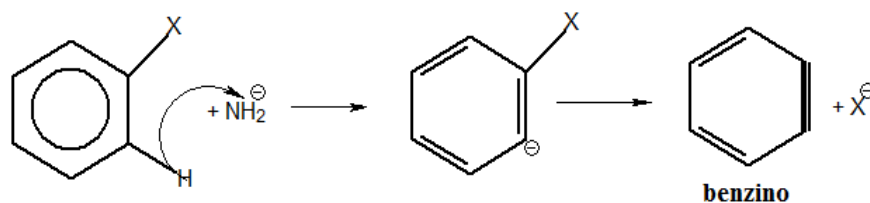


Figura 92: Eliminação de X-

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

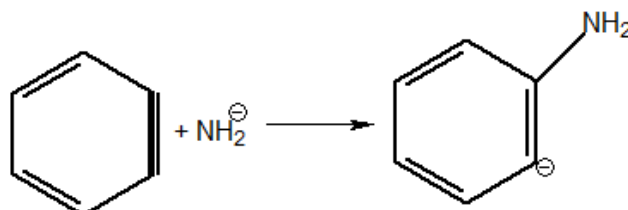


Figura 93: Adição de Amideto ao Benzino

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

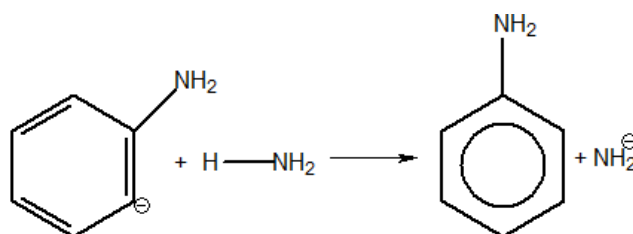
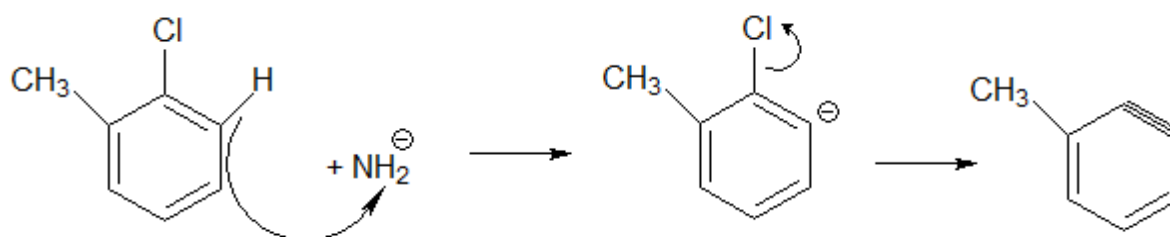
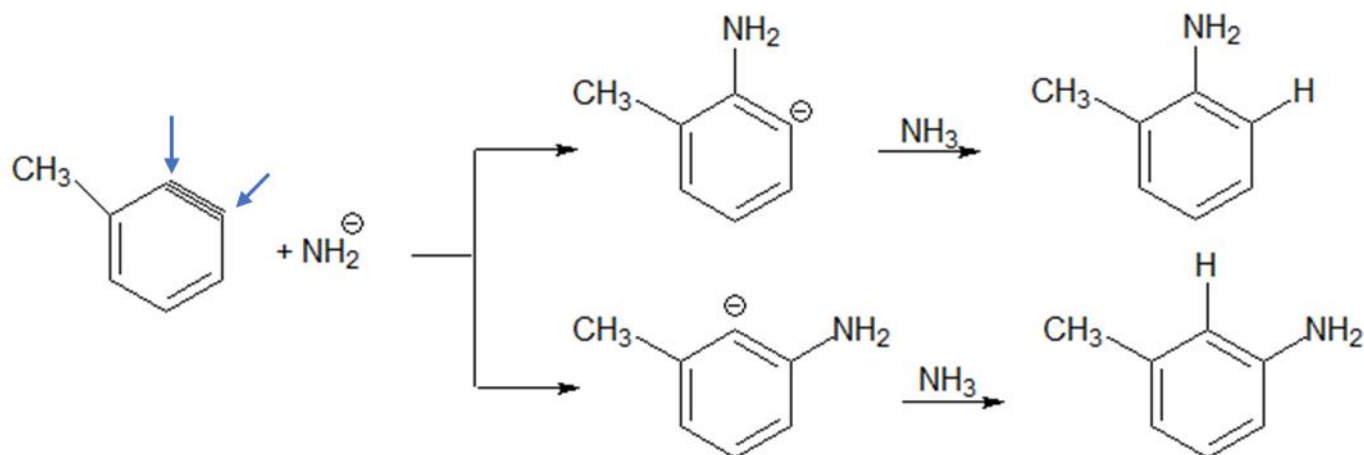


Figura 94: Etapa Final da Síntese de Anilina

Podemos verificar agora que o mecanismo traçado nessa reação, de fato, é coerente com os produtos formados na Figura 91. 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_2 em duas posições.



4.4. Reações de Aminas

4.4.1. Reações de Acilação

A acilação de aminas produz amidas N-substituídas e só pode ser feita por meio de um cloreto de ácido ou anidrido. É importante lembrar que a reação também pode ser feita com a amônia, produzindo, nesse caso, uma amida não N-substituída.

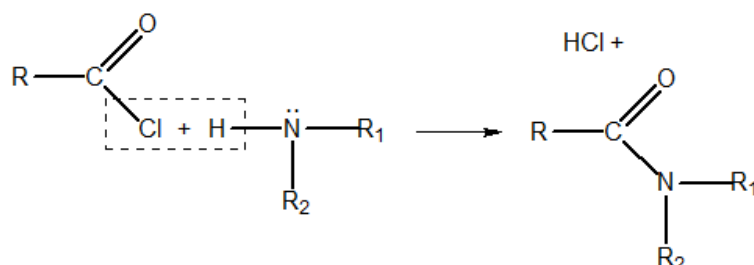


Figura 95: Reação de Cloretos de Ácido com Aminas ou Amônia

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

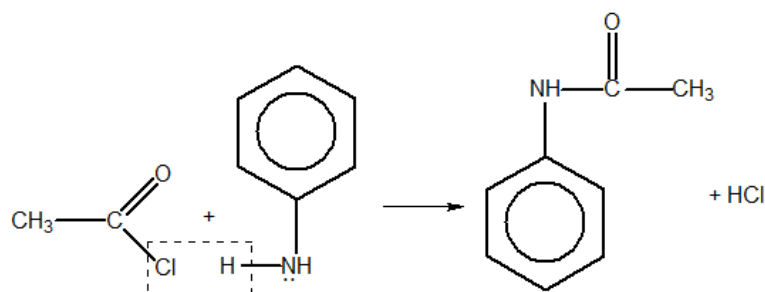
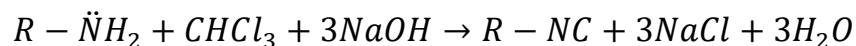


Figura 96: Síntese de Acetanilida

4.4.2. Reação com Clorofórmio

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



Esse é um método de produção de isonitrilas.

Vamos esquematizar a reação. Podemos notar que, entre a amina o clorofórmio, podemos formar 3 moléculas de HCl . Esse ácido, então, reage com o hidróxido de sódio, formando sal e água. O que sobra é a isonitrila.

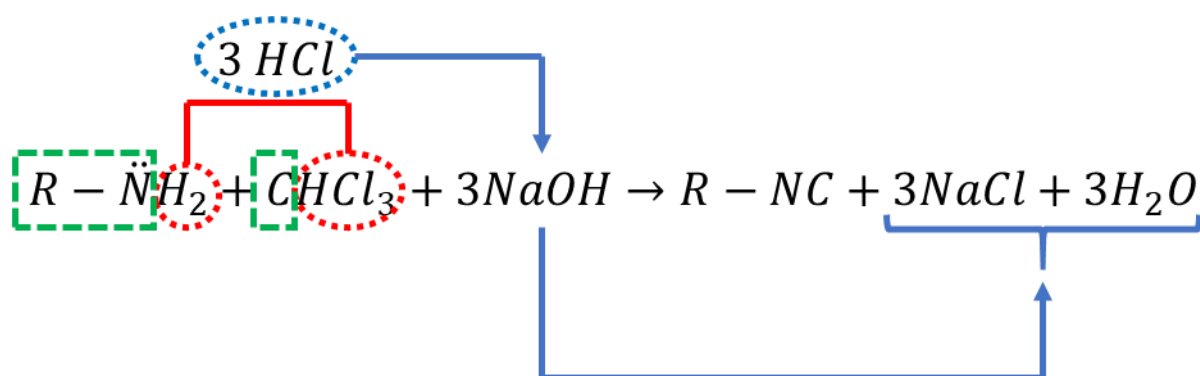


Figura 97: Reação entre Aminas Primárias e Clorofórmio Esquematizada

4.5. Reações de Aminas com Ácido Nitroso

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

No entanto, ele pode ser formado no momento da reação pela reação de seus sais (nitritos) com ácidos fortes diluídos:



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

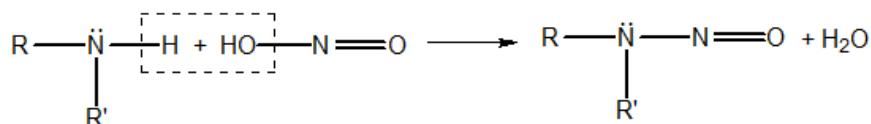


Figura 98: Formação de Nitrosaminas

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

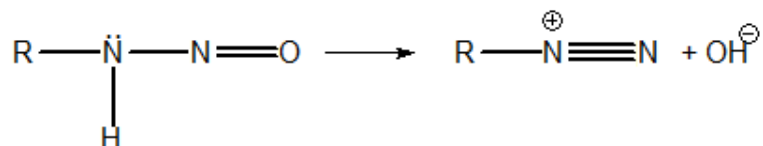


Figura 99: Diazotação de Nitrosaminas

Veremos mais adiante o caso de aminas terciárias.

4.5.1. Aminas Primárias Aromáticas

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

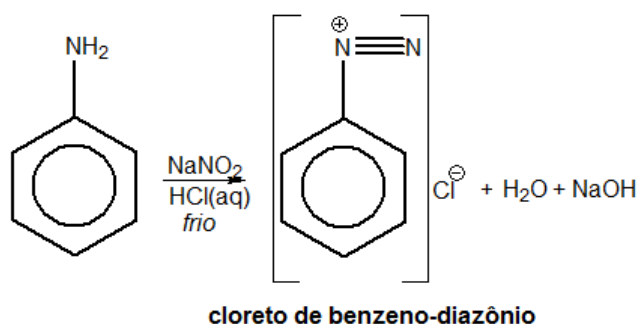


Figura 100: Reação de Diazotação da Anilina

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

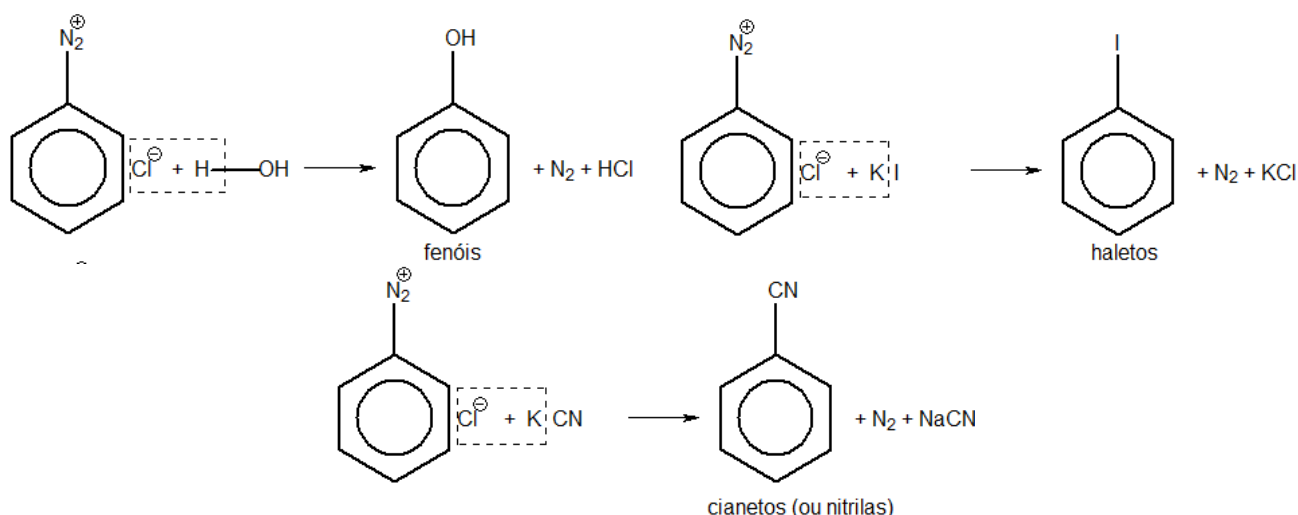


Figura 101: Reações de Substituição Nucleofílica nos Sais de Diazônio

Além disso, os sais de diazônio são uma alternativa interessante para sínteses orgânicas, pois a anilina reage muito facilmente por substituição eletrofílica (cerca de 1000 vezes mais rápido que o benzeno). É muito comum utilizar a anilina como substrato para substituições eletrofílicas a fim de acelerar a reação e criar uma orientação orto-para. A seguir, a anilina pode ser removida, transformando-a em diazônio e reduzindo com hidreto de lítio.

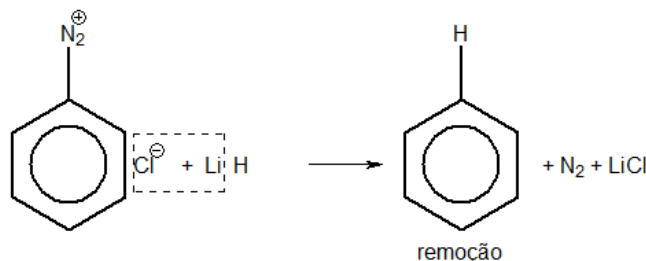


Figura 102: Redução do Sal de Diazônio

4.5.2. Aminas Primárias Alifáticas

As aminas primárias alifáticas reagem com o ácido nitroso, produzindo liberação de gás nitrogênio.

No caso das aminas alifáticas, o sal de diazônio é instável. Esse sal se decompõe rapidamente quando encontra qualquer molécula com capacidade nucleofílica.

Dessa maneira, até mesmo a água é um nucleófilo suficientemente forte para rompê-lo. Portanto, ele se decompõe instantaneamente após formado.

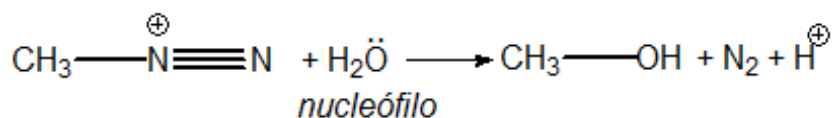


Figura 103: Decomposição dos Sais de Diazônio Alifáticos

É importante ressaltar que essa reação não pode ser utilizada como um método de síntese de álcoois, porque o sal de diazônio não tem nenhuma seletividade. Ele reagirá com qualquer nucleófilo que encontrar em solução, como outros ânions que podem se encontrar dissolvidos no meio reacional.

Assim, a única coisa importante que você precisa saber sobre as aminas primárias alifáticas é que elas reagem

Observe, porém, que a lógica é a mesma dos sais de diazônio aromáticos: ambos possuem um bom grupo abandonador (N_2). A única diferença é que os sais de diazônio aromáticos são mais estáveis e, que, por isso, podem ser isolados a frio.

4.5.3. Aminas Secundárias

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

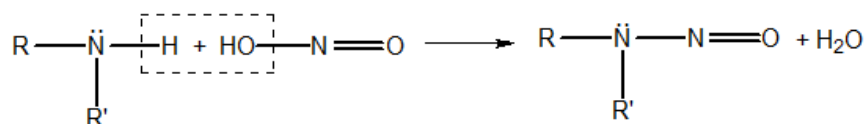


Figura 104: Formação de Nitrosaminas

As nitrosaminas são normalmente associadas a vários tipos de câncer do aparelho digestivo. Elas podem ser formadas no estômago quando se ingere alimentos conservados com nitrito de sódio. Basta, para isso, que aminas secundárias entrem em contato com elas.

4.5.4. Aminas Terciárias

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

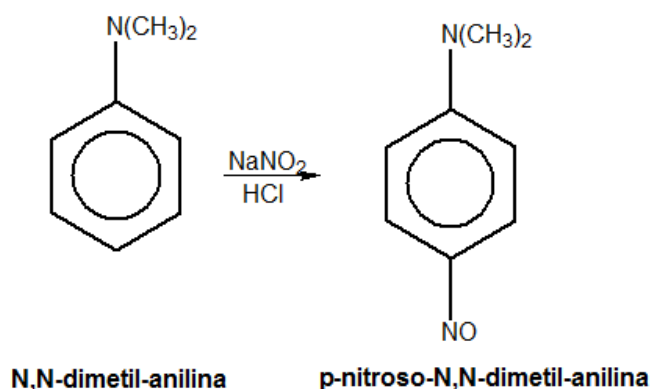


Figura 105: Reação de Aminas Terciárias Aromáticas com Ácido Nitroso

No caso de aminas alifáticas, forma-se apenas o sal correspondente:

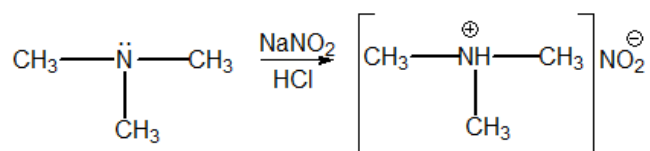
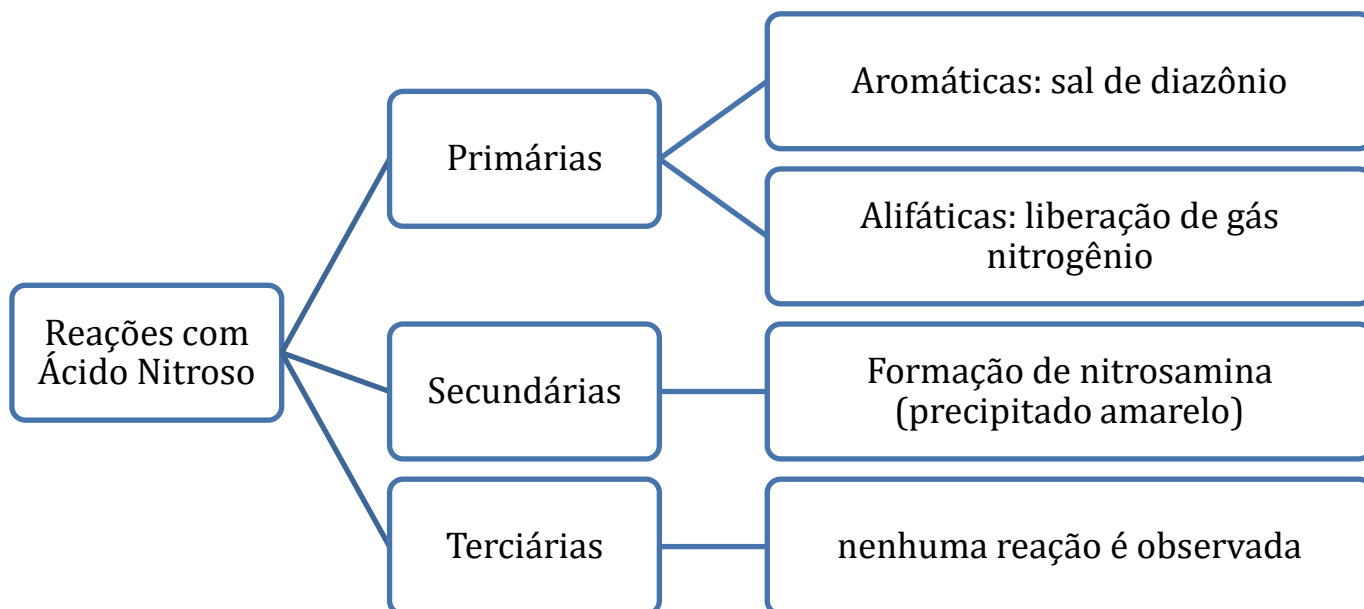


Figura 106: Reação de Aminas Terciárias Alifáticas com Ácido Nitroso

4.5.5. Identificação de Aminas

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



Guardem bem esse esquema.

Se o enunciado da questão falar que uma amina reagiu com o ácido nitroso produzindo um gás, podemos saber que a amina é primária. Se o produto foi um precipitado amarelo, sabemos que a amina é secundária.

4.5.5. Reação com Cloreto de Benzeno-Sulfonila

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

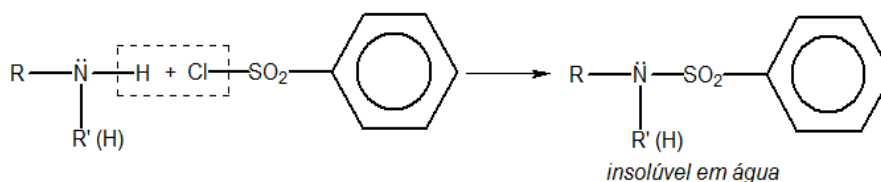


Figura 107: Reação de Aminas com Cloreto de Benzeno-Sulfonila

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

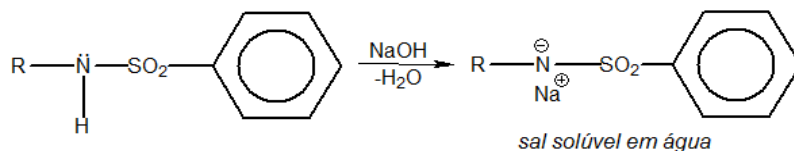


Figura 108: Continuação da Reação com Aminas Primárias

As aminas terciárias não reagem.



13. (ITA-2012)

Considere as seguintes afirmações:

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

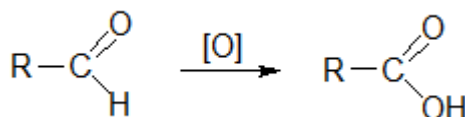
Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S) apenas:

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

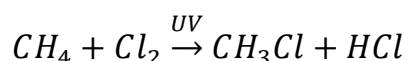
Comentários

Vamos analisar as afirmações.

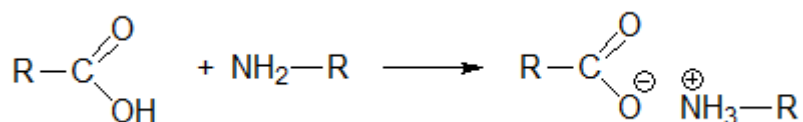
I – Trata-se de uma reação clássica de oxidação. Afirmação correta.



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



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



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

Portanto, I e III estão corretas.

Gabarito: B

14. (TFC – Inédita)

Deseja-se determinar a fórmula estrutural de uma amina X saturada e opticamente ativa. Para isso, fez-se uma solução de 1,01 g em 100 g de água. Observou-se que a temperatura de ebulição da solução foi de 100,0512 °C. Além disso, tentou-se reagir X com uma solução aquosa de nitrito de sódio e ácido clorídrico, não se observando nenhuma reação. Determine a fórmula estrutural de X.

Dado: Constante Ebulioscópica da Água = 0,512 °C/molal

Comentários

Como não se observou nenhuma reação de X com o ácido nitroso, conclui-se que X é uma amina terciária.

Podemos calcular a massa molar do composto pelo efeito coligativo.

$$\Delta T_E = K \cdot W \cdot i$$
$$0,0512 = 0,512 \cdot W \therefore W = \frac{0,0512}{0,512} = 0,1 \text{ mol/kg}$$

A concentração molal é obtida pela razão entre o número de mols do soluto e da massa do solvente (em kg).

$$W = \frac{n_1}{m_2} = 0,1$$

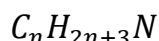


$$\frac{n_1}{0,1} = 0,1 \therefore n_1 = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ mol}$$

Por fim, a massa molar do soluto é obtida da Estequiometria.

$$m_1 = n_1 \cdot M_1 \therefore M_1 = \frac{m_1}{n_1} = \frac{1,01}{0,01} = 101 \text{ g/mol}$$

Como cada nitrogênio faz uma ligação a menos que o carbono, a amina possui um hidrogênio a menos que o hidrocarboneto a ela correspondente. Logo, a fórmula geral de uma amina é:



Note que o hidrocarboneto com (n+1) carbonos seria $C_{n+1} H_{2n+4}$. Ao trocar um carbono por um nitrogênio, perde-se também um hidrogênio. Por isso, a fórmula molecular da amina é $C_n H_{2n+3} N$.

Podemos calcular, portanto, o número de carbonos:

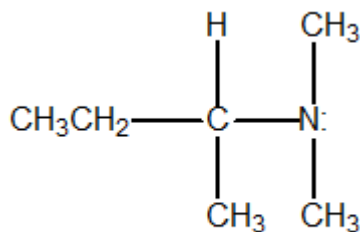
$$M = n \cdot 12 + (2n + 3) \cdot 1 + 1 \cdot 14 = 101$$

$$14n + 3 + 14 = 101$$

$$\therefore 14n = 101 - 17 = 84$$

$$\therefore n = \frac{84}{14} = 6$$

Assim, a amina possui 6 carbonos. Além disso, X é opticamente ativo, portanto, X só pode ser:



dimetil-sec-butil-amina

Gabarito: dimetil-sec-butil-amina

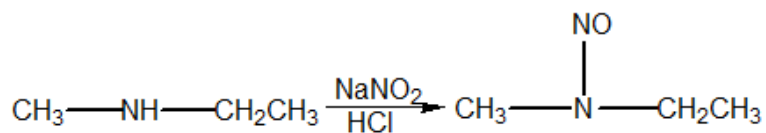
15. (TFC – Inédita)

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

Comentários



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



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

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

16. (TFC – Inédita)

O reativo de Tollens é composto por uma solução amoniacal de nitrato de prata. Explique por que deve-se utilizar amônia e não a água como solvente:

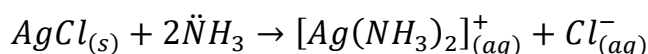
- Como a amônia é mais polar que a água, os sais iônicos tendem a ser mais solúveis em amônia.
- Como a amônia é menos polar que a água, os sais iônicos tendem a ser mais solúveis em amônia.
- A amônia é uma base de Brønsted-Lowry mais forte que a água, portanto tem maior facilidade de interagir com íons Ag⁺, que podem ser considerados ácidos de Lewis.
- A amônia é utilizada para diminuir a solubilidade dos íons prata, permitindo que a prata se deposite como prata metálica.

Comentários

A amônia é um excelente agente complexante:



Essa reação é tipicamente uma reação ácido-base de Lewis. Por isso mesmo, a amônia pode ser utilizada para solubilizar sais de O meu prata que seriam insolúveis em água, como AgCl.



É por isso que os sais de prata são mais solúveis em amônia do que em água.

Gabarito: C

17. (ITA-2013)



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

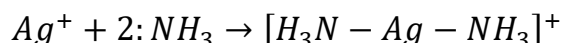
Sabendo que a mistura de haletos é composta pelo fluoreto, brometo, cloreto e iodeto de sódio, assinale a alternativa CORRETA para o(s) haleto(s) de prata presente(s) no precipitado não dissolvido.

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

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

Comentários

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



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

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

Gabarito: D

18. (TFC – Inédita)

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



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

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

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

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

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

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

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

Comentários

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

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

$$n_C = \frac{61}{12} = 5,1 \text{ mol}$$
$$n_H = \frac{15,2}{1} = 15,2 \text{ mol}$$
$$n_N = \frac{24}{14} = 1,7 \text{ mol}$$

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

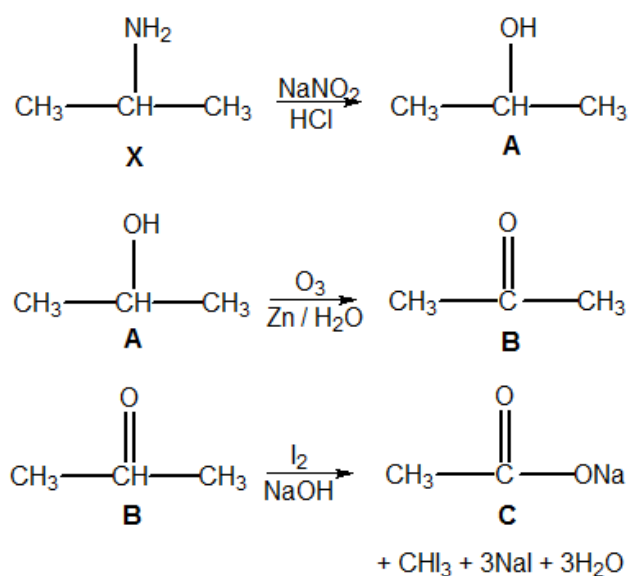
$$c = \frac{5,1}{1,7} = 3$$
$$h = \frac{15,2}{1,7} = 8,94 \approx 9$$
$$n = \frac{1,7}{1,7} = 1$$

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



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

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



Gabarito: discursiva

19. (TFC – Inédita)

Nas aminas secundárias e terciárias, o nitrogênio apresenta hibridização sp^3 . Sendo assim, elas apresentariam um par de enantiômeros. Porém, não se observa isomeria óptica nesses compostos. Com base nisso, o que se pode afirmar sobre o processo de conversão dos enantiômeros:

- Apresenta baixa energia de ativação.
- Apresenta elevada energia de ativação.
- É fracamente exotérmico ou endotérmico.
- É muito lento.
- Nada se pode afirmar.

Comentários

O processo de conversão entre os teóricos enantiômeros de uma amina apresenta uma baixíssima energia de ativação (da ordem de 20 kJ), de modo que, à temperatura ambiente, é impossível perceber o par de enantiômeros, já que eles se convertem um no outro o tempo inteiro.



Gabarito: A

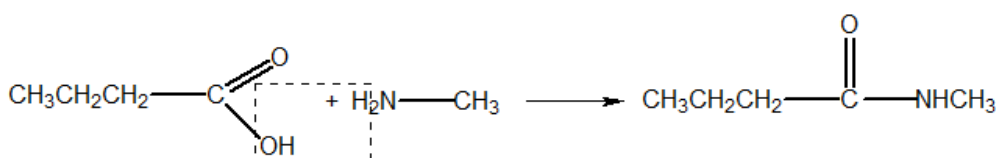
20. (ITA-2017)

Considere as proposições a seguir:

- I – A reação do ácido butanoico com a metilamina forma N-metil-butanamida.
 - II – A reação do ácido propanoico com 1-propanol forma propanoato de propila.
 - III – 3-etil-2,2-dimetil-pentano é um isômero estrutural do 2,2,3,4-tetrametil-pentano.
 - IV – O 2-propanol é um composto quiral.
- Das proposições acima, quais está(ão) CORRETA(S)?

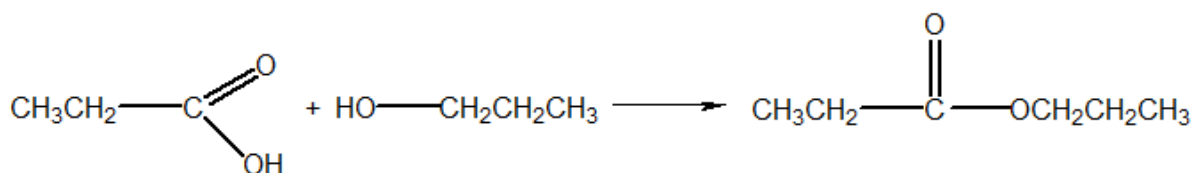
Comentários

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

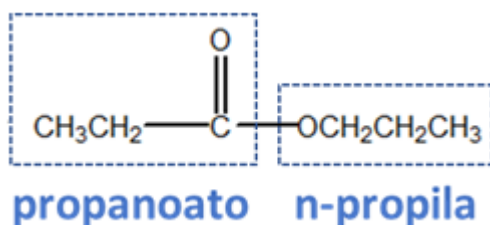


A nomenclatura da amida em questão é realmente N-metil-butanamida. Afirmação correta.

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



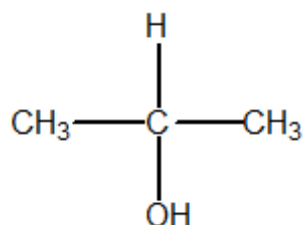
Vamos destrinchar a fórmula molecular do éster para entender a sua nomenclatura.



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

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

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



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

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

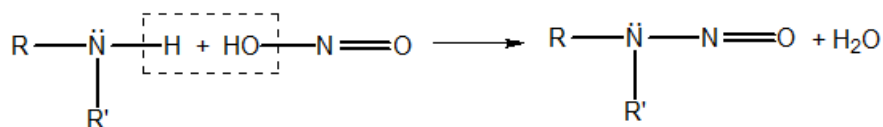
Gabarito: Apenas I e II

21. (ITA-2012)

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

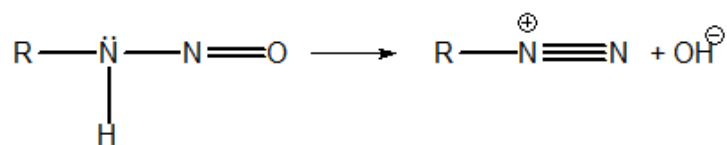
Comentários

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



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

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



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

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

Gabarito: discursiva

22. (ITA-2009)

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

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

Comentários

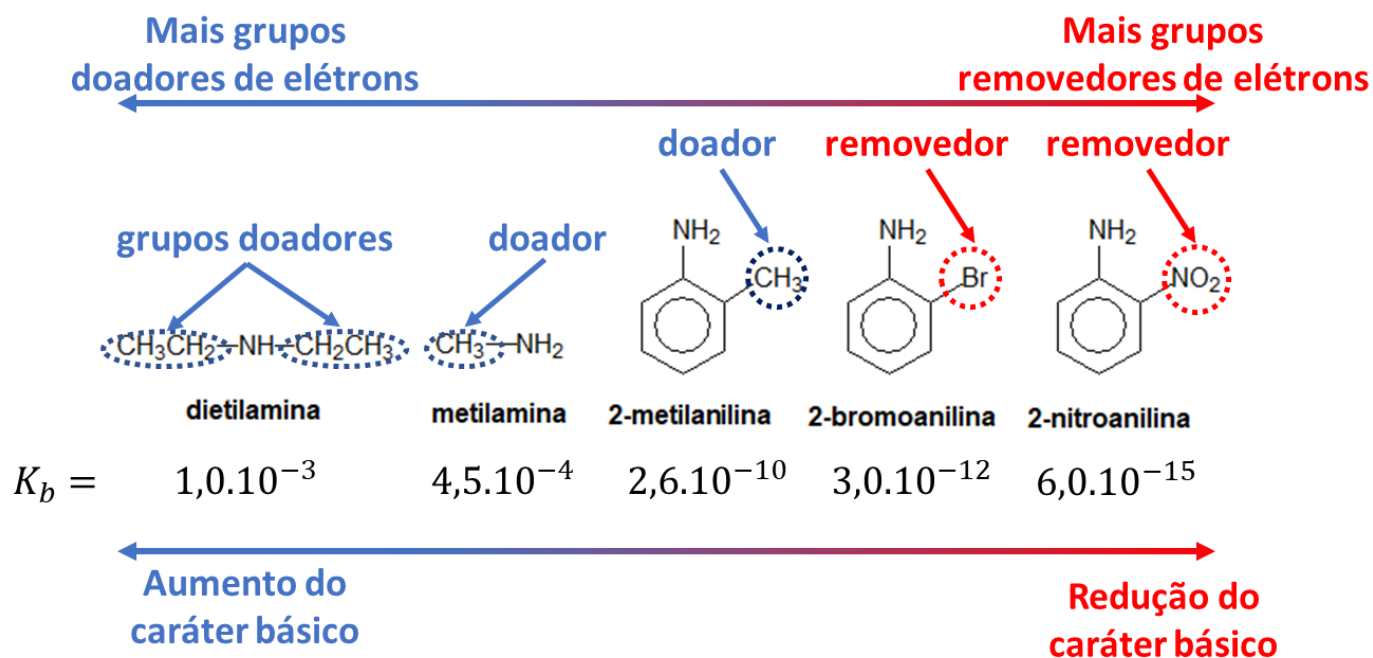
As aminas aromáticas são pouco solúveis em água e são bases muito fracas, enquanto as aminas alifáticas são bastante solúveis e são bases mais fortes que a amônia.

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

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

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

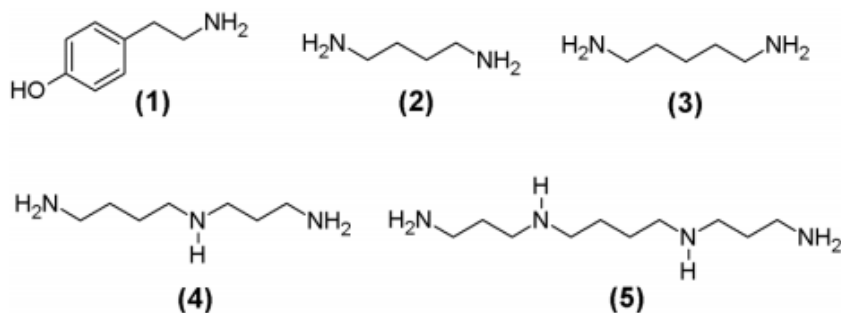




Gabarito: A – dietilamina; B – metilamina; C – metil-anilina; D – bromo-anilina; E – nitroanilina

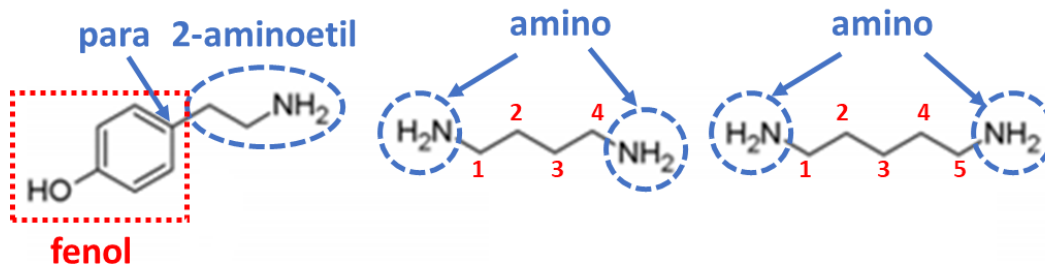
23. (IME-2014)

As aminas biogênicas (AB) são bases orgânicas tóxicas produzidas pela descarboxilação de aminoácidos por microorganismos, que podem ser encontradas como contaminantes em diversos alimentos. Dadas as estruturas das AB feniletilamina (1), putrescina (2), cadaverina (3), espermidina (4) e espermina (5) abaixo, determine o nome de cada uma dessas moléculas de acordo com as normas da IUPAC.

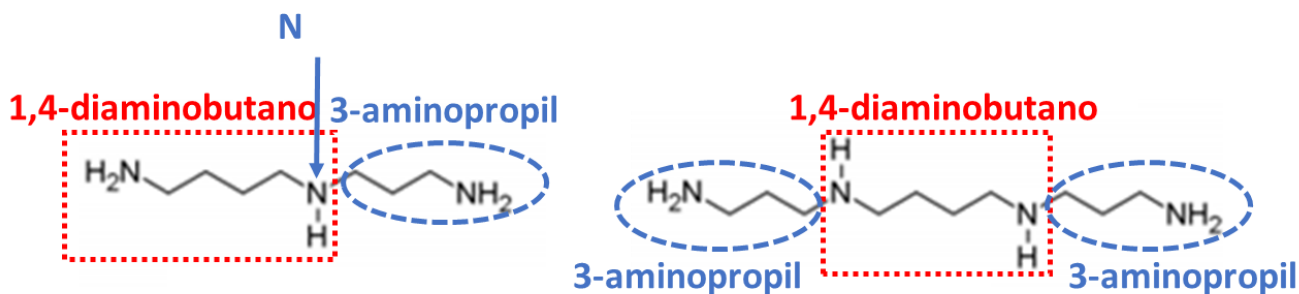


Comentários



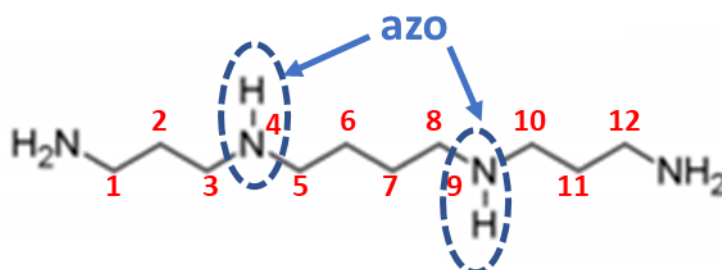


para-(2-aminoetil)-fenol 1,4-diamino-butano 1,5-diamino-pentano



N-(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano N,N'-bis(3-aminopropil)-1,4-diaminobutano

Uma nomenclatura alternativa para a espermina é a seguinte.



Gabarito: (1) para-feniletilamina; (2) 1,4-diamino-butano; (3) 1,5-diamino-pentano; (4) N-3-aminopropil-butano-1,4-diamina; (5) N,N-bis (3-aminopropil)-butil-1,4-diamina

5. Amidas

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



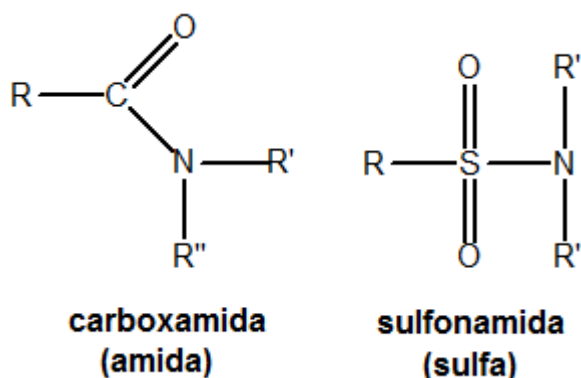


Figura 109: Grupo Funcional das Amidas

Popularmente, as carboxamidas são conhecidas simplesmente como amidas, enquanto as sulfamidas são conhecidas como sulfas.

Em geral, elas não são encontradas na natureza, mas são importantes em várias aplicações práticas.

Em microbiologia, as sulfas são um grupo de antibióticos sintéticos usados no tratamento de doenças infecciosas.

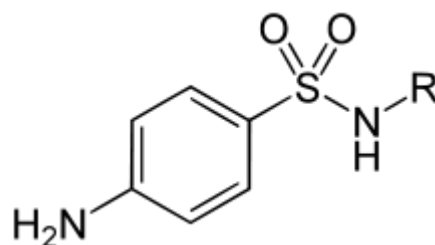


Figura 110: Exemplo de Sulfa

As sulfas são inibidoras competitivas da enzima bacteriana que sintetiza o ácido fólico, que é um nutriente essencial para muitas bactérias, a partir do ácido para-aminobenzóico (PABA). As bactérias morrem, portanto, de insuficiência de ácido fólico.

As células humanas, por sua vez, não são afetadas pela sulfa, porque o corpo humano obtém o ácido fólico pela dieta e não possuem essa enzima.

Uma das amidas mais famosas é a uréia, cuja fórmula estrutural é $CO(NH_2)_2$. Ela é uma diamina do ácido carbônico, é encontrada como produto final do metabolismo dos animais superiores e é excretada pela urina.

Um fato interessante sobre essa substância é que ela foi a primeira substância orgânica a ser sintetizada em laboratório a partir de substâncias inorgânicas, derrubando a Teoria da Força Vital de Berzelius:

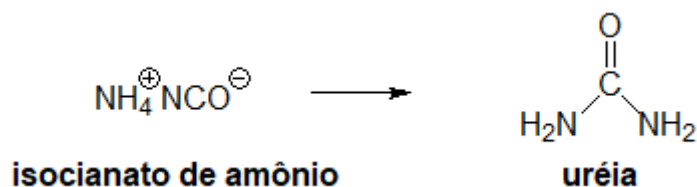


Figura 111: Síntese de Wöhler

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

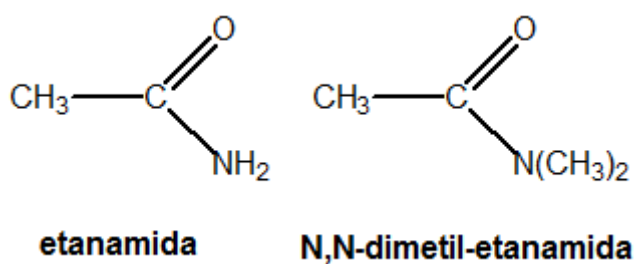


Figura 112: Nomenclatura das Amidas

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

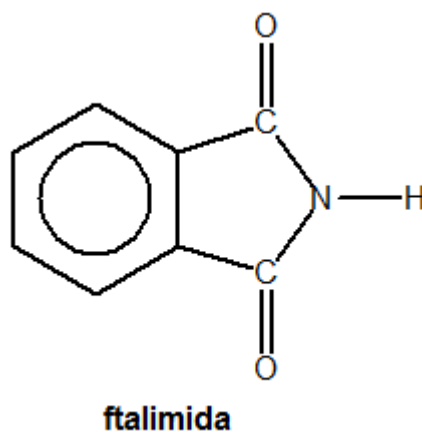


Figura 113: Molécula de Ftalimida

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

Figura 116: Formação de Dímeros nas Amidas

Como resultado, as amidas apresentam temperaturas de ebulição maiores que os ácidos carboxílicos. Além disso, as amidas não N-substituídas apresentam temperaturas de ebulição maiores que as amidas N-substituídas. Esse fato explica as propriedades observadas na Tabela 16.

Tabela 16: Comparação entre Temperaturas de Fusão e Ebulição de Amidas e do Ácido Acético

| Composto | Nomenclatura | PF (°C) | PE (°C) |
|--|-----------------------|---------|---------|
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ | Etanamida | 81 | 222 |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_3$ | N-metil-etanamida | 28 | 206 |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CH}_3$ | N,N-dimetil-etanamida | 06 | 166 |
| $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | Ácido Acético | 16,5 | 118 |

5.2. Síntese

5.2.1. Aquecimento de Sais de Amônio

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

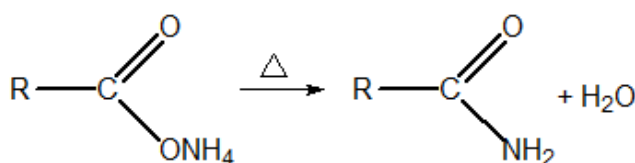


Figura 117: Aquecimento de Sais de Amônio

5.2.2. Hidratação de Nitrilas

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



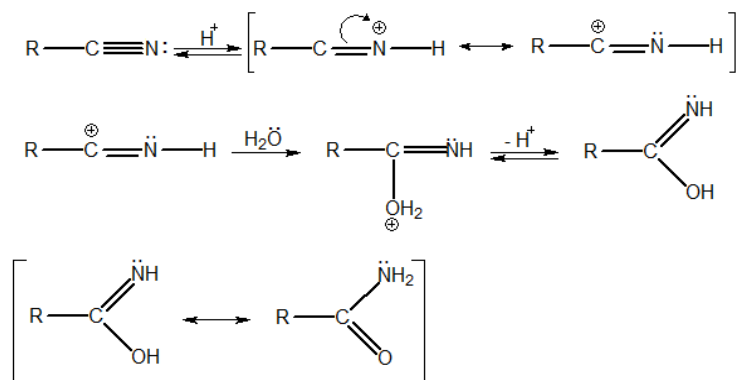


Figura 118: Hidrólise Ácida de Nitrilas produzindo Amidas

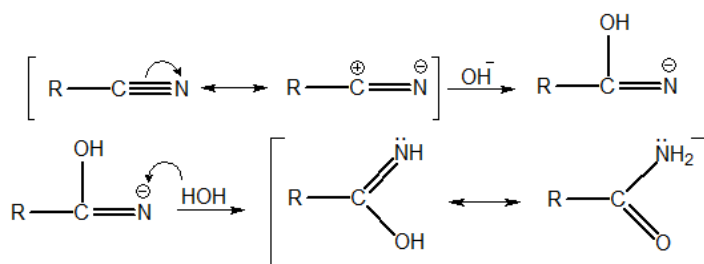


Figura 119: Hidrólise Básica de Nitrilas produzindo Amidas

5.2.3. Reação de Cloretos de Ácido com Amônia ou Aminas

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

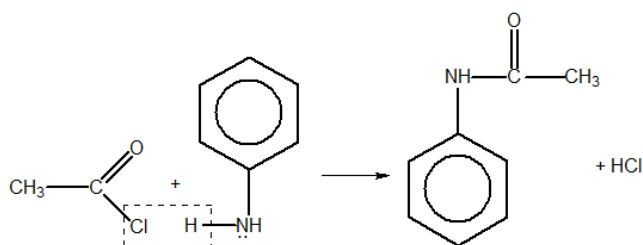


Figura 120: Síntese de Acetanilida

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

5.3. Reações

5.3.1. Síntese de Gabriel para aminas primárias

Parte das propriedades ácidas da ftalimida.



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

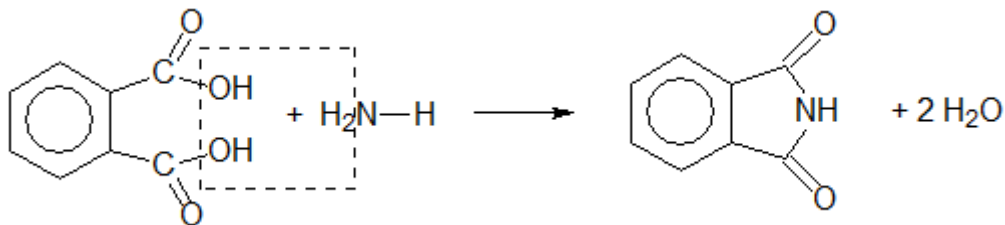


Figura 121: Obtenção de Ftalimida

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

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

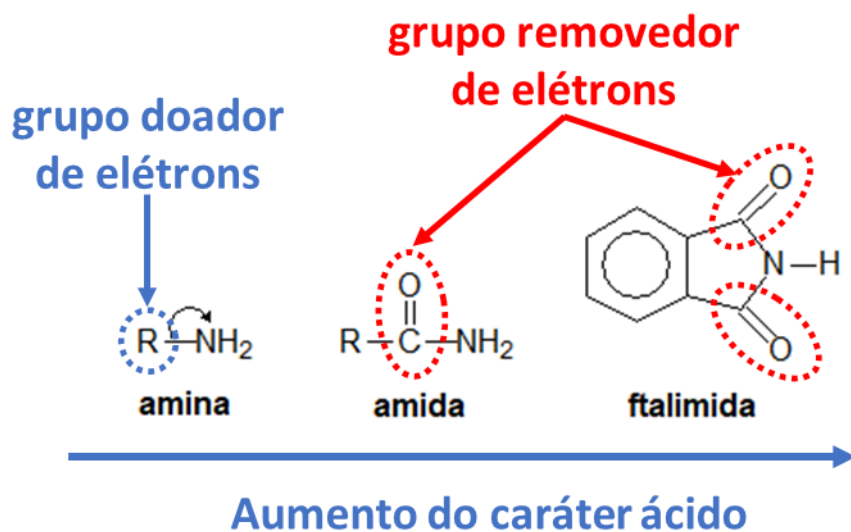


Figura 122: Caráter Ácido de Compostos Nitrogenados

Os compostos nitrogenados, em geral, são básicos, porque apresentam o nitrogênio com um par de elétrons não-ligantes ($-\ddot{N}-$).

As aminas apresentam como ligante um grupo alquila, que é doador de elétrons. Esse grupo reforça o caráter básico do nitrogênio.

Nas aminas, o grupo ($-CO-$), que é um poderoso removedor de elétrons, elimina o caráter básico do nitrogênio. Com isso, as amidas são neutras.

Por outro lado, na ftalimida, são dois grupos ($-CO-$). Devido a isso, o nitrogênio passa a atrair os elétrons do hidrogênio, liberando-o na forma de H^+ .

Por ser um ácido mais forte que a água, a ftalimida é capaz de reagir com bases fortes, formando sais, como a ftalimida potássica. Esses sais podem ser usados como nucleófilos para reações com haletos de alquila.

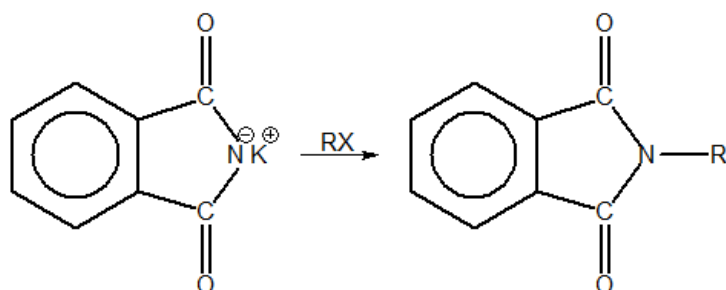


Figura 123: Formação de uma Ftalimida N-substituída

O produto formado uma ftalimida N-substituída, ou seja, que apresenta um ligante no nitrogênio. Esse composto sofre hidrólise alcalina, liberando uma **amina primária**.

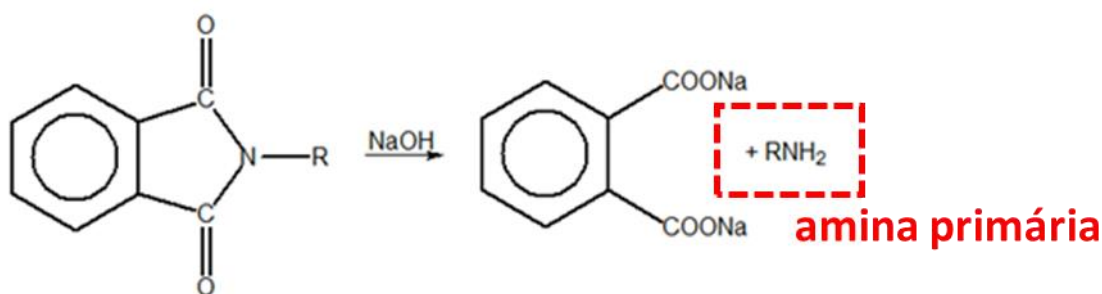


Figura 124: Etapa Final da Síntese de Gabriel

Podemos esquematizar a Síntese de Gabriel em duas etapas. A primeira delas consiste na reação de substituição nucleofílica de um haleto de alquila ($R - X$) com a ftalimida potássica. A segunda consiste na hidrólise alcalina do produto formado, liberando a amina ($R - NH_2$).

Perceba, ainda, que o subproduto mostrado na Figura 124 é o ftalato de sódio. A partir dele, é possível regenerar o ácido ftálico e produzir novamente a ftalimida pela reação mostrada na Figura 121.

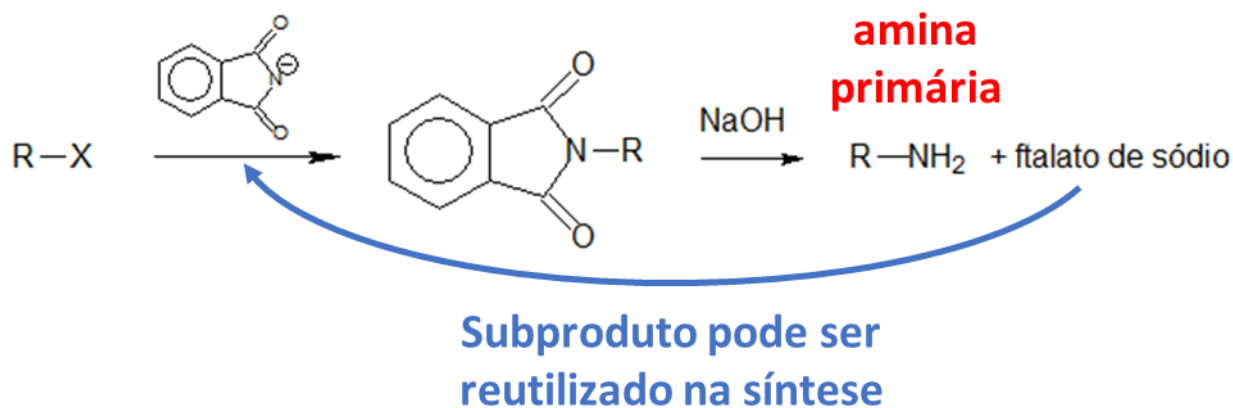


Figura 125: Esquema Geral da Síntese de Gabriel

5.3.2. Hidrogenação Catalítica

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

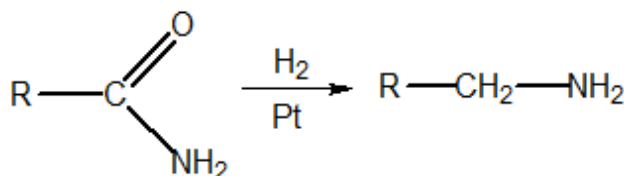


Figura 126: Redução de Amidas

5.3.3. Desidratação

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

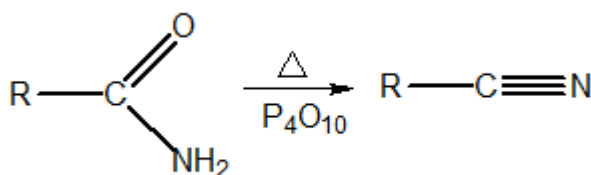
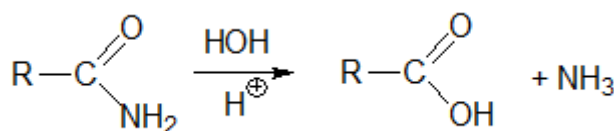
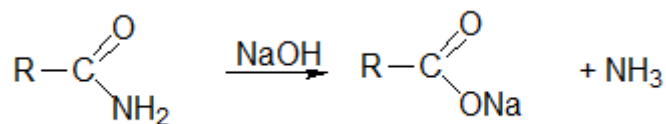


Figura 127: Desidratação de Amidas

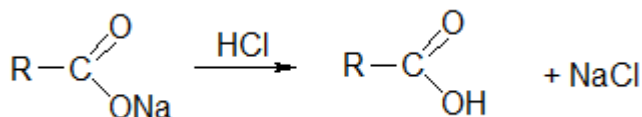
5.3.3. Hidratação

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





O sal pode, então, ser removido e acidificado para regenerar o ácido carboxílico.



5.3.4. Reações com Ácido Nitroso

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

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

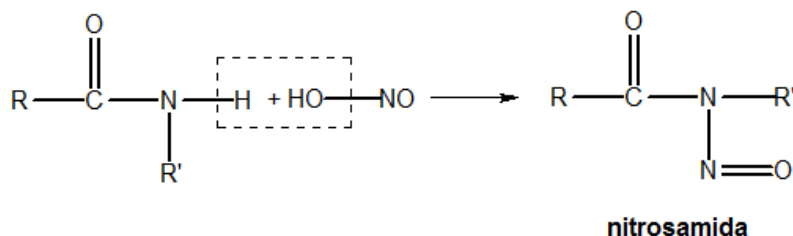


Figura 128: Formação de Nitrosamidas

Se a amina for N-substituída, a reação terminará no estágio mostrado na Figura 128. Essa reação será facilmente reconhecida, pois a nitrosamida é um precipitado colorido.

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

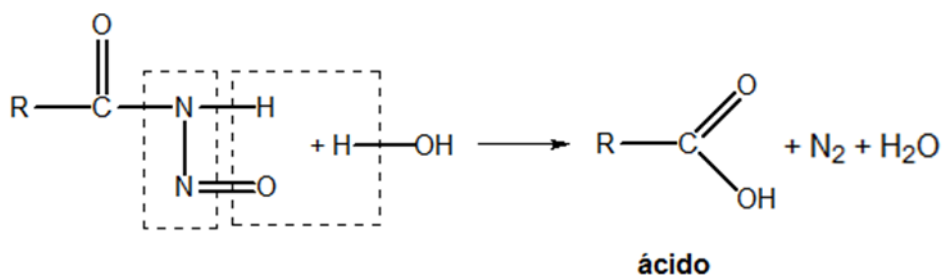


Figura 129: Produção de Gás Nitrogênio a partir de Amidas não N-substituídas

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

- Amidas não N-substituídas (RCONH_2) produzem liberação de gás nitrogênio;

- Amidas N-monossustituídas produzem nitrosamidas, facilmente reconhecíveis como precipitado;
- Amidas N-dissustituídas não reagem.

Note que as reações são muito semelhantes ao que foi estudado para as aminas. Portanto, não vejo necessidade de você decorar em especial essa reação. Se você entendeu as reações das aminas, facilmente resolverá essa reação na hora da prova.

6. Nitrilas e Isonitrilas

As nitrilas e isonitrilas são caracterizadas pelos grupos funcionais:

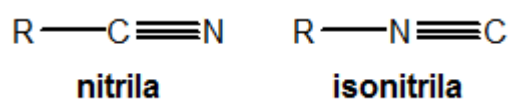


Figura 130: Grupos Funcionais das Nitrilas e Isonitrilas

Ambas são derivadas do ácido cianídrico (HCN). Essas duas funções existem e são diferentes porque o íon cianeto (CN^-) é bidentado, cuja estrutura de Lewis é: $[\text{:C}::\text{N:}]^-$. Sendo assim, ele pode se ligar a um composto orgânico qualquer por qualquer um dos lados.

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

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

Tabela 17: Nomenclatura de Nitrilas e Isonitrilas

| Nitrila | Nome Oficial | Nome Vulgar |
|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|
| CH_3CN | Etanonitrila | Acetonitrila ou cianeto de metila |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ | Propanonitrila | Cianeto de etila |
| Isonitrila | Nome Oficial | Nome Vulgar |
| CH_3CN | Metilcarbilamina | Isocianeto de metila |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ | Etilcarbilamina | Isocianeto de etila |

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

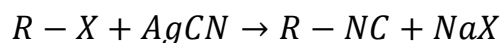
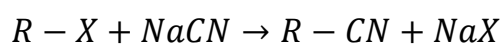


Nitrilas e isonitrilas e apresentam cheiro desagradável e são tóxicas, embora menos que o gás cianídrico.

6.1. Síntese

6.1.1. Substituição Nucleofílica em Haletos

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



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

6.1.2. Nitrilas: Desidratação de Sais de Amônio

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

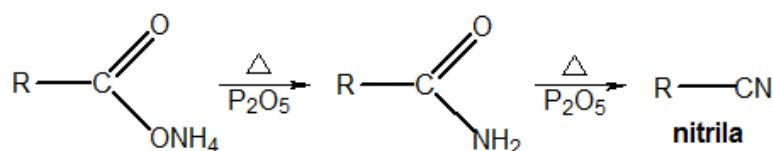
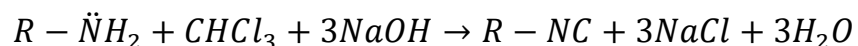


Figura 131: Desidratação de sais de amônio

6.1.3. Isonitrilas: Reação de Aminas Primárias com Clorofórmio



Esse também é um método para diferenciar aminas primárias de secundárias e terciárias, já que somente as aminas primárias reagem com o clorofórmio. A isonitrila produzida é facilmente reconhecida pelo cheiro muito forte e desagradável.

Lembre-se que já esquematizamos a reação. Podemos notar que, entre a amina o clorofórmio, podemos formar 3 moléculas de HCl. Esse ácido, então, reage com o hidróxido de sódio, formando sal e água. O que sobra é a isonitrila.

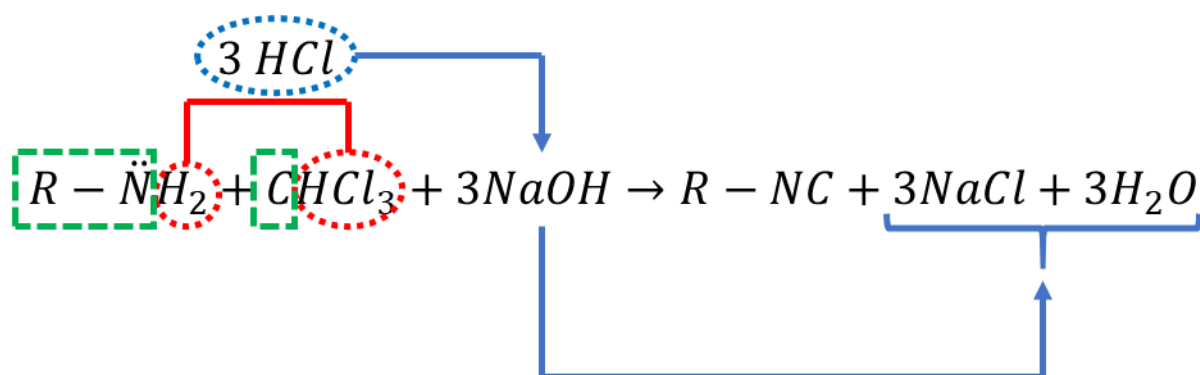


Figura 132: Reação entre Aminas Primárias e Clorofórmio Esquematizada

6.2. Reações

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

6.2.1. Hidrólise

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

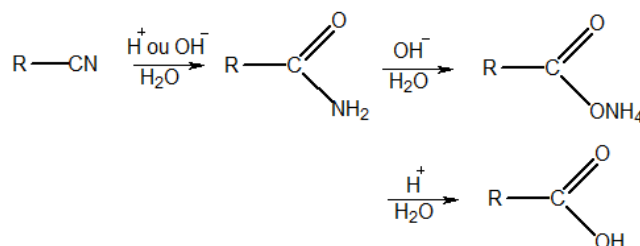


Figura 133: Hidrólise de Nitrilas

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

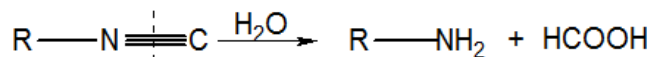


Figura 134: Hidrólise de Isonitrilas

6.2.2. Hidrogenação Catalítica

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



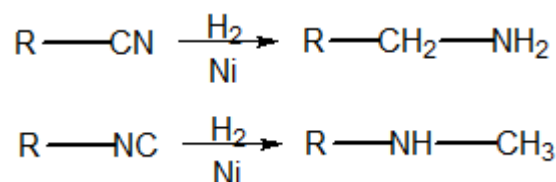


Figura 135: Hidrogenação Catalítica de Nitrilas e Isonitrilas

6.2.3. Adição de Compostos de Grignard

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

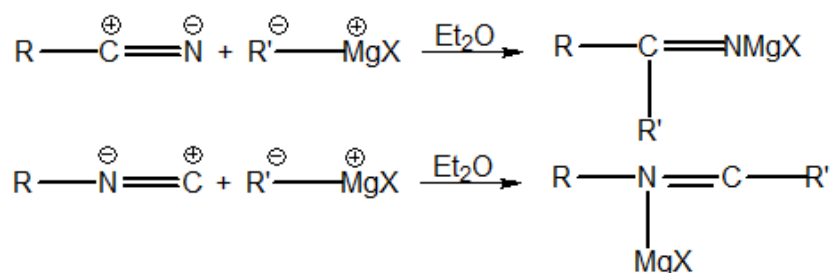


Figura 136: Adição de Compostos de Grignard a Nitrilas e Isonitrilas

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

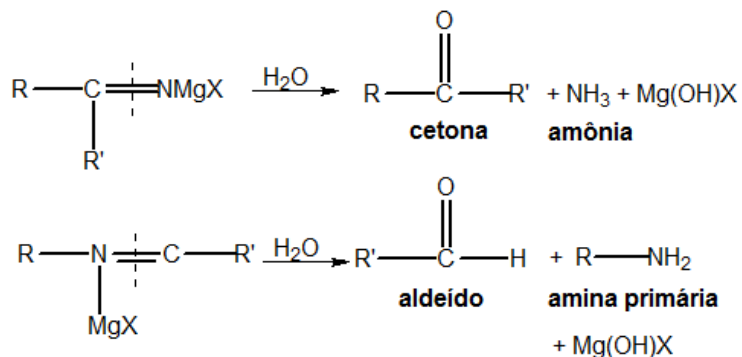


Figura 137: Produtos Finais da Adição de Compostos de Grignard a Nitrilas e Isonitrilas

6.2.3. Alcoolise

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



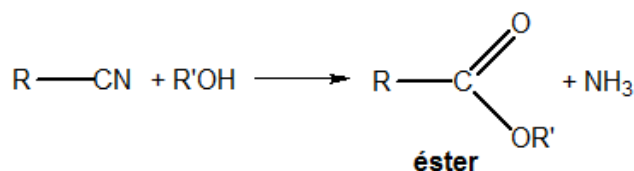


Figura 138: Alcólise de Nitrilas

6.2.3. Reações de Adição

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

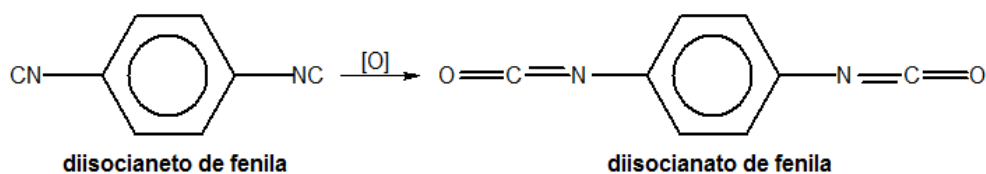


Figura 139: Síntese de Isocianatos

7. Nitrocompostos

Os nitrocompostos são caracterizado pelo grupo funcional $\text{R}-\text{NO}_2$, que é bastante polar:

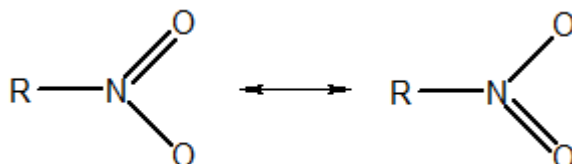


Figura 140: Grupos Funcional dos Nitrocompostos

A nomenclatura das nitrilas é feita com o prefixo **nitro-** seguido pelo nome do hidrocarboneto correspondente ao grupo ao qual está ligado o grupo nitro.

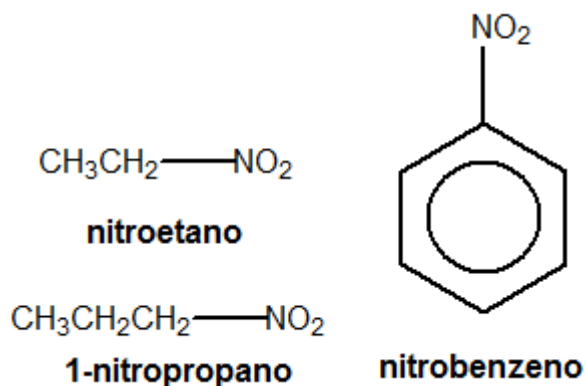


Figura 141: Exemplos de Nitrocompostos

Como o grupo nitro é altamente eletronegativo, os nitrocompostos alifáticos apresentam caráter ácido devido à tautomeria. A tautomeria é causada pela acidez do hidrogênio ao carbono alfa ao grupo nitro.

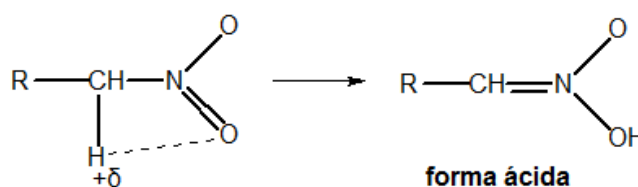


Figura 142: Tautomeria nos Nitrocompostos

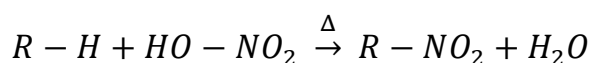
Por isso, os nitrocompostos apresentam caráter ácido.

Essa possibilidade não existe com os nitrocompostos aromáticos, porque eles não possuem hidrogênio no carbono alfa.

7.1. Síntese

7.1.1. Substituição Radicalar em Alcanos

Os alcanos reagem com ácido nítrico concentrado e a quente (cerca de 400°C) produzindo nitrocompostos alifáticos:



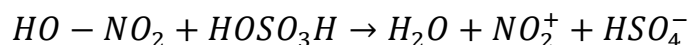
Obs.: Ao contrário da halogenação de alcanos, essa reação dificilmente produz compostos com mais de um grupo nitro substituindo o mesmo carbono.



7.1.2. Substituição Eletrofílica em Compostos Aromáticos

Os compostos aromáticos reagem com a mistura sulfonítrica concentrada, isto é, uma mistura entre o ácido nítrico e o ácido sulfúrico.

Na mistura sulfonítrica, o ácido nítrico age como uma base perante o ácido sulfúrico, liberando o íon nitrônio (NO_2^+), que é um excelente eletrófilo:



O nitrônio, por sua vez, é capaz de atacar o anel aromático.

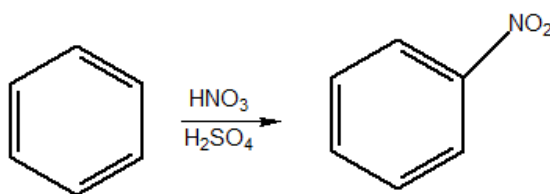
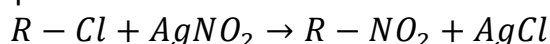


Figura 143: Nitração do Benzeno

Essa reação é ainda mais fácil na presença de grupos substituintes doadores de elétrons para o anel aromático, como é o caso do tolueno ou até mesmo do fenol, que é capaz de ser nitrado mesmo com ácido nítrico diluído e na ausência de ácido sulfúrico como catalisador.

7.1.3. Substituição Nucleofílica de Nitrito de Prata em Haletos de Alquila

Deve-se utilizar o nitrito de prata.



24. (TFC – Inédita)

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

Comentários

Só existe uma possibilidade para um iodeto de alquila opticamente ativo, cuja fórmula molecular é C_4H_9I .

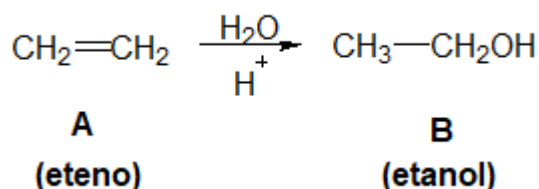


$$M = n \cdot 12 + 2n \cdot 1 = 28$$

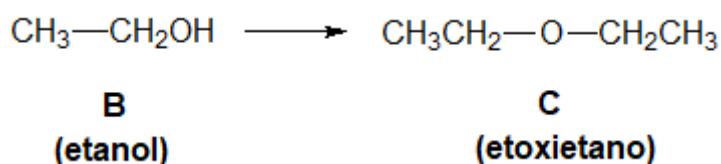
$$14n = 28 \therefore n = \frac{28}{14} = 2$$

Logo, o composto A é, de fato, um alceno, cuja fórmula molecular é C₂H₄ (eteno).

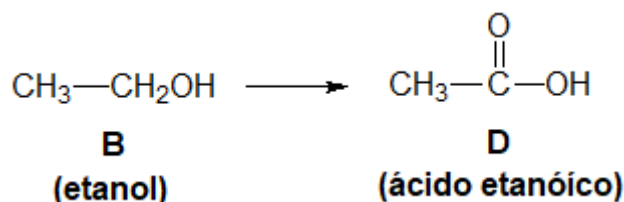
A primeira reação que podemos trabalhar é a hidratação do eteno, produzindo o composto B, que é o etanol.



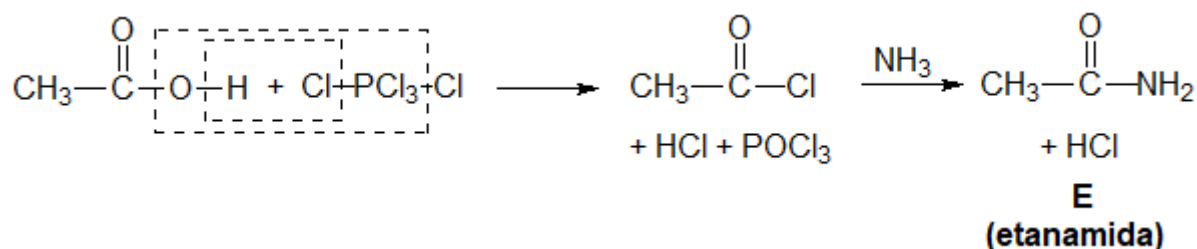
O etanol reage com o ácido sulfúrico a 140 °C (a frio) por substituição nucleofílica – ou desidratação intramolecular –, produzindo um éter. É interessante que a questão do IME cobrou a temperatura exata em que acontece a desidratação intramolecular. O aluno deveria saber que, a 170 °C, ocorre a desidratação intermolecular, produzindo eteno.



Os álcoois, quando oxidados, produzem ácidos carboxílicos.

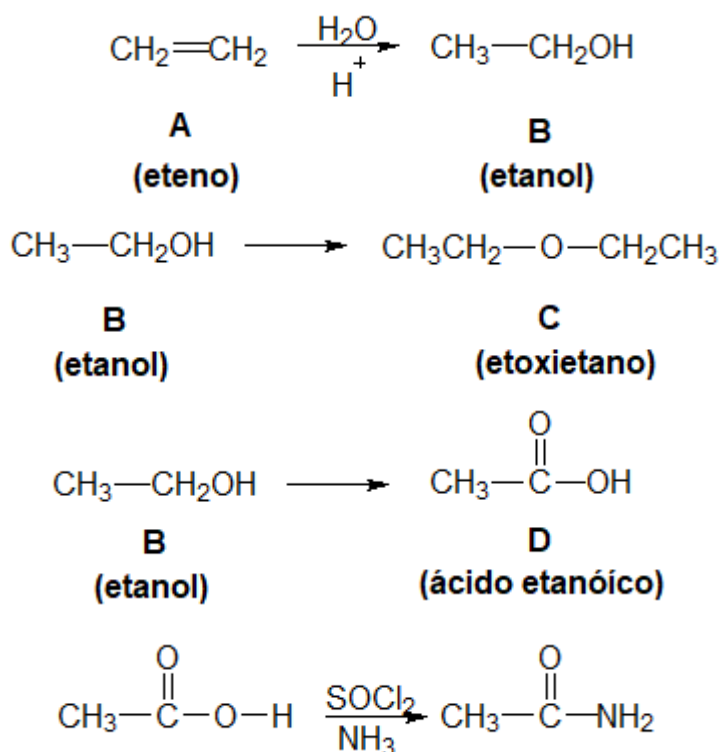


Os ácidos carboxílicos reagem com o cloreto de tionila produzindo um cloreto de ácido. Por sua vez, o cloreto de ácido reage com a amônia.



Vale ressaltar que, durante a prova do IME, o mais adequado seria simplesmente escrever as reações, sem detalhá-las e sem mostrar os subprodutos inorgânicos.





Gabarito: discursiva

26. (IME– 2018)

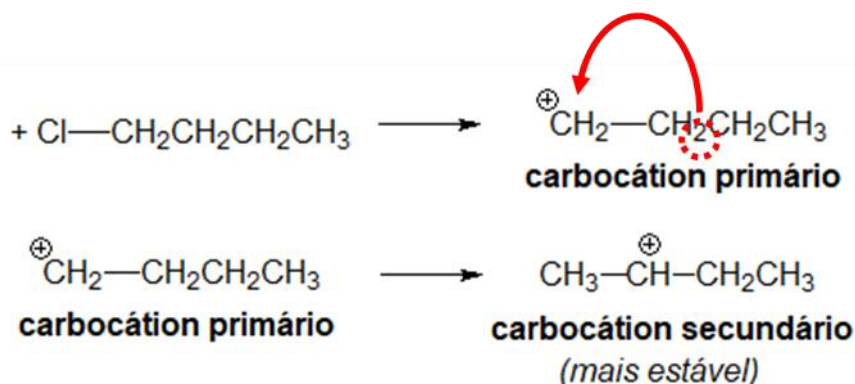
As alquilações e acilações de Friedel-Crafts são reações de grande importância sintética na Química Orgânica. Entretanto, elas apresentam algumas especificidades que devem ser consideradas no planejamento de estratégias de síntese de compostos orgânicos. As questões abaixo formuladas abordam algumas dessas especificidades.

- A monoalquilação do benzeno com brometo de n-butila gera como produto principal o secbutilbenzeno (64 a 68% da mistura), em detrimento do n-butilbenzeno (32 a 36% da mistura). Explique a razão desse fenômeno.
- Não ocorrem alquilações de Friedel-Crafts ao se adicionar clorobenzeno ou cloroeteno ao benzeno, mesmo em presença de AlCl_3 . Por quê?
- Um problema comum nas alquilações de Friedel-Crafts é a ocorrência de polialquilações, isto é, de novas alquilações no anel aromático já alquilado. Por outro lado, é extremamente difícil a ocorrência de poliacilações em acilações de Friedel-Crafts. Qual o motivo dessa diferença de comportamento entre as duas reações?

Comentários



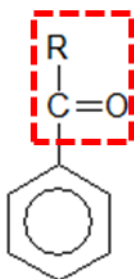
- a) O brometo de n-butila produziria um carbocátion primário. Porém, esse carbocátion é instável e sofre rearranjo, por meio da migração de um hidrogênio para formar um carbocátion secundário, que é mais estável.



Quando o carbocátion mostrado ataca o benzeno, ele produz o secbutilbenzeno, como informado pelo enunciado.

- b) Os haletos insaturados de fenila e vinila não reagem por substituição eletrofílica, porque os grupos fenil e etinil são removedores de elétrons, portanto, seus carbocátions são bastante instáveis.
- c) Nas acilações de Friedel-Crafts, é produzido um composto aromático, com um grupo fortemente desativante. Como os produtos derivados de cetona são desativantes, a reação será mais difícil de continuar.

desativante

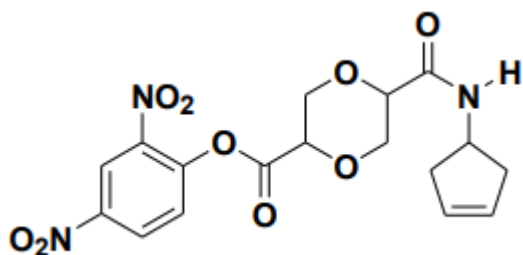


Gabarito: discursiva

27. (IME– 2013)

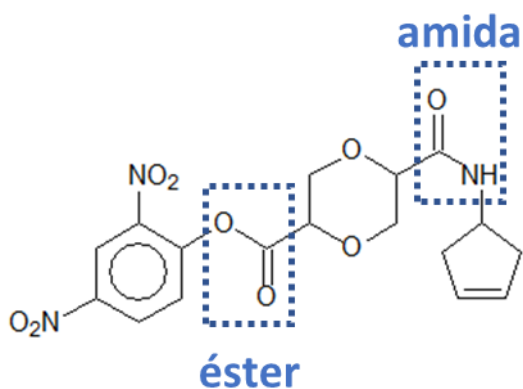
Dentre os produtos da reação de hidrólise total do composto abaixo, um reage com bromo em tetracloreto de carbono a -5°C para gerar, como produto, uma mistura de dois isômeros; outro reage com ácido nítrico em presença de ácido sulfúrico, produzindo ácido pícrico. Com base nessas informações, determine as estruturas dos produtos de todas as reações mencionadas.



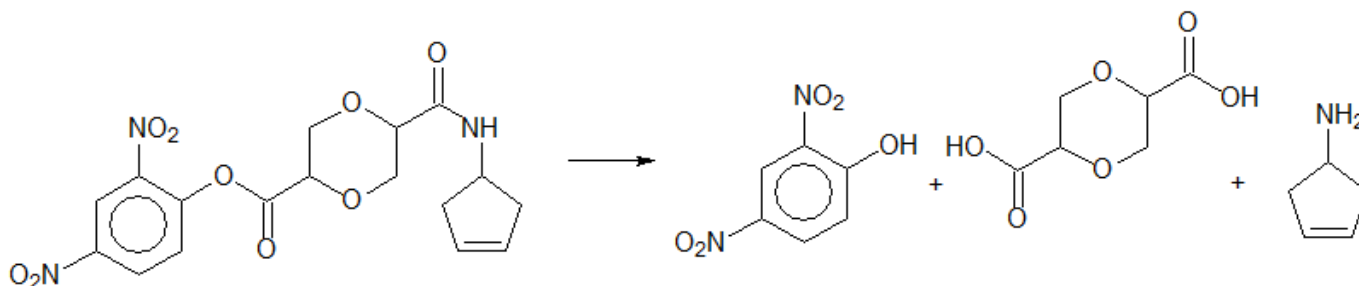


Comentários

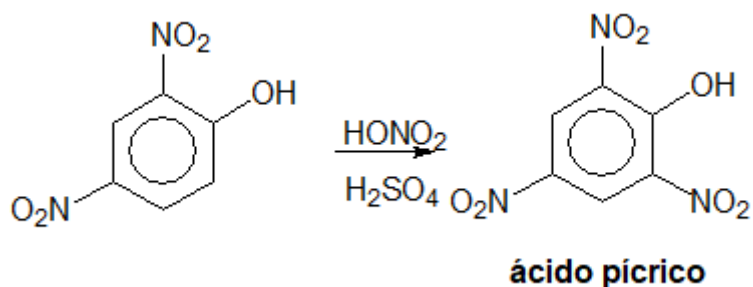
Primeiramente, note que o composto em apreço tem as funções éster e amida que podem ser hidrolisadas.



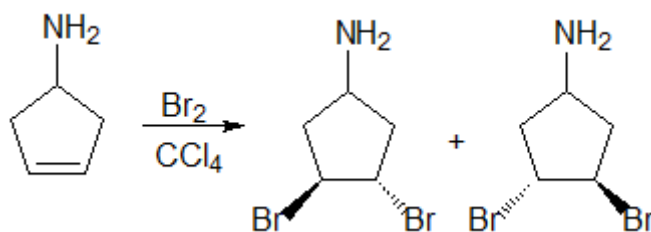
Portanto, a hidrólise do composto citado produz três compostos.



O primeiro deles forma o ácido pícrico por nitração eletrofílica.



O terceiro pode sofrer adição eletrofílica de bromo na sua dupla ligação.



Gabarito: discursiva

Lista de Questões Propostas

CONSTANTES

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

DEFINIÇÕES

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

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

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

Condições ambientes: 25°C e 1 atm

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

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



(ua) = unidades arbitrárias. [X] = concentração da espécie química em mol L⁻¹

MASSAS MOLARES

| Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol ⁻¹) | Elemento Químico | Número Atômico | Massa Molar (g mol ⁻¹) |
|------------------|----------------|------------------------------------|------------------|----------------|------------------------------------|
| H | 1 | 1,01 | Mn | 25 | 54,94 |
| 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. (ITA-2017)

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



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

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

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

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

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

2. (TFC – Inédita)

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

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

3. (TFC – Inédita)

O poliacetato de vinila (PVA) é um importante polímero obtido a partir da reação do ácido acético com o acetileno.

- a) *Escreva a reação entre o ácido acético e o acetileno, formando acetato de vinila.*
- b) *Escreva a fórmula estrutural do polímero poliacetato de vinila.*
- c) *Cite uma aplicação desse polímero.*

4. (TFC – Inédita)

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

- a) *Os compostos A, B, C, D e E.*
- b) *Qual outro processo pode transformar a propanona no composto C?*



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

5. (ITA-2015)

Descreve-se o seguinte experimento:

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

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

Baseando-se nestas informações, pedem-se:

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

6. (TFC – Inédita)

Proponha um mecanismo para a reação entre o ácido acético e o pentacloreto de fósforo. Determine os produtos.

Dica: Explique por que o pentacloreto de fósforo é um ácido de Lewis e como o ácido acético pode reagir como base de Lewis.

7. (ITA-2014)

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

- É um sólido cristalino.
- É solúvel em tetracloreto de carbono.
- É um ácido monoprótico quando em solução aquosa.
- Combina-se com íons metálicos quando em solução aquosa.

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

- I e II.
- I e IV.
- II e III.
- III e IV.
- IV.

8. (IME-2015)

Considere a rota sintética descrita na sequência abaixo onde cada etapa ocorre em temperatura e pressão adequadas:



1ª Etapa: o composto A (C_7H_6O) sofre oxidação em solução básica de permanganato de potássio. O produto gerado, após neutralizado, é o ácido benzoico;

2ª Etapa: o ácido benzoico reage com etanol em solução ácida, produzindo o composto B;

3ª Etapa: o composto B sofre forte redução com hidreto de lítio-alumínio em éter, gerando dois produtos que, depois de neutralizados, formam então o composto C e o etanol.

Considerando as etapas supracitadas, são feitas as seguintes afirmações:

I – O composto A e o composto C são isômeros.

II – O composto B é um éster.

III – O composto B é o acetato de benzila.

Com base na análise das afirmações acima, assinale a opção correta.

- a) Todas as afirmações são falsas.
- b) Apenas as afirmações I e II são verdadeiras.
- c) Existe apenas uma afirmação verdadeira.
- d) Apenas as afirmações II e III são verdadeiras.
- e) Todas as afirmações são verdadeiras.

9. (IME-2007)

A solução formada a partir da dissolução de 88g de ácido n-butanóico e 16g de hidróxido de sódio em um volume de água suficiente para completar 1,00L apresenta pH igual a 4,65. Determine qual será o novo pH da solução formada ao se adicionar mais 0,03 moles do hidróxido em questão.

Obs.: Essa questão era originalmente objetiva, porém o IME não deu os logaritmos necessários para resolvê-la. Eu gostaria que vocês fizessem a questão utilizando uma tabela de logaritmos.

10. (TFC – Inédita)

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

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

11. (ITA-2016)

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

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



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

12. (TFC – Inédita)

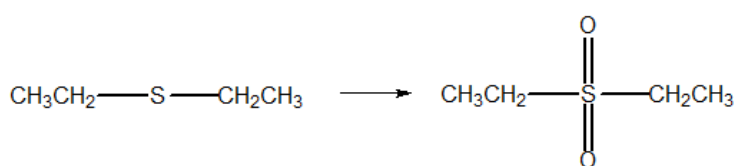
A hidrólise de um monoéster alifático saturado de massa molar 88 g/mol produz um ácido de massa molar 60 g/mol. Determine o éster:

13. (TFC – Inédita)

Os compostos sulfurados apresentam propriedades ligeiramente diferentes dos respectivos álcoois.

a) Explique por que o tiometanol reage com bases fortes, enquanto que o metanol não reage.

b) O tio éter dietílico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$ pode reagir facilmente com o oxigênio atmosférico, formando sulfóxidos e sulfonas.



Explique por que essa reação é impossível com o éter dietílico.

c) Compare as temperaturas de ebulição à pressão normal do metanol com o metanotiol e do éter etílico com o tioéter etílico.

14. (ITA-2012)

Considere as seguintes afirmações:

I – Aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos.

II – Alcanos reagem com haletos de hidrogênio.

III – Aminas formam sais quando reagem com ácidos.

IV – Alcenos reagem com álcoois para formar ésteres.

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

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

15. (TFC – Inédita)

Deseja-se determinar a fórmula estrutural de uma amina X saturada e opticamente ativa. Para isso, fez-se uma solução de 1,01 g em 100 g de água. Observou-se que a temperatura de ebulição



da solução foi de 100,0512 °C. Além disso, tentou-se reagir X com uma solução aquosa de nitrito de sódio e ácido clorídrico, não se observando nenhuma reação. Determine a fórmula estrutural de X.

Dado: Constante Ebulioscópica da Água = 0,512 °C/molal

16. (TFC – Inédita)

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

17. (TFC – Inédita)

O reativo de Tollens é composto por uma solução amoniacal de nitrato de prata. Explique por que deve-se utilizar amônia e não a água como solvente:

- Como a amônia é mais polar que a água, os sais iônicos tendem a ser mais solúveis em amônia.
- Como a amônia é menos polar que a água, os sais iônicos tendem a ser mais solúveis em amônia.
- A amônia é uma base de Brønsted-Lowry mais forte que a água, portanto tem maior facilidade de interagir com íons Ag^+ , que podem ser considerados ácidos de Lewis.
- A amônia é utilizada para diminuir a solubilidade dos íons prata, permitindo que a prata se deposite como prata metálica.

18. (ITA-2013)

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

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

- Brometo de prata.
- Cloreto de prata.
- Fluoreto de prata.
- Iodeto de prata.
- Brometo e cloreto de prata.



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

19. (TFC – Inédita)

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

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

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

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

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

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

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

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

20. (TFC – Inédita)

Nas aminas secundárias e terciárias, o nitrogênio apresenta hibridização sp^3 . Sendo assim, elas apresentariam um par de enantiômeros. Porém, não se observa isomeria óptica nesses compostos. Com base nisso, o que se pode afirmar sobre o processo de conversão dos enantiômeros:

- Apresenta baixa energia de ativação.
- Apresenta elevada energia de ativação.
- É fracamente exotérmico ou endotérmico.
- É muito lento.
- Nada se pode afirmar.

21. (ITA-2017)

Considere as proposições a seguir:

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

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

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

IV – O 2-propanol é um composto quiral.

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

22. (ITA-2012)



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

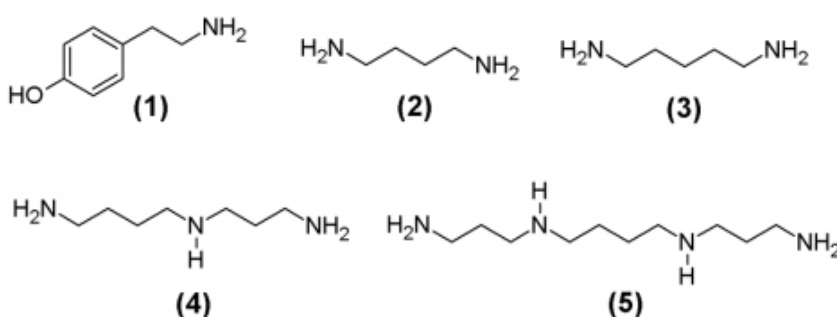
23. (ITA-2009)

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

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

24. (IME-2014)

As aminas biogênicas (AB) são bases orgânicas tóxicas produzidas pela descarboxilação de aminoácidos por microorganismos, que podem ser encontradas como contaminantes em diversos alimentos. Dadas as estruturas das AB feniletilamina (1), putrescina (2), cadaverina (3), espermidina (4) e espermina (5) abaixo, determine o nome de cada uma dessas moléculas de acordo com as normas da IUPAC.



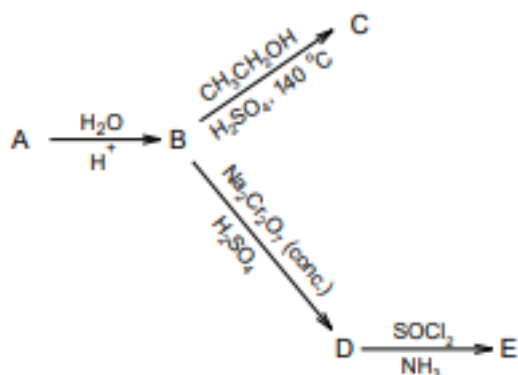
25. (TFC – Inédita)

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

26. (IME– 2019)

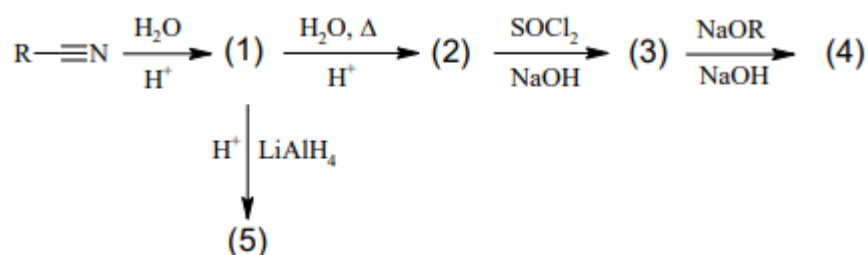
Sabendo que a molécula A é um hidrocarboneto com massa molar 28 g/mol, determine as estruturas dos compostos A a E no esquema de reações abaixo:





27. (IME– 2018)

Dadas as reações orgânicas abaixo, desenhe as estruturas planas dos compostos (1) a (5).



28. (IME– 2018)

As alquilações e acilações de Friedel-Crafts são reações de grande importância sintética na Química Orgânica. Entretanto, elas apresentam algumas especificidades que devem ser consideradas no planejamento de estratégias de síntese de compostos orgânicos. As questões abaixo formuladas abordam algumas dessas especificidades.

a) A monoalquilação do benzeno com brometo de n-butila gera como produto principal o secbutilbenzeno (64 a 68% da mistura), em detrimento do n-butilbenzeno (32 a 36% da mistura). Explique a razão desse fenômeno.

b) Não ocorrem alquilações de Friedel-Crafts ao se adicionar clorobenzeno ou cloroetano ao benzeno, mesmo em presença de AlCl_3 . Por quê?

c) Um problema comum nas alquilações de Friedel-Crafts é a ocorrência de polialquilações, isto é, de novas alquilações no anel aromático já alquilado. Por outro lado, é extremamente difícil a ocorrência de poliacilações em acilações de Friedel-Crafts. Qual o motivo dessa diferença de comportamento entre as duas reações?

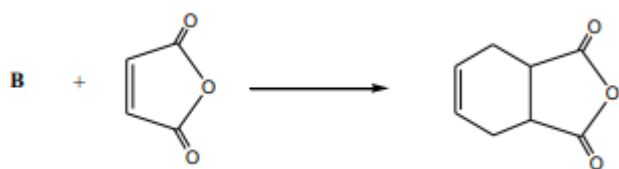
29. (IME– 2018)

Considerando que as reações abaixo ocorrem em condições adequadas, apresente as fórmulas estruturais planas dos compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E**.

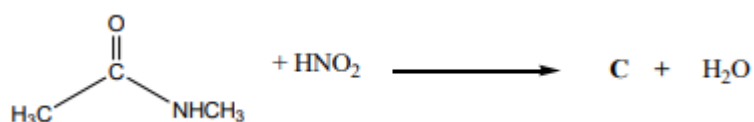
I – Síntese de Williamson



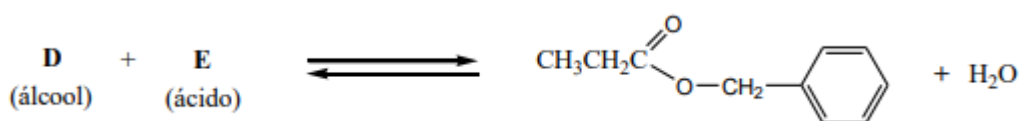
II – Síntese de Diels-Alder



III – Reação de Amida com Ácido Nitroso

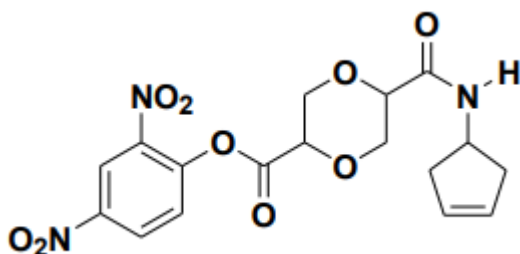


IV – Esterificação de Fischer



30. (IME– 2013)

Dentre os produtos da reação de hidrólise total do composto abaixo, um reage com bromo em tetracloreto de carbono a -5°C para gerar, como produto, uma mistura de dois isômeros; outro reage com ácido nítrico em presença de ácido sulfúrico, produzindo ácido pícrico. Com base nessas informações, determine as estruturas dos produtos de todas as reações mencionadas.



Gabarito

1. Gabarito: E
2. Gabarito: a) Etanoato de sódio; b) Ácido 2,2-dicloro butanóico; c) brometo de metanoil-magnésio; d) Cloreto de propanoíla; e) Anidrido acético; f) Isobutirato de etila; g) Cloreto de etanoíla.
3. Gabarito: discursiva
4. Gabarito: discursiva
5. Gabarito: discursiva
6. Gabarito: discursiva
7. Gabarito: B
8. Gabarito: C
9. Gabarito: 4,70
10. Gabarito: discursiva
11. Gabarito: discursiva
12. Gabarito: A
13. Gabarito: discursiva
14. Gabarito: B
15. Gabarito: dimetil-sec-butil-amina
16. Gabarito: X tem maior ponto de ebulição; Y tem maior caráter básico
17. Gabarito: C
18. Gabarito: D
19. Gabarito: discursiva
20. Gabarito: A
21. Gabarito: Apenas I e II
22. Gabarito: discursiva
23. Gabarito: A – dietilamina; B – metilamina; C – metil-anilina; D – bromo-anilina; E – nitroanilina
24. Gabarito: (1) para-feniletilamina; (2) 1,4-diamino-butano; (3) 1,5-diamino-pentano; (4) N-3-aminopropil-butano-1,4-diamina; (5) N,N-bis (3-aminopropil)-butil-1,4-diamina
25. Gabarito: discursiva
26. Gabarito: discursiva
27. Gabarito: discursiva
28. Gabarito: discursiva
29. Gabarito: discursiva
30. Gabarito: discursiva



Lista de Questões Comentadas

28. (IME – 2020 – 2ª Fase)

Os compostos **A** e **B** sofrem Esterificação de Fischer para produzir exclusivamente éster ($C_7H_{14}O_2$) e água. Sabendo que o composto **A** tem um átomo de carbono a menos que o composto **B** e que o átomo de oxigênio da água formada não provém do composto **B**, apresente as fórmulas estruturais planas de todos os ésteres que possam ser formados nessas condições.

Comentários e Resolução:

Analisando o enunciado, temos que o composto éster apresenta uma dupla ou um ciclo se considerarmos o IDH (índice de insaturação do hidrogênio).

Para o cálculo do IDH, os oxigênios devem ser omitidos. O alcano correspondente de 7 carbonos é o C_7H_{16} .

| Composto | Hidrocarboneto Correspondente | Alcano Correspondente |
|----------------|-------------------------------|-----------------------|
| $C_7H_{14}O_2$ | C_7H_{14} | C_7H_{16} |

$$IDH = \frac{16 - 14}{2} = 1$$

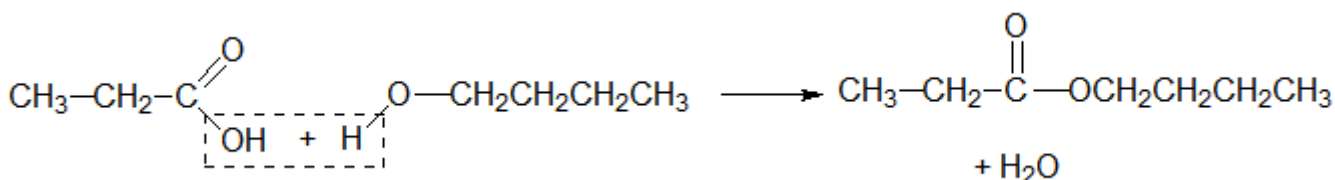
Chegamos à conclusão de que o éster apresenta uma ligação pi, que é exatamente a ligação "C = O" do grupo funcional. Logo, o éster deve ser formado por duas cadeias carbônicas lineares e saturadas.

Como o composto **A** tem um carbono a menos que o composto **B**, concluímos que **A** tem 3 carbonos e **B** tem 4 carbonos.

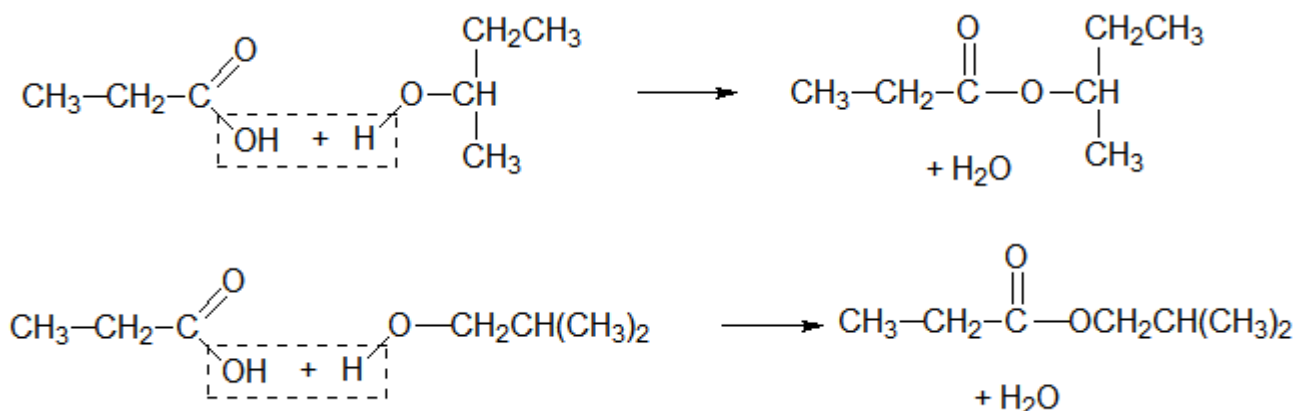
Para a esterificação de Fischer e para cadeias não tão longas do álcool, o hidrogênio da água provém do ácido, logo:

- o composto **A** é um ácido de 3 carbonos;
- o composto **B** é um álcool de 4 carbonos.

Como exemplo, temos:

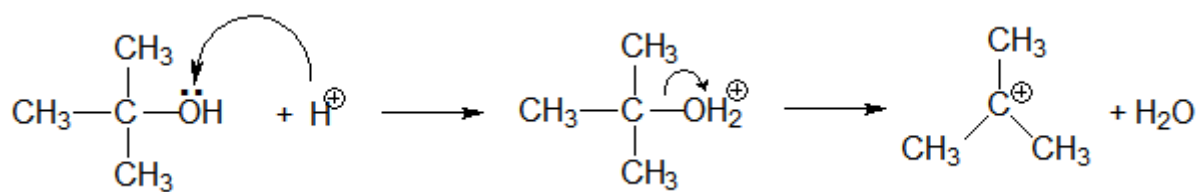


As outras possibilidades envolvem os isômeros dos compostos acima. O ácido butanóico não apresenta outros isômeros ácidos. Porém, o butan-1-ol apresenta isômeros, que são:



Como mostrado acima, no caso de alcoóis primários e secundários, o oxigênio da água nesses casos é proveniente do ácido, como mostrado acima.

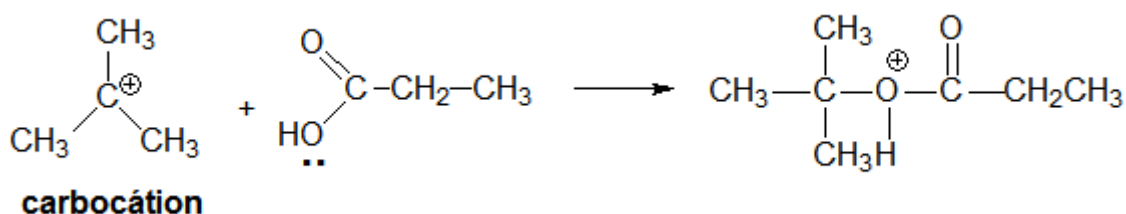
Ainda existe um quarto isômero para o butan-1-ol, que é um álcool terciário. Porém, esse caso não atende às exigências do problema, pois, nesse caso, o oxigênio da água vem do álcool. Quando a esterificação acontece com um álcool terciário, o mecanismo é ligeiramente diferente e ocorre por meio de carbocátions.



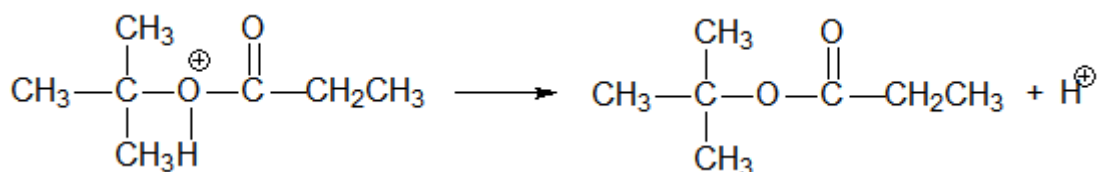
O mecanismo acontece dessa forma com o álcool terciário, porque os carbocátions terciários são mais estáveis que os carbocátions primários e secundários.

Portanto, o oxigênio da molécula de água, nesse caso, é proveniente do composto B, que é o álcool, descumprindo, portanto, um dos mandamentos do enunciado.

Para completar o mecanismo, devemos notar que o carbocátion é um eletrófilo, pois o carbono apresenta apenas 6 elétrons na camada de valência nesse composto. Já a molécula de ácido carboxílico apresenta um par de elétrons isolado no oxigênio.

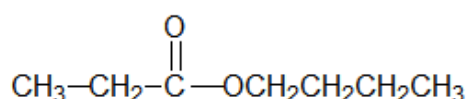


Por fim, basta considerar a perda de H⁺ pelo composto formado.

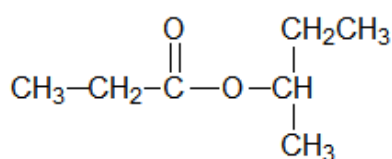


Chegamos, portanto, a um éster de álcool terciário. Porém, ele não obedece aos preceitos do enunciado, haja vista que o oxigênio da molécula de água é proveniente do álcool (composto B).

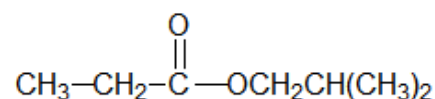
Portanto, os únicos três ésteres que atendem ao que foi pedido são:



propanoato de n-butila



propanoato de sec-butila



propanoato de isobutila

Gabarito: propanoato de n-butila; propanoato de sec-butila e propanoato de isobutila

29. (ITA – 2020 – 1ª Fase)

Considere as afirmações a seguir:

- I – O ácido tricloroacético é um ácido mais fraco que o ácido propanoico.
- II – O 2, 4, 6-tricloro-fenol possui um caráter ácido maior que o 2,4,6-trinitro-fenol.
- III – Reações de hidratação de alcinos geram produtos tautoméricos.
- IV – Anéis benzênicos sobrem reações de substituição pela interação com reagentes eletrofílicos, enquanto haletos orgânicos sofrem substituição pela interação com reagentes nucleófilos.

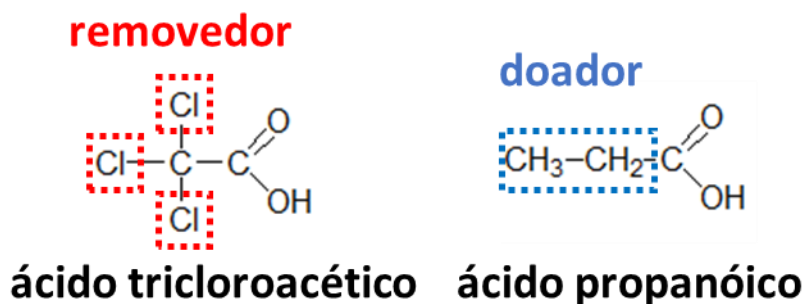
Das afirmações acima, está(ão) CORRETA(S)

- A () apenas I
- B () apenas I e II
- C () apenas II e III
- D () apenas III e IV
- E () apenas IV

Comentários:

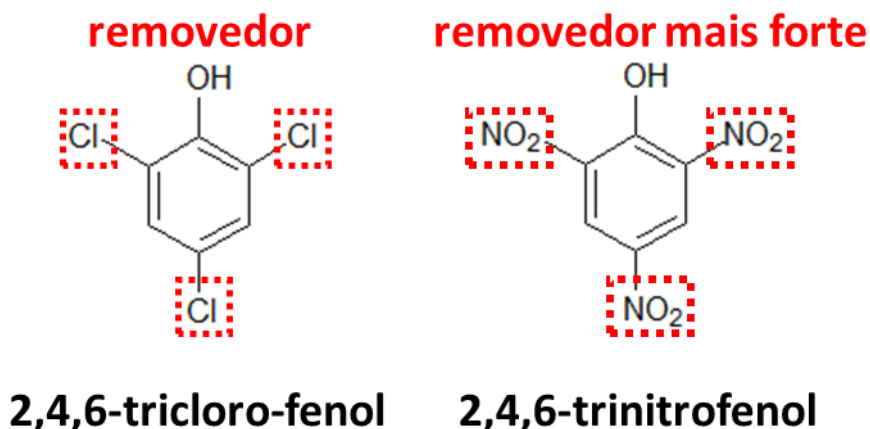


I – O caráter ácido de um ácido substância orgânica aumenta com a adição de grupos removedores de elétrons.

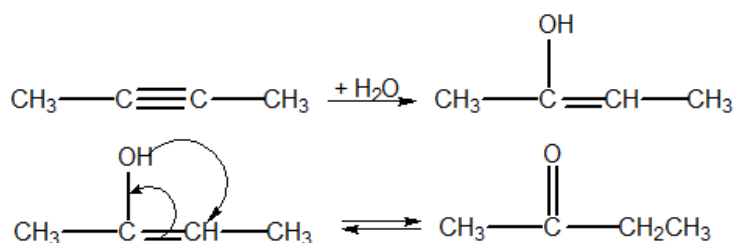


2 O ácido tricloroacético apresenta três grupos **cloro**, que são removedores de elétrons. Portanto, tem o caráter ácido mais intenso do que o ácido propanoico, que apresenta apenas o grupo **etil**, que é um grupo doador. Afirmação errada.

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



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



Afirmação correta.

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

Gabarito: D

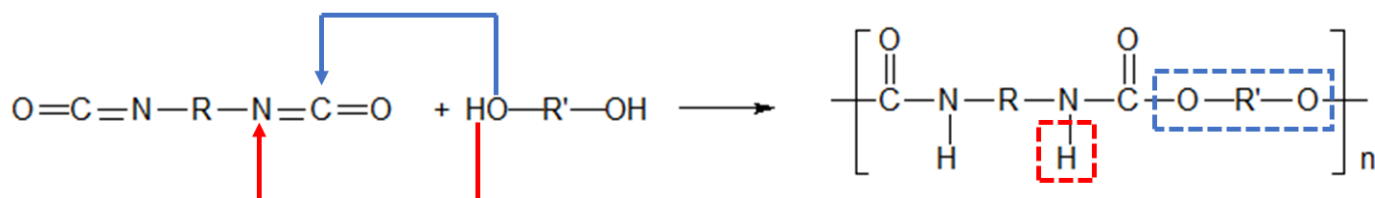
30. (ITA – 2020 – 2ª Fase)

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

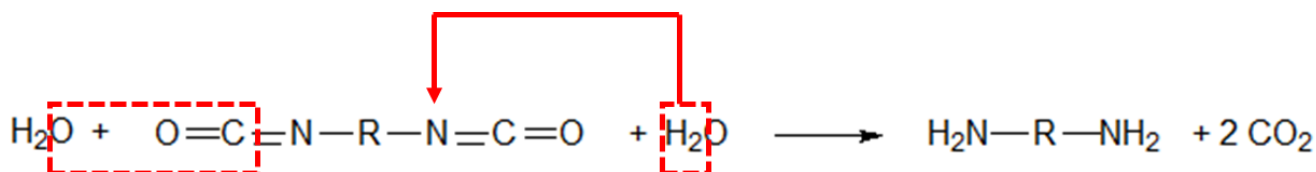
- a) Apresente a(s) reação(ões) químicas da polimerização e formação de poliuretano a partir de um diol e um diisocianato.
- b) A água, quando presente no meio, gera reação(ões) paralela(s) e é determinante na produção de espumas. Apresente essa(s) reação(ões).

Comentários:

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



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



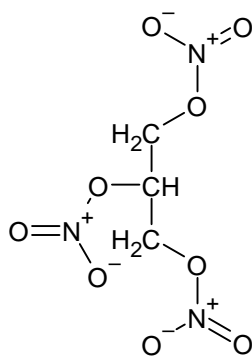
Gabarito: discursiva

31. (ITA – 2012)

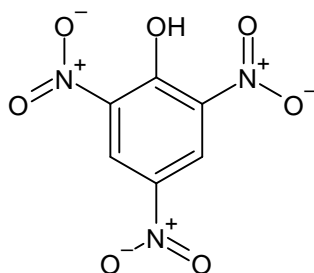
A nitrocelulose é considerada uma substância química explosiva, sendo obtida a partir da nitração da celulose. Cite outras cinco substâncias explosivas sintetizadas por processos de nitração.

Comentários:

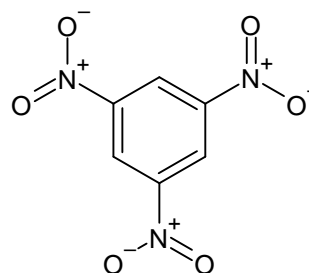
Essa é uma daquelas questões antigas do ITA, em que o aluno tinha que decorar compostos e fórmulas estruturais. Os 5 exemplos mais fáceis de explosivos que o aluno poderia lembrar são:



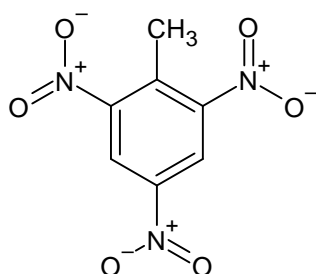
nitroglicerina



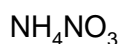
ácido pícrico



trinitrobenzeno



trinitrotolueno



nitrato de amônio

Gabarito: discursiva

32. (IME – 2018 – 2ª Fase)

Coloque os seguintes ácidos em ordem decrescente de acidez: ácido fluoroacético, ácido metanossulfônico, ácido tricloroacético, ácido trifluoroacético e ácido trifluorometanossulfônico.

Comentários:

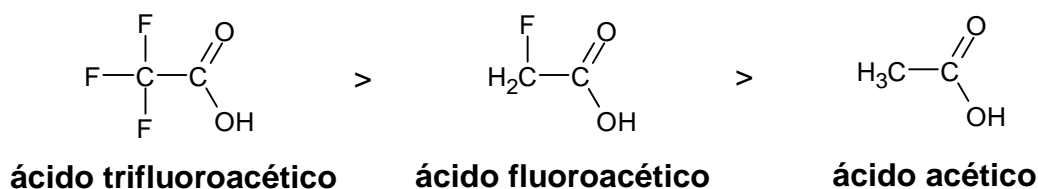


Primeiramente, devemos nos lembrar que os ácidos sulfônicos são mais fortes que os ácidos carboxílicos.

Outro ponto é que o flúor é um excelente removedor de elétrons. Quanto mais grupos removedores tiver o ácido, mais forte ele será. Portanto, o ácido sulfônico que contém flúor é mais forte que o ácido sulfônico que não contém flúor.



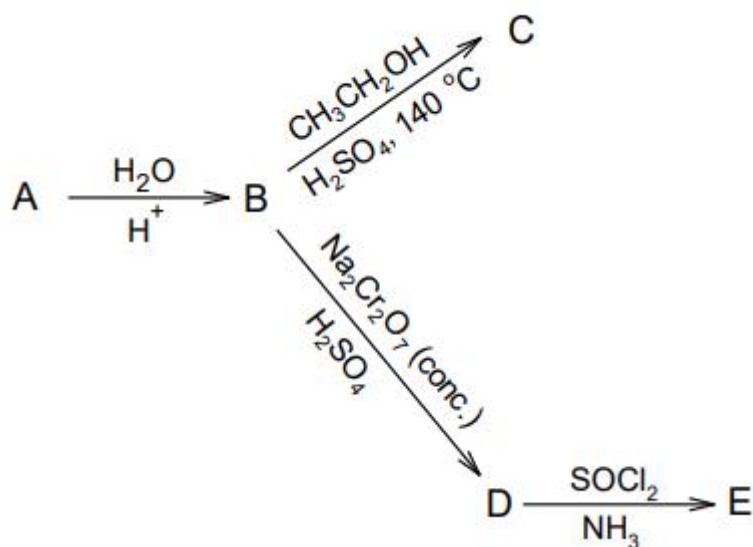
Dentre os ácidos carboxílicos, o trifluoroacético é mais forte que o fluoroacético que é mais forte que o ácido acético.



Gabarito: trifluorometanossulfônico > metanossulfônico > trifluoroacético > fluoroacético > acético

33. (IME – 2019 – 2ª Fase)

Sabendo que a molécula A é um hidrocarboneto com massa molar 28 g/mol, determine as estruturas dos compostos A a E no esquema de reações abaixo:



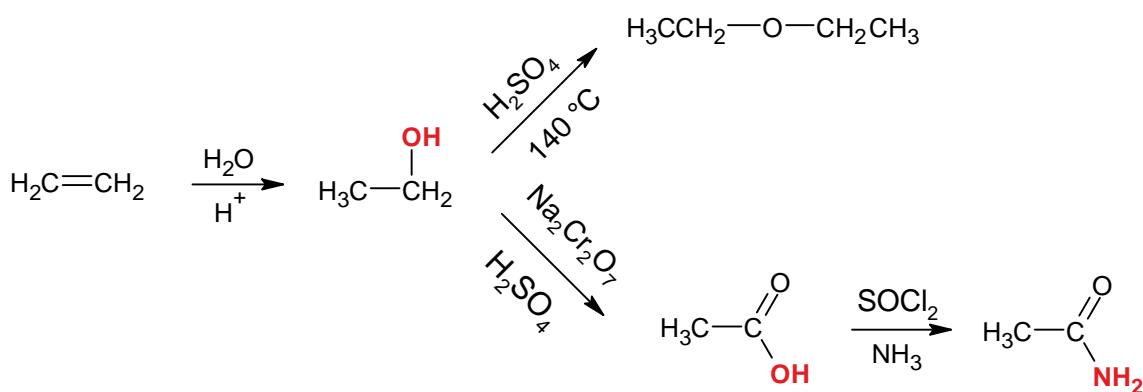
Comentários:

Considere que a fórmula molecular de A é C_xH_y . Dessa maneira, a massa molar de A é dada por:

$$12 \cdot x + 1 \cdot y = 28$$

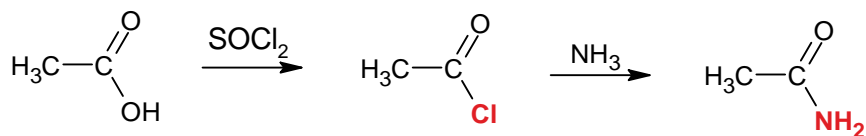
Se fizermos $x = 1$, teríamos $y = 16$. Não existe um hidrocarboneto de fórmula molecular igual a CH_{16} . Podemos fazer $x = 2$, nesse caso, teríamos $y = 4$. E esse hidrocarboneto existe. É o C_2H_4 . A partir de $x = 3$, teríamos sempre y negativo, o que não seria possível.

Dessa forma, o hidrocarboneto citado só pode ser o eteno (C_2H_4), que é um alceno. A seguir, temos a sequência de reações.



Notemos que:

- A hidratação de um alceno produz um álcool (B);
- A desidratação do álcool com o ácido sulfúrico a $140^\circ C$ produz éter por meio de substituição nucleofílica, enquanto a desidratação a $170^\circ C$ produz o alceno novamente. É bem estranho uma questão chegar nesse nível de especificidade, em que o aluno tem que se lembrar das temperaturas de reação;
- A reação do álcool com o dicromato de sódio em meio ácido é uma oxidação. Como o etanol é um álcool primário, sua oxidação produzirá um ácido carboxílico. Nesse caso, o ácido etanóico (D);
- Por fim, a conversão de D em E, na verdade, envolve duas reações. Vejamos:



O cloreto de tionila ($SOCl_2$) é um composto hiper-halogenado. Portanto, a sua reação com o ácido carboxílico produz um cloreto de ácido. Já o cloreto de ácido reage com amônia para formar uma amida, com liberação de HCl.

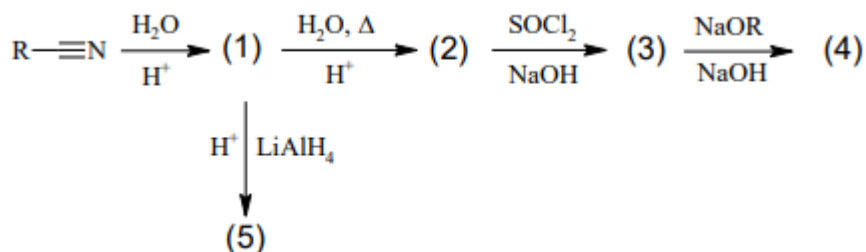
Vale notar que, na prova do IME, é suficiente você apenas escrever as fórmulas moleculares dos compostos.

Gabarito: A – eteno; B – etanol; C – etoxietano; D – ácido etanóico; E – etanamida.



34. (IME – 2018 – 2ª Fase)

Dadas as reações orgânicas abaixo, desenhe as estruturas planas dos compostos (1) a (5).

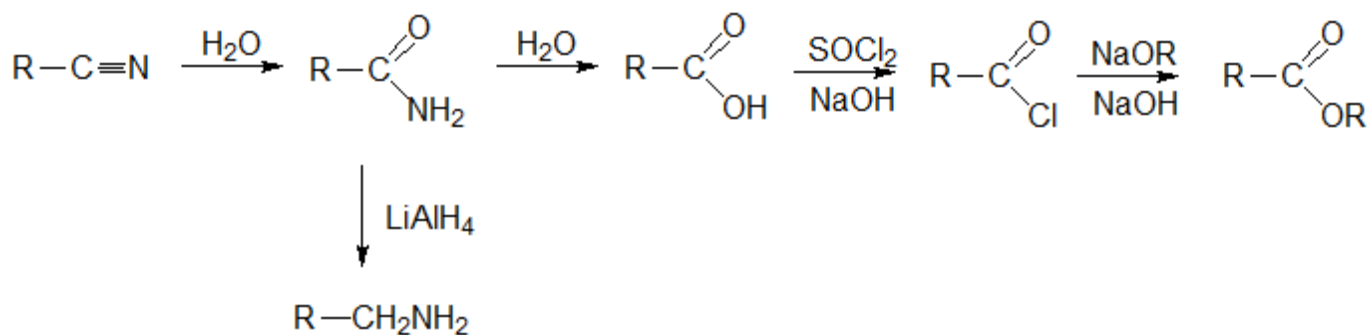


Comentários

A síntese começa com uma nitrila. As nitrilas sofrem duas hidratações: a primeira produz uma amida (1) e a segunda produz um ácido carboxílico (2).

O ácido carboxílico reage com o cloreto de tionila produzindo um cloreto de ácido (3). A reação do cloreto de ácido com um alcóxido é uma variação da Síntese de Williamson, produzindo um éster (4).

A redução das amidas produz uma amina (5).



Gabarito: discursiva

35. (IME – 2017 – 2ª Fase)

Dê as fórmulas estruturais planas dos compostos orgânicos eletronicamente neutros, oriundos do etanal, em cada uma das reações abaixo:

- oxidação com ácido crômico;
- adição de cianeto de hidrogênio;
- adição de bissulfito de sódio;
- redução com boroidreto de sódio;

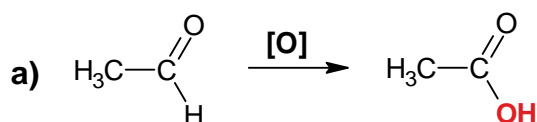


e) reação de Tollens (solução de nitrato de prata amoniacal).

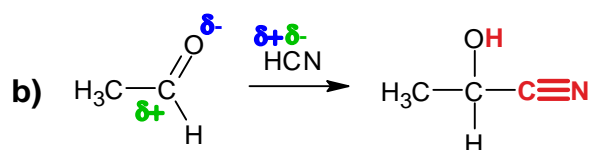
Comentários:

Vamos analisar as afirmações.

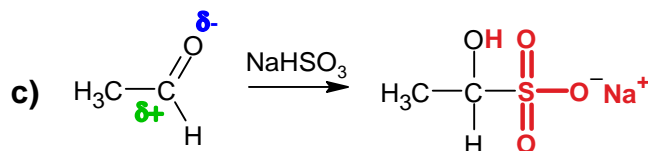
a) Como o próprio enunciado disse, trata-se de uma oxidação. A oxidação de aldeídos produz ácidos carboxílicos.



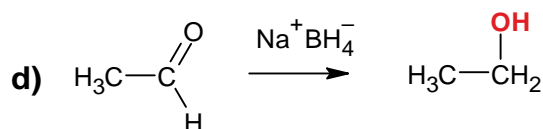
b) Trata-se de uma reação de adição nucleofílica.



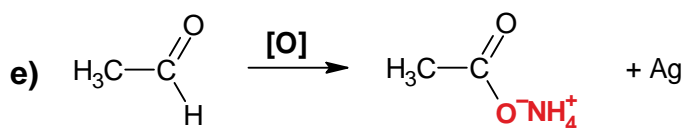
c) Mais uma adição nucleofílica.



d) Trata-se de uma reação de redução.



e) Trata-se de uma oxidação diante do Reativo de Tollens, que produz o espelho de prata e a oxidação do aldeído. Como há amônia no meio reacional, o ácido carboxílico produzido pela oxidação do aldeído reage com a amônia, formando um sal.



Gabarito: discursiva

36. (IME – 2016 – 2ª Fase)

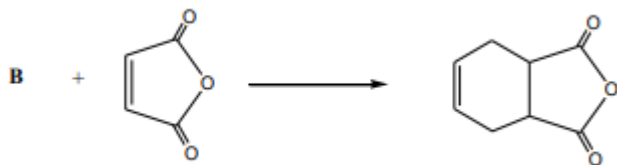
Considerando que as reações abaixo ocorrem em condições adequadas, apresente as fórmulas estruturais planas dos compostos **A**, **B**, **C**, **D** e **E**.

I – Síntese de Williamson

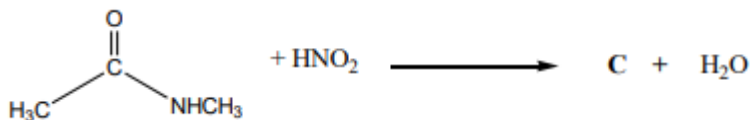




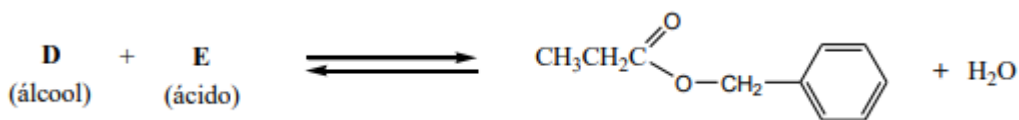
II – Síntese de Diels-Alder



III – Reação de Amida com Ácido Nitroso

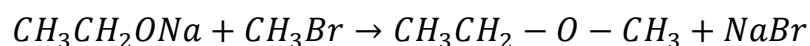


IV – Esterificação de Fischer

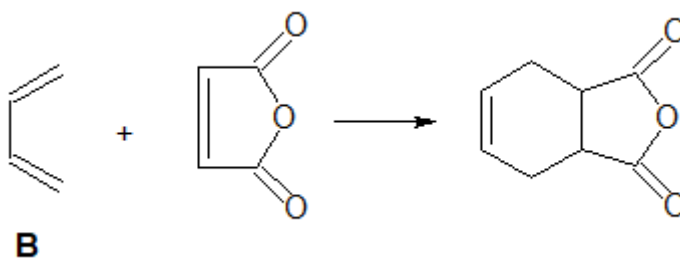


Comentários

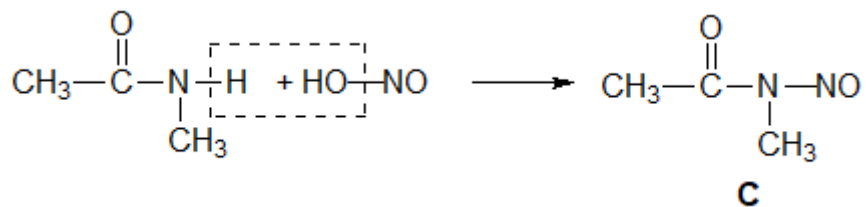
I – Na Síntese de Williamson, ocorre a formação de um éter, cuja nomenclatura IUPAC é metoxietano.



II – Na Síntese de Diels-Alder, reagem um dieno e um dienófilo. O anidrido maléico é o dienófilo. Faltou, portanto, o dieno.



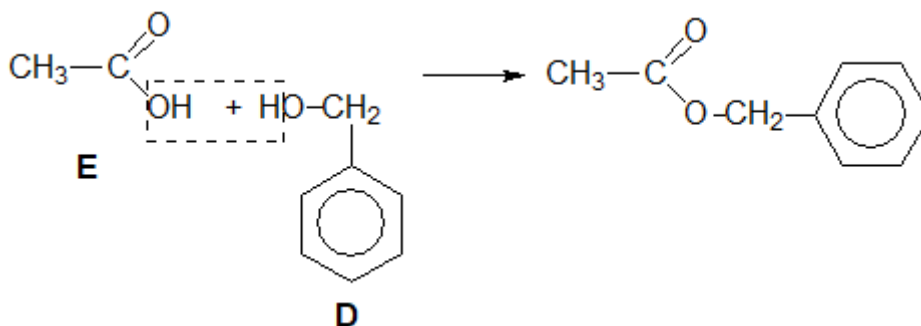
III – As reações das amidas N-substituídas com o ácido nitroso produzem uma nitrosamida.



A reação não pode continuar, pois não há hidrogênio restante no nitrogênio.



IV – Trata-se de uma esterificação de Fischer, realizada diretamente a partir de um ácido carboxílico e um álcool.



Gabarito: discursiva

37. (ITA – 2017)

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

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

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

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

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

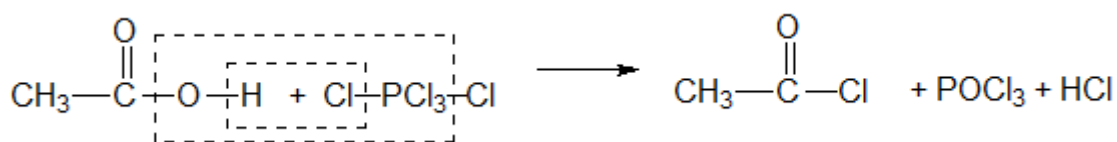
- a) Apenas I.
- b) Apenas I e II.
- c) Apenas II.
- d) Apenas II e III.
- e) I, II e III.

Comentários

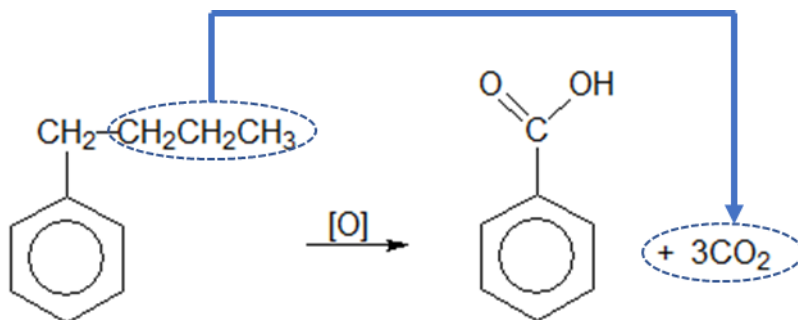
I – A amônia decompõe o éster formando a amida e liberando o álcool. Trata-se de uma reação de dupla troca. Afirmação correta.



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



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



Portanto, todas as afirmações estão corretas.

Gabarito: E

38. (ITA – 2017)

Considere as proposições a seguir:

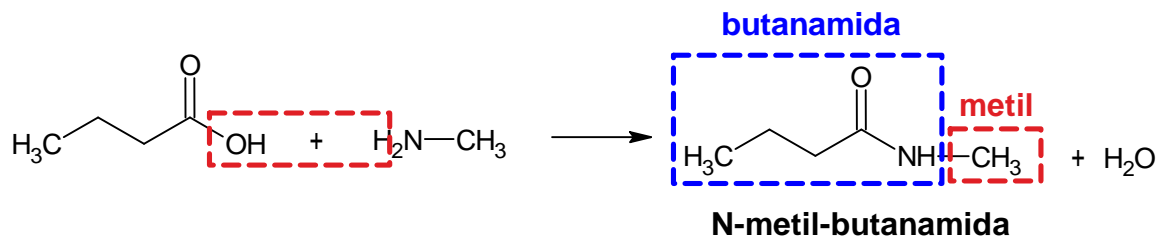
- I. A reação do ácido butanóico com a metilamina forma N-metil-butanamida.
- II. A reação do ácido propanóico com 1-propanol forma propanoato de propila.
- III. 3-etil-2,2-dimetil-pentano é um isômero estrutural do 2,2,3,4-tetrametil-pentano.
- IV. O 2-propanol é um composto quiral. Das proposições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

Comentários:

Vamos analisar as proposições e escrever as reações associadas.

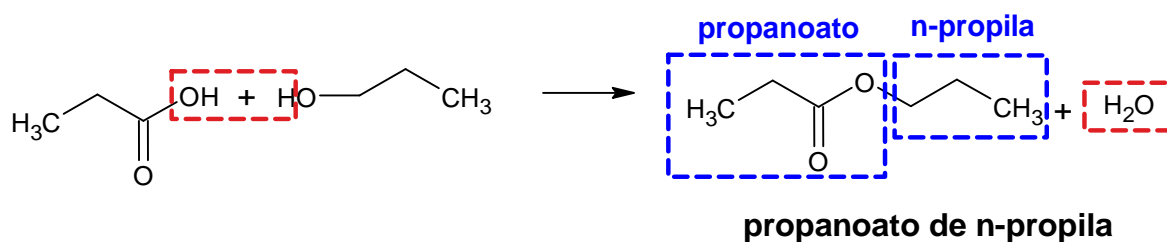


I – A reação entre o ácido butanóico e a amina ocorre com liberação de água e produção de uma amida. Nesse caso, é uma amida N – substituída, ou seja, que tem um grupo ligante no nitrogênio.



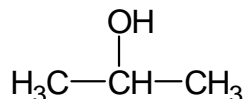
Afirmação correta.

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



III – Ambos possuem 9 carbonos. Afirmção correta.

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



Gabarito: B

39. (ITA – 2018)

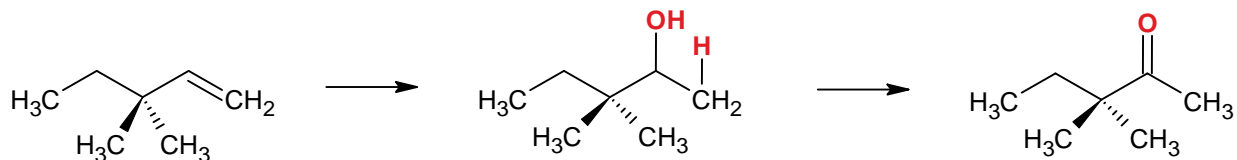
O composto 3,3-dimetil-1-penteno reage com água em meio ácido e na ausência de peróxidos, formando um composto X que, a seguir, é oxidado para formar um composto Y. Os compostos X e Y formados preferencialmente são, respectivamente,

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

Comentários:



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



Gabarito: C

