

Prof. Marcus Ennes

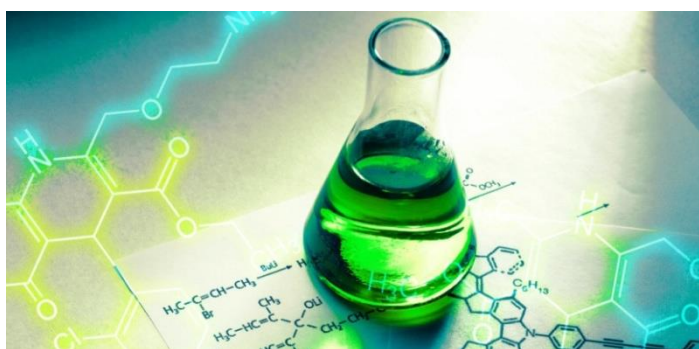
Prof. Felipe Garcia

Química Orgânica

UNIDADE 66: Reações orgânicas – Adição

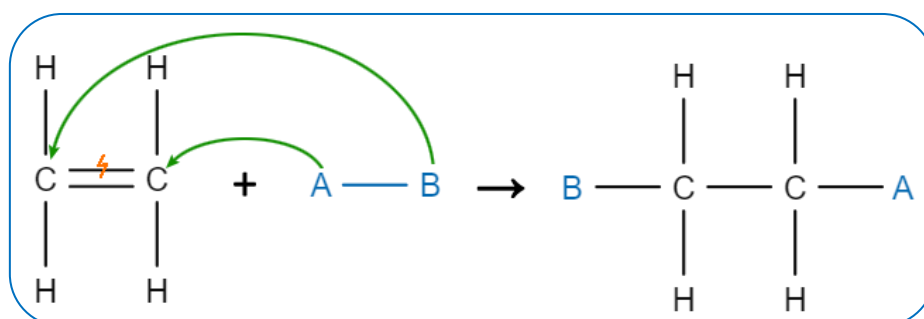
As reações que ocorrem envolvendo compostos orgânicos podem ser divididas em quatro tipos básicos: reações de adição, substituição, eliminação e oxirredução. Cada tipo de reação orgânica apresentará características que indicarão de qual reação se trata. Tais características reacionais incluem a quantidade de reagentes e produtos, surgimento ou consumo de insaturações, abertura ou fechamento de ciclo, e variação no número de oxidação de um ou mais elementos.

Dentro de um tipo de reação orgânica existem ainda diversas reações, que terão seus respectivos nomes. Reações de adição por exemplo incluem a hidrogenação catalítica, a halogenação, a hidratação e a adição de hidrácidos. Os reagentes para reações de adição são normalmente compostos inorgânicos, como hidrogênio molecular (H_2), água (H_2O) e hidrácidos como ácido clorídrico (HCl) e ácido bromídrico (HBr).

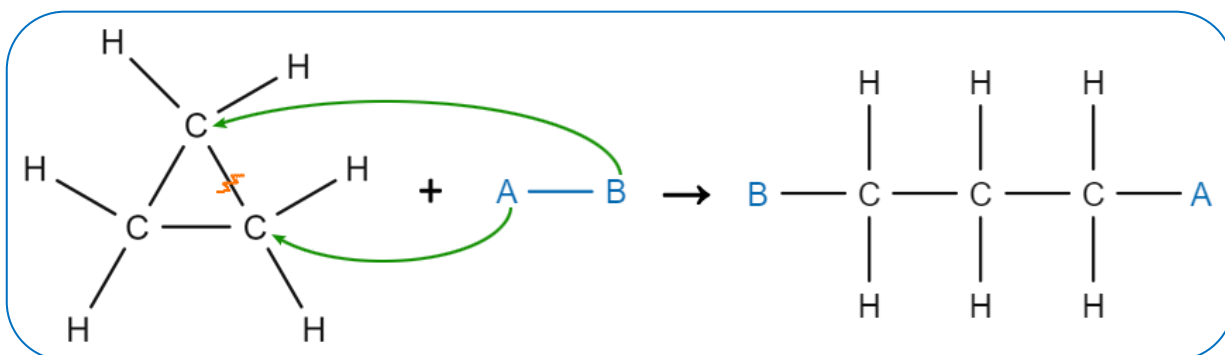


Reações de adição

Uma reação de adição se dá quando ocorre a união de duas ou mais moléculas para formar um único produto. Elas ocorrem geralmente em compostos insaturados (que possuem pelo menos uma ligação dupla ou tripla entre carbonos).



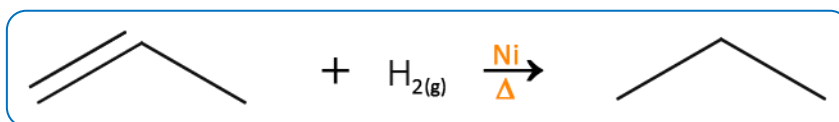
Os ciclanos de três ou quatro carbonos não possuem instauração, mas também sofrem esse tipo de reação devido à quebra de uma ligação sigma (ligação simples). Por serem compostos instáveis eles reagem formando um composto de cadeia aberta. Essa instabilidade pode ser justificada pela tensão angular entre os carbonos, que é uma tensão estrutural gerada pela proximidade, devido ao ângulo entre as ligações, e conseqüente repulsão entre os elétrons presentes nas ligações estabelecidas.



Adição em alcenos

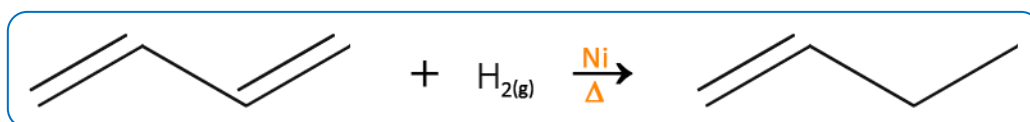
Hidrogenação (Reação de Sabatier-Senderens)

Adição de hidrogênio mediante a quebra da ligação pi (π) na presença de calor e catalisadores metálicos (Ni, Pt ou Pd). Observe o exemplo a seguir:

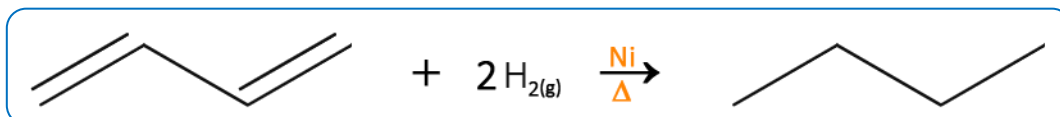


Podemos classificar a hidrogenação de alcenos em dois tipos: parcial e total.

- **Parcial:** Depois de sofrer a adição a molécula ainda tem presença de ligação π . Só ocorre em alcadienos ou ciclenos (cicloalcenos), isto é, quando há mais de uma ligação π .

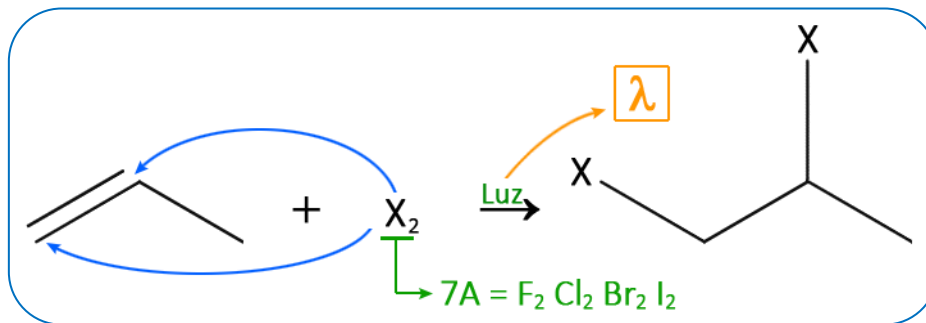


- **Total:** Depois de sofrer a adição a molécula só apresenta ligações sigma, isto é, há rompimento total das ligações π . Vale frisar que, nesse caso, a hidrogenação em alcenos será sempre total, pois possuem apenas uma ligação π . Já nos alcadienos, poderá ocorrer hidrogenação parcial ou total, já que esses possuem duas ligações π .

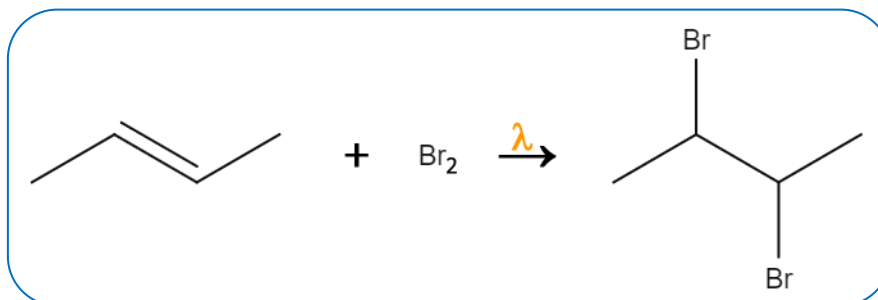


Halogenação

A halogenação trata da adição de Cl_2 , Br_2 ou I_2 . Essa reação é ativada na presença de luz (λ), isto é, trata-se de uma reação fotocatalisada. Produz di-haletos vicinais, que são compostos que possuem átomos da família dos halogênios ligados a carbonos vizinhos.



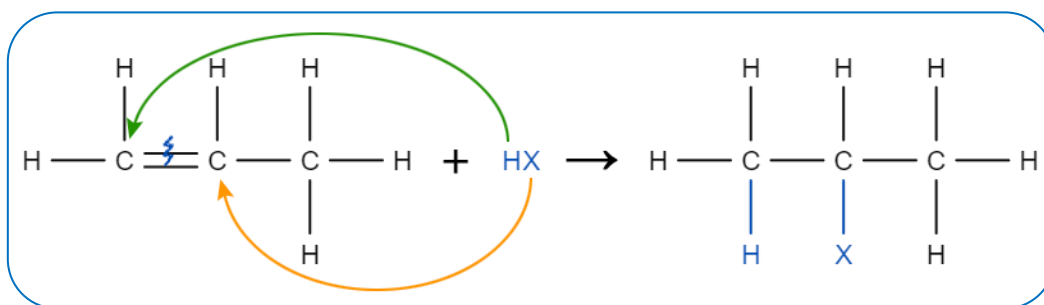
Exemplo:



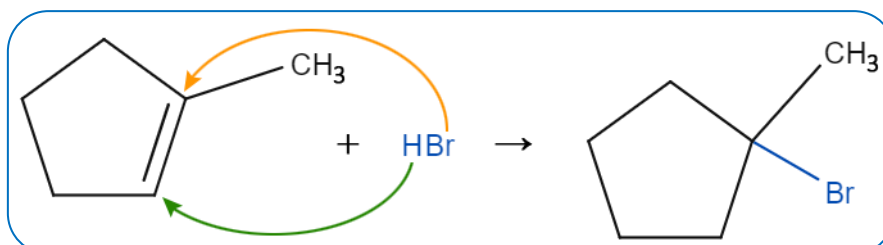
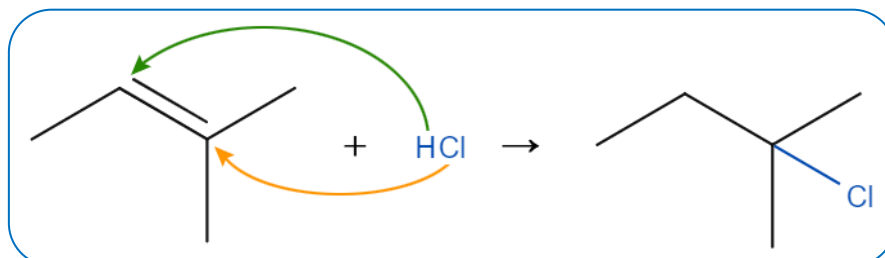
Adição de halogenidretos (hidrácidos)

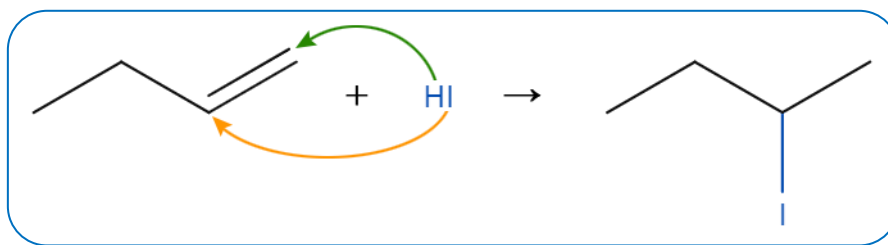
Adição de haletos de hidrogênio, ou seja, hidrácidos (HX). O hidrogênio do hidrácido se ligará preferencialmente ao carbono mais hidrogenado dos que possuem a dupla ligação. Esse princípio será chamado de Regra de Markovnikov.

“O hidrogênio será adicionado ao carbono mais hidrogenado”



Exemplos:

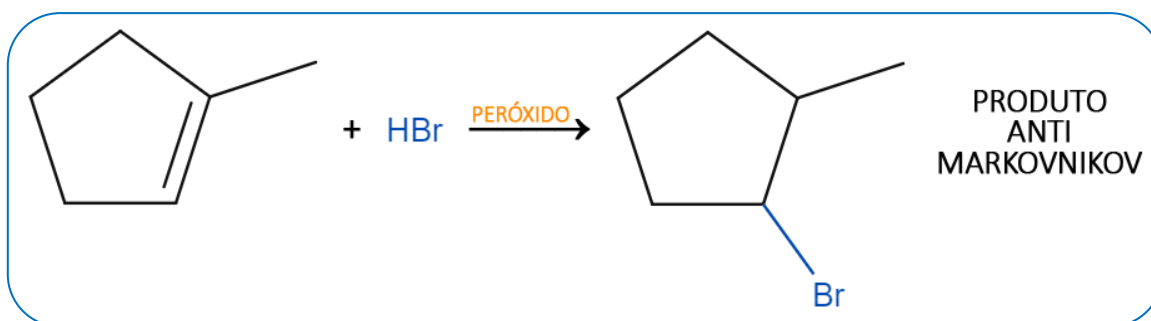




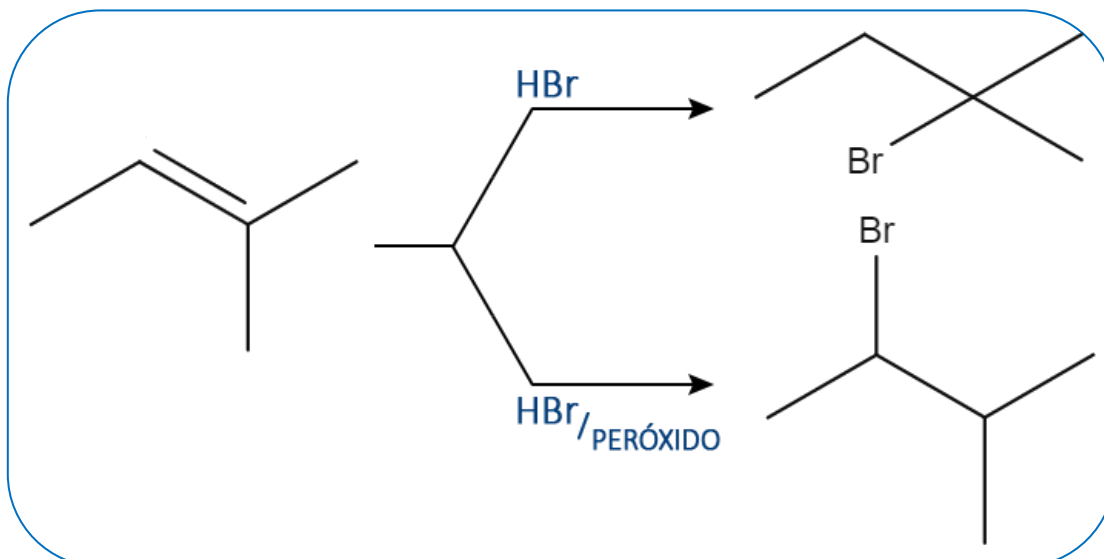
HBr em presença de peróxido (Regra de Karasch-Mayo)

Quando a reação de hidroalogenação ocorre utilizando-se HBr em presença de um peróxido orgânico, haverá uma reação que acontecerá mediante um mecanismo diferente, via formação de radicais livres, o que é enunciado na regra de Karasch-Mayo:

“Quando há adição de HBr em presença de um peróxido orgânico, o hidrogênio entrará no carbono menos hidrogenado”

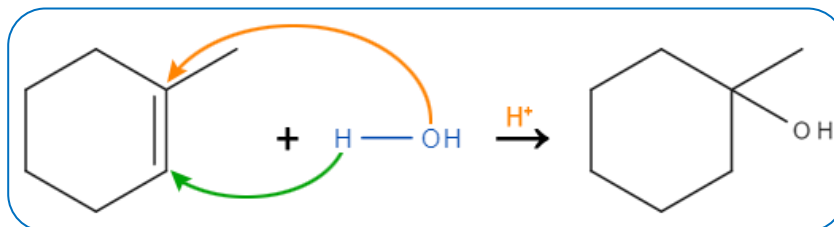
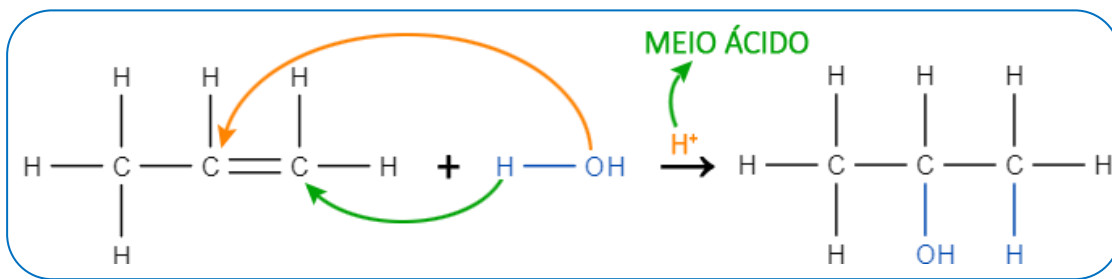


Assim, podemos traçar o seguinte comparativo:



Hidratação (adição de água)

Ocorre na presença de ácidos, originando álcoois. Também segue a regra de Markovnikov. Nesse caso, facilita-se a compreensão se representarmos a molécula de água (H_2O) como $H - OH$. Observe os exemplos a seguir:

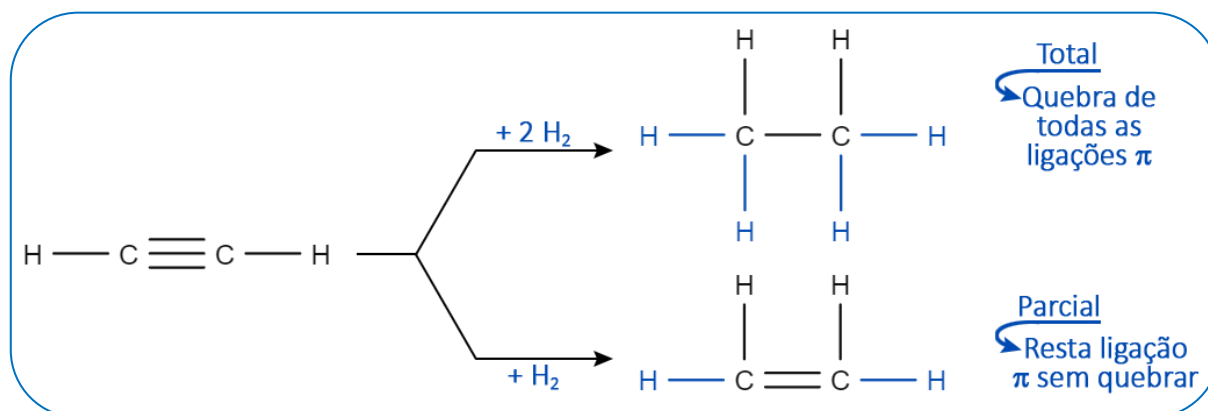


Adição em alcinos

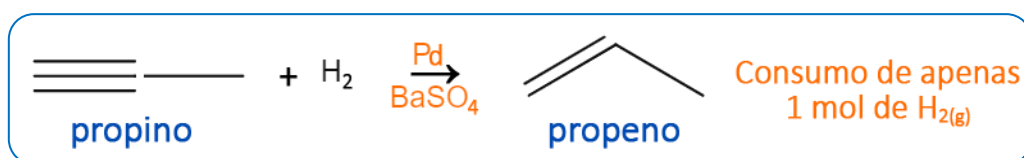
Os alcinos são moléculas mais reativas que os alcenos, a adição total (duas ligações pi quebradas) ou parcial (uma ligação pi quebrada) depende principalmente do tipo de catalisador envolvido e da quantidade do reagente.

Hidrogenação (Reação de Sabatier-Senderens)

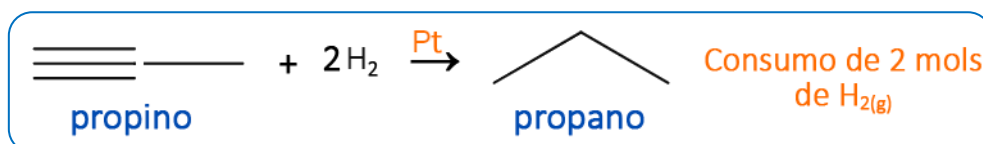
Adição de hidrogênio, na presença de calor pressão e catalisadores metálicos. Da mesma forma que para os alcadienos, pode ocorrer de forma parcial ou total, conforme demonstra o comparativo a seguir:



- **Parcial:** O paládio misturado com sulfato de bário (BaSO₄) é um catalisador fraco, que age produzindo o alceno.



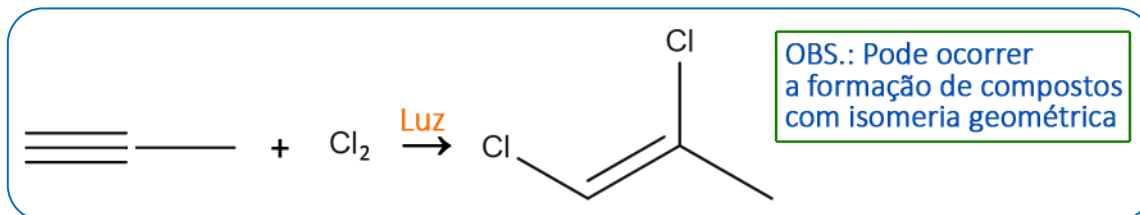
- **Total:** Se o catalisador for Níquel ou Platina, a reação produz diretamente o alceno.



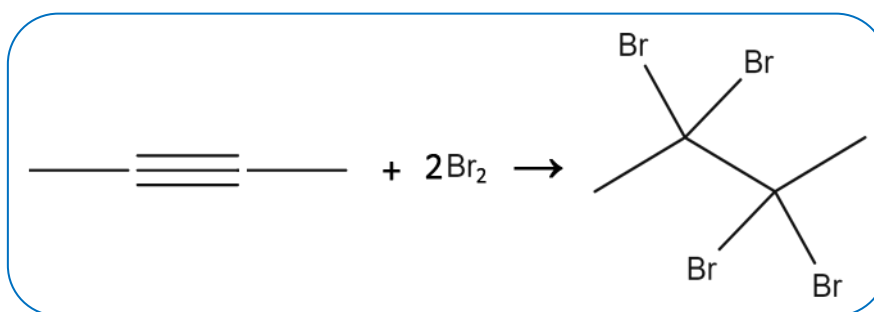
Halogenação

Adição de Cl_2 , Br_2 ou I_2 . Essa reação é ativada na presença de luz que produz di-halogenetos vicinais, que são halogênios ligados a carbonos vizinhos. Pode ser parcial ou total.

- **Parcial** - Permanece com uma ligação π .



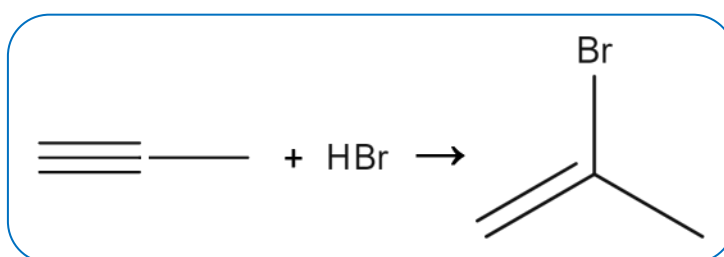
- **Total** - Quando se adiciona reagente em excesso, o alcino pode chegar a um derivado tetra-halogenado.



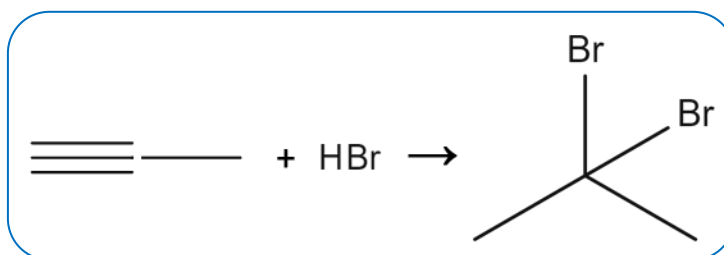
Adição de halogenidretos (Hidrácidos)

Adição de haletos de hidrogênio, isto é, hidrácidos. A regra de Markovnikov também será obedecida durante todo o processo.

- **Parcial** - Permanece com uma ligação π .

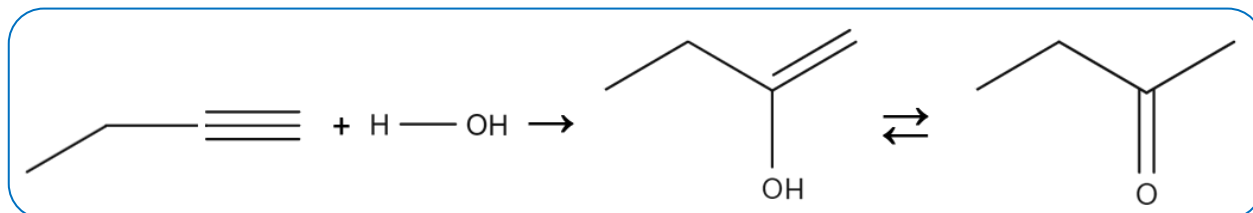
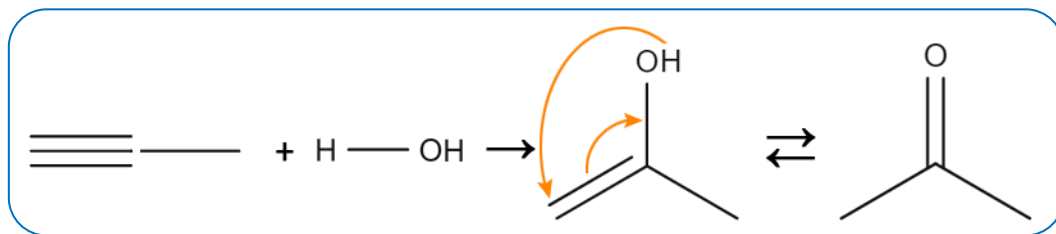


- **Total** - Quando se adiciona reagente em excesso, o alcino pode chegar a um derivado di-halogenado.

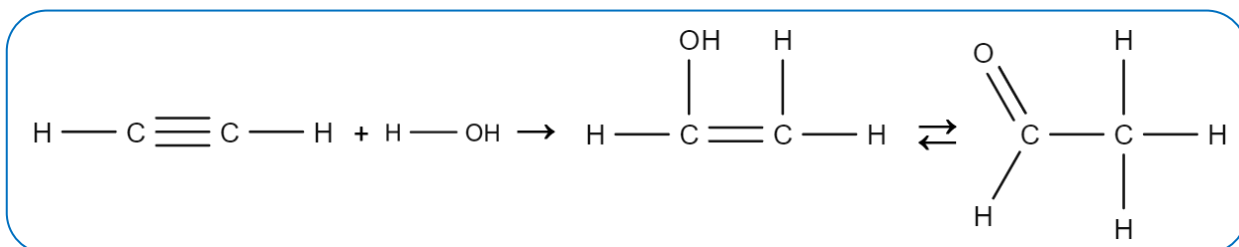


Hidratação (adição de água)

A hidratação dos alcinos, que é catalisada com H_2SO_4 e $HgSO_4$ irá gerar um composto da função enol. O enol formado inicialmente é instável e se transforma em um aldeído (no caso do etino), ou em uma cetona (demais alcinos). Essa reação também segue a regra de Markovnikov. Observe os exemplos:



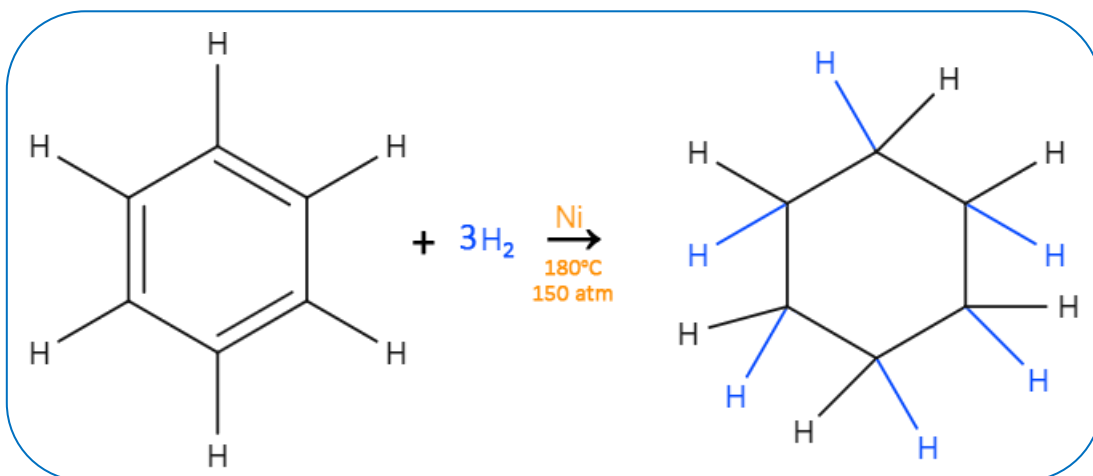
Caso do etino:



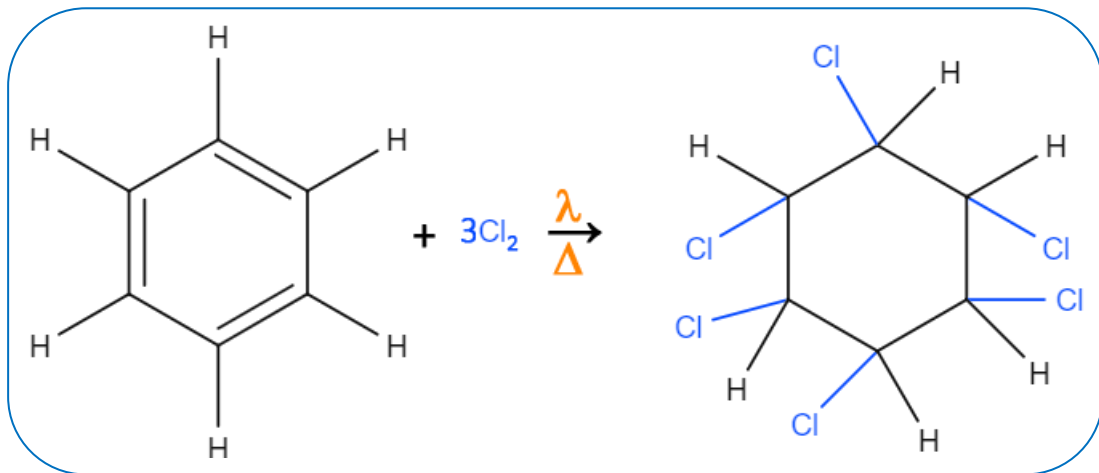
Adição em aromáticos

Geralmente os compostos aromáticos são mais propensos a sofrerem reações de substituição, porém, em condições extremas (alta pressão e alta temperatura), podem ocorrer reações de adição. Tal dificuldade se dá devido a perda da ressonância, que se trata de um fator estabilizante dos compostos aromáticos, logo, a energia para que haja a quebra da ressonância é elevada, o que faz com que essas reações só aconteçam em condições extremas.

Hidrogenação



Halogenação



NOTAS:

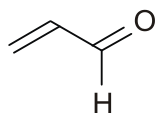




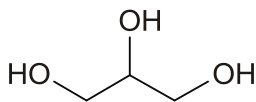
ATIVIDADES PROPOSTAS

TEXTO PARA A PRÓXIMA QUESTÃO:

Alguns restaurantes, visando unicamente auferir lucros, não dão importância devida à qualidade de seus serviços. Um exemplo claro está na reutilização de óleos e gorduras utilizados na fritura, onde a **glicerina** (uma substância de cadeia carbônica saturada) decompõe-se por aquecimento levando à formação da **acroleína** (uma substância de cadeia carbônica insaturada). Abaixo estão representadas as estruturas das duas substâncias envolvidas no processo (não necessariamente na ordem citada no texto).

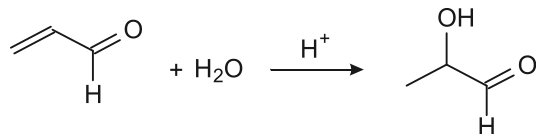


A



B

1) A substância A pode sofrer reação química conforme a equação química representada abaixo:



A

C

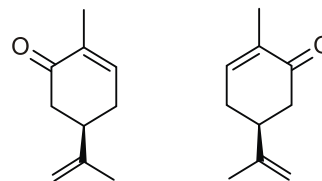
Sobre as estruturas acima, julgue as afirmativas abaixo.

- I. A reação segue a regra de Markovnikov.
- II. O produto da reação é o propenal.
- III. A substância C é o 1-hidroxi-propanal.
- IV. O intermediário de reação é um carbocátion.

De acordo com as afirmativas acima, a alternativa correta é:

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

2) Os compostos cujas estruturas estão representadas aos pares possuem uma ou mais de uma propriedade que os diferenciam.



(R)-carvona (S)-carvona

Par de isômeros (1)



Ciclopropano Propeno

Par de isômeros (2)

Acerca das propriedades e da relação de isomeria entre os compostos, é correto afirmar:

- a) As cetonas (R)-carvona e a (S)-carvona são consideradas isômeros *cis-trans*.
- b) Com base nas estruturas, conclui-se que a combustão completa de 1 mol de ciclopropano libera a mesma quantidade de calor que a combustão completa de 1 mol de propeno.
- c) O par de isômeros constitucionais apresenta um composto como a imagem do outro, refletida em um espelho.
- d) A hidrogenação catalítica do ciclopropano e do propeno forma o mesmo composto, o propano.
- e) Uma mistura equimolar das cetonas (R)-carvona e (S)-carvona é levógira.

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

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

- a) adição – insaturada – menos
- b) adição – saturada – mais
- c) adição – insaturada – mais
- d) substituição – saturada – menos
- e) substituição – saturada – mais

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

- a) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 b) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 c) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$
 d) $\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2$

5) Os alcenos sofrem reação de adição. Considere a reação do eteno com o ácido clorídrico (HCl) e assinale a alternativa que corresponde ao produto formado.

- a) CH_3CH_3
 b) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
 c) ClCHCHCl
 d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
 e) $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$

6) Se a reação de Sabatier-Sandres fosse transformar um alceno num alceno, não teria importância prática. O processo seria antieconômico. No entanto, a ideia geral dessa reação é importantíssima: consiste em adicionar hidrogênio...

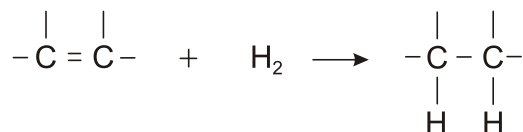
Com base no trecho anterior, é correto afirmar que a reação transforma

- a) nitrilas em amidas.
 b) ácido carboxílico em aldeído.
 c) ácidos carboxílicos em alcoóis.
 d) compostos aromáticos em cíclicos saturados.

7) Outro método usado na conservação dos alimentos é a substituição de compostos poli-insaturados (óleos), que apresentam várias ligações duplas, por compostos em que

predominam as ligações simples (gorduras), pois os óleos são muito mais propensos à oxidação do que as gorduras; portanto a indústria os substitui por gorduras, dando preferência à gordura trans, devido ao menor custo de produção, porém, embora ela faça o alimento durar mais, é mais prejudicial para a saúde.

Esse tipo de gordura é produzido através da hidrogenação que transforma ligações duplas em ligações simples, pela adição de hidrogênio, conforme mostra a figura.



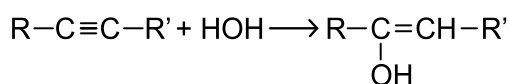
Nas duplas onde não há adição de hidrogênio, pode ocorrer a formação da gordura trans.

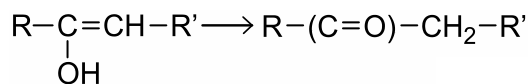
Devido ao maior controle dos órgãos de saúde e à conscientização do consumidor sobre esta gordura, a indústria vem substituindo-a por outro tipo de gordura ou reduzindo o percentual de gordura nos alimentos.

Analisando o texto e observando o que ocorre na hidrogenação, é correto afirmar que

- a) o óleo pode ser transformado em gordura, através da hidrogenação.
 b) os compostos que apresentam ligações simples são mais propensos à oxidação.
 c) o consumidor prefere alimentos com gordura trans, pois não são prejudiciais à saúde.
 d) os alimentos que apresentam compostos poli-insaturados têm maior prazo de validade.
 e) os alimentos que apresentam compostos poli-insaturados são mais prejudiciais à saúde.

8) Um dos métodos de obtenção de cetonas em laboratório consiste na hidratação catalítica de alcinos, representada genericamente por:

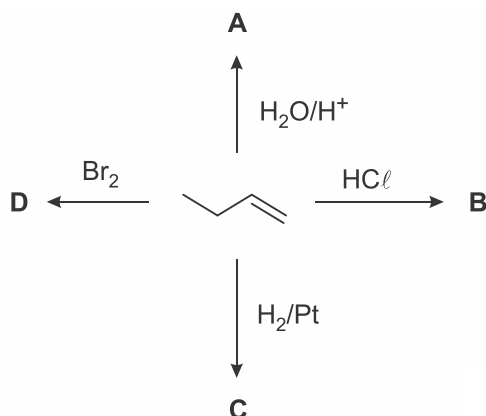




Para que a cetona formada nessa reação seja a acetona, R e R' devem ser, respectivamente,

- H e H
- C₂H₅ e C₃H₇
- CH₃ e C₂H₅
- CH₃ e H
- CH₃ e CH₃

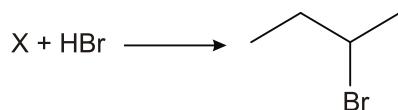
9) Observe o esquema reacional abaixo:



Sobre essas reações, é **CORRETO** afirmar:

- O produto **A** é o 1-butanol.
- Todas as reações são de substituição.
- O produto **B** é o 1-cloro-butano.
- A reação que leva ao produto **C** é uma reação de hidratação.
- O produto **D** é o 1,2-dibromo-butano.

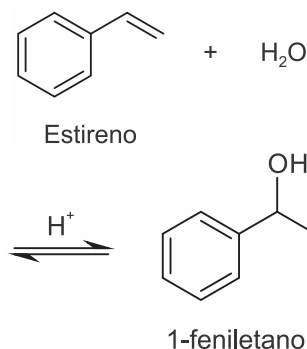
10) O 2-bromo-butano pode ser obtido através da reação do ácido bromídrico (HBr) com um composto orgânico (indicado por X na equação).



Sobre o composto X e o tipo de reação, é **CORRETO** afirmar que:

- é um alceno, e a reação é de adição.
- é um alcino, e a reação é de eliminação.
- é um alceno, e a reação é de adição.
- é um álcool, e a reação é de substituição.
- é uma cetona, e a reação é de eliminação.

11) O estireno reage com a água, na presença de um catalisador ácido, para formar um álcool aromático, como indicado na reação abaixo.



Considerando que essa reação está em equilíbrio, observa-se que

- na direção direta, acontece uma reação de adição.
- se o reagente fosse um hidrácido a reação não ocorreria.
- se o reagente fosse gás cloro (Cl₂) não ocorreria reação.
- na direção inversa, acontece uma reação de adição.

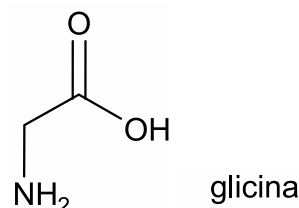
12) Etanolamina no espaço

Uma equipe internacional e multidisciplinar, envolvendo astrofísicos, astroquímicos e bioquímicos, detectou pela primeira vez no espaço interestelar a substância prebiótica etanolamina.

A etanolamina (NH₂CH₂CH₂OH), uma molécula que contém quatro dos seis elementos químicos essenciais à vida, faz parte dos fosfolípidios, moléculas que compõem as membranas celulares, e pode servir como precursora do aminoácido glicina.

(www.inovacaotecnologica.com.br. Adaptado.)

A fórmula estrutural da glicina está representada a seguir.

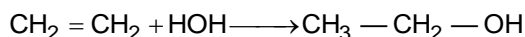


A transformação da molécula de etanolamina em glicina envolve uma reação de

- oxidação.
- isomerização.
- esterificação.
- redução.
- adição.

13) Um método que apresenta maior rendimento na produção de etanol do que a fermentação de açúcares é o da reação de eteno com água no estado de vapor, sob alta pressão, na presença de um catalisador.

A representação simplificada dessa reação é:



Esse tipo de reação é classificada como

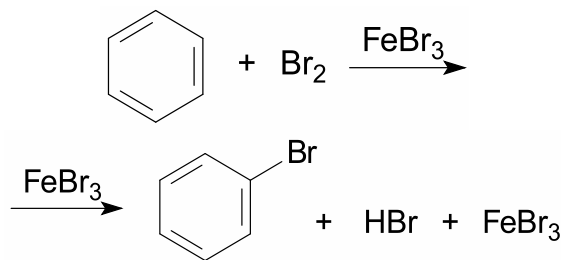
- hidratação.
- desidratação.
- substituição.
- esterificação.
- halogenação.

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

Essa reação ocorre, porque

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

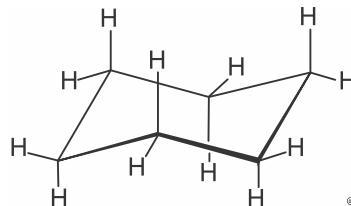
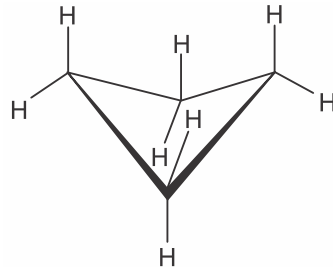
15) Observe a representação da reação de halogenação do benzeno e marque a opção que indica o tipo de reação que o benzeno sofreu.



- Adição.
- Substituição.
- Eliminação.
- Rearranjo.
- Isomeria.

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

Considere as substâncias ciclobutano e cicloexano, representadas a seguir



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

- bromociclobutano e bromocicloexano.
- 1,4-dibromobutano e bromocicloexano.
- bromociclobutano e 1,6-dibromoexano.
- 1,4-dibromobutano e 1,6-dibromoexano.

17) A produção industrial de margarinas pode ser feita utilizando-se o mesmo princípio da reação de adição de Sabatier-Senderens, diferenciando-se, no entanto, em relação aos reagentes de partida. No caso da produção de margarinas, ocorre a

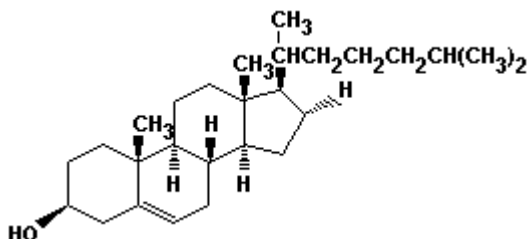
- a) esterificação de substâncias presentes em óleos e gorduras vegetais.
- b) desidratação intermolecular de ésteres presentes na manteiga.
- c) adição de hidrogênio a alcenos e alcinos derivados do petróleo.
- d) hidrogenação catalítica de lipídios insaturados presentes em óleos vegetais.

18) Os alcenos e alcinos possuem cadeias insaturadas, o que confere maior reatividade desses hidrocarbonetos em relação ao alcanos. Com relação aos hidrocarbonetos, assinale a opção em que não ocorrerá uma reação de adição.

- a) Etino + H_2O
- b) Etano + Br_2
- c) Eteno + Cl_2
- d) Buteno + H_2O
- e) Propino + Br_2

19) O colesterol, cuja estrutura está representada a seguir, é disseminado amplamente no organismo humano e serve como um intermediário na biossíntese de todos os esteroides do corpo, sendo essencial para a vida. Entretanto, altos níveis de colesterol no sangue favorecem o desenvolvimento de arteriosclerose (endurecimento das veias).

Os ataques cardíacos podem ocorrer, quando as placas contendo colesterol bloqueiam as artérias do coração. Com relação ao colesterol, assinale a alternativa CORRETA.



- a) Na estrutura do colesterol existem quatro átomos de carbono sp^2 .
- b) Na estrutura do colesterol existem três átomos de carbono primário.
- c) O colesterol possui as funções oxigenadas, álcool e fenol.
- d) O colesterol pode sofrer reações de adição, pois possui uma dupla ligação em sua estrutura.
- e) O colesterol não possui isômero óptico, pois não possui átomo de carbono assimétrico (carbono quiral).

20) A adição de Br_2 ao 2-buteno fornece como produto:

- a) $CH_3CH_2CBr_2CH_3$
- b) $CH_3CHBrCHBrCH_3$
- c) $CH_2BrCH_2CH_2CH_2Br$
- d) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br_2$



GABARITOS

1) C

2) D

3) C

4) C

5) D

6) D

7) A

8) D

9) E

10) C

11) A

12) A

13) A

14) B

15) B

16) B

17) D

18) B

19) D

20) B