



Ricardo Feltre

Engenheiro Químico pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Doutor em Engenharia Química pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Professor de Química em cursos pré-vestibulares e em cursos superiores.

QUÍMICA

Volume **3**

Química Orgânica



COREIS - STOCK PHOTOS

Livro não-consumível

Componente curricular: Química

Ilustrações: Adilson Secco, Aline Pellissari Antonini Ruiz, Jurandir Ribeiro, Nelson Matsuda



6ª edição

São Paulo, 2004

Moderna



Título original: *QUÍMICA*

© Ricardo Feltre, 2004

Moderna

Coordenação editorial: José Luiz Carvalho da Cruz

Edição de texto: Alexandre da Silva Sanchez, Flávia Schiavo, Márcio Costa, Regina Gimenez

Colaboradora: Soraya Saadeh (Manual do Professor)

Revisão técnica: Carlos Roque Duarte Correia, Soraya Saadeh

Revisão editorial: Iraci Miyuki Kishi

Preparação de texto: Morissawa Casa de Edição ME

Assistência editorial: Joel de Jesus Paulo, Rosane Cristina Thahira, Regiane de Cássia Thahira

Coordenação de design e projetos visuais: Sandra Botelho de Carvalho Homma

Projeto gráfico: Marta Cerqueira Leite, Sandra Botelho de Carvalho Homma

Capa: Luiz Fernando Rubio

Foto: Plataforma de petróleo

© Corbis-Stock Photos

Coordenação de produção gráfica: André Monteiro, Maria de Lourdes Rodrigues

Coordenação de revisão: Estevam Vieira Léo Jr.

Revisão: Lumi Casa de Edição Ltda., Márcia Benjamim

Coordenação de arte: Wilson Gazzoni Agostinho

Edição de arte: Wilson Gazzoni Agostinho

Editoração eletrônica: Setup Bureau Editoração Eletrônica

Coordenação de pesquisa iconográfica: Ana Lucia Soares

Pesquisa iconográfica: Vera Lucia da Silva Barrionuevo

As imagens identificadas com a sigla CID foram fornecidas pelo Centro de Informação e Documentação da Editora Moderna.

Coordenação de tratamento de imagens: Américo Jesus

Tratamento de imagens: Fabio N. Precendo e Riedel Pedrosa

Saída de filmes: Helio P. de Souza Filho, Marcio H. Kamoto

Coordenação de produção industrial: Wilson Aparecido Troque

Impressão e acabamento:

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Câmara Brasileira do Livro, SP, Brasil)

Feltre, Ricardo, 1928- .
Química / Ricardo Feltre. — 6. ed. —
São Paulo : Moderna, 2004.

Obra em 3 v.
Conteúdo: V. 1. Química geral — v. 2.
Físico-química — v. 3. Química orgânica
Bibliografia.

1. Química (Ensino médio) 2. Físico-química
(Ensino médio) — Problemas, exercícios etc.
I. Título.

04-2879

CDD-540.7

Índices para catálogo sistemático:

1. Química : Ensino médio 540.7

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

Todos os direitos reservados

EDITORA MODERNA LTDA.

Rua Padre Adelino, 758 - Belenzinho
São Paulo - SP - Brasil - CEP 03303-904
Vendas e Atendimento: Tel. (0_ _11) 6090-1500
Fax (0_ _11) 6090-1501
www.moderna.com.br
2005

Impresso no Brasil

1 3 5 7 9 10 8 6 4 2



APRESENTAÇÃO

Em seus três volumes, esta obra procura contribuir para o ensino da Química entre os alunos do Ensino Médio. Nela são apresentados os conhecimentos básicos da Química e suas aplicações mais importantes. Continuamos nos guiando para a simplificação da teoria, na articulação desta com os fatos do cotidiano e na diversificação dos exercícios.

Para atingir essa finalidade, cada capítulo da obra foi dividido em tópicos que visam tornar a exposição teórica gradual e didática. No final de cada tópico, propusemos algumas perguntas cuja finalidade é a revisão das idéias principais aí desenvolvidas, seguindo-se também uma série de exercícios sobre o que foi discutido.

Em todos os capítulos foram colocados, em muitas oportunidades, boxes com curiosidades e aplicações da Química, pequenas biografias de cientistas, sugestões de atividades práticas e leituras. A intenção dessas seções foi proporcionar maior articulação dessa ciência com outras, como a Matemática, a Física e a Biologia, e também com os avanços tecnológicos.

Agradecemos aos professores e aos alunos que prestigiam nossa obra e reiteramos que críticas e sugestões serão sempre bem recebidas.

O autor

SUMÁRIO

VOLUME
3

Capítulo 1 INTRODUÇÃO À QUÍMICA ORGÂNICA



1. A presença da Química Orgânica em nossa vida, 2
 - Box: A origem da vida, 3
2. O nascimento da Química Orgânica, 4
3. A evolução da Química Orgânica, 5
 - 3.1. Histórico, 5
 - 3.2. Síntese e análise na Química Orgânica, 6
4. A Química Orgânica nos dias atuais, 7
5. Algumas considerações sobre a análise orgânica, 8
 - Atividades práticas, 8
 - Revisão, 9
 - Exercícios, 9 ■ Exercícios complementares, 11
6. Características do átomo de carbono, 12
 - 6.1. O carbono é tetravalente, 12
 - 6.2. O carbono forma ligações múltiplas, 13
 - 6.3. O carbono liga-se a várias classes de elementos químicos, 13
 - 6.4. O carbono forma cadeias, 13
 - Revisão, 14
 - Exercícios, 15
7. Classificação dos átomos de carbono em uma cadeia, 15
 - Revisão, 16
 - Exercícios, 16
8. Tipos de cadeia orgânica, 17
 - 8.1. Quanto ao fechamento da cadeia, 17
 - 8.2. Quanto à disposição dos átomos, 17
 - 8.3. Quanto aos tipos de ligação, 17
 - 8.4. Quanto à natureza dos átomos, 18
 - 8.5. Um resumo das cadeias carbônicas, 20
 - Revisão, 20
 - Exercícios, 21
9. Fórmula estrutural, 22
 - Revisão, 23
 - Exercícios, 23
 - Leitura, 23 ■ Questões sobre a leitura, 24
 - Desafio, 24



1. Introdução, 27
2. Alcanos, 27
 - 2.1. Definição e fórmula geral, 27
 - 2.2. Nomenclatura dos alcanos, 28
 - a) Alcanos não-ramificados, 28
 - Box: A nomenclatura IUPAC, 28
 - b) Alcanos ramificados, 29
 - Revisão, 32
 - Exercícios, 32
 - 2.3. A presença dos alcanos em nossa vida, 33
 - a) Petróleo, 33
 - b) Gás natural, 38
 - Box: Gás liquefeito de petróleo (GLP), 39
 - c) Xisto betuminoso, 39
 - d) Metano, 40
 - Box: Lixo vai gerar energia para 200 mil pessoas, 41
 - 2.4. Combustão dos alcanos, 41
 - Atividades práticas — pesquisa, 42
 - Revisão, 43
 - Exercícios, 43 Exercícios complementares, 44
3. Alcenos, 45
 - 3.1. Definição e fórmula geral, 45
 - 3.2. Nomenclatura dos alcenos, 46
 - a) Alcenos não-ramificados, 46
 - b) Alcenos ramificados, 46
 - Revisão, 47
 - Exercícios, 48
 - 3.3. A presença dos alcenos em nossa vida, 48
4. Alcadienos (dienos), 50
 - 4.1. Definição e fórmula geral, 50
 - 4.2. Nomenclatura dos dienos, 51
 - 4.3. A presença dos dienos (e polienos) em nossa vida, 51
 - a) Óleos essenciais, 52
 - b) Por que nosso mundo é colorido?, 52
 - c) A borracha natural, 53
 - Revisão, 54
 - Exercícios, 54
5. Alcinos, 54
 - 5.1. Definição e fórmula geral, 54
 - 5.2. Nomenclatura dos alcinos, 55
 - 5.3. A presença dos alcinos em nossa vida, 55



Revisão, 56

Exercícios, 56

6. Ciclanos, 57

6.1. Definição e fórmula geral, 57

6.2. Nomenclatura dos ciclanos, 58

6.3. A presença dos ciclanos em nossa vida, 58

Revisão, 59

Exercícios, 59

7. Hidrocarbonetos aromáticos

7.1. Definição, 59

7.2. A estrutura do anel benzênico, 60

Box: A toxidez dos compostos aromáticos, 61

7.3. Nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos, 61

7.4. Classificação dos hidrocarbonetos aromáticos, 63

a) Aromáticos mononucleares ou monocíclicos, 63

b) Aromáticos polinucleares ou policíclicos, 63

7.5. A presença dos aromáticos em nossa vida, 64

Revisão, 64

Exercícios, 65

Leitura, 65 Questões sobre a leitura, 67

Desafio, 67

Capítulo 3

FUNÇÕES ORGÂNICAS OXIGENADAS



1. Introdução, 70

2. Álcoois, 70

2.1. Definição, 70

2.2. Nomenclatura dos álcoois, 71

2.3. Classificação do álcoois, 72

Revisão, 72

Exercícios, 73

2.4. A presença dos álcoois em nossa vida, 74

a) Metanol, 74

b) Etanol, 75

c) Bebidas alcoólicas, 77

Box: Bafômetros, 78

Atividades práticas, 79

Revisão, 79

Exercícios, 79 Exercícios complementares, 81

- 3. Fenóis, 82
 - 3.1. Definição, 82
 - 3.2. Nomenclatura dos fenóis, 82
 - 3.3. A presença dos fenóis em nossa vida, 83
 - Box: A revelação fotográfica, 84
 - Revisão, 85
 - Exercícios, 85
- 4. Éteres, 85
 - 4.1. Definição, 85
 - 4.2. Nomenclatura dos éteres, 86
 - 4.3. A presença dos éteres em nossa vida, 86
 - Revisão, 87
 - Exercícios, 87
- 5. Aldeídos e cetonas, 87
 - 5.1. Definição, 87
 - 5.2. Nomenclaturas de aldeídos e cetonas, 88
 - 5.3. A presença dos aldeídos e cetonas em nossa vida, 89
 - a) Aldeído fórmico, 89
 - b) Aldeído acético, 89
 - c) Acetona, 90
 - Revisão, 90
 - Exercícios, 91 Exercícios complementares, 91
- 6. Ácidos carboxílicos, 92
 - 6.1. Definição, 92
 - Box: O odor dos ácidos carboxílicos, 92
 - 6.2. Nomenclatura dos ácidos carboxílicos, 93
 - 6.3. Dois ácidos carboxílicos importantes, 94
 - a) Ácido fórmico, 94
 - b) Ácido acético, 94
 - 6.4. A presença dos ácidos carboxílicos em nossa vida, 95
 - Revisão, 95
 - Exercícios, 96 Exercícios complementares, 97
- 7. Derivados dos ácidos carboxílicos, 98
 - 7.1. Sais orgânicos, 98
 - 7.2. Ésteres, 98
 - 7.3. Anidridos orgânicos, 99
 - 7.4. Cloretos dos ácidos carboxílicos, 100
 - Revisão, 100
 - Exercícios, 101
- 8. Resumo das funções oxigenadas, 102
 - Leitura, 102 Questões sobre a leitura, 104
 - Desafio, 104

Capítulo 4

FUNÇÕES ORGÂNICAS NITROGENADAS



1. Introdução, 108
2. Aminas, 108
 - 2.1. Definição, 108
 - 2.2. Nomenclatura das aminas, 108
 - 2.3. A presença das aminas em nossa vida, 109
 - a) As anfetaminas, 110
 - b) Os alcalóides, 110
 - Box: O ecstasy, 112
 - Revisão, 112
 - Exercícios, 112
3. Amidas, 113
 - 3.1. Definição, 113
 - 3.2. Nomenclatura das amidas, 114
 - 3.3. A presença das amidas em nossa vida, 114
 - Box: A tragédia de Bhopal, 116
 - Revisão, 116
 - Exercícios, 116
 - Exercícios complementares, 118
4. Nitrilas, 118
 - 4.1. Definição, 118
5. Isonitrilas, 119
 - 5.1. Definição, 119
6. Nitrocompostos, 119
 - 6.1. Definição, 119
7. Resumo das funções nitrogenadas, 120
 - Revisão, 120
 - Exercícios, 120
 - Leitura, 120
 - Questões sobre a leitura, 122
 - Desafio, 123

Capítulo 5

OUTRAS FUNÇÕES ORGÂNICAS



1. Haletos orgânicos, 126
 - 1.1. Definição, 126
 - 1.2. Nomenclatura dos haletos, 126
 - 1.3. A presença dos haletos em nossa vida, 127
 - Revisão, 128
 - Exercícios, 128
 - Exercícios complementares, 129
2. Compostos sulfurados, 130
 - 2.1. Os compostos sulfurados em nossa vida, 131

Revisão, 132

Exercícios, 132

3. Compostos heterocíclicos, 133

4. Compostos organometálicos, 133

5. Compostos com funções múltiplas, 133

Revisão, 134

Exercícios, 135

6. Compostos com funções mistas, 135

7. Esquema geral da nomenclatura orgânica, 136

Revisão, 137

Exercícios, 137

8. Séries orgânicas, 137

8.1. Série homóloga, 137

8.2. Série isóloga, 138

8.3. Série heteróloga, 138

Revisão, 139

Exercícios, 139

Leitura, 139 Questões sobre a leitura, 140

Desafio, 141

Capítulo 6

ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS



1. Estrutura das moléculas orgânicas, 143

1.1. Introdução, 143

1.2. A geometria molecular, 144

Atividades práticas, 144

Revisão, 144

Exercícios, 145

1.3. Polaridade das ligações covalentes, 145

1.4. Polaridade das moléculas, 146

1.5. Forças ou ligações intermoleculares, 147

a) Forças (ou ligações) dipolo-dipolo, 147

b) Pontes de hidrogênio, 147

c) Forças (ou ligações) de Van der Waals (ou de London) ou dipolo instantâneo-dipolo induzido, 148

Revisão, 148

Exercícios, 149

2. Estrutura da ligação simples C — C, 149

2.1. Introdução, 149

2.2. Os orbitais híbridos sp^3 , 150

Revisão, 150

Exercícios, 151



3. Estrutura da ligação dupla $C = C$, 151
 - 3.1. Introdução, 151
 - 3.2. Os orbitais híbridos sp^2 , 152
4. Estrutura dos dienos, 153
 - 4.1. Introdução, 153
 - 4.2. Os orbitais moleculares nos dienos conjugados, 154
 - Revisão, 154
 - Exercícios, 154
5. Estrutura da ligação tripla $C \equiv C$, 155
 - 5.1. Introdução, 155
 - 5.2. Os orbitais híbridos sp , 155
 - Revisão, 156
 - Exercícios, 157
6. Estrutura dos anéis saturados, 157
7. Estrutura do anel benzênico, 159
 - 7.1. Introdução, 159
 - 7.2. Os orbitais moleculares no anel benzênico, 160
 - Revisão, 161
 - Exercícios, 161
8. Ponto de fusão, ponto de ebulição e estado físico dos compostos orgânicos, 162
 - 8.1. Os pontos de fusão e de ebulição dos compostos apolares, 162
 - 8.2. Os pontos de fusão e de ebulição dos compostos polares, 164
 - 8.3. Os pontos de fusão e de ebulição dos compostos com pontes de hidrogênio, 164
 - Revisão, 165
 - Exercícios, 165
9. Solubilidade dos compostos orgânicos, 166
 - Box: O uso e o abuso de vitaminas, 168
10. Densidade dos compostos orgânicos, 168
 - Revisão, 169
 - Exercícios, 169
 - Exercícios complementares, 170
 - Leitura, 171
 - Questões sobre a leitura, 172
 - Desafio, 172

Capítulo 7

ISOMERIA EM QUÍMICA ORGÂNICA



Introdução, 176

1ª parte: Isomeria plana, 177

1. Isomeria de cadeia (ou de núcleo), 177
2. Isomeria de posição, 177
3. Isomeria de compensação (ou metameria), 178





- 4. Isomeria de função (ou funcional), 178
 - 4.1. Tautomeria, 179
 - Revisão, 179
 - Exercícios, 180 Exercícios complementares, 181
- 2ª parte: Isomeria espacial, 182
 - 1. Isomeria cis-trans (ou geométrica), 183
 - 1.1. Isomeria cis-trans em compostos com duplas ligações, 183
 - 1.2. Isomeria cis-trans em compostos cíclicos, 184
 - Revisão, 184
 - Exercícios, 185 Exercícios complementares, 186
 - 2. Isomeria óptica, 186
 - 2.1. Introdução, 186
 - a) Luz natural e luz polarizada, 186
 - b) Como polarizar a luz?, 187
 - c) Substâncias opticamente ativas, 188
 - 2.2. Isomeria óptica com carbono assimétrico (ou carbono quiral ou centro estereogênico), 189
 - a) Compostos com um carbono assimétrico, 189
 - Box: Rotação específica ou poder rotatório específico, 190
 - b) Compostos com vários carbonos assimétricos diferentes, 191
 - c) Compostos com dois carbonos assimétricos iguais, 191
 - 2.3. Isomeria óptica sem carbono assimétrico, 192
 - a) Compostos alênicos, 192
 - b) Compostos cíclicos, 193
 - 2.4. A preparação e a separação de compostos opticamente ativos, 193
 - Box: Os inúmeros campos da Ciência, 194
 - Revisão, 195
 - Exercícios, 195 Exercícios complementares, 196
 - Leitura, 197 Questões sobre a leitura, 199
 - Desafio, 199

Capítulo 8

REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO



- 1. Introdução, 203
- 2. Conceito geral de reações de substituição, 204
- 3. Reações de substituição nos alcanos, 205
 - 3.1. As substituições mais importantes, 205
 - 3.2. O mecanismo de radicais livres, 206
 - Revisão, 208
 - Exercícios, 208
- 4. Reações de substituição nos hidrocarbonetos aromáticos, 208
 - 4.1. As substituições aromáticas mais importantes, 208
 - 4.2. O mecanismo de substituição eletrófila (SE), 209
 - 4.3. Influência de um grupo já presente no anel, 210

- 4.4. Os efeitos eletrônicos no anel benzênico, 211
 - a) Efeito indutivo, 211
 - b) Efeito ressonante, 211
- 4.5. Reações fora do anel benzênico, 212
- 4.6. Reações em outros hidrocarbonetos aromáticos, 213
- 4.7. A generalização do caráter aromático, 213
- Revisão, 214
- Exercícios, 214 Exercícios complementares, 216
- 5. Reações de substituição nos haletos orgânicos, 217
 - 5.1. Principais reações dos haletos orgânicos, 217
 - 5.2. O mecanismo de substituição nucleófila (SN), 218
- Revisão, 218
- Exercícios, 219
- Leitura, 219 Questões sobre a leitura, 220
- Desafio, 221

Capítulo 9

REAÇÕES DE ADIÇÃO



- 1. Introdução, 224
- 2. Adições à ligação dupla $C = C$, 224
 - 2.1. Adições mais comuns, 224
 - a) Adição de hidrogênio (hidrogenação), 224
 - b) Adição de halogênios (halogenação), 224
 - c) Adição de halogenidretos, HCl , HBr , HI (hidro-halogenação), 225
 - d) Adição de água (hidratação), 225
 - 2.2. A adição em alcenos superiores, 225
 - 2.3. O mecanismo da adição à ligação dupla $C = C$, 226
 - 2.4. As adições ao núcleo benzênico, 227
- Revisão, 227
- Exercícios, 228 Exercícios complementares, 228
- 3. Adições a ligações duplas conjugadas, 229
- 4. Adições à ligação tripla $C \equiv C$, 230
 - 4.1. Adições mais comuns, 230
 - a) Adição de hidrogênio (hidrogenação), 230
 - b) Adição de halogênios (halogenação), 230
 - c) Adição de halogenidretos (hidro-halogenação), 230
 - d) Adição de água (hidratação), 231
- 5. Reações nos ciclanos, 231
- Revisão, 232
- Exercícios, 232 Exercícios complementares, 233



6. Adições à carbonila $C=O$, 234
- 6.1. Adições mais comuns, 234
- a) Adição de hidrogênio (H_2), 234
 - b) Adição de cianidreto (HCN), 234
 - c) Adição de bissulfito de sódio ($NaHSO_3$), 234
 - d) Adição de compostos de Grignard ($RMgX$), 235
- Box: Compostos organometálicos, 235
- 6.2. Mecanismo das adições à carbonila, 236
- Revisão, 237
- Exercícios, 237
- Leitura, 237 ■ Questões sobre a leitura, 238
- Desafio, 238

Capítulo 10

REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO



1. Introdução, 241
2. Eliminação de átomos ou grupos vizinhos, 241
- a) Eliminação de hidrogênio (desidrogenação), 241
 - b) Eliminação de halogênios (de-halogenação), 241
 - c) Eliminação de halogenidretos, HCl , HBr , HI (desidro-halogenação), 241
 - A competição entre a substituição e a eliminação, 242
 - d) Eliminação de água (desidratação), 242
 - Desidratação de ácidos carboxílicos, 243
 - Desidratação de sais de amônio provenientes de ácidos carboxílicos, 243
3. Eliminações múltiplas, 244
4. Eliminação de átomos ou grupos afastados, 244
- Revisão, 245
- Exercícios, 245 ■ Exercícios complementares, 246
- Leitura, 247 ■ Questões sobre a leitura, 248
- Desafio, 248

Capítulo 11

O CARÁTER ÁCIDO-BÁSICO NA QUÍMICA ORGÂNICA



1. Introdução, 251
2. Ácidos e bases de Arrhenius, 251
3. Ácidos e bases de Brønsted-Lowry, 252
- Revisão, 253
- Exercícios, 253
4. O caráter ácido na Química Orgânica, 254
- 4.1. Ácidos carboxílicos, 254
 - 4.2. O caráter ácido dos fenóis, 256



- 4.3. O caráter ácido dos álcoois, 257
- 4.4. O caráter ácido dos alcinos, 257
- 4.5. O caráter ácido dos nitroalcanos, 258
- 4.6. Reatividade dos “sais” orgânicos, 259
 - Revisão, 260
 - Exercícios, 260 Exercícios complementares, 262
- 5. O caráter básico na Química Orgânica, 263
 - 5.1. O caráter básico das aminas, 263
 - Box: Medicamentos na forma de sais, 265
 - 5.2. Reações de substituição do grupo OH, 265
 - Revisão, 267
 - Exercícios, 267
- 6. Ácidos e bases de Lewis, 269
 - Revisão, 270
 - Exercícios, 271
 - Leitura, 271 Questões sobre a leitura, 272
 - Desafio, 272

Capítulo 12

A OXI-REDUÇÃO NA QUÍMICA ORGÂNICA



- 1. Introdução, 276
 - Revisão, 278
 - Exercícios, 278
- 2. Oxi-redução em ligações duplas, 279
 - 2.1. Oxidação branda, 279
 - 2.2. Oxidação enérgica, 280
 - 2.3. Oxidação pelo ozônio seguida de hidratação (ozonólise), 280
 - Revisão, 281
 - Exercícios, 281 Exercícios complementares, 282
- 3. Oxi-redução em ligações triplas, 282
 - 3.1. Oxidação branda, 282
 - 3.2. Oxidação enérgica, 282
- 4. Oxidação dos ciclanos, 283
- 5. Oxidação dos hidrocarbonetos aromáticos, 283
 - Revisão, 284
 - Exercícios, 284
- 6. Oxi-redução dos álcoois, 284
 - Atividades práticas, 285
- 7. Oxi-redução dos fenóis, 285
 - Box: O besouro bombardeiro, 286

8. Oxidação dos éteres, 286
 - Revisão, 287
 - Exercícios, 287 Exercícios complementares, 288
9. Oxi-redução dos aldeídos e cetonas, 289
 - 9.1. Reações de oxidação, 289
 - 9.2. Reações de redução, 291
 - Atividades práticas — pesquisa, 291
10. Oxi-redução dos ácidos carboxílicos, 292
 - Revisão, 292
 - Exercícios, 292
11. Oxi-redução dos compostos nitrogenados, 294
12. Oxidação extrema — combustão, 294
 - Revisão, 295
 - Exercícios, 295
 - Leitura, 296 Questões sobre a leitura, 297
 - Desafio, 297

Capítulo 13

OUTRAS REAÇÕES NA QUÍMICA ORGÂNICA



1. Introdução, 301
2. Esterificação e hidrólise de ésteres, 301
 - Box: O caminho da esterificação direta, 303
 - Revisão, 303
 - Exercícios, 303 Exercícios complementares, 305
3. Diminuição e aumento da cadeia carbônica, 306
 - a) Síntese de Wurtz, 306
 - b) Síntese de Wurtz-Fittig, 306
 - c) Síntese de Grignard, 306
 - d) Síntese de Friedel-Crafts, 306
 - e) Síntese de alcinos, 307
 - f) Síntese de Williamson de preparação de éteres, 307
 - g) Reações de polimerização (importantes na produção de plásticos), 307
 - h) Síntese de Diels-Alder, 307
 - Box: A síntese de Diels-Alder, 308
 - Revisão, 308
 - Exercícios, 309
4. Reações dos compostos de Grignard, 310
 - a) Reações com álcoois, 310
 - b) Reações com aldeídos e cetonas, 310
 - c) Reações com ésteres, 311
 - d) Reações com nitrilas, 311
 - e) Reações com isonitrilas, 311



5. Alquilação da amônia, 311
6. Reações de compostos nitrogenados com ácido nitroso, 312
 - a) Reações de amidas com ácido nitroso, 312
 - b) Reações de aminas com ácido nitroso, 313
 - Box: Nitrosaminas e câncer, 313
 - Box: Os azocorantes, 314
 - Revisão, 315
 - Exercícios, 315
 - Leitura, 316 ■ Questões sobre a leitura, 316
 - Desafio, 316

Capítulo 14 GLICÍDIOS



1. Introdução, 320
2. Definição de glicídios, 320
3. Classificação dos glicídios, 321
4. Estrutura das oses, 322
5. Reações dos glicídios, 323
 - Revisão, 323
 - Exercícios, 323
6. Principais glicídios, 324
 - 6.1. Glicose, glucose, dextrose ou açúcar de uva, 324
 - Box: Vitamina C, 325
 - 6.2. Frutose ou levulose, 325
 - 6.3. Sacarose, açúcar de cana ou açúcar comum, 325
 - 6.4. Lactose ou açúcar do leite, 326
 - 6.5. Celulose, 326
 - 6.6. Amido, 327
 - 6.7. Glicogênio, 328
 - Box: Adoçantes artificiais, 328
7. Ácidos nucléicos, 329
 - Atividades práticas, 331
 - Revisão, 331
 - Exercícios, 331 ■ Exercícios complementares, 332
 - Leitura, 333 ■ Questões sobre a leitura, 334
 - Desafio, 335



Capítulo 15 LIPÍDIOS



1. Introdução, 338
2. Glicerídios, 339
 - 2.1. Conceitos gerais, 339
 - 2.2. Reação de saponificação dos glicerídios, 341
 - 2.3. Índices de óleos e gorduras, 341
 - 2.4. Rancificação, 341
 - 2.5. Aquecimento, 341
 - Box: Metabolismo dos lipídios, 342
3. Cerídios, 343
 - Revisão, 343
 - Exercícios, 343 ■ Exercícios complementares, 345
4. Química da limpeza. Sabões e detergentes, 346
 - 4.1. Fabricação dos sabões, 346
 - 4.2. Como o sabão limpa?, 347
 - 4.3. Quando o sabão falha?, 348
 - 4.4. A vez dos detergentes, 348
 - 4.5. Os problemas ambientais, 350
5. Lipídios complexos, 350
 - Box: Esteróides anabolizantes, 351
 - Atividades práticas, 352
 - Revisão, 352
 - Exercícios, 352 ■ Exercícios complementares, 355
 - Leitura, 356 ■ Questões sobre a leitura, 357
 - Desafio, 357

Capítulo 16 AMINOÁCIDOS E PROTEÍNAS



1. Definição de aminoácido, 360
2. Classificações dos aminoácidos, 360
 - 2.1. De acordo com o número de grupos — NH_2 e — COOH , 360
 - 2.2. De acordo com a cadeia carbônica, 360
 - 2.3. De acordo com a síntese pelo organismo, 361
3. Reações dos aminoácidos, 361
 - 3.1. Caráter ácido-básico, 361
 - 3.2. Reações gerais, 362
 - 3.3. Ligação peptídica, 362
 - Revisão, 362
 - Exercícios, 363 ■ Exercícios complementares, 364
4. Definição de proteína, 365
5. Classificações das proteínas, 366
 - 5.1. De acordo com a composição da proteína, 366
 - a) Proteínas simples ou homoproteínas, 366
 - b) Proteínas complexas, conjugadas ou heteroproteínas, 366



- 5.2. De acordo com a função da proteína no organismo, 367
- 6. Estrutura das proteínas, 367
 - 6.1. Estrutura primária, 367
 - 6.2. Estrutura secundária, 367
 - 6.3. Estrutura terciária, 368
 - 6.4. Estrutura quaternária, 368
 - 6.5. Desnaturação, 368
 - Box: A ondulação dos cabelos, 369
- 7. Hidrólise das proteínas, 369
- 8. Enzimas, 369
- 9. Alimentação humana, 371
 - Atividades práticas, 372
 - Revisão, 372
 - Exercícios, 372 ■ Exercícios complementares, 373
 - Leitura, 374 ■ Questões sobre a leitura, 375
 - Desafio, 375

Capítulo 17

POLÍMEROS SINTÉTICOS



- 1. Introdução, 378
- 2. Polímeros de adição, 379
 - Box: A toxidez dos plásticos, 380
- 3. Copolímeros, 382
- 4. Polímeros de condensação, 382
 - Box: Do capotão ao poliuretano, 385
- 5. Estrutura dos polímeros, 385
 - 5.1. Polímeros lineares, 385
 - 5.2. Polímeros tridimensionais, 386
 - Revisão, 387
 - Exercícios, 387 ■ Exercícios complementares, 389
- 6. Os polímeros sintéticos e o cotidiano, 390
 - 6.1. Plásticos, 390
 - 6.2. Tecidos, 391
 - 6.3. Elastômeros, 392
 - 6.4. Silicones, 394
 - 6.5. Compósitos, 395
 - 6.6. Plásticos condutores, 397
 - Atividades práticas, 397
 - Revisão, 398
 - Exercícios, 398
 - Leitura, 400 ■ Questões sobre a leitura, 401
 - Desafio, 401



Respostas, 404

Lista de siglas, 421

Sugestões de leitura para os alunos, 424

Museus brasileiros ligados à Ciência, 425

Bibliografia, 427

ÍNDICE DAS LEITURAS

- Produtos orgânicos? (capítulo 1), 23
- A química industrial dos aromáticos (capítulo 2), 65
- Perfumes e flavorizantes (capítulo 3), 102
- Explosivos (capítulo 4), 120
- DDT — Herói ou vilão? (capítulo 5), 139
- A arquitetura da natureza e a arquitetura da Ciência (capítulo 6), 171
- A natureza é quiral (capítulo 7), 197
- Uma síntese de sucesso — a aspirina (capítulo 8), 219
- O uso prático das reações de adição (capítulo 9), 237
- A tragédia de Minamata (capítulo 10), 247
- Os doze princípios da Química Verde (capítulo 11), 271
- Oxigênio: amigo ou inimigo? (capítulo 12), 296
- Esses auxiliares milagrosos — os catalisadores (capítulo 13), 316
- Engenharia Genética (capítulo 14), 333
- A Química da beleza (capítulo 15), 356
- A fome e o desperdício de alimentos (capítulo 16), 374
- Lixo (capítulo 17), 400

ÍNDICE DAS BIOGRAFIAS

- Jöns Jakob Berzelius (capítulo 1), 4
- Friedrich Wöhler (capítulo 1), 4
- Friedrich August Kekulé Von Stradonitz (capítulo 2), 60
- Johannes Nicolaus Brönsted (capítulo 11), 252
- Thomas Martin Lowry (capítulo 11), 252

ELEMENTOS QUÍMICOS

(As massas atômicas entre parênteses são dos isótopos mais estáveis dos elementos radioativos.)

(De acordo com as últimas recomendações da IUPAC.)

Elemento	Símbolo	Número Atômico	Massa Atômica
Actínio	Ac	89	(227)
Alumínio	Al	13	26,9815
Amerício	Am	95	(243)
Antimônio	Sb	51	121,75
Argônio	Ar	18	39,948
Arsênio	As	33	74,9216
Astato	At	85	(210)
Bário	Ba	56	137,34
Berquélio	Bk	97	(247)
Bérlío	Be	4	9,0122
Bismuto	Bi	83	209
Bóhrio	Bh	107	(262,1)
Boro	B	5	10,811
Bromo	Br	35	79,909
Cádmio	Cd	48	112,40
Cálcio	Ca	20	40,08
Califórnio	Cf	98	(251)
Carbono	C	6	12,01115
Cério	Ce	58	140,12
Césio	Cs	55	132,905
Chumbo	Pb	82	207,19
Cloro	Cl	17	35,453
Cobalto	Co	27	58,93
Cobre	Cu	29	63,55
Criptônio	Kr	36	83,80
Cromo	Cr	24	51,996
Cúrio	Cm	96	(247)
Darmstácio	Ds	110	(269)
Disprósio	Dy	66	162,50
Dúbnio	Db	105	(262)
Einstêínio	Es	99	(252)
Enxofre	S	16	32,064
Érbio	Er	68	167,26
Escândio	Sc	21	44,956
Estanho	Sn	50	118,69
Estrôncio	Sr	38	87,62
Európio	Eu	63	151,96
Férmio	Fm	100	(257)
Ferro	Fe	26	55,847
Flúor	F	9	18,9984
Fósforo	P	15	30,9738
Frâncio	Fr	87	(223)
Gadolínio	Gd	64	157,25
Gálio	Ga	31	69,72
Germânio	Ge	32	72,59
Háfnio	Hf	72	178,49
Hássio	Hs	108	(265)
Hélio	He	2	4,0026
Hidrogênio	H	1	1,00797
Hólmio	Ho	67	164,930
Índio	In	49	114,82
Iodo	I	53	126,9044
Írídio	Ir	77	192,2
Ítérbio	Yb	70	173,04
Ítrio	Y	39	88,905
Lantânio	La	57	138,91

Elemento	Símbolo	Número atômico	Massa atômica
Laurêncio	Lr	103	(260)
Lítio	Li	3	6,941
Lutécio	Lu	71	174,97
Magnésio	Mg	12	24,312
Meitnério	Mt	109	(269)
Manganês	Mn	25	54,9380
Mendelévio	Md	101	(258)
Mercúrio	Hg	80	200,59
Molibdênio	Mo	42	95,94
Neodímio	Nd	60	144,24
Neônio	Ne	10	20,183
Netúnio	Np	93	(237)
Nióbio	Nb	41	92,906
Níquel	Ni	28	58,69
Nitrogênio	N	7	14,0067
Nobélio	No	102	(259)
Ósmio	Os	76	190,2
Ouro	Au	79	196,967
Oxigênio	O	8	15,9994
Paládio	Pd	46	106,4
Platina	Pt	78	195,09
Plutônio	Pu	94	(244)
Polônio	Po	84	(209)
Potássio	K	19	39,098
Praseodímio	Pr	59	140,907
Prata	Ag	47	107,870
Promécio	Pm	61	(145)
Protactínio	Pa	91	(231)
Rádio	Ra	88	(226)
Radônio	Rn	86	(222)
Rênio	Re	75	186,2
Ródio	Rh	45	102,905
Roentgênio	Rg	111	(272)
Rubídio	Rb	37	85,47
Rutênio	Ru	44	101,07
Rutherfordórdio	Rf	104	(261)
Samário	Sm	62	150,35
Seabórgio	Sg	106	(263,1)
Selênio	Se	34	78,96
Silício	Si	14	28,086
Sódio	Na	11	22,9898
Tálio	Tl	81	204,37
Tantálio	Ta	73	180,948
Tecnécio	Tc	43	(98)
Telúrio	Te	52	127,60
Térbio	Tb	65	158,924
Titânio	Ti	22	47,90
Tório	Th	90	232,0
Túlio	Tm	69	168,934
Tungstênio	W	74	183,85
Urânio	U	92	238
Vanádio	V	23	50,942
Xenônio	Xe	54	131,38
Zinco	Zn	30	65,38
Zircônio	Zr	40	91,22

Tópicos do capítulo

- 1 A presença da Química Orgânica em nossa vida
- 2 O nascimento da Química Orgânica
- 3 A evolução da Química Orgânica
- 4 A Química Orgânica nos dias atuais
- 5 Algumas idéias sobre a análise orgânica
- 6 Características do átomo de carbono
- 7 Classificação dos átomos de carbono em uma cadeia
- 8 Tipos de cadeia orgânica
- 9 Fórmula estrutural

Leitura: *Produtos orgânicos?*



Muitos produtos de uso cotidiano têm origem orgânica.

Apresentação do capítulo

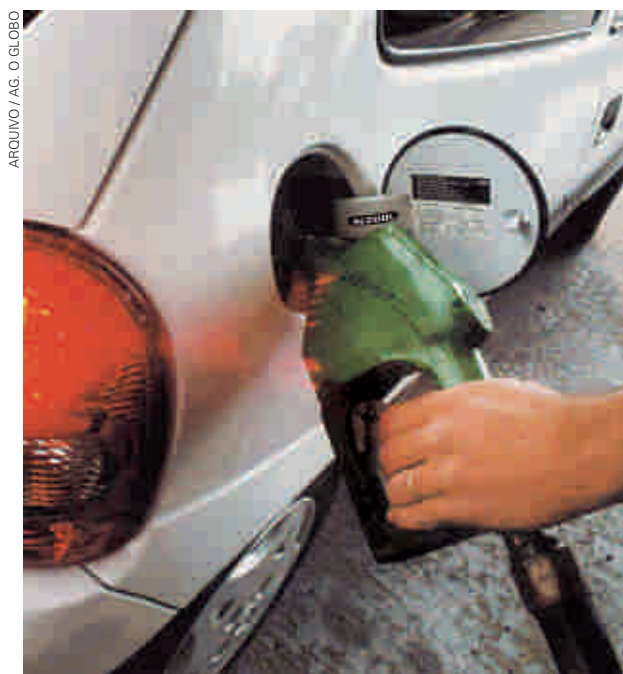
Neste primeiro capítulo vamos apresentar a Química Orgânica, que é a Química dos compostos do carbono. Os compostos orgânicos representam cerca de 90% de todos os compostos atualmente conhecidos. Não são apenas componentes fundamentais dos seres vivos como também participam ativamente do cotidiano da vida humana. De fato, estão presentes em nossos alimentos, vestuários, residências, combustíveis etc.

Neste capítulo, daremos uma idéia da evolução histórica da Química Orgânica e veremos as características especiais do átomo de carbono, que o tornam tão versátil a ponto de conseguir formar os milhões de compostos orgânicos que conhecemos hoje. Daremos, também, uma primeira idéia da complexidade das moléculas orgânicas, mesmo as mais comuns em nosso dia-a-dia.

1 A PRESENÇA DA QUÍMICA ORGÂNICA EM NOSSA VIDA

Boa parte dos compostos químicos que hoje são estudados pela Química Orgânica sempre estiveram presentes na história da humanidade: a queima da madeira (combustão orgânica) já era feita pelo homem pré-histórico; antes de Cristo, a humanidade já produzia bebidas alcoólicas, vinagre, corantes etc.; os alquimistas do século XVI, procurando o “elixir da longa vida”, obtiveram muitos extratos vegetais — a partir dessa época, as técnicas de “extrair”, isto é, “retirar compostos já prontos” de vegetais e de animais, foram sendo aperfeiçoadas.

Nos dias atuais, esses compostos continuam sendo muito comuns e importantes em nossas vidas. Por exemplo, o **álcool comum** (C_2H_6O) existe em bebidas e é muito usado na indústria e como combustível para automóveis; o **vinagre** ($C_2H_4O_2$) é um tempero habitual em nossas refeições; o **éter** ($C_4H_{10}O$) é muito usado em farmácias e hospitais; o **açúcar comum** ($C_{12}H_{22}O_{11}$) é um alimento importante; a **gasolina** (C_8H_{18}) é um dos combustíveis de maior uso no mundo atual; e assim por diante. Com fórmulas mais complexas, poderíamos citar as **proteínas**, as **vitaminas**, os **hormônios**, os **medicamentos** etc.



O álcool comum é muito usado em bebidas e como solvente industrial e combustível para automóveis.



O vinagre, utilizado no tempero dos alimentos, é uma solução que contém ácido acético.



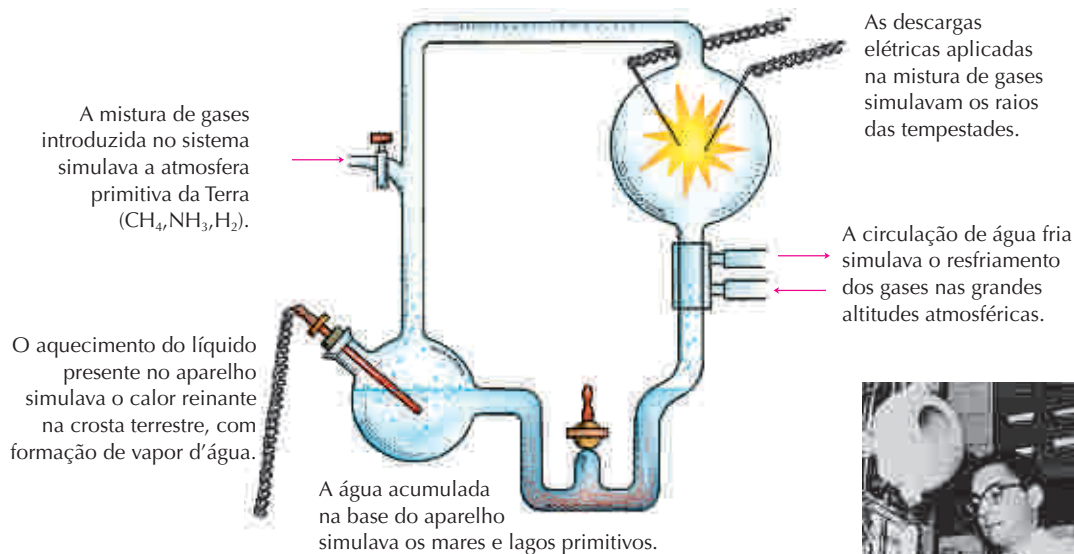
O açúcar comum é de grande importância na alimentação humana.

Além dos que já citamos, novos compostos têm sido criados, quase que diariamente, por meio do intenso trabalho de pesquisa que hoje se desenvolve na área da Química Orgânica. Tais compostos estão presentes em plásticos, tecidos, medicamentos, detergentes, corantes etc., proporcionando a todos nós mais conforto, mais saúde e inúmeros outros benefícios.



A ORIGEM DA VIDA

Na verdade, as substâncias ditas orgânicas são muito anteriores à presença do ser humano na Terra. Acredita-se que as moléculas orgânicas primitivas, formadas há cerca de 3,5 bilhões de anos, deram origem aos primeiros seres unicelulares em nosso planeta. Uma das teorias que se baseiam nessa idéia é a de Stanley Miller, cientista que efetuou a experiência relatada abaixo.

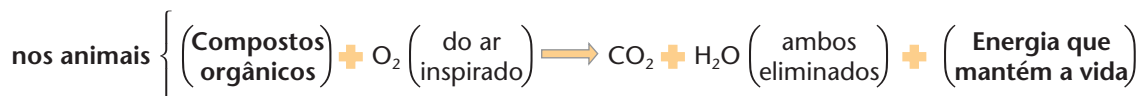
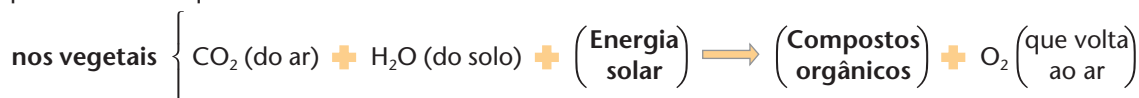


Stanley Miller, fotografado ao lado do aparelho em que foram simuladas as condições atmosféricas supostamente predominantes na Terra primitiva.



Depois de manter o aparelho em funcionamento por alguns dias, Miller verificou que a água acumulada na base do aparelho continha moléculas orgânicas semelhantes às das biomoléculas presentes no seres vivos atuais.

Além de sua importância na origem da vida, os compostos orgânicos constituem, até hoje, a parte fundamental de todo o **ciclo da vida** existente na Terra. De um modo bastante resumido, podemos dizer que:



Por fim, é muito importante notar que, nas equações acima, aparecem **matéria e energia** — que, como sabemos, representam o objeto fundamental de estudo da Química.

FRANK & ERNEST ® by Bob Thaves



2 O NASCIMENTO DA QUÍMICA ORGÂNICA

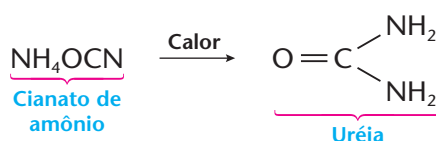
No século XVIII, Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) conseguiu isolar ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) da uva, ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) do limão, ácido láctico ($C_3H_6O_3$) do leite, glicerina ($C_3H_8O_3$) da gordura, uréia (CH_4N_2O) da urina etc.

Foi por esse motivo que Torbern Olof Bergman (1735-1784) definiu, em 1777, a **Química Orgânica** como a Química dos compostos existentes nos **organismos vivos**, vegetais e animais, enquanto a **Química Inorgânica** seria a Química dos compostos existentes no reino mineral.

Nessa mesma época, Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) conseguiu analisar vários compostos orgânicos e constatou que **todos continham o elemento químico carbono**.

Em 1807, Jöns Jakob Berzelius lançou a idéia de que somente os seres vivos possuíam uma “**força vital**” capaz de produzir os compostos orgânicos; em outras palavras, criava-se a idéia de que as substâncias orgânicas jamais poderiam ser **sintetizadas**, isto é, preparadas artificialmente — quer em um laboratório, quer numa indústria.

Em 1828, porém, Friedrich Wöhler efetuou a seguinte reação:



Desse modo, a partir de um composto mineral (cianato de amônio), Wöhler chegou a um composto orgânico (a uréia, que existe na urina dos animais); começava assim a **queda da teoria da força vital**.

Nos anos que se seguiram à síntese de Wöhler, muitas outras substâncias orgânicas foram sintetizadas (acetileno, metanol etc.). Em 1845, Adolphe Wilhelm Hermann Kolbe (1818-1884) conseguiu realizar a primeira síntese de um composto orgânico (o ácido acético) a partir de seus elementos. Desse modo, desde a metade do século XIX, os químicos passaram a acreditar na possibilidade de síntese de qualquer substância química. Abandonou-se, definitivamente, a idéia de que os compostos orgânicos deveriam sempre se originar do reino vegetal ou do reino animal. Em consequência, Friedrich August Kekulé (1829-1896) propôs, em 1858, o conceito, que hoje usamos, segundo o qual **Química Orgânica é a química dos compostos do carbono**.

Química Orgânica é a parte da Química que estuda os compostos do carbono.

A **Química Inorgânica** (ou **Mineral**), por sua vez, é a parte da Química que estuda os **compostos que não têm carbono**, isto é, os **compostos de todos os demais elementos químicos**. Apesar disso, o número de compostos “inorgânicos” conhecidos é muito menor que o de compostos “orgânicos”.

Em verdade, essa divisão da Química em Orgânica e Inorgânica é apenas **didática**, pois as leis que explicam o comportamento dos compostos orgânicos são as mesmas que explicam o dos inorgânicos. Além disso, existem substâncias, como, por exemplo, CO , CO_2 , H_2CO_3 e carbonatos, HCN e cianetos etc., que são consideradas **compostos de transição**, pois **encerram carbono** mas têm propriedades mais próximas às dos **compostos inorgânicos**.

Jöns Jakob Berzelius

Químico sueco, nasceu em 1779 e faleceu em 1848. Berzelius é considerado um dos fundadores da Química moderna, pois, como experimentador hábil, teórico perspicaz, organizador incansável e pedagogo dedicado, foi um dos químicos mais influentes da primeira metade do século XIX. Entre 1830 e 1840 trabalhou na criação dos símbolos dos elementos químicos, que são usados até hoje. Apesar de sua grande contribuição para a Química, insistiu em defender a teoria da força vital, derrubada mais tarde por comprovação experimental.



Friedrich Wöhler

Químico alemão, nasceu em 1800 e faleceu em 1882. Estudou com Berzelius, do qual se tornou grande amigo. A síntese da uréia, a partir do cianato de amônio, imortalizou Wöhler e foi o ponto de partida para a derrubada da teoria da força vital, defendida por seu amigo Berzelius.





É relevante notar que o século XIX foi muito importante para o desenvolvimento da Química. De fato, a união dos trabalhos de laboratório com as idéias teóricas a respeito da constituição da matéria conseguiu tirar a Química de uma situação de empirismo (isto é, sem princípios racionais) para uma posição mais racional, com metodologias bem definidas de trabalho.

3 A EVOLUÇÃO DA QUÍMICA ORGÂNICA

3.1. Histórico

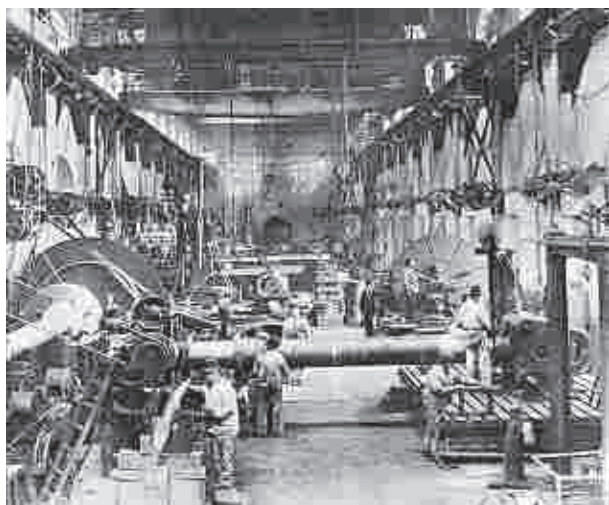
Devemos lembrar que, no século XVIII, começou na Inglaterra a chamada **Revolução Industrial**. Como decorrência, apareceram no século XIX novos tipos de atividade humana, que passaram a exigir conhecimentos químicos. O uso crescente de máquinas exigiu a produção de mais ferro e aço, para a qual os fornos siderúrgicos exigiam quantidades crescentes de carvão. Apelou-se então para o carvão mineral, que era transformado em carvão coque. Dessa transformação surgiram novos compostos químicos, como os corantes necessários à produção sempre crescente das fábricas de tecidos.

As sínteses orgânicas também aumentaram vertiginosamente na segunda metade do século XIX. Em 1856, o químico inglês William Perkin (1838-1907) preparou o primeiro corante sintético — a mauveína. Com os corantes e perfumes que criou, Perkin enriqueceu e serviu como exemplo para o desenvolvimento da indústria química na Inglaterra. Na Alemanha, August Wilhelm von Hofmann (1818-1892), que havia sido professor de Perkin, também descobriu vários corantes: a magenta (1858), a alizarina (1869) e o índigo (1880). Esses corantes não só serviram para a indústria têxtil e para o desenvolvimento da Biologia (com a coloração e o estudo dos microorganismos ao microscópio), como também possibilitaram o grande desenvolvimento da indústria química alemã no final do século XIX.

A Revolução Industrial então em curso incluiu a construção de estradas de ferro, que, com seus aterros e túneis, provocou um rápido desenvolvimento das indústrias de explosivos. É importante notar que, na segunda metade do século XIX, além do grande desenvolvimento da **Química de laboratório**, consolidou-se também uma **Química aplicada**, dirigida para os processos industriais.

A partir dessa época, aprofundou-se cada vez mais o casamento entre a **ciência** e a **tecnologia**. Tornava-se cada vez mais claro que, para as **atividades práticas** da Química, eram necessários **conhecimentos teóricos**, e vice-versa. Em 1897, já havia na Alemanha 4.000 químicos trabalhando nas indústrias.

Na primeira metade do século XX, assistiu-se ao grande desenvolvimento da indústria química orgânica nos Estados Unidos, com a descoberta, por exemplo, de inúmeros plásticos, como o raíom, o náilon, o teflon, o poliéster etc. O século XX marcou também a substituição do **carvão** pelo **petróleo** como principal fonte de matéria-prima para a indústria química orgânica. Com isso surgiu uma gigantesca indústria petroquímica, tendo os materiais plásticos como produto principal.



GIUSEPPE GIORCELLI / CID

Estaleiro pertencente à Companhia Marítima da França (1900).



MANSSELL / TIME LIFE PICTURES-GETTY IMAGES

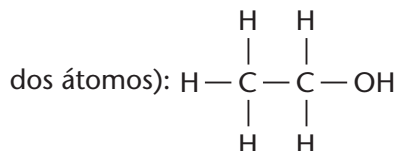
Operários trabalhando na construção da Northern Rail, Inglaterra, em 1897.

3.2. Síntese e análise na Química Orgânica

Na evolução da Química Orgânica, é muito importante destacar a existência do binômio **síntese-análise**.

Mas, afinal, o que são **sínteses** e **análises** orgânicas? Vejamos, como exemplo, o caso do álcool comum:

- **sínteses** do álcool comum são os processos e reações que permitem produzi-lo (evidentemente, são preferidos os processos de execução mais simples, que produzam o álcool de forma econômica, com bom rendimento e bom grau de pureza);
- **análises** do álcool comum são os processos e reações que permitem concluir que essa substância é formada por **C**, **H** e **O**, ligados na proporção C_2H_6O e com a seguinte estrutura ("arrumação"



Resumindo, podemos dizer, em termos simples, que:

Sínteses são os processos e reações que permitem produzir uma determinada substância (partindo-se, em geral, de substâncias mais simples).

Análises são os processos e reações que permitem determinar a estrutura da molécula de uma dada substância (isto é, de que maneira os átomos estão "arrumados" na estrutura da molécula considerada).

É interessante lembrar, por exemplo, que muitos medicamentos modernos foram obtidos por "imitação" de substâncias extraídas de plantas medicinais (algumas já conhecidas há muito pelos povos mais primitivos). E como isso é feito? Em linhas bastante gerais, aproveita-se o binômio **síntese/análise** da seguinte maneira: extrai-se, da planta, a substância de efeito curativo; faz-se a **análise** para determinar a estrutura de sua molécula (isto é, a "arrumação" dos átomos na estrutura dessa molécula); a seguir, efetua-se a **síntese** da mesma substância em laboratório (e depois na indústria farmacêutica). O fato mais importante, nesse processo, é que se podem **introduzir variações** na molécula da substância (isto é, acrescentar ou retirar átomos, ou alterar apenas a "arrumação" dos átomos), de modo a obter medicamentos mais eficazes e com menos efeitos colaterais. Nesse procedimento, as indústrias farmacêuticas investem bilhões de dólares anualmente.



Farmacêutica utilizando balança digital numa farmácia de manipulação.

4 A QUÍMICA ORGÂNICA NOS DIAS ATUAIS

Atualmente a humanidade dispõe de:

- **compostos orgânicos naturais**, cujas fontes principais são o petróleo, o carvão mineral, o gás natural, os produtos agrícolas etc.;
- **compostos orgânicos sintéticos**, produzidos artificialmente pelas indústrias químicas, que fabricam desde plásticos e fibras têxteis até medicamentos, corantes, inseticidas etc.



As fibras sintéticas estão em tecidos, forrações, tapetes etc.



Os medicamentos contêm uma grande variedade de compostos orgânicos.



O teflon, resistente ao calor, é usado em panelas, em tábuas de passar roupa e em outros utensílios domésticos.

Todo esse desenvolvimento é possível porque existem, em grandes universidades e grandes indústrias, equipes de químicos (e outros cientistas) que trabalham em conjunto e se dedicam à **pesquisa** e ao **desenvolvimento** de novos processos e produtos químicos. As indústrias, em particular, investem grandes somas visando à descoberta de novos processos e produtos que possam, além de lhes trazer de volta os investimentos, gerar lucros.

Desde fins do século XIX até hoje, a Química Orgânica teve, sem dúvida, uma evolução muito grande. Isso pode ser comprovado, por exemplo, pelo número de compostos orgânicos conhecidos (quer extraídos da natureza, quer sintetizados):

- em 1880, eram conhecidos cerca de 12.000 compostos;
- em 1910, cerca de 150.000 compostos;
- em 1940, cerca de 500.000 compostos;
- atualmente, cerca de 18.000.000 de compostos.

Com seu desenvolvimento, a Química Orgânica acabou se subdividindo e dando origem a mais um ramo da ciência — a **Bioquímica** —, que estuda as substâncias mais intimamente ligadas à vida dos vegetais e animais, como, por exemplo, os alimentos, as vitaminas, os hormônios, os ácidos nucleicos (existentes no núcleo das células vivas) etc. Da Bioquímica surgiram outros ramos da ciência e da tecnologia, como a **Biologia Molecular** e a **Biotecnologia**. Essas divisões e subdivisões que ocorrem na ciência são normais na evolução do conhecimento humano.

FRANK & ERNEST® by Bob Thaves



Os compostos orgânicos, sejam naturais ou sintéticos, apresentam-se em geral misturados com outros, orgânicos ou inorgânicos. O primeiro trabalho a ser efetuado no laboratório é separar uns dos outros, purificando-os o máximo possível. Isso é conseguido pelos processos mecânicos e físicos de separação como destilação, cristalização etc. Esse trabalho é denominado **análise orgânica imediata**.

Em seguida, procuramos determinar **quais são os elementos químicos e quanto há de cada elemento** num determinado composto orgânico que foi isolado. Isso é denominado **análise orgânica elementar**, e se subdivide em **análise elementar qualitativa** (quando se procura **identificar** os elementos químicos presentes no composto) e em **análise elementar quantitativa** (quando se procura **dosar** os elementos que foram identificados).

Em geral a análise elementar costuma destruir o composto orgânico, transformando seus elementos em compostos inorgânicos ou minerais, que são de identificação e dosagem mais fáceis. Por isso essa prática também é denominada **mineralização da substância orgânica**. Assim, por processos adequados:

- o **carbono** é transformado em CO_2 ;
- o **hidrogênio** é transformado em H_2O ;
- o **nitrogênio** é transformado em N_2 , NH_3 ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- os **halogênios** (Cl , Br , I), em haletos de prata (AgCl , AgBr , AgI);
- o **enxofre**, em sulfetos ou sulfatos; e assim por diante.

Com os resultados numéricos da análise elementar podemos calcular a **composição centesimal** e a **fórmula mínima** do composto orgânico. Nesses cálculos, empregamos o **cálculo estequiométrico** e o **cálculo de fórmulas**, e às vezes o **cálculo de volumetria**.

Atualmente existem outras formas muito eficientes de análise de um composto orgânico, como, por exemplo, as análises espectrométricas (espectrometria de massas) e as espectroscópicas (ressonância magnética nuclear), que permitem as análises de quantidades diminutas do material orgânico.

ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Não cheire nem experimente substância alguma utilizada nesta atividade.

Este experimento deve ser realizado com a supervisão de um adulto, pois haverá a necessidade de manipular objetos quentes, podendo haver risco de queimaduras.

Indicamos que o reagente marcado com asterisco (*) seja preparado PELO PROFESSOR em solução adequadamente diluída.

Materiais

- 1 vela
- 1 pires branco
- fósforos
- 1 funil de vidro de haste longa seco
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (aq)*
- 1 conta-gotas

Procedimento

- Acenda uma vela e coloque, a uma distância de três ou quatro centímetros da chama, um pires branco.
- Observe e anote em seu caderno.

- Ainda com a vela acesa, coloque, a uma distância de três ou quatro centímetros da chama, um funil de vidro de haste longa (com a haste virada para cima).
- Observe e anote em seu caderno o que ocorre nas paredes da haste do funil.
- Pegue o funil, ainda com a vela acesa, e pingue duas gotas de hidróxido de cálcio na parede da parte mais larga ("boca") do funil.
- Gire-o de maneira a homogeneizar bem a solução pela parede.
- Coloque, a uma distância de três ou quatro centímetros da chama, o funil de vidro de haste longa (com a haste virada para cima).
- Observe e anote em seu caderno o que ocorre nas paredes da "boca" do funil.

Perguntas

- 1) O que ocorreu na superfície do pires branco que ficou próxima à chama?
- 2) O que ocorreu na haste do funil de vidro seco após certo tempo próximo à chama?
- 3) O que ocorreu na parede da parte mais larga do funil na qual foi gotejada solução de hidróxido de cálcio?



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Inicialmente, quais eram os compostos considerados orgânicos? E atualmente, quais são os compostos considerados orgânicos?
- Qual foi a fonte de compostos orgânicos utilizada no século XIX e por qual fonte ela foi substituída a partir do século XX?
- O que são sínteses orgânicas?
- O que são análises orgânicas?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 1 (Cesgranrio-RJ) O inseticida Parathion tem a seguinte fórmula molecular: $C_{10}H_{14}O_5NSP$. Escolha a alternativa que indica a massa de 1 mol desse inseticida.
- a) 53 g b) 106 g c) 152 g d) 260 g e) 291 g

Exercício resolvido

- 2 (UMC-SP) O ciclamato de sódio, utilizado como adoçante, é um composto orgânico cuja fórmula molecular é $NaC_6H_6O_3NS$. Determinar a porcentagem em massa de Na e de O no referido composto, sendo dadas as massas atômicas dos elementos químicos: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; Na = 23; S = 32.

Resolução

Cálculo da massa molecular do $NaC_6H_6O_3NS$: $23 + 12 \cdot 6 + 1 \cdot 6 + 16 \cdot 3 + 14 + 32 = 195$ u.
Agora, temos o cálculo pedido, que é um simples cálculo matemático de porcentagens:

$$\begin{aligned} &\bullet \text{ Para o Na } \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol (ou 195 g)} \text{ ————— } 23 \text{ g de Na} \\ 100 \text{ g} \text{ ————— } x \end{array} \right\} \quad x = 11,79\% \text{ de Na} \\ &\bullet \text{ Para o O } \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mol (ou 195 g)} \text{ ————— } 48 \text{ g de O} \\ 100 \text{ g} \text{ ————— } y \end{array} \right\} \quad y = 24,61\% \text{ de O} \end{aligned}$$

- 3 (Mackenzie-SP) No colesterol, cuja fórmula molecular é $C_{27}H_{46}O$, a porcentagem de hidrogênio é aproximadamente igual a: (Massas molares (g/mol): C = 12; H = 1; O = 16)
- a) 46% b) 34% c) 12% d) 1% e) 62%

Exercício resolvido

- 4 3,60 g de um composto encerram 1,44 g de carbono, 0,24 de hidrogênio e 1,92 g de oxigênio. Qual é a composição centesimal (ou fórmula percentual) desse composto?

Resolução

Este problema, na verdade, “não envolve” Química. É apenas um cálculo matemático de porcentagens:

$$\begin{aligned} &\bullet \text{ Para o carbono } \left\{ \begin{array}{l} 3,60 \text{ g do composto} \text{ ————— } 1,44 \text{ g de C} \\ 100\% \text{ ————— } x \end{array} \right\} \quad x = 40,00\% \text{ de C} \\ &\bullet \text{ Para o hidrogênio } \left\{ \begin{array}{l} 3,60 \text{ g do composto} \text{ ————— } 0,24 \text{ g de H} \\ 100\% \text{ ————— } y \end{array} \right\} \quad y = 6,66\% \text{ de H} \\ &\bullet \text{ Para o oxigênio } \left\{ \begin{array}{l} 3,60 \text{ g do composto} \text{ ————— } 1,92 \text{ g de O} \\ 100\% \text{ ————— } z \end{array} \right\} \quad z = 53,33\% \text{ de O} \end{aligned}$$

Evidentemente, a soma das porcentagens de todos os elementos formadores de uma substância deve ser igual a 100%. Nesse caso, a soma nos dá 99,99% devido às aproximações feitas nos cálculos das porcentagens do hidrogênio e do oxigênio.



- 5 (UFSM-RS) Em 3,7 g do medicamento AZT, utilizado para o tratamento de pacientes com síndrome da imunodeficiência adquirida (AIDS), encontraram-se 1,84 g de C, 0,24 g de H, 0,98 g de O e 0,64 g de N. Qual a fórmula percentual desse medicamento?

- a) C = 49,7%, H = 1,6%, O = 29,7%, N = 18,9%
b) C = 24,9%, H = 3,2%, O = 53,0%, N = 18,9%
c) C = 53,0%, H = 6,5%, O = 13,3%, N = 27,2%
d) C = 24,9%, H = 1,6%, O = 56,1%, N = 17,3%
e) C = 49,7%, H = 6,5%, O = 26,5%, N = 17,3%

Exercício resolvido

- 6 Calcule a composição centesimal (ou percentual) de um composto sabendo que a queima de 0,228 g do composto produziu 0,704 g de CO_2 e 0,324 g de H_2O .
Massas atômicas: H = 1; C = 12; O = 16.

Resolução

Para o carbono, temos:

- cálculo da massa de carbono existente em 0,228 g do composto:

$$\begin{array}{ccc} \text{C (do composto)} & \longrightarrow & \text{CO}_2 \\ \hline 12 \text{ g} & & 44 \text{ g} \\ x & & 0,704 \text{ g} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = 0,192 \text{ g de carbono} \end{array} \right.$$

- cálculo da porcentagem de carbono no composto:

$$\begin{array}{ccc} 0,228 \text{ g (do composto)} & \longrightarrow & 0,192 \text{ g de C} \\ \hline 100\% & & y \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} y \approx 84,2\% \text{ de C} \end{array} \right.$$

Para o hidrogênio, temos:

- cálculo da massa de hidrogênio existente em 0,228 g do composto:

$$\begin{array}{ccc} 2 \text{ H (do composto)} & \longrightarrow & \text{H}_2\text{O} \\ \hline 2 \text{ g} & & 18 \text{ g} \\ x & & 0,324 \text{ g} \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} x = 0,036 \text{ g de hidrogênio} \end{array} \right.$$

- cálculo da porcentagem de hidrogênio no composto:

$$\begin{array}{ccc} 0,228 \text{ g (do composto)} & \longrightarrow & 0,036 \text{ g de H} \\ \hline 100\% & & y \end{array} \quad \left\{ \begin{array}{l} y \approx 15,8\% \text{ de H} \end{array} \right.$$

Conclusão: a composição centesimal pedida é 84,2% de C e 15,8% de H.

Observação: A **determinação da porcentagem do oxigênio** eventualmente existente num composto orgânico é uma operação difícil de ser executada no laboratório. Por isso, costuma-se calcular a porcentagem do oxigênio “por diferença”. Neste exemplo — somando 84,2% de C e 15,8% de H, temos 100%, indicando que no composto não existe nada além de carbono e hidrogênio. Todavia, quando essa soma resulta inferior a 100%, **atribui-se essa diferença ao elemento oxigênio**.

- 7 (UFRN) Um método de análise desenvolvido por Lavoisier (1743-1794) e aperfeiçoado por Liebig (1803-1873) permitiu determinar a composição percentual dos hidrocarbonetos. O procedimento baseia-se na combustão total — em excesso de oxigênio (O_2) — da amostra analisada, em que todo carbono é convertido em gás carbônico (CO_2) e todo hidrogênio, transformado em água (H_2O).

A queima de 0,50 g de um hidrocarboneto, em presença de oxigênio em excesso, fornece 1,65 g de dióxido de carbono (CO_2) e 0,45 g de água (H_2O).

Considerando as informações acima, pode-se afirmar que as porcentagens em peso de carbono (C) e hidrogênio (H) no hidrocarboneto são, respectivamente:

- a) 85% e 15% b) 95% e 5% c) 90% e 10% d) 91% e 9%

Exercício resolvido

- 8 (UCB-DF) Uma substância orgânica contém 72% de carbono, 12% de hidrogênio e 16% de oxigênio. A fórmula mínima dessa substância é:

(Dados: C – 12 u, O – 16 u, H – 1 u)

- a) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ b) $\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2$ c) $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_{16}$ d) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$ e) $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$



Resolução

Dados	Divisão pelas massas atômicas correspondentes	Divisão pelo menor dos quocientes obtidos (no caso 1)	Fórmula pedida
72% de C	$\frac{72}{12} = 6$	6	$C_6H_{12}O$
12% de H	$\frac{12}{1} = 12$	12	
16% de O	$\frac{16}{16} = 1$	1	

Alternativa a

- 9 (Vunesp) Um composto de carbono, hidrogênio e oxigênio apresenta na sua constituição 40,0% de carbono e 6,6% de hidrogênio (massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16). A sua fórmula mínima é:

a) CHO b) CH₂O c) CHO₂ d) C₂HO e) C₂H₂O

Exercício resolvido

- 10 (FEI-SP) A composição centesimal de uma substância orgânica é de 40% de carbono, 6,67% de hidrogênio e 53,33% de oxigênio (massas atômicas: O = 16; C = 12; H = 1). Se sua massa molecular é 180 gramas, sua fórmula molecular é:

a) C₈H₄O₅ b) C₆H₁₂O₆ c) C₅H₈O₇ d) C₇H₁₆O₅ e) C₄H₄O₈

Resolução

Supondo a fórmula pedida como sendo C_xH_yO_z, temos:

$$\begin{aligned} \bullet \text{ Para o C } & \left\{ \begin{array}{l} 100\% \text{ de composto} \quad \text{---} \quad 40\% \text{ de C} \\ 180 \text{ g} \quad \quad \quad \quad \quad 12x \end{array} \right\} x = 6 \\ \bullet \text{ Para o H } & \left\{ \begin{array}{l} 100\% \text{ de composto} \quad \text{---} \quad 6,67\% \text{ de H} \\ 180 \text{ g} \quad \quad \quad \quad \quad 1y \end{array} \right\} y \approx 12 \\ \bullet \text{ Para o O } & \left\{ \begin{array}{l} 100\% \text{ de composto} \quad \text{---} \quad 53,33\% \text{ de O} \\ 180 \text{ g} \quad \quad \quad \quad \quad 16z \end{array} \right\} z = 6 \end{aligned}$$

Portanto a fórmula pedida é C₆H₁₂O₆.

Alternativa b

- 11 (Vunesp) A massa de 1 mol de vanilina, uma substância utilizada para dar sabor aos alimentos, é constituída por 96 g de carbono, 8 g de hidrogênio e 48 g de oxigênio. São dadas as massas molares, em g/mol: vanilina = 152; H = 1; C = 12; O = 16. As fórmulas empírica (mínima) e molecular da vanilina são, respectivamente:

a) C₃H₄O e C₉H₁₂O₂ d) C₅H₅O e C₁₁H₁₄O
b) C₃H₄O₂ e C₇H₁₂O₄ e) C₈H₈O₃ e C₈H₈O₃
c) C₅H₅O e C₁₀H₁₀O₂



Flor da planta *Vanilla planifolia*, de onde se extrai a vanilina.

CHRIS HELLER / CORBIS-
STOCK PHOTOS

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas
em seu caderno

- 12 (PUC-RS) Considerando-se os seguintes compostos orgânicos:

I. C₃H₆

II. C₂H₅OH

III. CH₄

qual a alternativa que apresenta os compostos em ordem decrescente de porcentagem de carbono presente?

a) I, II e III

b) I, III e II

c) II, III e I

d) II, I e III

e) III, II e I

- 13 (PUC-MG) As espécies químicas que apresentam a mesma composição centesimal são:

a) CO₂ e CO

b) CH₄ e C₂H₆

c) C₆H₆ e C₃H₄

d) C₆H₁₂O₆ e C₂H₄O₂

e) C₁₂H₂₂O₁₁ e C₆H₁₂O₆

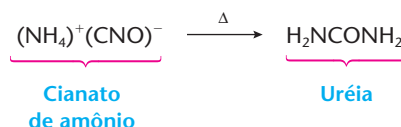
- 14 (Unicenp-PR) O benzeno da fórmula molecular C_6H_6 é um líquido incolor, de odor agradável, bastante volátil, cujos vapores são tóxicos. O benzeno tem a mesma fórmula mínima que o:

	Composto	Fórmula molecular
a)	etano	C_2H_6
b)	buteno	C_4H_8
c)	acetileno	C_2H_2
d)	metano	CH_4
e)	etanol	C_2H_5OH

- 15 (Vunesp) A nicotina contém 73,5% de carbono, 8,6% de hidrogênio e 17,3% de nitrogênio. Sabe-se que esse composto contém dois átomos de nitrogênio por molécula

(massas atômicas: C = 12; H = 1; N = 14). Quais são as fórmulas empírica (mínima) e molecular da nicotina?

- 16 (UGF-RJ) A química orgânica sintética iniciou seu desenvolvimento com a síntese da uréia realizada por Whöler, que derrubou a teoria da força vital. Whöler produziu uréia a partir de cianato de amônio, conforme a reação:



A quantidade de cianato de amônio (em gramas), necessária para preparar 3,1 mg de uréia, segundo a reação de Whöler, é igual a:

- a) 0,0031 c) 0,031 e) 0,6
b) 0,006 d) 0,31

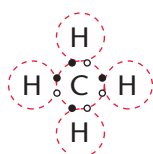
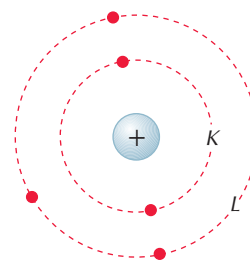
6 CARACTERÍSTICAS DO ÁTOMO DE CARBONO

O átomo de carbono apresenta certas particularidades que o tornam diferente dos demais elementos químicos; esse fato foi percebido na metade do século XIX, inicialmente por Kekulé, e possibilitou uma melhor compreensão da estrutura das substâncias orgânicas.

Dentre as principais características do átomo de carbono devemos citar:

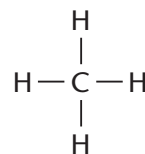
6.1. O carbono é tetravalente

O número atômico do carbono é 6, e sua configuração eletrônica apresenta dois elétrons na camada K e quatro elétrons na camada L. Tendo quatro elétrons em sua última camada eletrônica, o carbono os compartilha com quatro elétrons de outros átomos, para que se complete o octeto, atingindo-se a configuração estável. Formam-se, desse modo, **quatro ligações covalentes**. A tetravalência do carbono foi reconhecida já em 1858 por Kekulé (é o denominado **primeiro postulado de Kekulé**). Por exemplo, a estrutura do metano (CH_4) é:



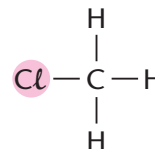
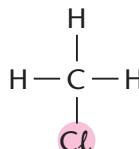
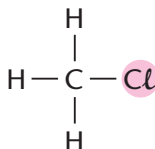
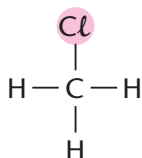
Fórmula eletrônica ou de Lewis

ou, abreviadamente,



Fórmula estrutural ou de Kekulé

Além disso, é importante destacar que **as quatro valências do carbono são iguais entre si**. Assim, por exemplo, as quatro fórmulas exemplificadas a seguir representam, na realidade, **um único composto**, de fórmula molecular CH_3Cl :



A igualdade entre as quatro valências do carbono é conhecida como **segundo postulado de Kekulé**.

6.2. O carbono forma ligações múltiplas

Nos exemplos anteriores (CH_4 e CH_3Cl), vimos o carbono formando uma única ligação — **ligação simples** — com cada átomo de hidrogênio ou de cloro. Entretanto, um átomo de carbono pode estabelecer duas ou três ligações com um segundo átomo, formando, respectivamente, uma **ligação dupla** ou uma **ligação tripla**. Por exemplo:

Ligação dupla entre dois átomos de carbono	>C=C<	Eletronicamente $\cdot\text{C}::\text{C}\cdot$
Ligação dupla entre um carbono e um oxigênio	>C=O	$\cdot\text{C}::\ddot{\text{O}}\cdot$
Ligação tripla entre dois átomos de carbono	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	$\cdot\text{C}:::\text{C}\cdot$
Ligação tripla entre um carbono e um nitrogênio	$\text{—C}\equiv\text{N}$	$\cdot\text{C}:::\text{N}\cdot$

6.3. O carbono liga-se a várias classes de elementos químicos

O carbono está na coluna 4A, no “meio” do 2º período da Tabela Periódica:

1A							8A
H	2A	3A	4A	5A	6A	7A	He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Metais				Não-metais			

O carbono fica, portanto, a “meio caminho” entre os metais e os não-metais, isto é, entre os elementos eletropositivos e os eletronegativos. Não sendo nem eletropositivo nem eletronegativo, o carbono pode ligar-se ora a elementos eletropositivos (como o **hidrogênio**), ora a elementos eletronegativos (como o **oxigênio**).

Na verdade, o **hidrogênio** sempre aparece nos **compostos orgânicos típicos** (são poucas as exceções, como, por exemplo, CCl_4 , C_2Cl_6 , CCl_2F_2 , etc.); depois do hidrogênio, os elementos mais frequentes, em compostos orgânicos, são o **oxigênio** e o **nitrogênio**. Por esse motivo, o **carbono**, o **hidrogênio**, o **oxigênio** e o **nitrogênio** costumam ser chamados de **elementos organógenos**, que significa “elementos formadores de compostos orgânicos”. É comum encontrarmos, ainda, outros elementos químicos, como **enxofre**, **fósforo**, **halogênios** (flúor, cloro, bromo, iodo) e até certos **metais** (como o ferro, o magnésio etc.) ligados a um átomo de carbono.

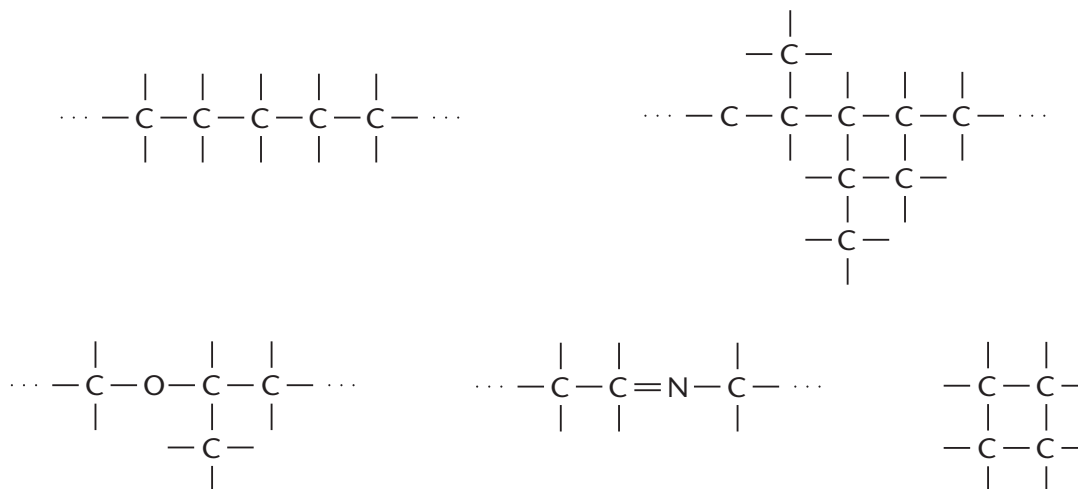
Desse fato resulta o costume de se classificarem os compostos orgânicos em:

- **compostos binários**, quando encerram **dois elementos** químicos (por exemplo: C e H);
- **compostos ternários**, quando encerram **três elementos** químicos (por exemplo: C, H e O);
- **compostos quaternários**, quando encerram **quatro elementos** químicos (por exemplo: C, H, O e N); e assim por diante.

6.4. O carbono forma cadeias

O átomo de carbono tem uma capacidade extraordinária de se ligar a outros átomos — de carbono, de oxigênio, de nitrogênio etc. — formando **encadeamentos** ou **cadeias** curtas ou longas e com as mais variadas disposições (esse fato é conhecido como **terceiro postulado de Kekulé**). São exatamente essas cadeias que irão constituir o “esqueleto” das moléculas das substâncias orgânicas.

Por exemplo:

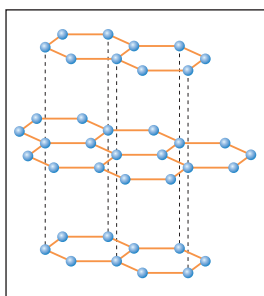


Existem outros elementos químicos que conseguem formar encadeamentos, como, por exemplo, o enxofre, o fósforo etc. Entretanto, **nenhum elemento químico apresenta a capacidade de formar cadeias tão longas, variadas e estáveis como o carbono.**

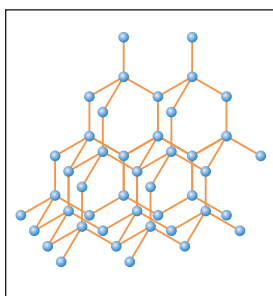
A capacidade de formar cadeias juntamente com as características anteriormente descritas (tetravalência, formação de ligações simples, duplas e triplas, e ligação com elementos eletropositivos ou eletronegativos) explicam a razão de o carbono ser capaz de formar um número enorme de compostos.

OBSERVAÇÃO

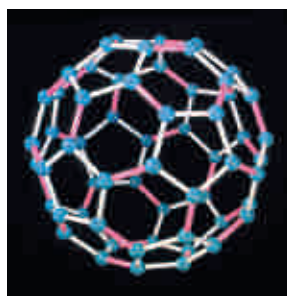
A grande versatilidade do carbono em formar ligações pode ser vista em suas próprias **formas alotrópicas**.



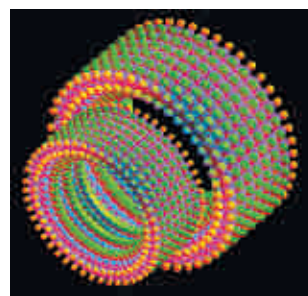
Grafite



Diamante



Fulereo



Nanotubo

Ultimamente os cientistas estão produzindo novas moléculas a partir dos fulerenos e nanotubos, cuja aplicação só o futuro nos revelará.

REVISÃO

Responda em seu caderno

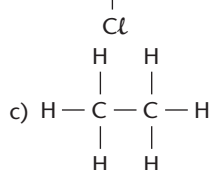
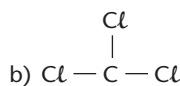
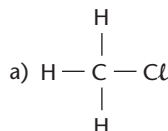
- Quantas valências o carbono possui? Elas são iguais ou diferentes?
- Um átomo de carbono pode se ligar a outro átomo por meio de que tipo de ligação?
- O carbono pode se ligar a átomos mais eletronegativos ou mais eletropositivos do que ele?
- O que são elementos organógenos?
- O que são cadeias?
- De acordo com o número de elementos presentes, como podem ser classificados os compostos orgânicos?



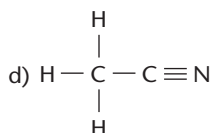
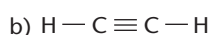
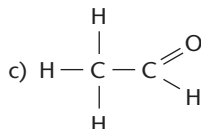
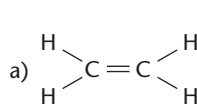
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

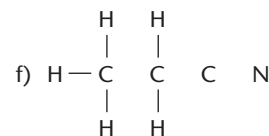
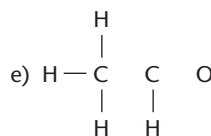
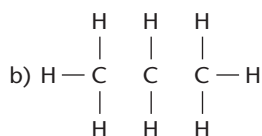
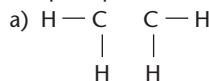
17 Escreva as fórmulas eletrônicas dos seguintes compostos:



18 Escreva as fórmulas eletrônicas dos seguintes compostos:



19 Copie no caderno e complete as ligações simples, duplas e triplas que estão faltando nas seguintes estruturas:



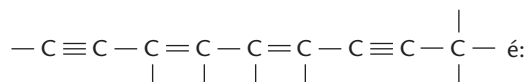
20 Copie no caderno e complete as seguintes fórmulas estruturais, acrescentando os átomos de hidrogênio que estão em falta:

- $\text{C}-\text{C}-\text{C}$
- $\text{C}=\text{C}$
- $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$
- $\text{C}-\text{C}-\text{Cl}$
- $\text{C}-\text{C}-\text{O}$
- $\text{C}\equiv\text{N}$

21 Copie no caderno e complete a estrutura $\text{C}-\text{C}$ acrescentando separadamente:

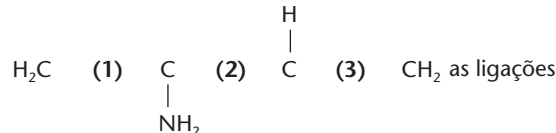
- um átomo de bromo e cinco de hidrogênio;
- um átomo de enxofre e seis de hidrogênio;
- um átomo de nitrogênio e sete de hidrogênio;
- um átomo de oxigênio e quatro de hidrogênio.

22 (PUC-RS) A fórmula molecular de um hidrocarboneto com cadeia carbônica



- C_9H_8
- C_9H_7
- C_9H_{10}
- C_9H_{12}
- C_9H_{11}

23 (UVA-CE) Na estrutura



representadas pelos algarismos são, respectivamente:

- simples, dupla, simples
- dupla, simples, dupla
- simples, tripla, dupla
- dupla, tripla, simples

7 CLASSIFICAÇÃO DOS ÁTOMOS DE CARBONO EM UMA CADEIA

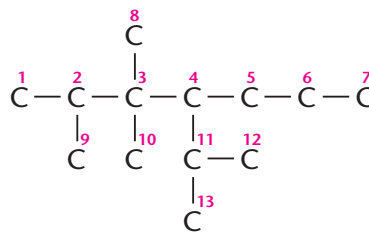
Conforme a posição em que se encontram na cadeia, os átomos de carbono classificam-se em:

Carbono primário: quando está ligado apenas a um outro átomo de carbono	Carbono secundário: quando está ligado a dois outros átomos de carbono	Carbono terciário: quando está ligado a três outros átomos de carbono	Carbono quaternário: quando está ligado a quatro outros átomos de carbono
$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ -\text{C}- \\ \end{array}$



Por exemplo, na cadeia orgânica simplificada ao lado:

- são carbonos primários: 1, 7, 8, 9, 10, 12 e 13;
- são carbonos secundários: 5 e 6;
- são carbonos terciários: 2, 4 e 11;
- é carbono quaternário: 3.



REVISÃO

Responda em seu caderno

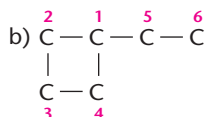
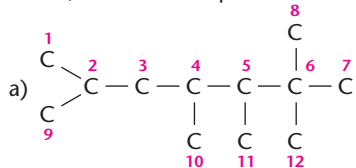
Conforme o número de ligações com outros átomos de carbono, como podem ser classificados os átomos de carbono em uma cadeia?



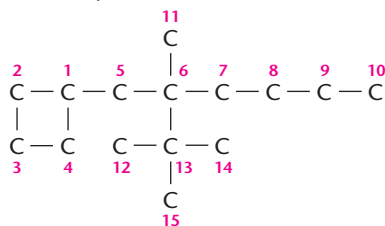
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 24 Classifique os átomos de carbono em primários, secundários, terciários ou quaternários nas seguintes cadeias:



- 25 Dentre os átomos de carbono que existem na cadeia carbônica abaixo, indique os primários, os secundários, os terciários e os quaternários.

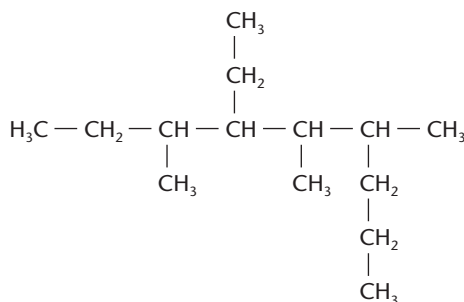


- 26 (Fatec-SP) Na fórmula $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$,

as quantidades totais de átomos de carbono primário, secundário e terciário são, respectivamente:

- a) 5, 1 e 3 c) 3, 3 e 2 e) 5, 2 e 2
b) 2, 3 e 4 d) 2, 4 e 3

- 27 (UFSM-RS) No composto



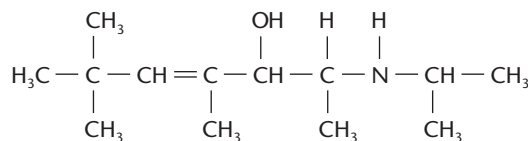
as quantidades de átomos de carbono primário, secundário e terciário são, respectivamente:

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

- 28 (Mackenzie-SP) O composto $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{NH}_2}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ apresenta:

- a) cadeia carbônica insaturada.
b) somente carbonos primários.
c) um carbono quaternário.
d) três carbonos primários e um terciário.
e) cadeia carbônica heterogênea.

- 29 (FGV-SP) O composto de fórmula



apresenta quantos carbonos primários, secundários, terciários e quaternários, respectivamente?

- a) 5, 5, 2 e 1
b) 5, 4, 3 e 1
c) 7, 4, 1 e 1
d) 6, 4, 1 e 2
e) 7, 3, 1 e 2

- 30 (PUC-RS) No eugenol, composto de odor agradável de

fórmula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ utilizado como

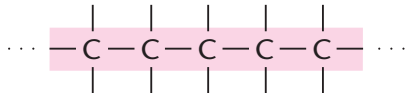
antisséptico bucal, o número de átomos de carbono secundário é:

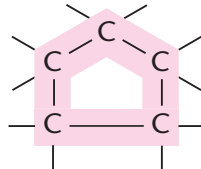
- a) 2
b) 3
c) 7
d) 8
e) 10

8 TIPOS DE CADEIA ORGÂNICA

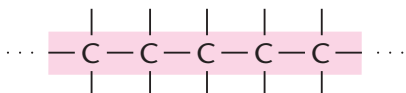
A existência de uma grande variedade de cadeias orgânicas nos obriga a classificá-las segundo vários critérios:

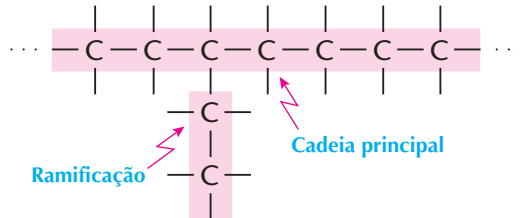
8.1. Quanto ao fechamento da cadeia

Cadeia aberta ou acíclica
Quando o encadeamento dos átomos não sofre nenhum fechamento.


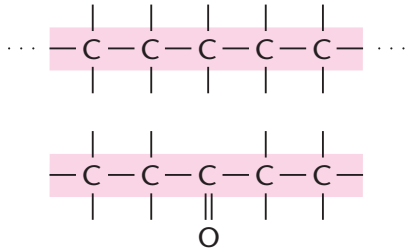
Cadeia fechada ou cíclica
Quando há fechamento na cadeia, formando-se um ciclo , núcleo ou anel .


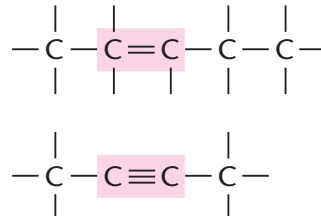
8.2. Quanto à disposição dos átomos

Cadeia normal
Quando o encadeamento segue uma sequência única só aparecendo carbonos primários e secundários.


Cadeia ramificada
Quando na cadeia surgem ramos ou ramificações . Além de carbonos primários e secundários devemos ter carbonos terciários e/ou quaternários.


8.3. Quanto aos tipos de ligação

Cadeia saturada
Quando só existem ligações simples entre os átomos de carbono.

(Esta última é saturada porque a dupla ligação está fora da cadeia ocorrendo entre o carbono e o oxigênio.)

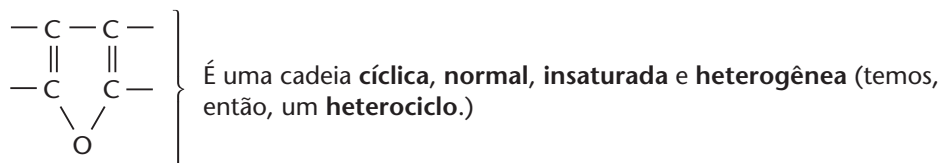
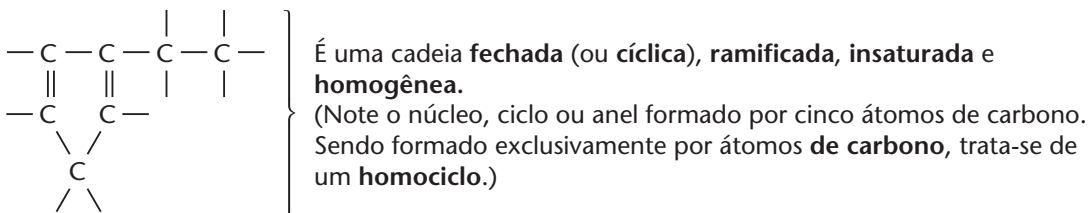
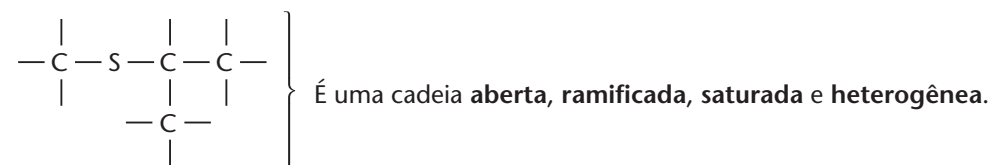
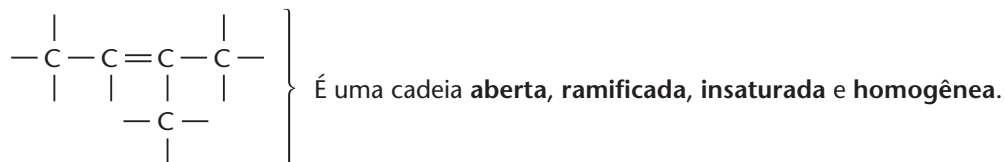
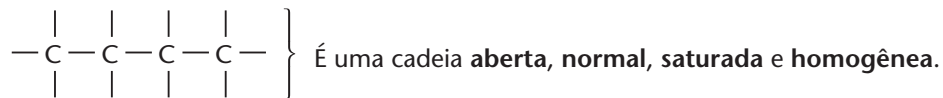
Cadeia insaturada
Quando, além das ligações simples, aparecem ligações duplas ou triplas.


8.4. Quanto à natureza dos átomos

Cadeia homogênea	Cadeia heterogênea
Quando na cadeia só existem átomos de carbono.	Quando na cadeia, além dos átomos de carbono, existem outros átomos (hetero-átomos).
(Esta última é homogênea porque o oxigênio está fora da cadeia.)	

OBSERVAÇÕES

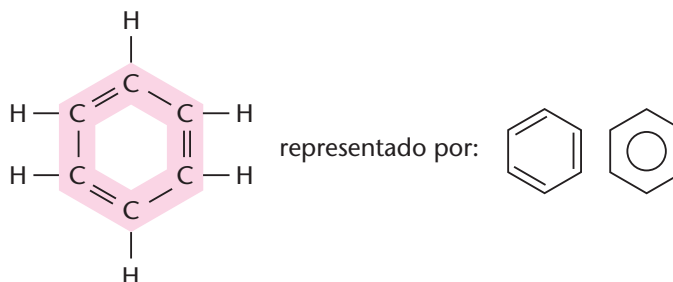
1ª É importante entender que as quatro classificações anteriores são **independentes**, isto é, **uma não exclui as outras**. Exemplificando:





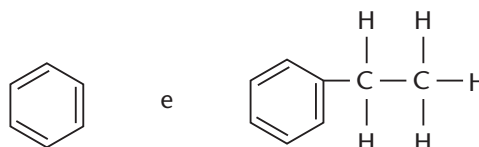
2ª Compostos aromáticos

Dentre as numerosas cadeias cíclicas que aparecem na Química Orgânica, uma das mais importantes é a que se denomina **núcleo** (ou **anel**) **benzênico**, nome proveniente do composto mais simples que apresenta esse anel — o **benzeno** (C_6H_6):



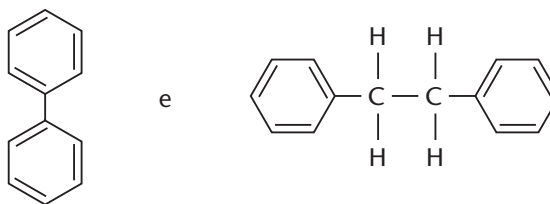
O anel benzênico forma os denominados **compostos aromáticos**, que se subdividem em:

a) **compostos aromáticos mononucleares** ou **mononucleados**, quando contêm um único anel benzênico; por exemplo:

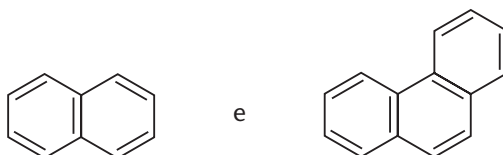


b) **compostos aromáticos polinucleares** ou **polinucleados**, quando contêm vários anéis benzênicos, que se subdividem em:

- **polinucleares isolados**, quando os anéis não possuem átomos de carbono em comum, como, por exemplo:



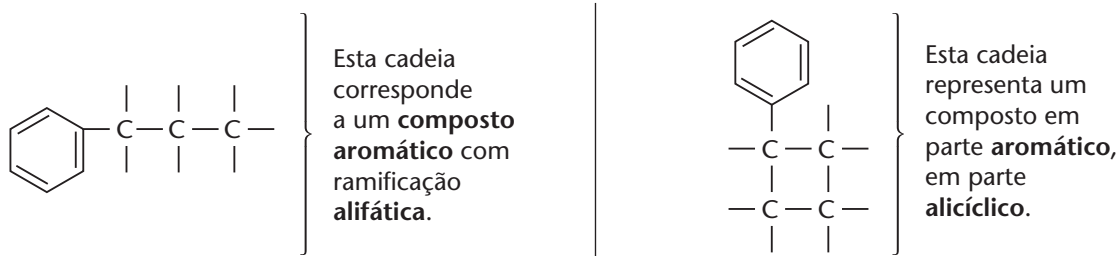
- **polinucleares condensados**, quando os anéis possuem átomos de carbono em comum, como, por exemplo:



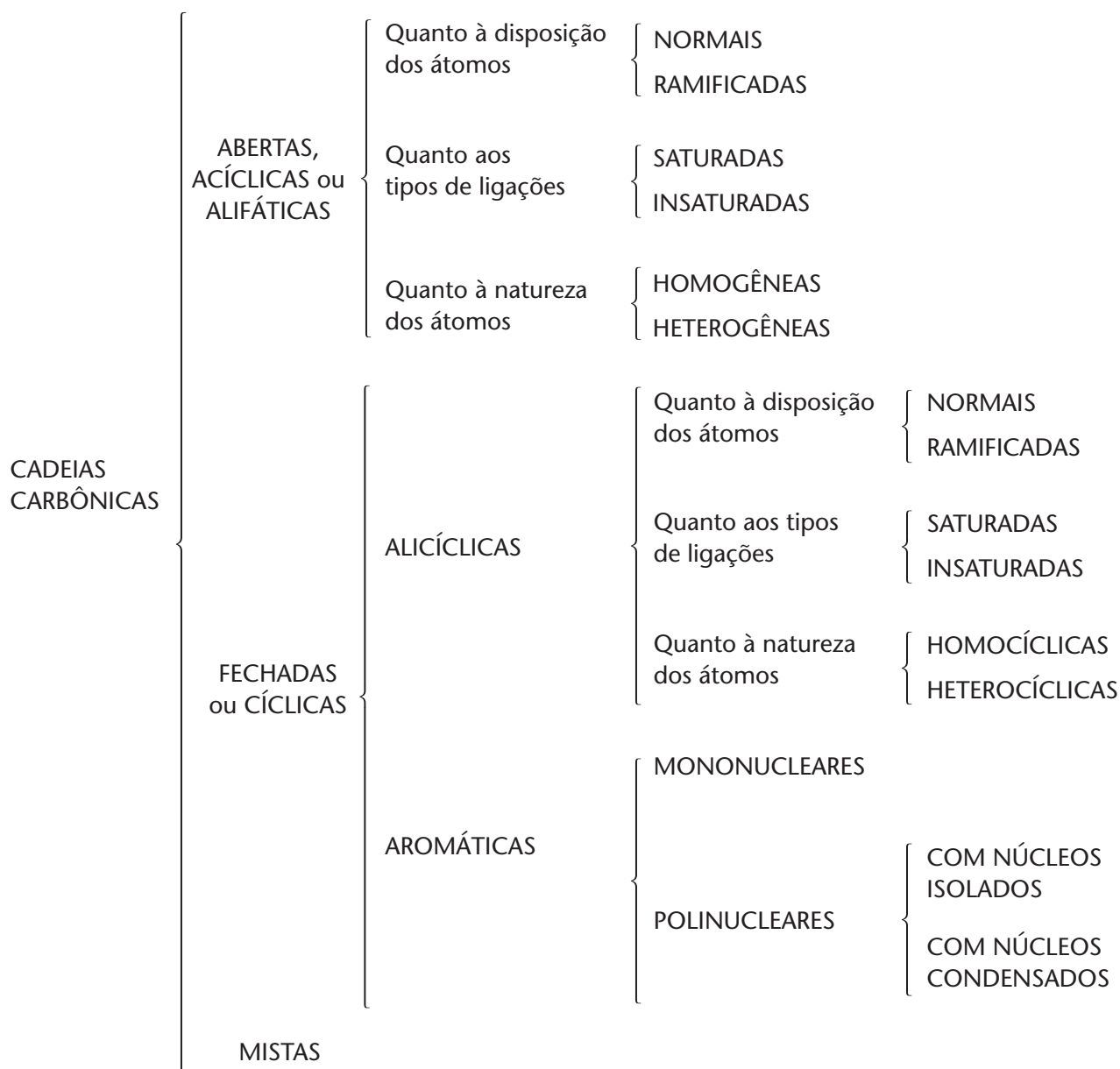
O número de compostos aromáticos conhecido é tão grande que praticamente determinou, dentro da Química Orgânica, uma nova divisão, denominada Química dos Aromáticos. Disso resulta outra classificação muito comum, que divide os compostos orgânicos em:

- compostos **alifáticos** (os que têm cadeias abertas);
- compostos **alícíclicos** (os que têm cadeias cíclicas que não sejam anéis benzênicos);
- compostos **aromáticos** (os que têm anéis benzênicos).

Evidentemente, são ainda muito comuns os **compostos mistos**, como, por exemplo:



8.5. Um resumo das cadeias carbônicas



Reprodução proibida. Art.184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

Com todas essas variações possíveis, cremos que o leitor já percebeu por que existem milhões de compostos orgânicos diferentes.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Quando uma cadeia é considerada aberta ou acíclica e quando é considerada fechada ou cíclica?
- Quando uma cadeia é considerada normal e quando é considerada ramificada?
- Quando uma cadeia é considerada saturada e quando é considerada insaturada?
- Quando uma cadeia é homogênea e quando é heterogênea?
- Qual a principal diferença entre compostos alifáticos, compostos alicíclicos e compostos aromáticos?



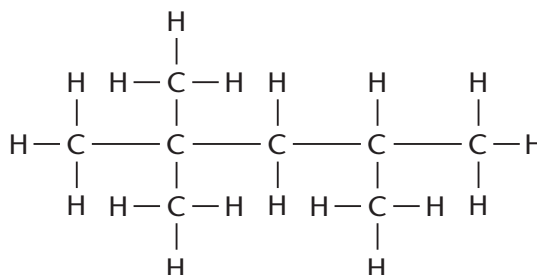


Registre as respostas em seu caderno

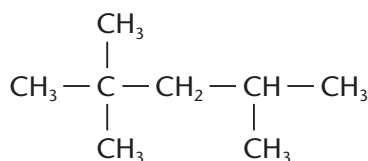
- f) 

9 FÓRMULA ESTRUTURAL

Em virtude da grande variedade de cadeias carbônicas que podem aparecer nos compostos orgânicos, são muito importantes as chamadas **fórmulas estruturais**, que nos revelam a **estrutura**, isto é, a **arrumação** ou **disposição dos átomos dentro das moléculas**. Por exemplo, uma estrutura muito encontrada na gasolina é a seguinte:

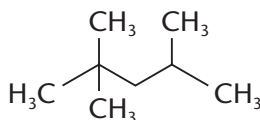


que normalmente é abreviada para:



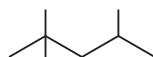
Esta última, denominada **fórmula estrutural condensada**, é a mais usada, pois, sem dúvida, é mais fácil de se escrever do que a primeira.

Outra versão ainda mais simplificada da mesma fórmula, seria:



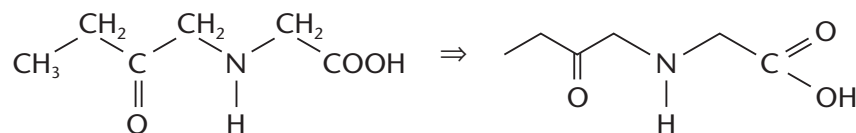
na qual a cadeia principal é representada por uma linha em ziguezague.

Podemos simplificá-la ainda mais omitindo os grupos CH_3 , resultando então:



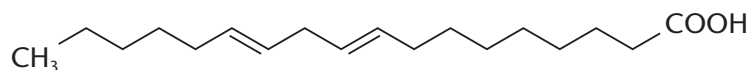
Em outras palavras, os C, CH, CH_2 e CH_3 ficam subentendidos, embora sejam escritos, às vezes, os grupos terminais da cadeia e das ramificações.

Havendo, porém, átomos diferentes do carbono e do hidrogênio, eles deverão ser escritos. Seja o exemplo de um outro composto:

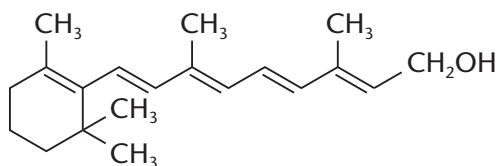


Vejamos mais dois exemplos de grande importância prática.

O **ácido linoléico** ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$), que existe em muitos vegetais (como algodão, soja, girassol etc.) e que é usado em tintas e vernizes, tem por estrutura:



A **vitamina A** ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}$), fator muito importante na nutrição, tem por estrutura:

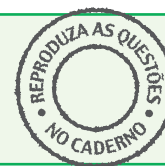




REVISÃO

Responda em seu caderno

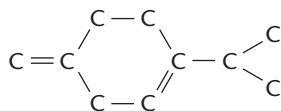
- a) O que indica a fórmula estrutural?
b) Qual a versão mais simplificada da fórmula estrutural e como ela é representada?



EXERCÍCIOS

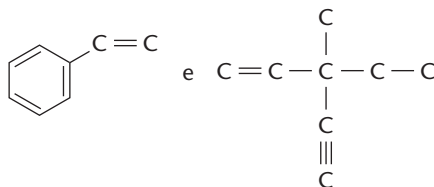
Registre as respostas em seu caderno

- 39 (UCDB-MS) Muitas plantas contêm substâncias orgânicas simples, como por exemplo hidrocarbonetos, responsáveis pelo odor e sabor. O β -terpineno, cuja cadeia carbônica é mostrada abaixo, é uma das substâncias responsáveis pelo odor do limão:



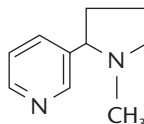
O número total de átomos de hidrogênio presentes nessa substância é:

- a) 20 b) 16 c) 10 d) 22 e) 14
- 40 (UCDB-MS) Os números de átomos de hidrogênio das seguintes substâncias orgânicas

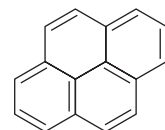


são respectivamente:

- a) 9 e 13 c) 14 e 12 e) 13 e 10
b) 7 e 10 d) 8 e 12
- 41 (Uece) A "nicotina" pode ser representada pela fórmula ao lado. Quantos átomos de carbono e quantos hidrogênios existem em uma molécula desse composto?



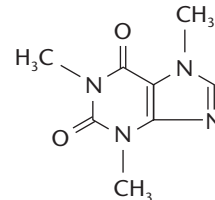
- a) 10 e 13 b) 10 e 14 c) 9 e 12 d) 8 e 14
- 42 (Cefet-RJ) O pireno, hidrocarboneto de núcleos condensados, obtido do alcatrão de hulha, solúvel em éter e insolúvel em água, apresenta a fórmula estrutural plana.



Pireno

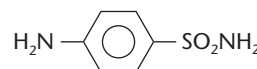
A fórmula molecular do pireno é:

- a) $C_{14}H_8$ c) $C_{16}H_{10}$ e) $C_{18}H_{12}$
b) $C_{15}H_{10}$ d) $C_{17}H_{12}$
- 43 (FCM-MG) A cafeína, um estimulante bastante comum no café, chá, guaraná etc., tem a fórmula estrutural indicada abaixo.



Podemos afirmar corretamente que a fórmula molecular da cafeína é:

- a) $C_5H_6N_4O_2$ c) $C_6H_9N_4O_2$ e) $C_8H_{10}N_4O_2$
b) $C_6H_{10}N_4O_2$ d) $C_3H_9N_4O_2$
- 44 (PUC-MG) Um composto orgânico de cadeia aberta, insaturada, ramificada, com carbono quaternário, tem cadeia principal com quatro carbonos. Sua fórmula molecular é:
- a) C_6H_{13} c) C_6H_{10} e) C_6H_6
b) C_6H_{11} d) C_6H_{14}
- 45 (UCDB-MS) A massa molecular da sulfanilamida é:



- a) 196 u b) 174 u c) 108 u d) 112 u e) 172 u

LEITURA

PRODUTOS ORGÂNICOS?

Atualmente ouve-se falar, com frequência, em **produtos orgânicos**. Normalmente essa expressão indica alimentos produzidos **sem a adição de adubos químicos e de agrotóxicos**.

A idéia começou a ser praticada com a produção de alface e outras verduras e, com o tempo, estendeu-se para legumes, frutas, café, vinho etc. Até mesmo os alimentos orgânicos que são industrializados não devem conter nenhum tipo de aditivo químico.



EDUARDO SANTALIESTRA



O preço dos produtos orgânicos é, em geral, superior ao dos produtos convencionais. No entanto, os consumidores acreditam que compensa pagar mais para terem um alimento mais saudável e saboroso.

A produção dos produtos orgânicos já é grande nos Estados Unidos e em vários países da Europa. Grandes marcas de produtos alimentícios já entraram, também, no campo dos produtos orgânicos. No Brasil, a produção vem aumentando, ano a ano, tanto para o consumo interno como para a exportação. O governo brasileiro já sancionou uma lei regulamentando-a, como noticiou o jornal *O Estado de S. Paulo*, de 28 de janeiro de 2004:

"[...] No dia 23 de dezembro de 2003, o governo aprovou a Lei 10.831, que regulamenta a produção, certificação e comercialização da agricultura orgânica no Brasil. Assim, os orgânicos passam a ser reconhecidos oficialmente como uma categoria de produto específica, à parte da convencional, sendo, por isso, mais preciso o registro e, conseqüentemente, o controle e o volume da produção. [...]" (p. G4)

Não há dúvida de que é muito salutar nossa preocupação com alimentos contaminados com venenos. Aliás, essa é uma das grandes batalhas desenvolvidas pelos ecologistas, preocupados com a saúde pública e com a preservação do meio ambiente. No entanto, as expressões "produtos orgânicos", "hortaliças orgânicas", "legumes orgânicos" etc. têm, sem dúvida, um emprego "forçado", pois todo e qualquer alimento, qualquer que seja seu método de produção, é formado, fundamentalmente, por substâncias orgânicas.

O MAGO DE ID

PARKER E HART



Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 46 O que é chamado de "produto orgânico", na linguagem do dia-a-dia?
- 47 Quais são as vantagens dos alimentos "orgânicos"?

DESAFIO

Registre as respostas em seu caderno

- 48 (UFF-RJ) Por muitos anos, os aborígenes da Austrália usaram folhas de eucalipto para combater dores, em particular a de garganta. O componente ativo dessas folhas foi identificado como **eucaliptol**, cuja massa molar é 154,0 g. Ao se analisar uma amostra de eucaliptol com 3,16 g, encontrou-se o seguinte resultado: C = 2,46 g; H = 0,37 g; O = 0,33 g. Considere essas informações e determine:
- a) a fórmula molecular do eucaliptol;
- b) a massa, em grama, de H_2O produzida na combustão completa da amostra.
- 49 (UFMG) A análise elementar de um hidrocarboneto X pode ser feita por meio da reação de oxidação, conforme a equação
- $$X(s) + 45 CuO(s) \longrightarrow 15 CO_2(g) + 15 H_2O(l) + 45 Cu(s)$$
- Assim sendo, é **correto** afirmar que, para o hidrocarboneto X, a proporção entre átomos de carbono e átomos de hidrogênio, **nessa ordem**, é de:
- a) 1 : 1 b) 1 : 2 c) 1 : 3 d) 2 : 3
- 50 (UFPE) A queima de 1 mol de vitamina C consome 5 mols de oxigênio (O_2), produz 6 mols de gás carbônico (CO_2) e 4 mols de água (H_2O). Qual é a fórmula molecular da vitamina C?
- a) $C_6H_4O_3$ b) $C_6H_8O_6$ c) $C_6H_8O_8$ d) C_3H_2O e) $C_2H_2O_3$



Eucalipto. (Foto referente ao exercício 48.)

- 51 (Vunesp) Um hidrocarboneto C_xH_y é queimado em excesso de oxigênio, segundo a reação:



Observou-se que, para cada 1,000 g de H_2O há formação de 1,955 g de CO_2 . Determine a fórmula empírica do hidrocarboneto (massas atômicas: $H = 1,0$; $C = 12$; $O = 16$).

- 52 (Unirio-RJ) A ampicilina, um antibiótico de amplo espectro de ação, contém 56% C, 5,4% H e 12% N em massa. Quantos átomos de carbono e de nitrogênio existem em 1 g desse antibiótico? (Dado: $N_A = 6 \cdot 10^{23}$)

- a) $6 \cdot 10^{23}$ e $3 \cdot 10^{23}$ d) $2,8 \cdot 10^{22}$ e $5,1 \cdot 10^{22}$
b) $3 \cdot 10^{23}$ e $6 \cdot 10^{23}$ e) $2,8 \cdot 10^{22}$ e $5,1 \cdot 10^{21}$
c) $2,8 \cdot 10^{24}$ e $5,1 \cdot 10^{24}$

- 53 (PUC-PR) Ao queimar completamente 5 g de certo hidrocarboneto gasoso, produziram-se 7,72 L de gás carbônico e 9,6 L de vapor de água medidos nas CNTP. Sabendo-se que 1 L do hidrocarboneto nas CNTP pesa 2,59 g, deduz-se que a fórmula molecular do hidrocarboneto é:

- a) C_2H_6 c) C_3H_8 e) C_4H_{10}
b) C_3H_6 d) C_4H_6

- 54 (IME-RJ) Um gás ideal desconhecido contendo 80% em massa de carbono e 20% em massa de hidrogênio tem massa específica 1,22 g/L, quando submetido à pressão de 1 atm e à temperatura de 27 °C. Calcule a massa molecular e escreva a fórmula molecular desse gás.

- 55 (Fuvest-SP) O aspartame, um adoçante artificial, pode ser utilizado para substituir o açúcar de cana. Bastam 42 miligramas de aspartame para produzir a mesma sensação de doçura que 6,8 gramas de açúcar de cana. Sendo assim, quantas vezes, aproximadamente, o número de moléculas de açúcar de cana deve ser maior do que o número de moléculas de aspartame para que se tenha o mesmo efeito sobre o paladar?

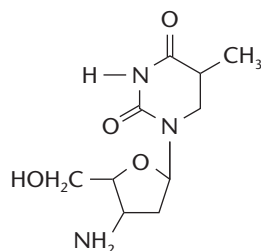
- a) 30 b) 50 c) 100 d) 140 e) 200

Dados: massas molares aproximadas (g/mol)

açúcar de cana: 340

adoçante artificial: 300

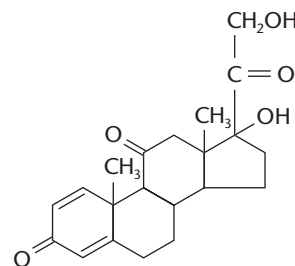
- 56 (Univali-SC) Uma das infecções mais dramáticas de nossos dias é causada pelo vírus HIV que, após um tempo maior ou menor, pode levar a pessoa a apresentar os sintomas da AIDS. Um medicamento capaz de inibir o avanço da moléstia é o AZT, que apresenta a seguinte fórmula estrutural:



Sua fórmula molecular é:

- a) $C_{10}H_{13}O_4N_5$ c) $C_{10}H_{17}O_4N_3$ e) $C_9H_{13}O_6N_3$
b) $C_{10}H_{13}O_3N_3$ d) $C_9H_{11}O_4N_5$

- 57 (Cesgranrio-RJ) A **prednisona** é um glicocorticoide sintético de potente ação anti-reumática, anti-inflamatória e antialérgica, cujo uso, como de qualquer outro derivado da cortisona, requer uma série de precauções em função dos efeitos colaterais que pode causar.

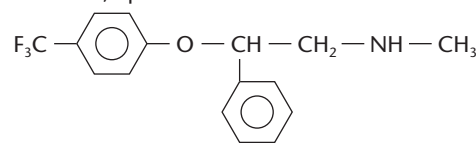


Os pacientes submetidos a esse tratamento devem ser periodicamente monitorados, e a relação entre o benefício e reações adversas deve ser um fator preponderante na sua indicação.

Com base na fórmula estrutural apresentada acima, qual o número de átomos de carbono terciários que ocorrem em cada molécula da prednisona?

- a) 3 b) 4 c) 5 d) 6 e) 7

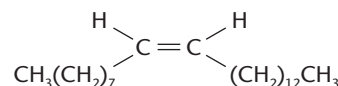
- 58 (PUC-RS) A "fluoxetina", presente na composição química do Prozac, apresenta fórmula estrutural



Com relação a este composto, é correto afirmar que apresenta:

- a) cadeia carbônica cíclica e saturada.
b) cadeia carbônica aromática e homogênea.
c) cadeia carbônica mista e heterogênea.
d) somente átomos de carbonos primários e secundários.
e) fórmula molecular $C_{17}H_{16}ONF$.

- 59 (Uema) A **muscalura** é um feromônio utilizado pela mosca doméstica para atrair os machos, marcar trilhas e outras atividades. Sua fórmula estrutural é:



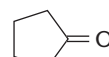
Todas as alternativas abaixo são corretas, exceto:

- a) É um composto insaturado de cadeia normal.
b) Não é um composto heterogêneo de cadeia saturada.
c) Não é um composto heterogêneo de cadeia normal.
d) Não é um composto acíclico de cadeia normal.
e) É um composto acíclico de cadeia homogênea.

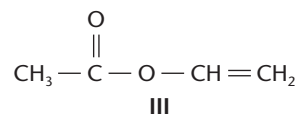
- 60 (Ufes) Dentre as opções a seguir:



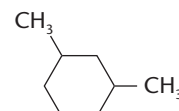
I



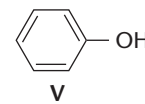
II



III



IV



V

O composto que apresenta cadeia carbônica saturada, homogênea e somente com carbonos secundários é:

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

- 61 (Mackenzie-SP) A molécula que apresenta a menor cadeia alifática, insaturada e que contém um carbono quaternário é:

- a) C_6H_{12} b) C_5H_{12} c) C_2H_4 d) $C_5H_{10}O$ e) C_5H_{10}



O petróleo é uma mistura em que predominam os hidrocarbonetos.

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Alcanos
- 3 Alcenos
- 4 Alcadienos (Dienos)
- 5 Alcinos
- 6 Ciclanos
- 7 Hidrocarbonetos aromáticos

Leitura: A química industrial dos aromáticos

Apresentação do capítulo

Sabemos que, na Química Inorgânica, as substâncias são agrupadas em funções (ácidos, bases, sais e óxidos). E sabemos, ainda, que essa divisão facilita bastante o estudo das reações inorgânicas.

Tudo isso vale também para a Química Orgânica, com a diferença de que, nela, a quantidade de funções orgânicas é muito maior. Ao longo deste e dos próximos capítulos, vamos estudar suas principais funções.

Os hidrocarbonetos constituem, sem dúvida, a função mais simples da Química Orgânica, por serem formados apenas por carbono e hidrogênio. Uma grande importância dos hidrocarbonetos se deve ao fato de suas moléculas servirem como “esqueleto” de todas as demais funções orgânicas.

*Do ponto de vista **prático**, a importância dos hidrocarbonetos é também muito grande, pois eles são os principais formadores do petróleo, do gás natural e dos destilados do xisto betuminoso e do carvão mineral. Além disso, os hidrocarbonetos servem como ponto de partida para a obtenção industrial de plásticos, corantes, explosivos, inseticidas etc.*



1 INTRODUÇÃO

Por definição, dizemos que:

Hidrocarbonetos são compostos formados exclusivamente por carbono e hidrogênio.

Conseqüentemente, os hidrocarbonetos obedecem à fórmula geral C_xH_y .

Veja que a existência apenas de carbono e hidrogênio, em compostos desse tipo, justifica muito bem o nome **hidrocarboneto** (**hidro**, do hidrogênio, e **carboneto**, do carbono).

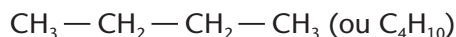
Os hidrocarbonetos constituem uma classe de compostos orgânicos muito grande, variada e importante, pois englobam o petróleo e seus derivados, o gás natural etc.

Exemplos:



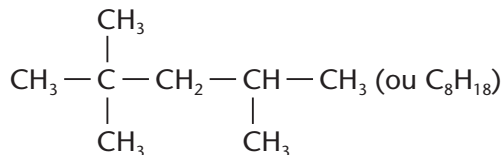
Metano

Existe no gás natural.



Butano

Existe no gás de cozinha.



Octano

Existe na gasolina.

2 ALCANOS

2.1. Definição e fórmula geral

Alcanos (ou hidrocarbonetos parafínicos) são hidrocarbonetos **acíclicos** e **saturados**, isto é, que têm cadeias abertas e apresentam apenas ligações simples entre seus carbonos.

Exemplos:

Fórmula estrutural condensada	Fórmula molecular
CH_4	CH_4
$CH_3 - CH_3$	C_2H_6
$CH_3 - CH_2 - CH_3$	C_3H_8
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	C_4H_{10}

Generalizando, temos: C_nH_{2n+2}

Veja que, na fórmula geral C_nH_{2n+2} , à medida que n assume os valores 1,2,3,4, e assim por diante, estamos reproduzindo as fórmulas dadas acima.

Os alcanos são os formadores do petróleo e do gás natural. São muito importantes como **combustíveis** — gás de cozinha, gasolina, querosene, óleo *diesel* etc. Eles representam também o ponto de partida da **indústria petroquímica**, que os utiliza para produzir milhares de derivados — plásticos, tintas, fibras têxteis, borrachas sintéticas etc.



A parafina, muito utilizada na fabricação de velas e outros objetos decorativos, é uma mistura de alcanos de massa molecular elevada.



HAGAR

DIK BROWNE



2.2. Nomenclatura dos alcanos

a) Alcanos não-ramificados

Sua nomenclatura, segundo a IUPAC, é caracterizada pela terminação **ANO**. Os quatro alcanos mais simples, com até quatro átomos de carbono, têm nomes especiais, que foram conservados por tradição:

Fórmula estrutural condensada	Fórmula molecular	Nome
CH_4	CH_4	Metano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_3$	C_2H_6	Etano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_3H_8	Propano
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_4H_{10}	Butano

Os alcanos de cinco ou mais átomos de carbono já têm uma nomenclatura mais lógica. Seus nomes são formados por um **prefixo** (de origem grega ou latina), que indica o **número de átomos de carbono na molécula**, seguido da terminação **ANO**, característica dos alcanos.

Fórmula molecular	Prefixo	Nome
C_5H_{12}	Penta (cinco)	Pentano
C_6H_{14}	Hexa (seis)	Hexano
C_7H_{16}	Hepta (sete)	Heptano
C_8H_{18}	Octa (oito)	Octano
C_9H_{20}	Non (nove)	Nonano
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	Deca (dez)	Decano

E, daí em diante, temos: com 11 carbonos, undecano; com 12, dodecano; com 13, tridecano; com 14, tetradecano; com 20, eicosano; com 30, triacontano; com 40, tetracontano; etc.

A NOMENCLATURA IUPAC

Até o século XIX, os nomes dos compostos orgânicos eram dados arbitrariamente, apenas lembrando sua origem ou alguma de suas características. Assim, por exemplo, o $\text{H} - \text{COOH}$ foi chamado de "ácido **fórmico**" porque era encontrado em certas formigas.

Com o crescimento do número dos compostos orgânicos, a situação foi se complicando de tal modo que os químicos, reunidos no Congresso Internacional de Genebra, em 1892, resolveram iniciar uma racionalização da nomenclatura orgânica. Após várias reuniões internacionais, surgiu a denominada **nomenclatura IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry).

A nomenclatura IUPAC é formada por inúmeras regras, com o objetivo de dar nomes bastante lógicos aos compostos orgânicos, de modo que:

- cada composto tenha um nome diferente que o distinga de todos os demais;
- dada a fórmula estrutural de um composto, seja possível elaborar seu nome, e vice-versa.

Apesar de a nomenclatura IUPAC ser considerada oficial pelos químicos, ainda persistem outros tipos de nomenclatura, como também veremos mais adiante.

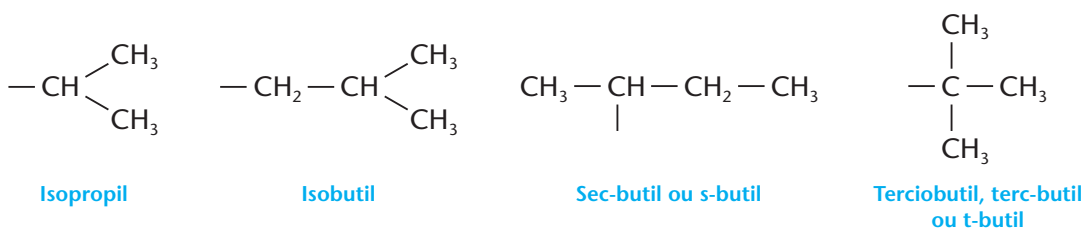


b) Alcanos ramificados

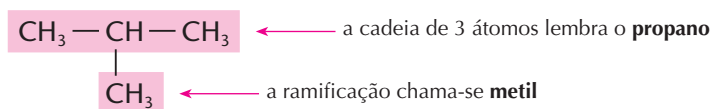
Quando o alcano tem cadeia ramificada, devemos citar, além do nome **da cadeia**, o **das ramificações**. As ramificações mais simples são os grupos derivados dos próprios alcanos, pela “retirada” de **apenas um átomo de hidrogênio**. Seus nomes derivam do alcano correspondente, trocando-se a terminação **ANO** por **IL** (daí o nome genérico de grupos **alquil** ou **alquila**). Sendo assim, temos:

Composto	Ramificação
CH ₄ (metano)	— CH ₃ (metil)
CH ₃ —CH ₃ (etano)	— CH ₂ —CH ₃ (etil)
CH ₃ —CH ₂ —CH ₃ (propano)	— CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ (propil) (ou normal propil ou n-propil)
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ (butano)	— CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ (butil) (ou normal butil ou n-butil)

A IUPAC considera também os seguintes grupos, cujos nomes foram consagrados pelo uso:

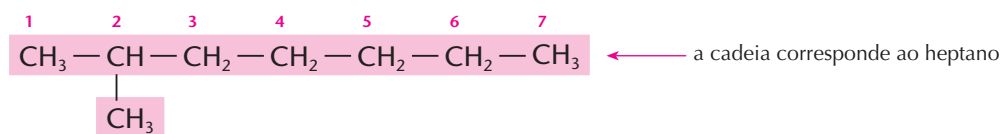


Desse modo, partindo da fórmula estrutural para o nome do composto, temos, por exemplo:



Portanto, o nome é: **metil-propano**.

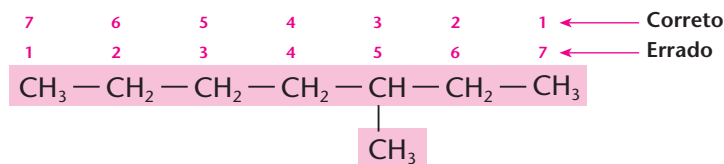
Em moléculas maiores, deve-se considerar como **cadeia principal** a cadeia carbônica **mais longa**, e esta deve ser numerada para indicar a **posição de cada ramificação**. Por exemplo:



Nome:



A numeração da cadeia principal deve ser feita de tal modo que as ramificações recebam os **menores números possíveis** (regra dos menores números). Por exemplo:

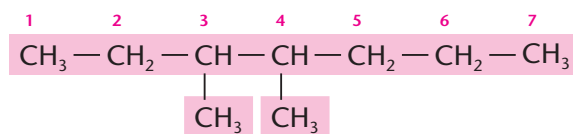


Numerando-se a cadeia da esquerda para direita, o CH₃ ficaria na posição número 5; logo, deve-se escolher a outra numeração, em que a posição do CH₃ recebe o número 3 (3 é menor que 5).

O nome correto é, pois: **3-metil-heptano**.



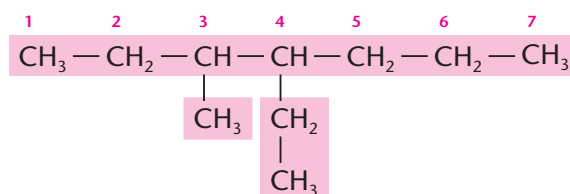
Havendo duas (ou mais) ramificações **iguais**, usamos os prefixos **di**, **tri**, **tetra** etc. para indicar a quantidade dessas ramificações. Por exemplo:



Errado: 3-metil-4-metil-heptano Correto: 3,4-dimetil-heptano

Note que os **números** sempre indicam a **posição de cada ramificação** na cadeia principal, enquanto os prefixos **di**, **tri**, **tetra** etc. indicam a **quantidade** de ramificações iguais. Note também que os números são separados entre si por **vírgulas**, enquanto os nomes são separados por **hifens**.

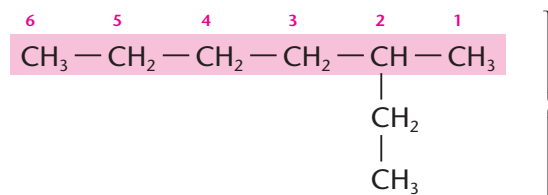
Havendo ramificações **diferentes**, elas serão citadas em **ordem alfabética**. Por exemplo:



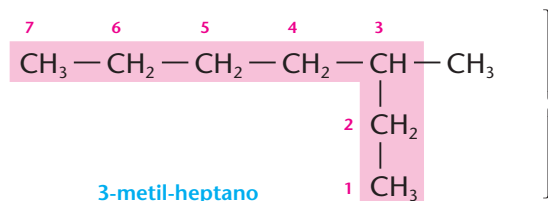
O nome é 4-etil-3-metil-heptano, uma vez que a letra **e** de etil precede a letra **m** de metil.

Enfim, a idéia básica da nomenclatura IUPAC é muito simples: funciona como se estivéssemos numerando uma rua (a cadeia principal) e citando cada um de seus moradores (as ramificações) juntamente com o número de sua residência.

Um dos principais cuidados na nomenclatura IUPAC é considerar sempre como cadeia principal a **mais longa**. Compare as duas situações do exemplo abaixo:

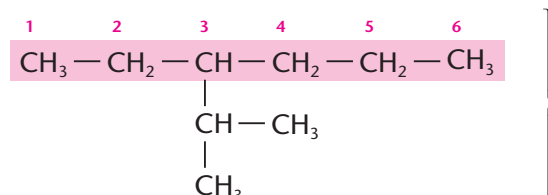


Errado, pois a cadeia tomada como principal tem apenas **seis** átomos de carbono.

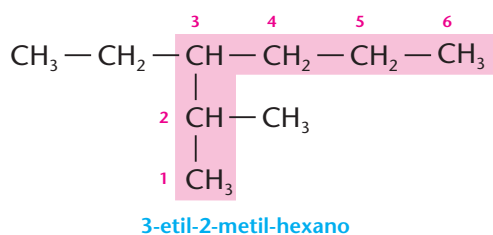


Correto, pois a cadeia principal, imaginada "em ângulo", tem **sete** átomos de carbono. Além disso, o sentido da numeração dará ao CH₃ o menor número (3) possível.

Na eventualidade de termos duas (ou mais) cadeias de mesmo comprimento, devemos escolher como principal a cadeia mais ramificada. Por exemplo:

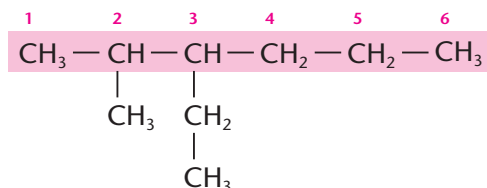


Errado, pois há **apenas uma ramificação**.



Correto, pois, apesar de a cadeia principal agora escolhida ter o **mesmo número de átomos de carbono (6)**, ela é **mais ramificada** (há duas ramificações, contra apenas uma na hipótese anterior).

Na verdade, não é comum (e portanto você deve evitar) escrever a cadeia principal “em ângulo”; sendo assim, o último exemplo dado, normalmente, seria escrito assim:

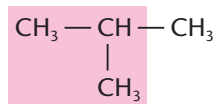


Apesar disso, é importante lembrar sempre da cadeia **mais longa**, mesmo que ela apareça “em ângulo”.

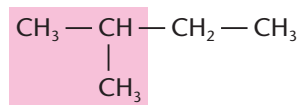
As regras atuais de nomenclatura pedem, também, para se omitir o hífen entre os nomes da ramificação e da cadeia principal. Desse modo, o último nome citado seria escrito **3-etil-2-metilexano**. Visando a maior clareza, porém, continuaremos usando o hífen, ficando com o nome **3-etil-2-metil-hexano**.

OBSERVAÇÃO

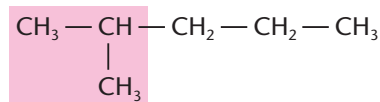
Lembramos que existem nomenclaturas antigas que ainda persistem, apesar da IUPAC, como nos exemplos a seguir:



Isobutano

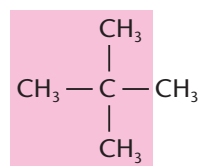
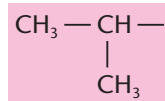


Isopentano

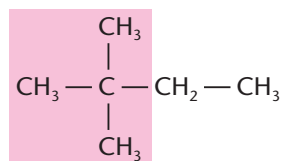


Iso-hexano

O nome do **alceno** indica o **número total de carbonos** no composto, mas perceba que o prefixo **ISO** está sempre caracterizando a presença do grupo:

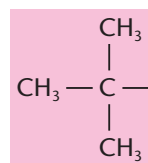


Neopentano



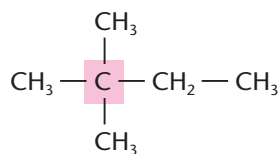
Neo-hexano

O nome do **alceno** indica o **número total de carbonos** no composto, e o prefixo **NEO** indica a presença do grupo:

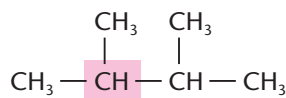




Em uma outra nomenclatura (mais antiga), consideravam-se os alcanos como **derivados do metano**. Por exemplo:



Trimetil-etil-metano



Dimetil-isopropil-metano

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são hidrocarbonetos?
- O que são alcanos e qual a fórmula geral de um alcano?
- Como é dado o nome a um alcano normal?
- Como é dado o nome a um alcano ramificado?

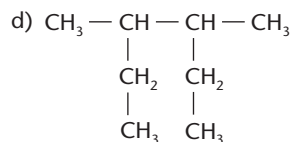
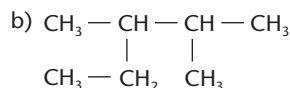
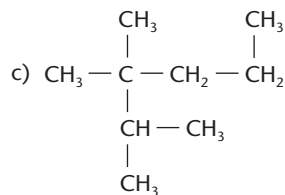
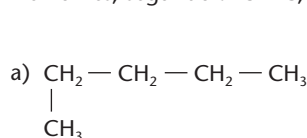


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 1 (Mackenzie-SP) Relativamente ao composto de fórmula estrutural $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, considere as afirmações:
- é um alcano;
 - apresenta somente carbonos primários em sua estrutura;
 - apresenta uma cadeia carbônica normal;
 - tem fórmula molecular C_4H_{10} .
- São corretas somente:
- a) I e II b) I e III c) II, III e IV d) I, III e IV e) I e IV

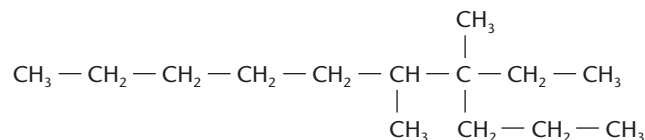
- 2 Dê nomes, segundo a IUPAC, aos seguintes alcanos:



- 3 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- a) 2-metil-heptano; c) 3-etil-2,2-dimetil-octano;
b) 2,4-dimetil-pentano; d) metil-etil-propil-butil-metano.

- 4 (F. M. Pouso Alegre-MG) A nomenclatura para a estrutura seguinte:

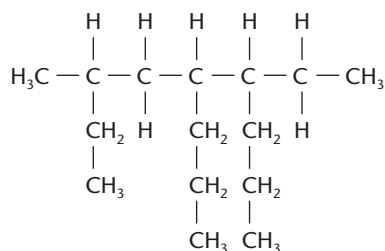


de acordo com o sistema da IUPAC é:

- a) 3,4-dimetil-3-n-propilnonano d) 6,7-dimetil-7-etildecano
b) 4,5-dimetil-4-etildecano e) 3,4-dimetil-3-etilnonano
c) 6,7-dimetil-7-n-propilnonano

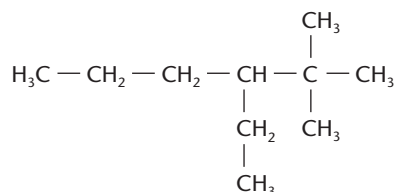


5 (UFSM-RS)



Segundo a IUPAC, o nome correto do alcano apresentado é:

- a) 3-metil-5-propil-6-etiloctano
 - b) 4-etil-7-metil-5-propilnonano
 - c) 3-metil-6-etil-5-propilnonano
 - d) 6-etil-5-propil-3-metiloctano
 - e) 7-etil-7-metil-6-etilnonano
- 6 (UFSC) Com relação ao composto abaixo, os nomes dos radicais ligados ao carbono terciário são:



- (01) etil, n-propil, isobutil
- (02) metil, 3-hexil
- (04) metil, etil, n-propil
- (08) etil, n-propil, sec-butil
- (16) etil, n-propil, terc-butil
- (32) etil, n-propil, n-butil
- (64) metil, isopropil, 3-hexil

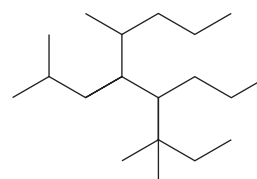
7 (FEI-SP) O nome do composto formado pela união dos radicais etil e terc-butil é:

- a) 2,2 dimetilbutano
- b) 2 metilpentano
- c) 3 metilpentano
- d) n hexano
- e) etilpropano

8 (Uespi) Dentre os compostos cujos nomes constam nas alternativas abaixo, aquele com o maior número de carbono secundário é:

- a) 2,3-dimetil-butano
- b) 3-metil-pentano
- c) 2-metil-pentano
- d) hexano
- e) 2,2-dimetil-butano

9 (UFF-RJ) Analise a estrutura seguinte e considere as regras de nomenclatura da IUPAC.



Assinale a opção que indica as cadeias laterais ligadas, respectivamente, aos carbonos de números 4 e 5 da cadeia hidrocarbônica principal:

- a) propil e isobutil
- b) metil e isobutil
- c) terc-pentil e terc-butil
- d) propil e terc-pentil
- e) metil e propil

2.3. A presença dos alcanos em nossa vida

a) Petróleo

Introdução — o petróleo tem sua origem em pequenos seres vegetais e animais da orla marítima, que foram soterrados há milhões de anos. Pela ação de microorganismos, da pressão, do calor e do tempo, essa matéria orgânica foi transformada em petróleo.

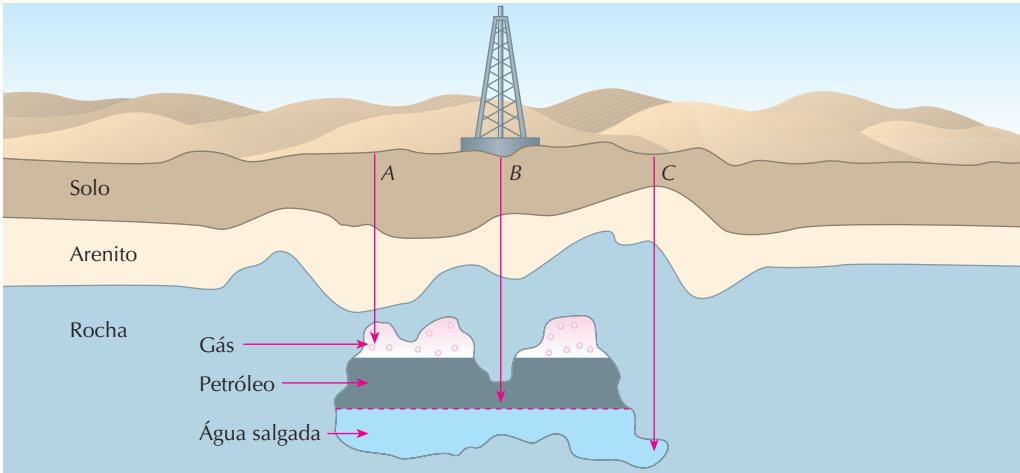
Como a natureza contou com condições especiais e levou milênios para produzi-lo, a humanidade não tem meios de produzir novas reservas de petróleo. Sendo assim, é importante considerar o petróleo como um **recurso não-renovável**.

A palavra **petróleo** vem do latim (*petrae*, pedra; *oleum*, óleo), lembrando que é um material oleoso extraído das rochas. O petróleo é um líquido escuro, oleoso, formado por milhares de compostos orgânicos, com grande predominância de hidrocarbonetos.

Ocorrência e extração — o petróleo é encontrado em bolsões profundos — às vezes em terra firme, outras vezes abaixo do fundo do mar. Acredita-se que 50% das jazidas mundiais de petróleo estejam sob o mar.

A **prospecção** de petróleo (isto é, o trabalho de sua localização) é feita de várias maneiras. O método clássico é a detonação de cargas explosivas no solo, seguida de medição das ondas de choque refletidas pelas várias camadas do subsolo. O estudo dessas ondas nos dá uma idéia da constituição do subsolo e da possibilidade da existência de petróleo. Atualmente, por meio de aviões e satélites artificiais, são feitos também estudos que possibilitam definir as regiões onde é maior a probabilidade de existir petróleo. Essas técnicas modernas permitem a descoberta de poços de petróleo com relativa facilidade.

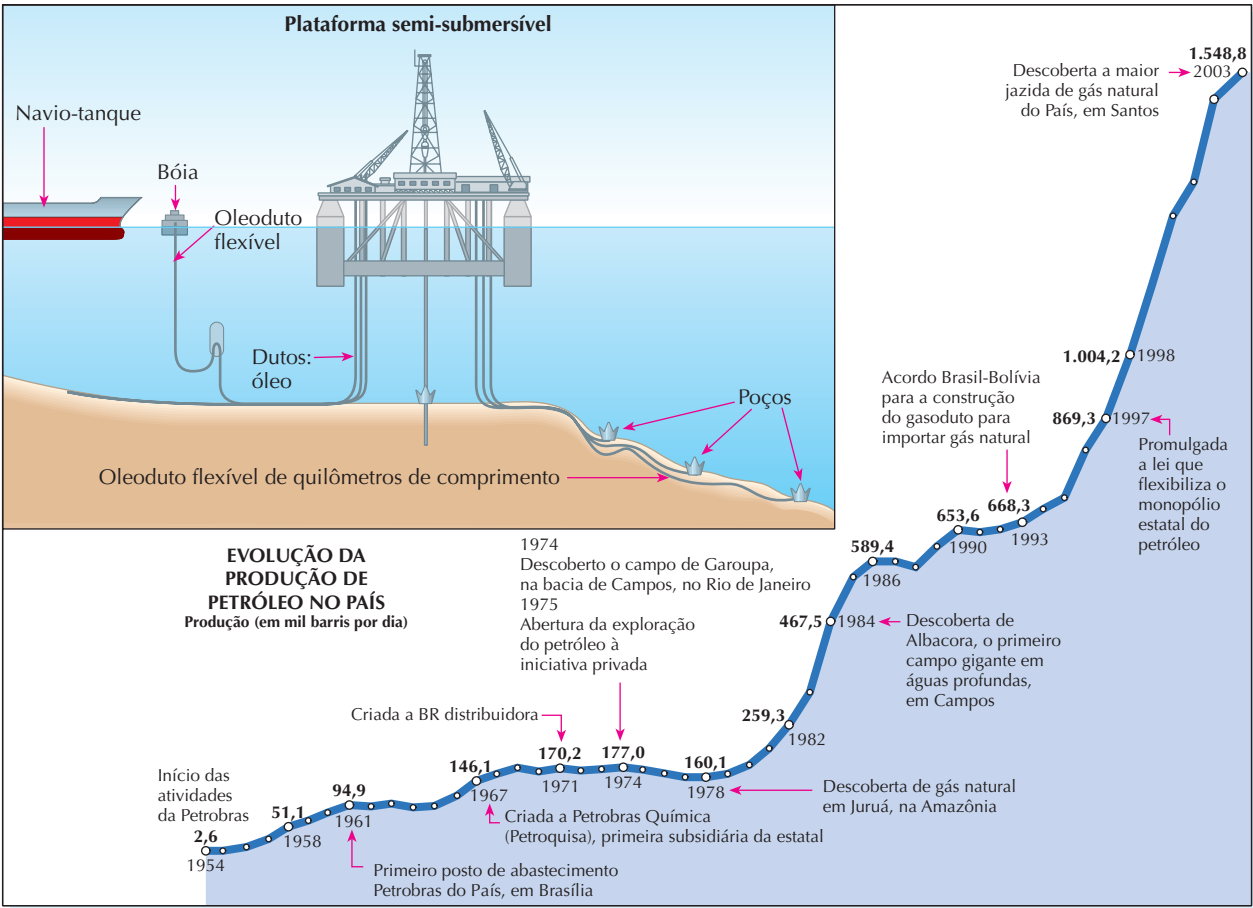
Uma vez descoberta a jazida de petróleo, tanto em terra como no fundo do mar, elas normalmente obedecem ao seguinte esquema:



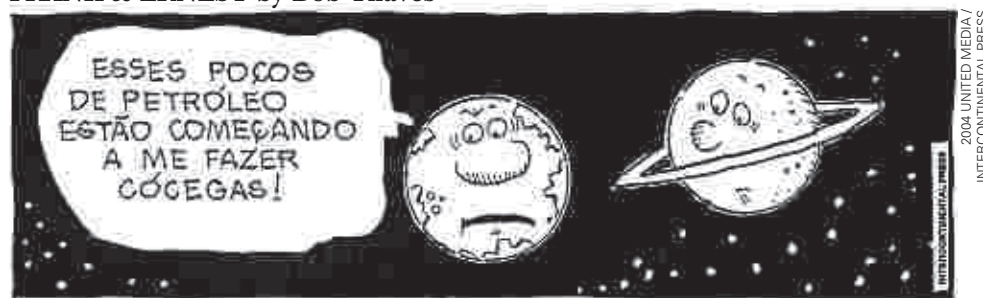
Em geral o petróleo é encontrado **sobre água salgada**, o que lembra sua origem marinha, e **embaixo de uma camada gasosa**, formada por CH_4 , C_2H_6 etc. em alta pressão. Quando um poço é perfurado, podem ocorrer três hipóteses (acompanhe pela figura anterior):

- se a perfuração for feita em A, sairá o gás com alta pressão (teremos, então, um **poço de gás natural**);
- se a perfuração for feita em B, jorrará petróleo, impelido pela pressão do gás (isto é, teremos um **poço de petróleo**);
- se a perfuração for feita em C, jorrará água salgada, o que é prenúncio da existência de petróleo.

A extração de petróleo no mar é mais difícil. A Petrobras, atualmente, é uma das companhias que detêm a tecnologia mais desenvolvida para esse tipo de extração. Temos, abaixo, um esquema de poço submarino:



Fonte: Petrobras.



Após a extração, o petróleo é transportado até as regiões consumidoras, por meio de oleodutos ou de superpetroleiros, navios gigantesco que deslocam até 750.000 toneladas. Como sabemos, o transporte marítimo desse tipo de carga tem causado sérios desastres ecológicos, devido a acidentes com esses petroleiros.

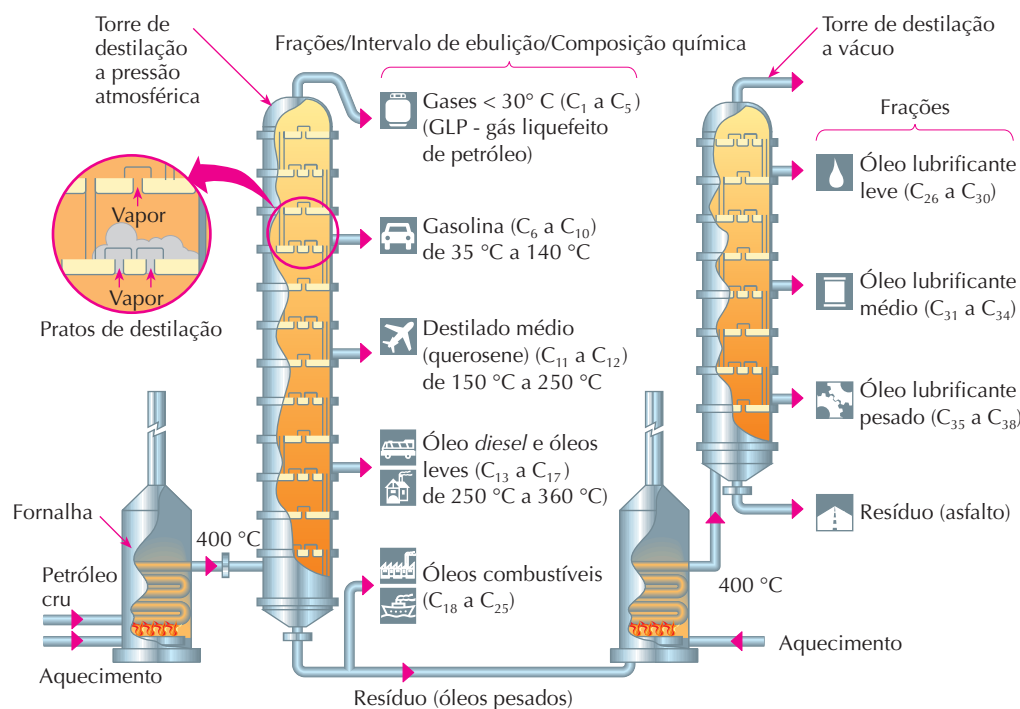


Trecho de um oleoduto.



Terminal petroleiro da refinaria de Manaus (AM).

Refino do petróleo — Transportado em navios e oleodutos, o petróleo vai para as **refinarias de petróleo**, onde sofre a separação e purificação de seus componentes — é o processo denominado **refino** ou **refinação** do petróleo, que esquematizamos a seguir:





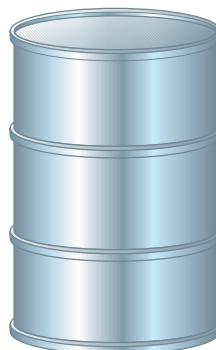
Nesse esquema, o petróleo cru (ou bruto) entra em uma fornalha (lado esquerdo), onde é aquecido; a seguir passa pela torre de destilação à pressão atmosférica, onde são separadas várias frações (atente para a descrição, ao lado dessa torre, com os nomes das frações, seus intervalos de ebulição e a composição química, aí representada pelos números de átomos de carbono em cada fração). O resíduo da primeira torre é reaquecido e vai para a segunda torre, de destilação a vácuo (ou melhor, destilação a pressão reduzida), de onde saem vários óleos lubrificantes e o resíduo final, que é o asfalto.

RICARDO AZOURY / PULSAR



Torres de refino de petróleo da Petrobras, em Paulínia (SP).

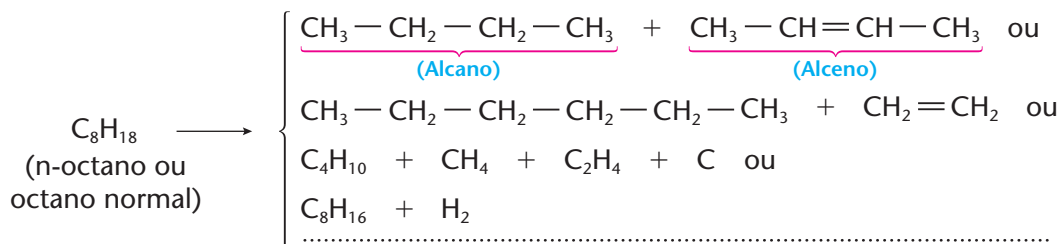
Aproveitamento de um barril de petróleo (1 barril = 159 litros)



Derivados	Porcentagem
GLP	8,75
Gasolinas (automotivas e aviação)	21,31
Naftas e solventes	8,96
Querosenes (iluminação e aviação)	4,36
Óleo diesel	34,86
Óleos combustíveis	16,85
Outros	4,91

Fonte: Petrobras.

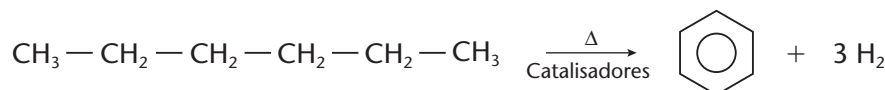
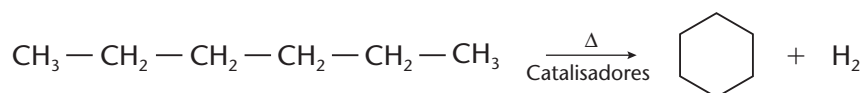
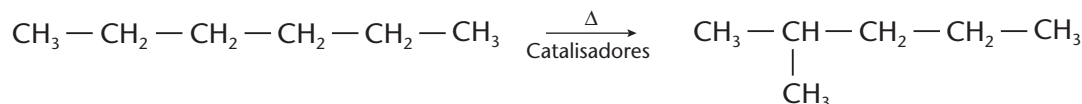
Cracking (ou craqueamento ou pirólise) — O termo vem do inglês *to crack* (“quebrar”) e representa a quebra de frações mais pesadas (moléculas maiores) do petróleo, que são transformadas em “frações mais leves” (moléculas menores) por **aquecimento** (*cracking térmico*) ou por **aquecimento e catalisadores** (*cracking catalítico*). Por exemplo:



O *cracking* é um processo complexo, pois a quebra de um alcano de molécula grande produz vários compostos de moléculas menores — alcanos, alcenos e, inclusive, carbono e hidrogênio — que são separados posteriormente. Trata-se de um processo importantíssimo, pois permite aumentar a quantidade e melhorar a qualidade da gasolina produzida. Além disso, dele se originam inúmeros produtos que servem como matéria-prima para outras indústrias (por exemplo, com o $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ é fabricado o polietileno, um dos plásticos mais usados no mundo atual).

Reforming (ou reforma catalítica) — Por meio de aquecimento e catalisadores apropriados, o processo denominado *reforming* permite transformar hidrocarbonetos de cadeia normal em hidrocarbonetos ramificados, cíclicos e aromáticos, contendo em geral o mesmo número de átomos de carbono.

Por exemplo:

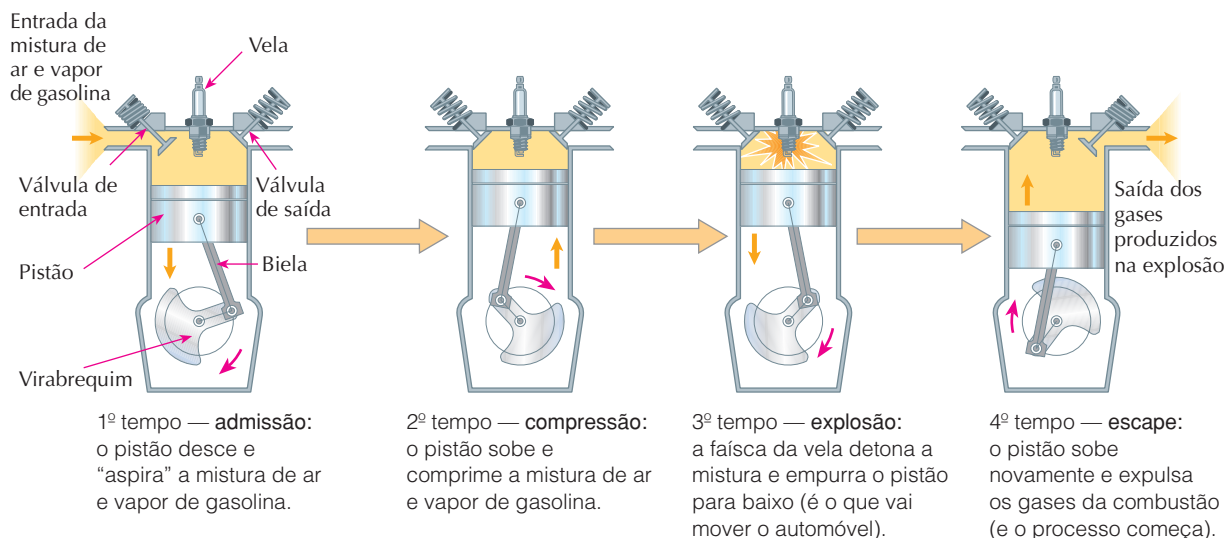




Esse processo é muito importante para melhorar a qualidade da gasolina, pois hidrocarbonetos ramificados, cíclicos e aromáticos melhoram o desempenho da gasolina nos motores dos automóveis.

É importante relembrar que o progresso obtido no processamento do petróleo e de suas frações, no século XX, deve-se, em grande parte, ao extraordinário desenvolvimento dos **catalisadores** (substâncias que aumentam a velocidade de uma reação, sem serem consumidas durante o processo).

Gasolina — Dos produtos obtidos no refino do petróleo, um dos mais importantes é a gasolina, usada nos automóveis. O motor que normalmente equipa os automóveis é o chamado **motor a explosão de quatro tempos**, cujo funcionamento pode ser assim esquematizado:

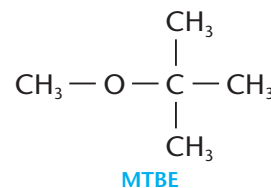
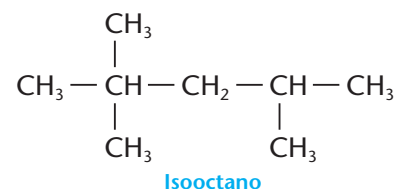


Ao longo dos anos, para aumentar a potência do motor, foi sendo aumentada a chamada **taxa de compressão**, que é a relação entre o volume inicial e o volume final da mistura ar-combustível, no 2º tempo de funcionamento do motor. Observou-se porém que, a partir de uma certa taxa de compressão, o rendimento do motor voltava a cair, porque a explosão da gasolina ocorria tumultuadamente e antes de a faísca saltar da vela — isto é, o motor começava a "bater pino", como se costuma dizer. Começou-se então a aprimorar o estudo da composição química da gasolina.

Normalmente, a gasolina contém alcanos de C_6H_{14} a $C_{10}H_{22}$, predominando, porém, os compostos de fórmula C_7H_{16} e C_8H_{18} . Destes últimos, o que dá melhor desempenho ao motor de um automóvel é o 2,2,4-trimetil-pentano, vulgarmente chamado de **isooctano**; a ele foi atribuído um **índice de octanos** (octanagem) igual a 100. Pelo contrário, o alcano de pior desempenho nos motores a explosão é o heptano normal, ao qual se atribuiu um **índice de octanos** igual a zero. Desse modo, quando dizemos que uma gasolina tem índice de octanos igual a 70, significa que ela tem um desempenho idêntico ao de uma mistura de 70% de isooctano e 30% de heptano normal.

Uma maneira de aumentar a octanagem é adicionar à gasolina os chamados **antidetonaes**. Um dos antidetonaes clássicos foi o **chumbo-tetraetila**, $Pb(C_2H_5)_4$, usado pela primeira vez em 1922. Atualmente seu uso é proibido, pois, na combustão da gasolina nos motores dos automóveis, o chumbo é liberado na atmosfera e se torna um poluidor altamente nocivo. O antidetonante mais utilizado atualmente é o **éter metilterciobutílico**, cuja sigla (MTBE) vem do inglês — *methyl tertbutyl ether*. No Brasil, o álcool anidro (sem água), que já vem adicionado à gasolina, funciona também como antidetonante.

Veja, mais uma vez, como é importante o conhecimento da estrutura dos compostos, de sua reatividade química etc. para se obterem melhorias técnicas em nosso dia-a-dia. São pesquisas desse tipo que melhoram, por exemplo, o combustível usado pelos carros da Fórmula 1.



b) Gás natural

Estima-se que o Brasil tenha reservas da ordem de 650 bilhões de m³ de gás natural, situadas principalmente na bacia de Campos. O gás natural proveniente dessa região é distribuído, através de gasodutos, para os estados do Rio de Janeiro e de São Paulo. Há projeto de aproveitamento do gás natural da região petrolífera do rio Urucu, no Amazonas, para a produção de energia elétrica para os estados do Amazonas, do Acre e de Rondônia.

Para suprir a demanda de energia, o Brasil ainda necessita importar gás natural. Através do gasoduto Brasil–Bolívia, construído em parceria pelos dois países, a Bolívia fornece gás natural para várias cidades do Centro-Sul brasileiro.

O gás natural é um ótimo combustível, tanto pelo seu alto poder calorífico como pelo fato de ser menos poluente do que os derivados do petróleo. É também um ótimo ponto de partida para a indústria petroquímica, já que contém menos impurezas do que o petróleo.



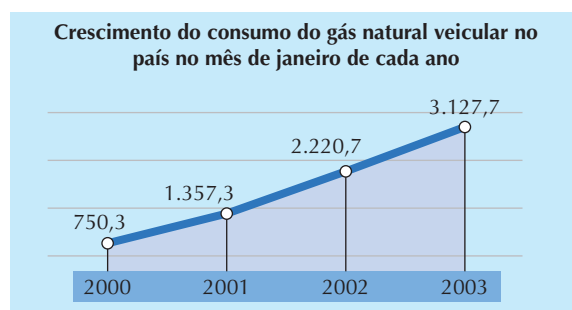
Trecho do gasoduto Brasil–Bolívia.



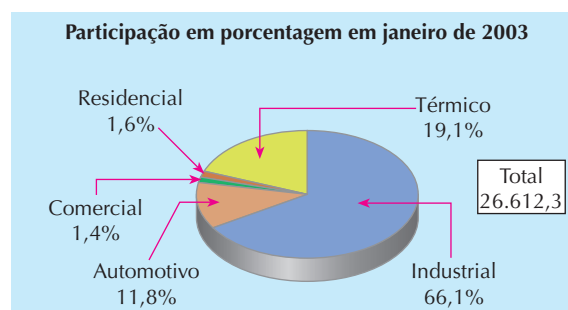
Fonte: Petrobras.

Em janeiro de 2004, a Petrobras anunciou a descoberta de uma grande reserva de gás natural no mar, a cerca de 140 quilômetros do litoral do estado de São Paulo (Campo de Mexilhão). Estima-se que essa reserva, cuja entrada em produção está prevista para até 2007, contenha 400 bilhões de metros cúbicos de gás, o que, em energia, equivale à de 2,6 bilhões de barris de petróleo.

O gás natural está sendo usado nas indústrias, na geração de energia elétrica e, cada vez mais, como combustível para automóveis (gás natural veicular), como vemos nos gráficos abaixo.



Fonte: Petrobras.



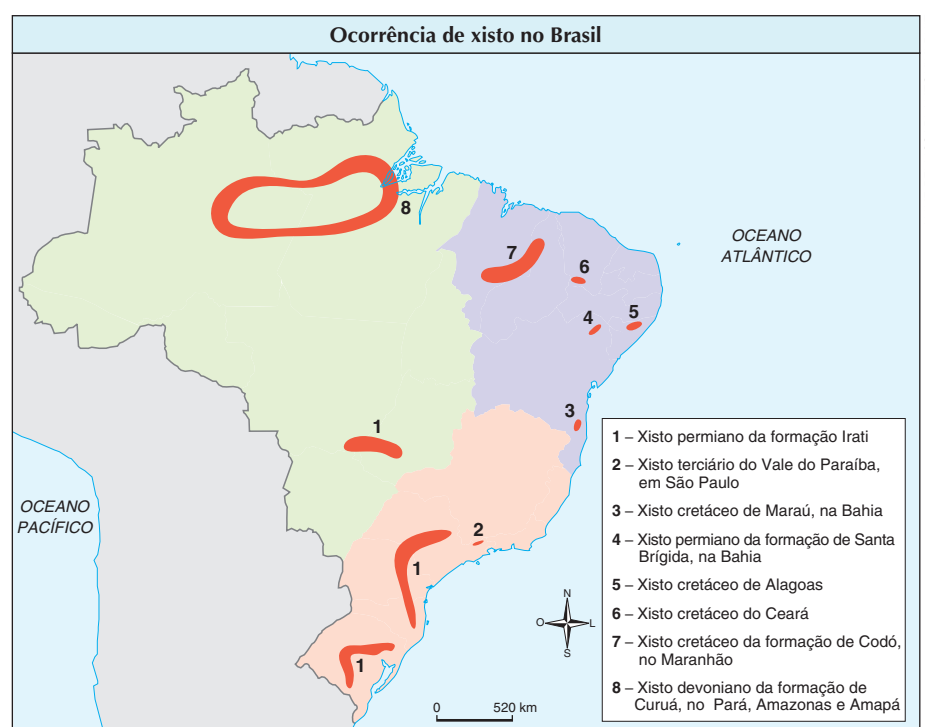
GÁS LIQUEFEITO DE PETRÓLEO (GLP)

É importante não confundir o **gás natural** (formado principalmente por metano, CH_4) com **gás liquefeito de petróleo (GLP)**, que é uma das frações obtidas nas refinarias de petróleo (formado principalmente por propano, C_3H_8 e butano, C_4H_{10}). O GLP é o gás engarrafado em botijões, para uso doméstico, ou em garrafas maiores, para cozinhas industriais, para mover empilhadeiras etc. É chamado de "liquefeito" porque, ao ser comprimido para dentro do botijão, parte passa para o estado líquido — o que podemos "sentir" balançando um botijão, ou mesmo ver em um isqueiro de plástico transparente.

c) Xisto betuminoso

É uma rocha impregnada de material oleoso (5% a 10%) semelhante ao petróleo. O xisto é muito abundante na natureza; calcula-se que a quantidade total de óleo que pode ser produzida do xisto é quatro vezes maior que o total das reservas mundiais de petróleo.

Em particular, o Brasil ocupa o segundo lugar nas reservas mundiais de xisto — 1,9 bilhão de barris de óleo —, estando no Paraná (São Mateus do Sul) os maiores depósitos conhecidos. O mapa abaixo dá as principais localizações de xisto no Brasil:



Fonte: Instituto de Geologia da USP.



A grande dificuldade, contudo, é a extração do óleo do xisto: a rocha deve ser escavada, moída e aquecida a cerca de 500 °C para liberar o óleo bruto; em seguida, o óleo bruto deve ser refinado, como acontece com o petróleo. Tudo isso encarece muito o produto obtido.

A usina construída pela Petrobras em São Mateus do Sul pode processar 112.000 toneladas de minério por dia, resultando desse total 52.000 barris de óleo, 890 toneladas de enxofre, 480 toneladas de gás liquefeito de petróleo — GLP — e 1,86 milhão de m³ de gás combustível leve — metano (CH₄) e etano (C₂H₆).

No mundo todo, a exploração do xisto ainda não deslanchou porque, em relação ao petróleo, seu óleo não é economicamente competitivo. No entanto, tendo em vista a contínua diminuição das reservas petrolíferas, o xisto poderá se tornar, no futuro, uma reserva importantíssima de matérias-primas e de energia.

d) Metano

O metano (CH₄) é um gás incolor, inodoro e muito inflamável. Sua mistura com o ar explode violentamente, quando em contato com chama ou faísca. Essa inflamabilidade já causou muitas explosões em minas de carvão, no interior das quais ocorre a emissão do metano (a mistura do metano com o ar é chamada, em mineração, de **grisú**). Por esse motivo, os antigos mineiros usavam um tipo de lampião cuja chama era protegida por uma tela metálica (lâmpada de Davy) e, atualmente, todos os dispositivos elétricos (lâmpadas, motores etc.) usados em minas de carvão são blindados, para evitar perigo das faíscas elétricas.



DELFIN MARTINS / PULSAR

Mineiro com equipamento elétrico blindado numa mina de carvão em Criciúma, Santa Catarina.

O metano se forma também nos pântanos, pelo apodrecimento de vegetais, sendo por isso chamado de **gás dos pântanos**. Forma-se também nos **aterros sanitários** (aterros de lixo urbano), devido à atividade de bactérias que se multiplicam no lixo (Foto A). Por esse motivo, nos aterros sanitários, são colocadas muitas “chaminés”, que atravessam as várias camadas de material depositado, pelas quais escoam os gases formados pela fermentação do lixo. Essa mistura gasosa, que é formada principalmente por metano, é queimada continuamente, de modo a destruir também os gases que provocariam mau cheiro nos arredores do aterro.

A idéia de extrair gases do lixo é aproveitada nos chamados **biodigestores** (Foto B). Nesses aparelhos, são colocados resíduos agrícolas, madeira, bagaço de cana-de-açúcar, dejetos animais etc. (**biomassa**), cuja fermentação produz o chamado **biogás** — mistura gasosa formada principalmente por metano. O biogás é usado como combustível em caldeiras, veículos etc., e o resíduo formado no biodigestor é utilizado como fertilizante agrícola. Esse é um bom exemplo de aproveitamento racional da biomassa, uma vez que, além de produzir energia, reduz os prejuízos que o lixo causa ao ambiente.



DELFIN MARTINS / PULSAR



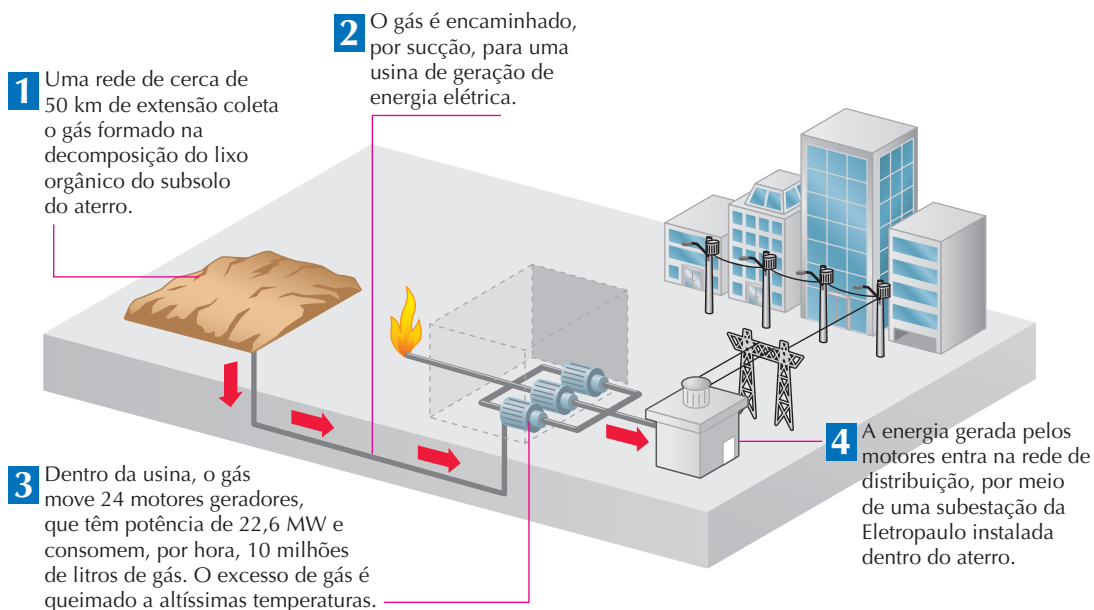
JOSÉ JORGE NETO / CORTESIA DA CETESB

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.



LIXO VAI GERAR ENERGIA PARA 200 MIL PESSOAS

No aterro sanitário Bandeirantes (zona norte de São Paulo), são despejadas, diariamente, 7 mil toneladas de lixo. Os gases resultantes eram simplesmente queimados, até janeiro de 2004, quando foi inaugurada uma usina para aproveitar energia do lixo. Temos, abaixo, o esquema dessa usina.



Fonte: Folha de S.Paulo, 23 jan. 2004, p. C-4.

2.4. Combustão dos alcanos

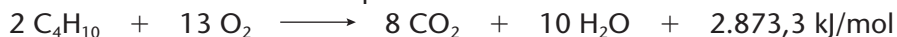
Os alcanos sofrem **combustão**, isto é, **queimam com muita facilidade**. Quando acendemos um isqueiro comum (a gás butano, C_4H_{10}), a faísca provoca a reação do butano com o oxigênio do ar, resultando a chama característica:



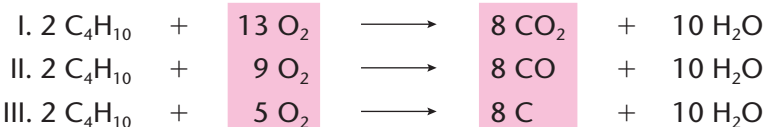
Reações semelhantes ocorrem quando acendemos um fogão a gás, quando “queimamos” gasolina para movimentar um automóvel, *diesel* para movimentar ônibus e caminhões etc. Note que, nesses casos, o “produto” principal que desejamos é o **calor**, isto é, a **energia** produzida pela reação.

Um destino mais “nobre” para os derivados do petróleo é sua transformação em produtos úteis como plásticos, tintas, corantes, explosivos etc. Até hoje, os derivados do petróleo são consumidos principalmente na combustão, a fim de produzir energia, o que causa o aumento da poluição atmosférica e do efeito estufa, devido ao CO_2 resultante.

A reação de combustão é uma **reação de oxirredução**, na qual o alcano é o redutor (aqui chamado de **combustível**) e o oxigênio do ar é o **oxidante** (chamado de **comburente**). Provocada por uma chama ou faísca (que fornece a energia de ativação), a combustão é fácil, rápida e, às vezes, violentamente explosiva. Essa facilidade é, em parte, justificada pela quantidade elevada de energia liberada na reação — fortemente exotérmica. Por exemplo:



É interessante notar o que acontece quando, na mistura do alcano com o oxigênio (ou com o ar), começa a escassear a quantidade de oxigênio (ou de ar). Acompanhe os três exemplos abaixo:



Note que, de I para III, houve diminuição da quantidade de oxigênio consumido pela reação ($13 > 9 > 5$). Dizemos, por isso, que I é uma **combustão total ou completa** e produz CO_2 ; já II e III são



combustões parciais ou incompletas e produzem CO e C, respectivamente. Em um automóvel com o motor **bem regulado**, deve haver combustão total, com produção apenas de CO₂. Quando o motor está desregulado (com entrada insuficiente de ar), a combustão tende a ser parcial, produzindo CO que é altamente tóxico e já causou muitas mortes em garagens malventiladas (o mesmo ocorre em banheiros fechados com aquecedores a gás). Em casos extremos, como acontece com ônibus e caminhões, a combustão é tão incompleta que o carbono formado torna-se visível ao sair pelo escapamento, sob forma de fumaça escura (fuligem).

Por outro lado, devemos ressaltar que, em fábricas especializadas, a combustão parcial de alcanos é provocada intencionalmente, **visando à produção de carbono**, pois o carvão finamente dividido (conhecido como **negro-de-fumo**) é importante na fabricação de certas tintas, graxa para sapatos etc., e na composição da borracha para fabricação de pneus.

ATIVIDADES PRÁTICAS — PESQUISA

ATENÇÃO para evitar acidentes, pois haverá a necessidade de manipular objetos quentes, podendo haver risco de queimaduras. **RECOMENDAMOS QUE O EXPERIMENTO SEJA REALIZADO EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR DE MODO DEMONSTRATIVO.** A parafina é uma substância que sofre combustão.

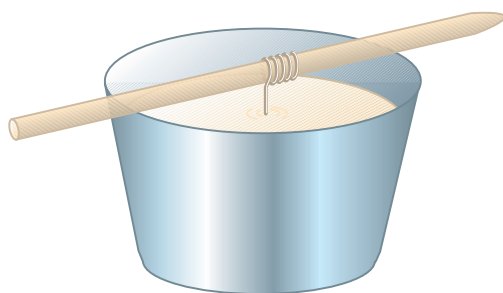
1ª

Materiais

- 1 pedaço de barbante de algodão
- 1 haste de madeira (tipo espeto para churrasco ou palito de sorvete)
- 1 forminha metálica (utilizada para fazer empadas)
- 1 caneca de alumínio
- parafina
- 1 fonte de aquecimento (chama de fogão)
- fósforos
- 1 vaso grande de vidro transparente

Procedimento

- Enrole um pedaço de barbante de algodão em uma haste de madeira e deite essa haste sobre uma forminha metálica, de modo que as extremidades do barbante fiquem na posição vertical, como na figura a seguir.



- Em uma caneca de alumínio, derreta, cuidadosamente e em fogo baixo, um pouco de parafina.

- Despeje a parafina líquida na forminha metálica e espere esfriar.
- Desenrole a haste, corte o excesso de barbante para que forme um pavio não muito longo.
- Observe o pavio e compare com o barbante utilizado inicialmente, anotando em seu caderno.
- Retire a vela da forminha.
- Acenda essa vela e, em seguida, cubra-a com um vaso grande de vidro transparente.
- Observe e anote em seu caderno.

Perguntas

- 1) O que você observou em relação à parafina, no que se refere a seus estados físicos?
- 2) Após despejar a parafina líquida na forminha, o pavio continua o mesmo ou ele absorveu parafina?
- 3) Quem sofreu combustão: a parafina, o pavio ou os dois?
- 4) Quais são as características da fumaça que se forma acima da chama?
- 5) Utilizando o experimento visto no capítulo anterior, como é possível identificar as características dessa fumaça?
- 6) O que aconteceu depois de algum tempo que foi colocado o vaso sobre a vela?

2ª

Pesquisa

Pesquise a diferença existente na composição e nas aplicações dos gases combustíveis abaixo e onde eles são encontrados.

- gás natural
- GLP
- gás do carvão da hulha
- biogás



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Como a matéria orgânica foi transformada em petróleo?
- O que é processo de refino ou refinação do petróleo e como ocorre esse processo?
- No que consiste os processos denominados *cracking* (ou craqueamento do petróleo) e *reforming* (reforma catalítica)?
- O que mede o índice de octanos e como ele varia?
- Qual é a diferença de constituintes no gás liquefeito de petróleo e no gás natural?
- Qual é a diferença dos produtos formados em uma combustão completa e dos formados em uma combustão incompleta de um alceno?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 10 (Enem-MEC) Para compreender o processo de exploração e o consumo dos recursos petrolíferos, é fundamental conhecer a gênese e o processo de formação do petróleo descritos no texto abaixo.

“O petróleo é um combustível fóssil, originado provavelmente de restos de vida aquática acumulados no fundo dos oceanos primitivos e cobertos por sedimentos. O tempo e a pressão do sedimento sobre o material depositado no fundo do mar transformaram esses restos em massas viscosas de coloração negra denominadas jazidas de petróleo.”

(Adaptado de TUNDISI, *Usos de energia*. São Paulo: Atual, 1991.)

As informações do texto permitem afirmar que:

- o petróleo é um recurso energético renovável a curto prazo, em razão de sua constante formação geológica.
 - a exploração de petróleo é realizada apenas em áreas marinhas.
 - a extração e o aproveitamento do petróleo são atividades não poluentes dada sua origem natural.
 - o petróleo é um recurso energético distribuído homogeneamente, em todas as regiões, independentemente da sua origem.
 - o petróleo é um recurso não-renovável a curto prazo, explorado em áreas continentais de origem marinha ou em áreas submarinas.
- 11 (Enem-MEC) “A idade da pedra chegou ao fim, não porque faltassem pedras; a era do petróleo chegará igualmente ao fim, mas não por falta de petróleo.”

Xeque Yamani, Ex-ministro do Petróleo da Arábia Saudita.
O Estado de S. Paulo, 20/08/2001.

Considerando as características que envolvem a utilização das matérias-primas citadas no texto em diferentes contextos histórico-geográficos, é correto afirmar que, de acordo com o autor, a exemplo do que aconteceu na Idade da Pedra, o fim da era do Petróleo estaria relacionado:

- à redução e esgotamento das reservas de petróleo.
- ao desenvolvimento tecnológico e à utilização de novas fontes de energia.
- ao desenvolvimento dos transportes e consequente aumento do consumo de energia.

- ao excesso de produção e consequente desvalorização do barril de petróleo.
- à diminuição das ações humanas sobre o meio ambiente.

- 12 (Uece) O tetraetil-chumbo, agente antidetonante que se mistura à gasolina, teve sua utilização proibida no Brasil porque:

- aumenta a octanagem da gasolina.
- sem esse aditivo, a gasolina teria melhor rendimento.
- aumenta a resistência da gasolina com relação à explosão por simples compressão.
- seus resíduos, que saem pelo escapamento do carro, poluem o meio ambiente.

- 13 (Uerj) O gás natural proveniente da bacia petrolífera de Campos é constituído basicamente por gás metano (CH_4). Se o volume consumido por uma residência for de 30 m^3 de CH_4 (g), à temperatura de 27°C e pressão de 1 atmosfera, a massa consumida desse gás, em kg, será de:

- 13,60
- 15,82
- 19,75
- 22,40

- 14 (F. M. Santos-SP) O gás engarrafado de uso doméstico é uma mistura de:

- CH_4 a C_2H_6
- C_3H_{12} a C_7H_{16}
- C_6H_{14} a $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$
- $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ a $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$
- C_3H_8 a C_4H_{10}

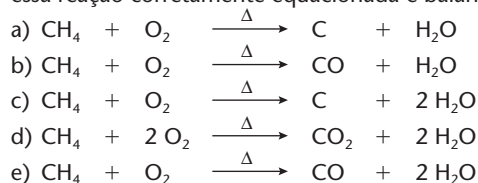
- 15 (Ceeteps-SP) O gás do lixo, CH_4 , vem merecendo atenção como uma alternativa de combustível, por ser obtido da fermentação de resíduos orgânicos, pela ação de bactérias.

Na produção de **biogás** podem ser usados:

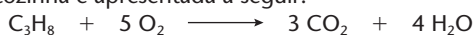
- sobras de comida, vaso de barro, jornais e revistas.
- sacos plásticos, pregos, bagaço de cana.
- bagaço de cana, casca de frutas, fezes.
- fezes, latas de refrigerantes, jornais e revistas.
- cacos de vidro, restos de comida, casca de frutas.



- 16 (Mackenzie-SP) Na combustão incompleta de metano, obtêm-se água e carbono finamente dividido, denominado negro-de-fumo, que é utilizado na fabricação de graxa para sapatos. Escolha a alternativa que apresenta essa reação corretamente equacionada e balanceada.



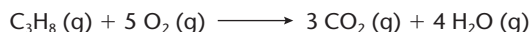
- 17 (UFRGS-RS) Um vazamento de gás de cozinha pode provocar sérios acidentes. O gás de cozinha, quando presente no ar em concentração adequada, pode ter sua combustão provocada por uma simples faísca proveniente de um interruptor de luz ou de um motor de geladeira. Essas explosões são, muitas vezes, divulgadas erroneamente como explosões do botijão de gás. A reação de combustão completa de um dos componentes do gás de cozinha é apresentada a seguir:



A partir da equação acima, qual a massa de oxigênio necessária para produzir a combustão completa de 224 litros de propano nas CNTP?

- a) 32 g c) 320 g e) 3.200 g
b) 160 g d) 1.600 g

- 18 (Mackenzie-SP)



Considerando os gases acima à mesma temperatura e pressão, na combustão de 20 litros de gás propano:

- a) obtêm-se 20 litros de gás carbônico.
b) são necessários 20 litros de gás oxigênio.
c) o volume total dos produtos é igual a 140 litros.
d) obtêm-se 40 litros de água.
e) o volume total dos produtos é igual a 40 litros.
- 19 (Enem-MEC) Em um debate sobre o futuro do setor de transporte de uma grande cidade brasileira com trânsito intenso, foi apresentado um conjunto de propostas. Entre as propostas reproduzidas abaixo, aquela que atende, ao mesmo tempo, a implicações sociais e ambientais presentes nesse setor é:
- a) proibir o uso de combustíveis produzidos a partir de recursos naturais.
b) promover a substituição de veículos a *diesel* por veículos a gasolina.
c) incentivar a substituição do transporte individual por transportes coletivos.
d) aumentar a importação de *diesel* para substituir os veículos a álcool.
e) diminuir o uso de combustíveis voláteis devido ao perigo que representam.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 20 (Enem-MEC) A gasolina é vendida por litro, mas, em sua utilização como combustível, a massa é o que importa. Um aumento da temperatura do ambiente leva a um aumento no volume da gasolina. Para diminuir os efeitos práticos dessa variação, os tanques dos postos de gasolina são subterrâneos. Se os tanques **não** fossem subterrâneos:

I. Você levaria vantagem ao abastecer o carro na hora mais quente do dia, pois estaria comprando mais massa por litro de combustível.

II. Abastecendo com a temperatura mais baixa, você estaria comprando mais massa de combustível para cada litro.

III. Se a gasolina fosse vendida por kg em vez de por litro, o problema comercial decorrente da dilatação da gasolina estaria resolvido.

Destas considerações, somente:

- a) I é correta.
b) II é correta.
c) III é correta.
d) I e II são corretas.
e) II e III são corretas.

- 21 (Univali-SC)

Uma nova Energia

Em 31 de março de 2000, o presidente Fernando Henrique Cardoso inaugurou, no município de Biguaçu, o trecho Sul do gasoduto Brasil—Bolívia.

A chegada do gás natural já representa uma alternativa mais limpa em relação às demais matrizes energéticas. Um dos ganhos está na baixa emissão de carbono, um dos poluentes responsáveis pelo efeito estufa e fica, também, praticamente zero a liberação de enxofre, fator gerador das chuvas ácidas.

O gás natural é composto de 75% a 90% de gás metano, (CH_4), também chamado de gás dos pântanos.

O gás natural, após tratado e processado, é largamente empregado como combustível, matéria-prima nos setores químico, petroquímico, de fertilizantes e, também, como redutor siderúrgico na fabricação do aço.

O metano pode ser também:

- I. obtido do craqueamento do petróleo.
II. obtido por hidrogenação do carvão natural.
III. formado por decomposição de matéria orgânica em lagos.
IV. extraído de reservas naturais, à semelhança do que acontece com o petróleo.
V. formado na fermentação dos detritos domésticos, estocados em lixões e aterros sanitários.

Das afirmações anteriores, estão corretas:

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

- 22 (PUC-RJ) O gás natural, embora também seja um combustível fóssil, é considerado mais limpo do que a gasolina, por permitir uma combustão mais completa e maior eficiência do motor. Assim, um número crescente de táxis rodavam na cidade movidos por esse combustível. Esses veículos podem ser reconhecidos por terem parte de seu porta-malas ocupado pelo cilindro de aço que contém o gás. Um cilindro desses, com volume de 82 litros, foi carregado em um posto, numa temperatura de 27 °C, até uma pressão de 6 atm. Qual a massa de gás natural nele contido, considerando o gás natural formado (em mols) por 50% de metano (CH_4) e 50% de etano (C_2H_6)? (Dado: $R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L/K} \cdot \text{mol}$)

- 23 (Vunesp) O “gasolixo”, um combustível alternativo obtido pela fermentação anaeróbica do lixo, é composto aproximadamente por 65% de CH_4 , 30% de CO_2 e 5% de uma mistura de H_2S , H_2 e traços de outros gases. Para melhorar o rendimento do “gasolixo” e diminuir a poluição provocada por sua queima, é necessário remover CO_2 e H_2S . Isso pode ser feito convenientemente borbulhando-se o “gasolixo” através de:
- água pura.
 - solução concentrada de NaCl .
 - solução concentrada de H_2SO_4 .
 - solução concentrada de SO_2 .
 - solução concentrada de NaOH .
- 24 (UFSCar-SP) Um combustível derivado de resíduos vegetais está sendo desenvolvido por pesquisadores brasileiros. Menos poluente que o óleo combustível e o *diesel*, o bio-óleo é produzido a partir de sobras agroindustriais de pequeno tamanho, como bagaço de cana, casca de arroz e café, capim e serragem.
- Analise as afirmações seguintes.
- Uma das razões que torna o uso desse bio-óleo ecologicamente vantajoso como combustível, em comparação ao óleo *diesel*, é porque o carbono liberado na sua queima provém do carbono preexistente no ecossistema.
 - O processo de produção do bio-óleo envolve a destilação fracionada de combustíveis fósseis.
 - A combustão do bio-óleo não libera gases causadores do aquecimento global, como acontece na combustão do óleo *diesel*.
- Está correto o contido em:
- I, apenas.
 - II, apenas.
 - III, apenas.
 - I e II, apenas.
 - I, II e III.
- 25 (UFSCar-SP) Não se observa reação química visível com a simples mistura de vapor de gasolina e ar atmosférico, à pressão e temperatura ambientais, porque:
- a gasolina não reage com o oxigênio à pressão ambiente.
 - para que a reação seja iniciada, é necessário o fornecimento de energia adicional aos reagentes.
 - a reação só ocorre na presença de catalisadores heterogêneos.
 - o nitrogênio do ar, por estar presente em maior quantidade no ar e ser pouco reativo, inibe a reação.
 - a reação é endotérmica.
- 26 (UnB-DF) Atualmente, os derivados de petróleo representam a principal fonte de energia utilizada pela humanidade. O consumo atual permite prever que as reservas conhecidas de petróleo se esgotarão em pouco mais de 40 anos, o que impõe a necessidade de diversificar as fontes de energia. Uma dessas fontes atualmente relevantes, e que tem sido apontada como solução para o novo milênio, é o gás natural, que apresenta melhor rendimento energético e maiores vantagens ambientais, se comparado a outros combustíveis fósseis. Após tratamento, o gás natural contém de 80 a 90% de metano, sendo o restante gás etano. Além de apresentar baixo nível de contaminantes após o tratamento inicial, o gás natural também oferece uma combustão considerada limpa, por emitir cerca de 30% menos CO_2 que outros combustíveis fósseis.
- Considerando o texto acima, julgue os seguintes itens.
- Na combustão mencionada no texto, o gás natural é o agente redutor da reação.
 - Por meio da fotossíntese, energia solar é transformada em energia química e armazenada nos compostos orgânicos sintetizados pelos vegetais. Ao morrerem e serem soterrados por milhões de anos, esses compostos orgânicos dão origem, entre outros produtos, ao gás natural. Assim, a energia contida no gás e liberada com sua combustão é proveniente do Sol.
 - Do ponto de vista ambiental, a gasolina é preferível ao gás natural.
 - As reservas a que se refere o texto são constituídas basicamente de hidrocarbonetos.

3 ALCENOS

3.1. Definição e fórmula geral

Alcenos (também chamados alquenos, olefinas ou hidrocarbonetos etilênicos) são hidrocarbonetos **acíclicos** contendo **uma única ligação dupla** em sua cadeia carbônica.

Exemplos:

Fórmula estrutural	Fórmula molecular
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	C_2H_4
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	C_3H_6
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_4H_8
$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	C_5H_{10}

Generalizando, temos: C_nH_{2n}

Conforme n seja igual a 2,3,4,5..., teremos as fórmulas moleculares dos sucessivos alcenos.



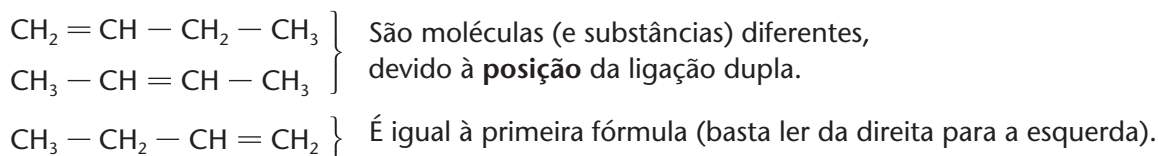
3.2. Nomenclatura dos alkenos

a) Alcenos não-ramificados

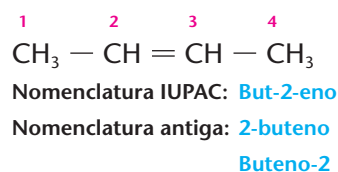
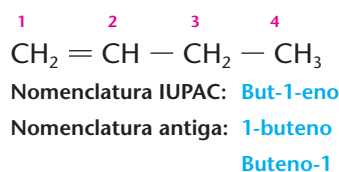
Segundo a IUPAC, a nomenclatura dos alcenos é semelhante à dos alcanos, bastando trocar-se a terminação **ANO** pela terminação **ENO**. Por exemplo:

Fórmula estrutural	Fórmula molecular	Nome
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	C_2H_4	Eteno
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$	C_3H_6	Propeno

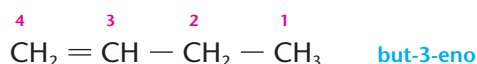
Para cadeias maiores torna-se necessário citar a **posição da ligação dupla** (lembre-se que a ligação dupla é sempre o “local” mais importante na estrutura de um alceno). Acompanhe os exemplos abaixo:



Como os dois primeiros compostos são diferentes, seus nomes deverão ser, evidentemente, diferentes. As regras da IUPAC mandam indicar a **posição da ligação dupla** por meio de um **número**. Deve-se então numerar a cadeia a partir da **extremidade mais próxima da ligação dupla** e citar o **menor dos dois números** que abrangem a ligação dupla, escrevendo-o antes da terminação **ENO**. Temos então:

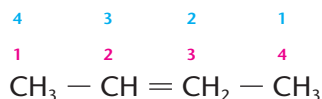


Veja que, para o primeiro composto, é errado numerar e dizer:



pois a numeração **não** partiu da extremidade mais próxima da ligação dupla (e, como consequência, não obedece à “regra dos menores números” da IUPAC).

Veja também que, no segundo composto, a sequência da numeração é indiferente:



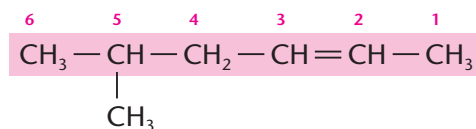
pois, neste caso, a fórmula é **simétrica** em relação à ligação dupla.

b) Alcenos ramificados

A nomenclatura dos alcenos de cadeias longas e ramificadas é, ainda, semelhante à dos alcanos, lembrando-se, porém, que:

1. A cadeia principal é a mais longa **que contém a ligação dupla**.
2. A numeração da cadeia principal é sempre feita **a partir da extremidade mais próxima da ligação dupla**, independentemente das ramificações presentes na cadeia. No nome do alceno, a posição da dupla é dada pelo número do primeiro carbono da dupla. Esse número é escrito antes da terminação **ENO**.

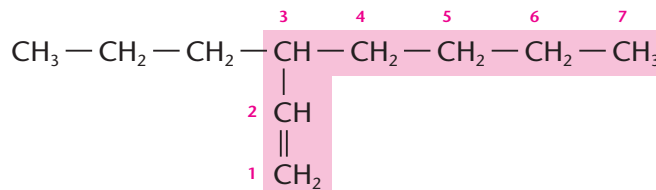
1º exemplo



Nomenclatura IUPAC: 5-metil-hex-2-eno

Nomenclatura antiga: 5-metil-2-hexeno

2º exemplo



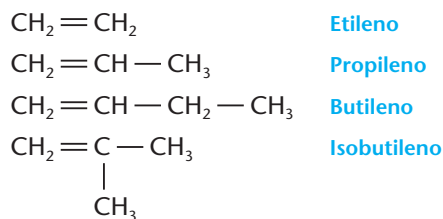
Nomenclatura IUPAC: 3-propil-hept-1-eno

Nomenclatura antiga: 3-propil-1-hepteno

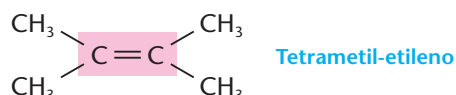
OBSERVAÇÕES

1ª Veja que os nomes atuais, propostos pela IUPAC, são mais difíceis de escrever e pronunciar do que os antigos, propostos por regras anteriores da própria IUPAC. Por esse motivo, a nomenclatura “antiga” ainda é bastante usada.

Outra nomenclatura antiga, usada para os alcenos mais simples, usa a terminação **ILENO**:



Menos usada é a nomenclatura que considera os alcenos como derivados do etileno:



2ª É útil, também, conhecer os nomes dos seguintes grupos insaturados:

Grupo	Nome IUPAC	Nome usual
$\text{CH}_2 =$	Metenil	Metileno
$\text{CH}_2 = \text{CH} -$	Etenil	Vinil
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$	2-propenil	Alil

Nota-se, nessa tabela, a substituição da terminação **ENO**, característica dos alcenos, por **ENIL**, o que está de acordo com a nomenclatura IUPAC.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) O que são alcenos e qual a fórmula geral de um alceno?
- b) Como é dado o nome a um alceno?

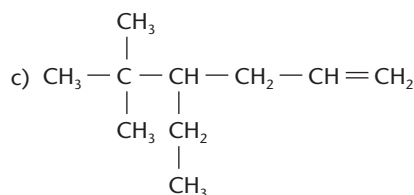
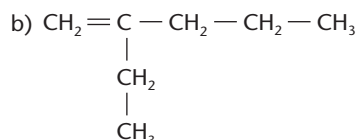
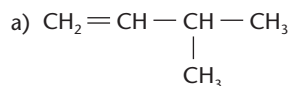


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Atenção: Muitas questões de vestibulares ainda usam nomenclaturas seguindo regras antigas da IUPAC.

27 Dê nomes, segundo a IUPAC, aos seguintes alcenos:

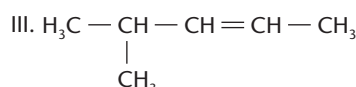
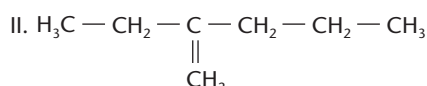
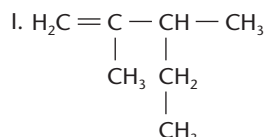


28 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- 4-metil-pent-1-eno
- dimetil-but-2-eno
- 4,4-dietil-2-metil-hex-2-eno
- 5-etil-6,7,7-trimetil-oct-3-eno

29 Qual é a fórmula molecular do 2-metil-pent-2-eno?

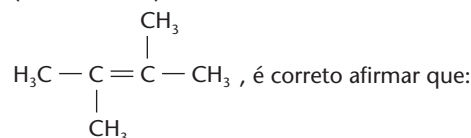
30 (UFSC) Observe as estruturas:



Os compostos I, II e III são, respectivamente:

- 2-metil-3-etil-buteno, 2-etil-2-penteno, 2-metil-3-penteno.
- 2,3-dimetil-1-penteno, 2-etil-1-penteno, 4-metil-2-penteno.
- 2-etil-3-metil-3-buteno, 2-metil-3-hexeno, 4-metil-2-penteno.
- 2,3-dimetil-1-penteno, 3-metil-hexano-2-metil-pentano.
- 2-metil-3-etil-1-buteno, 2-etil-1-penteno, 2-metil-2-penteno.

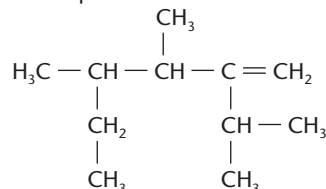
31 (Mackenzie-SP) Da substância de fórmula estrutural plana



- apresenta cadeia carbônica, aberta, ramificada e saturada.
- é um hidrocarboneto com cadeia carbônica fechada.
- é o dimetil-2-buteno.
- é um alceno.
- apresenta dois radicais etil em sua estrutura.

32 (Mackenzie-SP) Sobre o composto cuja fórmula estrutural é dada abaixo, fazem-se as afirmações:

- É um alceno.
- Possui três ramificações diferentes entre si, ligadas à cadeia principal.
- Apesar de ter fórmula molecular $\text{C}_{11}\text{H}_{22}$, não é um hidrocarboneto.
- Possui no total quatro carbonos terciários.



São corretas:

- I e IV, somente
- I, II, III e IV
- II e III, somente
- II e IV, somente
- III e IV, somente

3.3. A presença dos alcenos em nossa vida

O composto mais simples da família dos alcenos é o **eteno** ou **etileno** ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$). Ele é produzido por frutos verdes e age no amadurecimento desses frutos. Quando se embrulham bananas em jornal, por exemplo, “aprisiona-se” o etileno, o que acelera o amadurecimento das bananas. Imitando a natureza, muitos estabelecimentos comerciais utilizam esse gás para promover o amadurecimento rápido de frutos.

Do ponto de vista industrial e econômico, deve-se lembrar que o etileno é o 4º produto químico mais fabricado no mundo, perdendo apenas para o H_2SO_4 , o O_2 e o CaO . O etileno é produzido, principalmente, pelo **craqueamento da nafta** resultante do refino do petróleo e do **tratamento do gás natural**. A maior parte do etileno é, em seguida, transformada em **polietileno**, um dos plásticos mais utilizados da atualidade, com o qual são fabricados sacos para embalagens, cortinas de banheiro, toalhas de mesa, embalagens para produtos de limpeza, garrafas de água mineral etc.



ANDREW LAMBERT PHOTOGRAPHY / SPL-Stock Photos



O alceno seguinte é o **propeno** ou **propileno** ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$), que é produzido, nas indústrias, em grandes quantidades, e totalmente transformado no plástico denominado **polipropileno**, com o qual são fabricados fitilhos usados como barbantes, peças moldadas, como pára-choques de automóveis, etc.

De modo geral, falar em **alcenos** significa falar em **indústria petroquímica**, que dia a dia se torna mais importante no mundo moderno. De fato, normalmente a indústria petroquímica parte da chamada **nafta**, que é a fração de destilação do petróleo correspondente a um tipo de gasolina bruta, e, por meio do *cracking* e de outros processos, transforma essa nafta em alcenos, que são, em seguida, transformados em um número enorme de produtos químicos importantes.

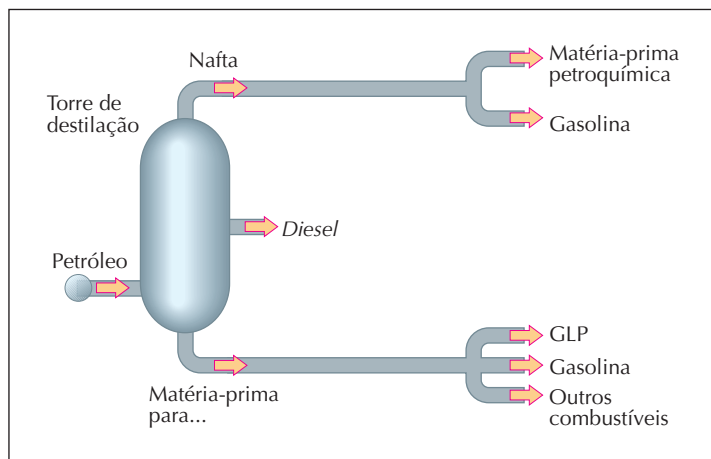


Ilustração montada a partir de informações disponíveis em <http://www.pqu.com.br> (acessado em 24/07/2004).

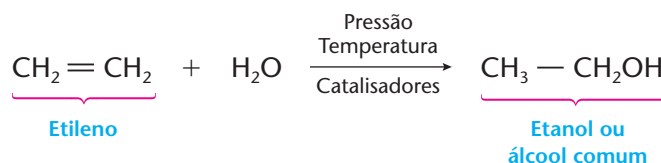
O esquema da página seguinte nos dá uma idéia da importância e da complexidade das transformações petroquímicas. Como exemplo, a produção anual da petroquímica União, situada em Mauá (SP), é:

Produto	Produção em toneladas por ano
Etileno	500.000
Propileno	250.000
Benzeno	200.000
Resíduo aromático	120.000
Butadieno	80.000
Xilenos	80.000
Toluenos	75.000
Ortoxilenos	50.000
Alquil-benzeno	20.000
Resinas de petróleo	12.000

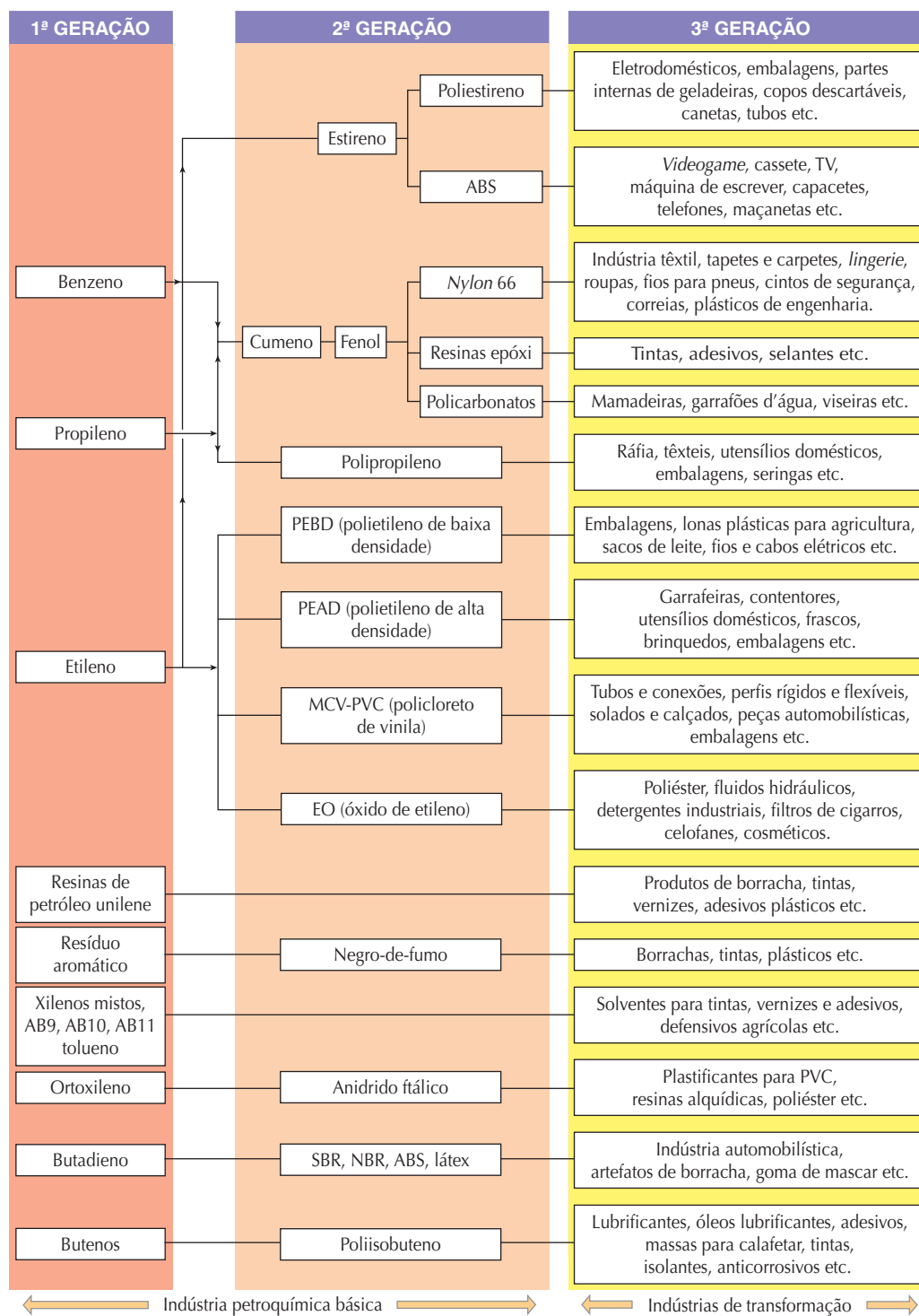


Petroquímica União, em Mauá (SP).

Já que falamos na produção petroquímica do etileno, é oportuno lembrar: no Brasil, álcool comum (etanol) é produzido a partir da cana-de-açúcar; mas, em países ricos em petróleo, o etanol pode ser preparado a partir do etileno, pela reação:



A TRANSFORMAÇÃO PETROQUÍMICA PRINCIPAIS APLICAÇÕES POR PRODUTO



Esquema montado a partir de informações disponíveis em <http://www.pqu.com.br> (acessado em 24/07/2004).

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

4 ALCADIENOS (DIENOS)

4.1. Definição e fórmula geral

Alcadienos (ou simplesmente **dienos**) são hidrocarbonetos **acíclicos** contendo **duas ligações duplas** em sua cadeia carbônica.



Exemplos:

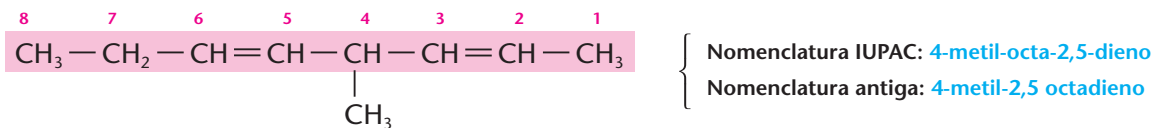
Fórmula estrutural	Fórmula molecular
$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$	C_3H_4
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	C_4H_6
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$	C_5H_8

Generalizando, temos: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

4.2. Nomenclatura dos dienos

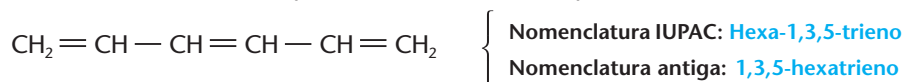
Segundo a IUPAC, a terminação dos nomes dos alcadienos é **dieno** (onde **di** lembra **duas** e **eno** lembra a dupla ligação). A cadeia principal deve ser a **mais longa** e passar, **obrigatoriamente**, pelas duas ligações duplas. A **numeração** da cadeia principal deve ser feita de modo que os **números** indicativos das posições das ligações duplas e das ramificações sejam os **menores possíveis**.

Exemplos:



OBSERVAÇÃO

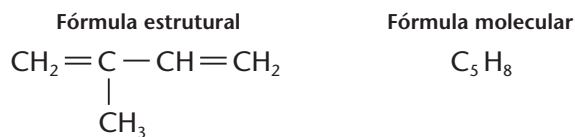
Por analogia aos dienos, chamamos de **trienos**, **tetrenos...**, **polienos** os hidrocarbonetos que possuem, respectivamente, **três**, **quatro...** n ligações duplas em suas moléculas. A nomenclatura desse composto segue as mesmas idéias vistas, acima, para os dienos. Por exemplo:



4.3. A presença dos dienos (e polienos) em nossa vida

Os dienos simples não existem na natureza. São, porém, preparados em grande quantidade pela indústria petroquímica, visando à produção de polímeros e borrachas sintéticas.

Um dieno importante é o 2-metil-buta-1,3-dieno, chamado usualmente de **isopreno**:



A molécula do isopreno é chamada de **unidade isoprênica**, pois, unindo-se a 2, 3, 4... n moléculas iguais, forma moléculas múltiplas $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ de cadeias abertas ou fechadas, denominadas **terpenos**.

Os terpenos e seus derivados oxigenados são os principais formadores dos **óleos essenciais** ou **aromáticos**. A unidade isoprênica (C_5H_8) é também a unidade básica na estrutura de inúmeras **substâncias coloridas** e na da **borracha**.



Luvas cirúrgicas, bicos de chupetas, mamadeiras e preservativos são exemplos de produtos feitos de isoprenos.

EDUARDO SANTALÉSTRA



a) Óleos essenciais

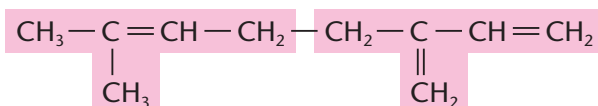
Os óleos essenciais fazem parte dos perfumes e acompanham a história da humanidade há milênios. Antigos sacerdotes queimavam madeira juntamente com folhas e materiais de origem animal, para acompanhar suas preces aos deuses. Os ungüentos citados na Bíblia eram fabricados amassando-se flores e folhas em óleos ou gorduras. Posteriormente, flores e folhas passaram a ser aquecidas em água, para que o vapor destilado trouxesse consigo seus aromas característicos — surgia assim o processo de preparação dos chamados **óleos essenciais** (**essência** significando **aroma**). Esse processo é trabalho, já que são necessárias cerca de 5 toneladas de rosas para produzir 1 kg de óleo de rosas.



SERIDEC PHOTOIMAGINE / OD

Como exemplos de alguns terpenos existentes nos óleos essenciais, temos:

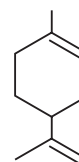
- O **mircenio**, encontrado nos óleos das folhas de louro ou das flores de verbena, que tem fórmula:



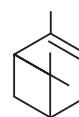
(Note que no mircenio estão reunidas duas unidades isoprênicas, de modo que podemos escrever sua fórmula molecular de duas maneiras: $(\text{C}_5\text{H}_8)_2$ ou $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.)

- O **limoneno**, existente no óleo extraído da casca do limão e da laranja, cuja fórmula é mostrada ao lado:

(O limoneno também é formado por duas unidades isoprênicas, o que nos leva de novo às fórmulas $(\text{C}_5\text{H}_8)_2$ ou $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.)



- O **alfa-pineno** (existente na **terebintina**, óleo extraído de árvores coníferas), usado como solvente de tintas e vernizes, cuja fórmula é também $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$.



b) Por que nosso mundo é colorido?

A natureza é, sem dúvida, bastante colorida.



MARCOS PERON / KINO

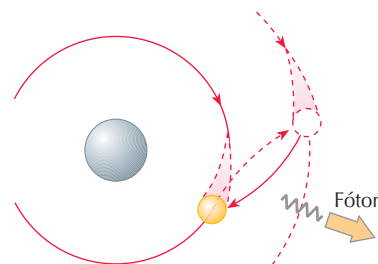


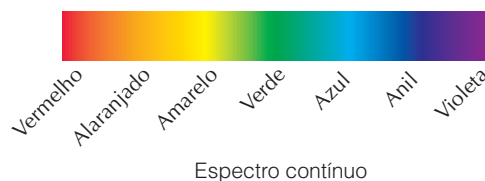
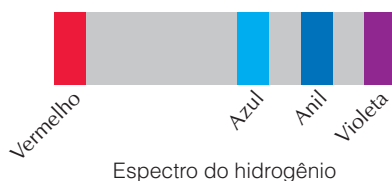
TRECE POR DIEGOCHO / CID



MAURICIO SIMONETTI / OLHAR IMAGEM

Quando elétrons vibram, indo e voltando rapidamente entre os vários níveis energéticos existentes na eletrosfera de um átomo, é produzida luz. Para cada salto, é emitido um fóton — isto é, uma luz monocromática, de comprimento de onda (cor) bem definido. Desse fato resultam os espectros de emissão, formados por raias ou bandas coloridas, que servem, inclusive, para identificar o átomo emissor da luz. Em temperaturas elevadas, átomos com muitos elétrons emitem tantas raias que o espectro se torna contínuo e a presença simultânea de todas as cores se traduz na cor branca.





Quando a luz branca incide sobre um objeto, ocorre, de forma simplificada, o seguinte:



Um objeto é branco quando reflete todas as cores (comprimentos de onda).



Um objeto é preto quando absorve todas as cores.



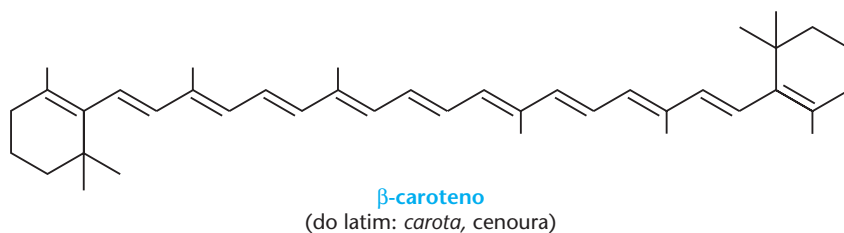
Um objeto é verde quando reflete a cor verde e absorve as demais.



Um objeto é vermelho quando reflete a cor vermelha e absorve as demais.

A cenoura, por exemplo, tem cor amarelo-alaranjada porque o β -caroteno nela existente absorve a cor verde-azulada (comprimento de onda entre 400 e 500 nm) e reflete os comprimentos de onda que produzem, em nosso cérebro, a sensação do amarelo-alaranjado.

Mas por que o β -caroteno absorve somente as radiações de comprimento de onda entre 400 e 500 nm? A resposta está em sua própria estrutura.

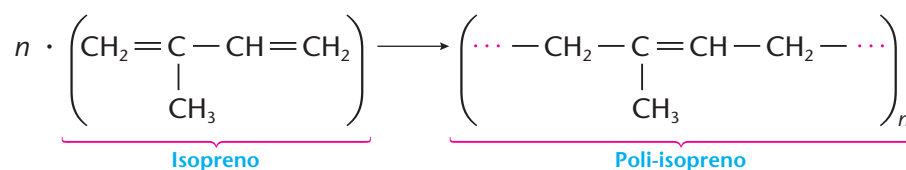


Note que existe, em sua estrutura, um sistema que alterna ligações “dupla-simples-dupla-simples-dupla etc.” e que é chamado de **sistema de ligações conjugadas**. Esse sistema dá aos elétrons das ligações duplas uma mobilidade maior que, no caso, corresponde à vibração no comprimento de onda correspondente ao verde-azulado. Sendo assim, os elétrons absorvem a energia correspondente a esse comprimento de onda e enxergamos a chamada **cor complementar**, que é o amarelo-alaranjado.

Generalizando, diremos que há uma estreita relação entre as cores das substâncias orgânicas e a existência de duplas ligações conjugadas em suas moléculas.

c) A borracha natural

A borracha natural é formada, basicamente, por uma repetição de unidades isoprênicas, segundo a equação:



A borracha natural (ou látex) é encontrada na seiva de vários vegetais, sendo o valor de n , na fórmula acima, da ordem de 5.000. O látex da seringueira, por exemplo, é uma emulsão contendo cerca de 35% de poliisopreno. Um estudo mais completo da borracha será feito mais adiante, no capítulo sobre polímeros.



Extração do látex.

O FEITICEIRO



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são alcadienos e qual a fórmula geral de um alcadieno?
- Como é dado o nome a um alcadieno?
- Qual é a fórmula molecular da unidade isoprênica e onde ela pode ser encontrada?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

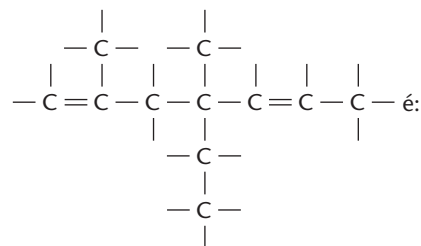
- 33 (UFV-MG) A fórmula molecular do composto nona-3,5-dieno é:

- $C_{19}H_{26}$
- $C_{19}H_{38}$
- C_9H_{18}
- C_9H_{16}
- C_9H_{12}

- 34 (Unifor-CE) As moléculas do 2-metil-1,3-butadieno possuem cadeia com cinco átomos de carbono. Quantos átomos de hidrogênio há na molécula desse composto?

- 6
- 7
- 8
- 9
- 10

- 35 (Ufac) O nome correto para o composto



- 2,4-dimetil-4-etil-1,5-heptadieno.
- 2-dimetil-4-etil-4-etil-1,5-heptadieno.
- 2-metil-4-metil-4-etil-2,6-heptadieno.
- 2,4-dimetil-4-alil-1-hexeno.
- 2,4-metil-4-alil-2-hexeno.

5 ALCINOS

5.1. Definição e fórmula geral

Alcinos (ou **alquinos** ou **hidrocarbonetos acetilênicos**) são hidrocarbonetos **acíclicos** contendo **uma única ligação tripla** em sua cadeia carbônica.

Exemplos:

Fórmula estrutural	Fórmula molecular
$H-C \equiv C-H$	C_2H_2
$H-C \equiv C-CH_3$	C_3H_4
$H-C \equiv C-CH_2-CH_3$	C_4H_6

Generalizando, temos: C_nH_{2n-2}

Veja que a fórmula geral coincide com a dos dienos.



5.2. Nomenclatura dos alcinos

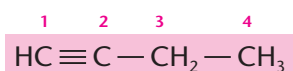
A nomenclatura IUPAC atribui aos alcinos a terminação **INO**. Em uma nomenclatura mais antiga, consideravam-se os alcinos mais simples como derivados do acetileno. Desse modo, temos:

Fórmula estrutural condensada	Nomenclatura IUPAC	Nomenclatura vulgar
$\text{HC} \equiv \text{CH}$	etino	acetileno
$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$	propino	metil-acetileno
$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	but-1-ino	etil-acetileno

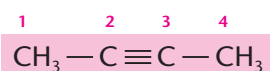
Nos alcinos mais complexos, a nomenclatura IUPAC é feita de modo semelhante à dos alcenos. Aqui, também, a **cadeia principal é a mais longa que contém a ligação tripla**; e a **numeração é feita a partir da extremidade mais próxima da ligação tripla**.

1º exemplo

Com a fórmula C_4H_6 temos duas possibilidades:

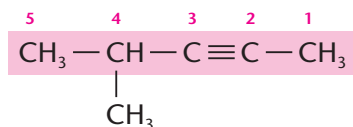


{ Nomenclatura IUPAC: **But-1-ino**
Nomenclatura antiga: **1-butino**



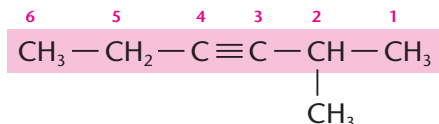
{ Nomenclatura IUPAC: **But-2-ino**
Nomenclatura antiga: **2-butino**

2º exemplo



{ Nomenclatura IUPAC: **4-metil-pent-2-ino**
Nomenclatura antiga: **4-metil-2-pentino**

3º exemplo

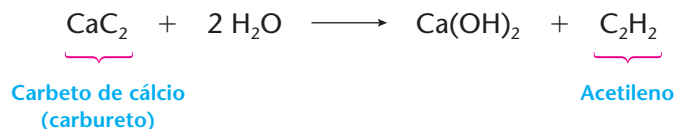


{ Nomenclatura IUPAC: **2-metil-hex-3-ino**
Nomenclatura antiga: **2-metil-3-hexino**

Neste último exemplo, veja que, no que se refere à ligação tripla, seria indiferente começar a numeração por uma extremidade ou outra da cadeia, pois a ligação tripla está exatamente **no meio** da cadeia; no entanto, a preferência final foi dada para que a **ramificação** CH_3 fosse indicada pelo **menor número possível**.

5.3. A presença dos alcinos em nossa vida

O alcino mais importante é o C_2H_2 ($\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$), chamado vulgarmente de **acetileno**. Ele é produzido facilmente, colocando-se o **carbureto** ou **carbeto de cálcio** (um sólido branco, de fórmula CaC_2 , que é vendido em lojas de ferragens) em contato com a água:



O carbureto reage tão facilmente com a água que deve ser guardado em latas bem fechadas, para evitar o contato com a umidade do ar.

A queima do acetileno produz chama muito quente e luminosa, segundo a reação:





Por esse motivo, o acetileno é utilizado em lanternas para exploração de cavernas (Foto A). Hoje, é o combustível empregado nos maçaricos oxiacetilênicos, capazes de produzir temperaturas muito elevadas (da ordem de 3.000 °C), prestando-se por isso à solda e ao corte de metais (Foto B). Além disso, a partir dele são produzidos muitos derivados, que servem como matérias-primas para indústrias de plásticos, fios têxteis, borrachas sintéticas etc.



Capacete de guia à base de carbureto e água. Caverna do Petar, Vale do Ribeira, Estado de São Paulo, 2003.



Trabalhador manipulando maçarico oxiacetilênico.

REVISÃO

Responda em seu caderno

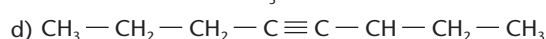
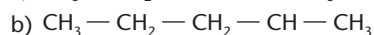
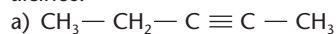
- O que são alcinos e qual a fórmula geral de um alcino?
- Como é dado o nome, segundo a IUPAC, a um alcino?
- Qual é o alcino mais comum e onde ele é utilizado?



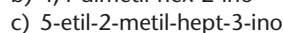
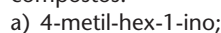
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 36 No caderno, dê nomes, segundo a IUPAC, aos seguintes alcinos:

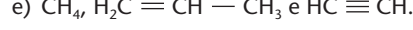
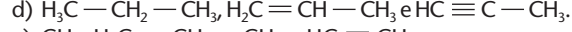
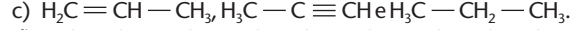
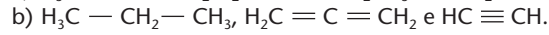
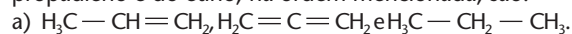


- 37 Escreva no caderno as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:



- 38 (Mackenzie-SP) As fórmulas do etano, do eteno e do propino são, respectivamente, $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$, $\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$

e $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$. Então as fórmulas do propano, do propadieno e do etino, na ordem mencionada, são:



- 39 (Unifor-CE) O 2,2,5-trimetil-3-heptino é um hidrocarboneto cujas moléculas têm cadeia carbônica:

I. insaturada;

II. ramificada;

III. aromática.

Dessas afirmações, somente:

a) I é correta.

d) I e II são corretas.

b) II é correta.

e) I e III são corretas.

c) III é correta.

- 40 (FEI-SP) Certo hidrocarboneto contém 90% em massa de carbono. O composto pode ser o:

a) propino

d) eteno

b) propano

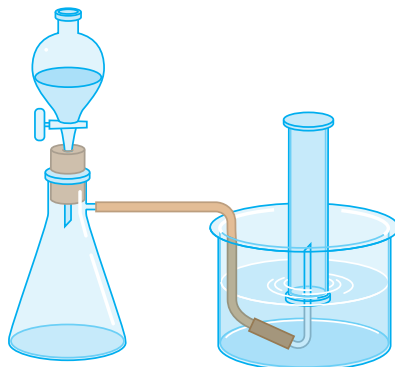
e) metano

c) acetileno

- 41 (Osec-SP) 6,75 g de certo alcino gasoso ocupam o volume de 2,8 L a 0 °C e 760 mmHg (massas atômicas: C = 12; H = 1). A fórmula molecular deste alcino é:

a) C_2H_2 d) C_5H_8
b) C_3H_4 e) C_6H_{10}
c) C_4H_6

- 42 (PUC-SP) O acetileno (C_2H_2) pode ser obtido facilmente partindo-se do carbeto de cálcio (CaC_2) e de água, utilizando-se o aparelho esquematizado abaixo.



A respeito desse processo, foram feitas as seguintes afirmações:

I. A reação ocorrida é:



- II. No funil de separação, deve-se colocar água.
III. No erlenmeyer, deve-se colocar o carbeto de cálcio.
IV. No início do processo, a cuba e o cilindro devem estar cheios de água.
V. O volume de C_2H_2 liberado depende da massa de CaC_2 que reagiu.

Das afirmações feitas, são corretas:

a) I, II, III, IV e V
b) somente I, II, III e IV
c) somente II, IV e V
d) somente II, III, IV e V
e) somente III, IV e V

- 43 (Ceeteps-SP) O carbeto de cálcio pode ser empregado como gerador de gás acetileno ao reagir com água. A equação da reação é:



A quantidade mínima de carbeto de cálcio, em gramas, necessária para produzir 5,6 metros cúbicos de gás acetileno, medidos nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), é: (Dados: volume molar (nas CNTP) = 22,4 dm³/mol; massas molares (em g/mol): Ca = 40,0; O = 16,0; H = 1,0; C = 12,0)

a) 1.600
b) 3.200
c) 6.400
d) 16.000
e) 32.000

6 CICLANOS

6.1. Definição e fórmula geral

Ciclanos (ou cicloalcanos ou cicloparafinas) são hidrocarbonetos **cíclicos** contendo **apenas ligações simples** (isto é, hidrocarbonetos cíclicos e saturados).

Exemplos:

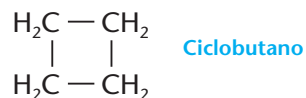
Fórmula estrutural	Fórmula simplificada	Fórmula molecular
$\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C - CH_2 \end{array}$		C_3H_6
$\begin{array}{cc} H_2C - CH_2 \\ \quad \\ H_2C - CH_2 \end{array}$		C_4H_8
$\begin{array}{ccc} & CH_2 & \\ & \diagup \quad \diagdown & \\ H_2C & & CH_2 \\ & \diagdown \quad \diagup & \\ H_2C & & CH_2 \end{array}$		C_5H_{10}

Generalizando, temos: C_nH_{2n}

Como você notou, é comum representá-los pela figura geométrica indicativa do ciclo ou anel.

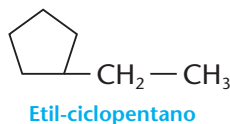
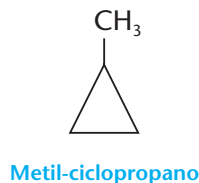
6.2. Nomenclatura dos ciclanos

As regras da IUPAC atribuem aos ciclanos o prefixo **CICLO** e a terminação **ANO**. Por exemplo:

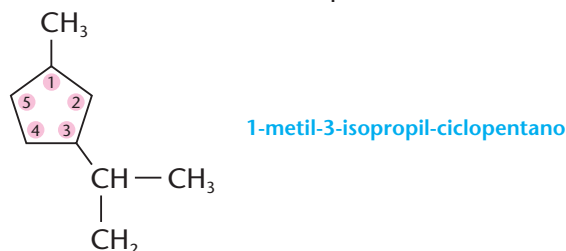


Note a terminação **ANO**, igual à dos alcanos, lembrando que os ciclanos também têm cadeia saturada.

Existindo apenas uma ramificação no ciclo, devemos citá-la antes do nome do ciclano. Por exemplo:

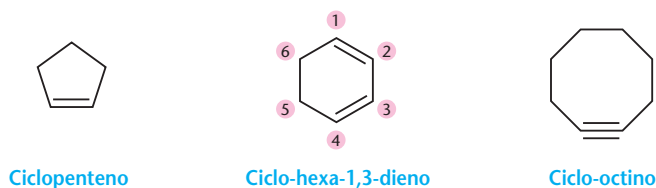


Existindo duas ou mais ramificações, devemos numerar os carbonos do ciclo, **partindo da ramificação mais simples** e percorrendo o ciclo **no sentido horário ou anti-horário**, de modo a citar as outras ramificações por meio de números os menores possíveis:



OBSERVAÇÃO

Existem anéis: contendo uma única ligação dupla — os **ciclenos**; contendo duas ligações duplas — os **ciclodienos**; e, mais raramente, contendo uma ligação tripla — os **ciclinos**. As nomenclaturas desses anéis são sempre precedidas pela palavra **ciclo** e lembram as nomenclaturas dos correspondentes alcenos, dienos e alcinos. Por exemplo:



6.3. A presença dos ciclanos em nossa vida

Os ciclanos existem, em quantidades maiores ou menores, nos petróleos de várias regiões do mundo. O ciclo-hexano, por exemplo, é usado como solvente e removedor de tintas e vernizes, além de servir como ponto de partida para a fabricação de produtos industriais importantes, como o náilon.

O velcro (usado para fechar roupas, tênis etc.) é feito de náilon.



DR. JEREMY BURGESS / SPL-Stock Photos



REVISÃO

Responda em seu caderno

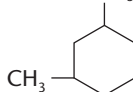
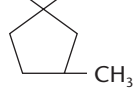
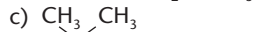
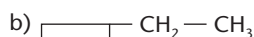
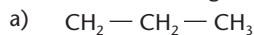
- O que são ciclanos?
- Como é dado o nome a um ciclano?
- O que são ciclenos e ciclinos?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

44 Dê os nomes dos seguintes compostos:



45 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- metil-ciclopentano;
- octametil-ciclobutano;
- 1,1-dimetil-ciclo-hexano.

46 (Vunesp) Têm a mesma fórmula molecular C_5H_{10} :

- n-pentano e metilciclobutano.
- penteno-1 e ciclopentano.
- pentino-2 e ciclopenteno.
- 2-metilbutano e dimetilciclopropano.
- 2,2-dimetilpropano e etilciclopropano.

47 Dê as fórmulas gerais dos:

- alcanos;
- hidrocarbonetos alifáticos (os que têm cadeias abertas) com três duplas ligações;
- hidrocarbonetos alicíclicos (os que têm cadeias cíclicas que não sejam anéis benzênicos) com uma dupla ligação.

48 (PUC-MG) Um mol de um hidrocarboneto de fórmula desconhecida consome, em combustão total, 134,4 L de O_2 medidos em CNTP e produz 72 g de H_2O . É correto concluir que o composto orgânico é o:

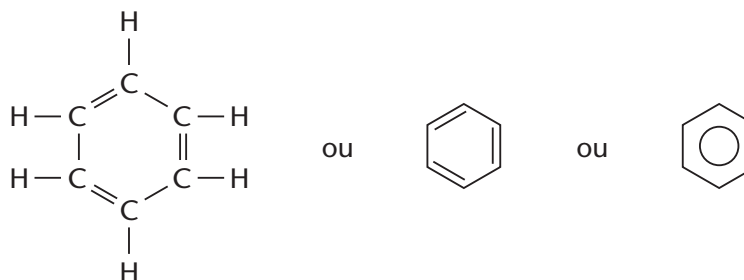
- propano.
- butano.
- ciclobutano.
- ciclopropano.
- propeno.

7 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

7.1. Definição

Hidrocarbonetos aromáticos são os que possuem **um ou mais anéis benzênicos** (ou aromáticos) em sua molécula.

O benzeno (e o anel benzênico ou aromático) é representado da seguinte maneira:

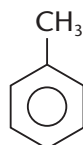


Benzeno

O benzeno é um líquido incolor, volátil, inflamável e muito tóxico.

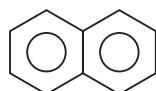


Outros exemplos:



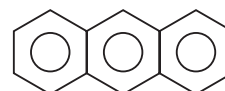
Tolueno

Existente no bálsamo-de-tolu, extraído de uma árvore originária da Colômbia.



Naftaleno

Vendido na forma de bolinhas de naftalina e usado como repelente de insetos.



Antraceno

Existente nos óleos destilados do carvão mineral.

Os hidrocarbonetos aromáticos são uma família tão numerosa que é impossível representá-los por uma única fórmula geral. É interessante notar, também, que os hidrocarbonetos aromáticos formam tantos derivados, e de tal importância, que a “Química dos aromáticos” é considerada, às vezes, um ramo especial dentro da Química Orgânica.



POMPEU / STUDIO 47 / CID

Bolinhas de naftalina.

7.2. A estrutura do anel benzênico

O benzeno foi descoberto em 1825 por Michael Faraday (1791-1867) no gás de iluminação usado em Londres na época. Lembramos que Faraday é o mesmo cientista que descobriu vários fenômenos elétricos e determinou as leis da eletrólise. Em 1834, o químico Eilhardt Mitscherlich determinou a fórmula molecular do benzeno — C_6H_6 .

Pois bem, a história do benzeno é curiosa porque durante muitos anos os químicos se esforçaram para descobrir como os seis átomos de carbono e os seis de hidrogênio estavam “arrumados” na estrutura da molécula de benzeno. Já na metade do século XIX, vários cientistas haviam proposto diferentes fórmulas estruturais para essa molécula. Veja a seguir algumas delas e, entre parênteses, o nome do respectivo autor:



(Dewar)



(Ladenburg)

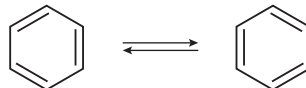


(Claus)



(Armstrong e Baeyer)

Nenhuma dessas estruturas, porém, conseguia explicar as reações apresentadas pelo benzeno. Foi então que Kekulé, em 1865, propôs a ideia do anel hexagonal, completada no ano seguinte com a hipótese da existência de um par de estruturas em equilíbrio, com alternância das ligações duplas:

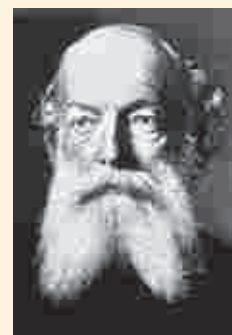


Com essa estrutura conseguiu-se, afinal, explicar o comportamento químico do benzeno. Foi, sem dúvida, uma ideia genial de Kekulé, que, na época, não conhecia as teorias eletrônicas das ligações químicas. De certa forma, ele antecipou em 65 anos a ideia da ressonância no anel benzênico, que surgiu na Química somente em 1930. É conhecida a história de que Kekulé teria imaginado o anel benzênico, após ter sonhado com uma serpente mordendo a própria cauda.

Friedrich August Kekulé Von Stradonitz

Químico alemão, nasceu em 1829 e faleceu em 1896. Em 1857 Kekulé propôs a **tetravalência do carbono** (página 12), que foi sem dúvida o marco inicial da **Química Orgânica estrutural**. De seu trabalho resultou a ideia da possível existência de ramificações nas cadeias carbônicas.

Kekulé foi um dos pioneiros da Química Orgânica teórica. Suas ideias sobre a estrutura das moléculas orgânicas ajudaram o grande desenvolvimento da Química Industrial, na Alemanha, no final do século XIX, especialmente no setor dos corantes. Kekulé foi um dos maiores professores de Química de seu tempo: em 1887 completou sua obra *Tratado de Química Orgânica*, de grande influência na época: três de seus discípulos foram laureados com o Prêmio Nobel de Química: Van't Hoff (1901), Fischer (1902) e Baeyer (1905).



SPL-Stock Photos



A TOXIDEX DOS COMPOSTOS AROMÁTICOS

Quase todos os compostos orgânicos são tóxicos, mas a toxidez dos aromáticos é, particularmente, uma das mais nocivas.

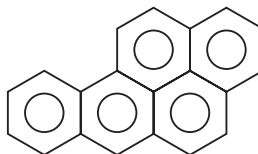
O problema da intoxicação é mais grave entre os operários das indústrias químicas. Nesse caso, ocorre geralmente pela respiração em locais insalubres. Um exemplo típico é o da existência de vapores de benzeno no ar das coquearias de destilação da hulha; no ar de certos setores da indústria petroquímica; no ar das indústrias de couros, tintas, vernizes etc. Outro problema é o representado pelos viciados em cheirar cola de sapateiro, produto rico em compostos aromáticos.

Uma pessoa só percebe o “cheiro” de benzeno no ar em concentrações superiores a 12 ppm (cerca de 0,04 g de benzeno por m³ de ar). No entanto, a exposição prolongada a quantidades tão baixas quanto 1 ppm pode levar a uma intoxicação crônica (chamada de **benzenismo**), que afeta o sistema nervoso central e a medula óssea. Os principais sintomas do benzenismo são: cansaço, dores de cabeça, tonturas e hemorragias; a longo prazo sobrevêm a leucopenia (redução dos glóbulos brancos do sangue), a anemia (redução dos glóbulos vermelhos) e até a leucemia (câncer de sangue).

Evidentemente a gravidade da intoxicação depende da natureza do composto químico, da quantidade ingerida ou inalada e do tempo de exposição a ele. Em se tratando de tóxicos ingeridos por via oral, a maneira usual de medir sua toxidez é fazendo testes com animais (em geral ratos). A eles são dadas quantidades bastante grandes da substância que se deseja testar, determinando-se então o valor da **DL50** — **dose letal 50**, que indica a quantidade da substância, por quilo de peso do animal, que provoca a morte de 50% deles. Exemplos são dados na tabela ao lado:

Substância	DL50 (g/kg em ratos)
Álcool comum	10,6
Benzeno	5,7
Tolueno	5,0
Formol	2,4

Um dos cancerígenos mais potentes que se conhecem é o benzopireno, de fórmula estrutural:



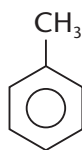
Esse composto é liberado na queima do cigarro, podendo produzir o câncer de pulmão. O benzopireno forma-se também sobre a carne assada na brasa e em carnes e peixes defumados.

7.3. Nomenclatura dos hidrocarbonetos aromáticos

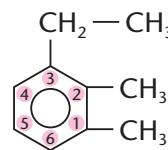
A IUPAC consagrou o nome **benzeno** para o hidrocarboneto aromático mais simples:  ou

C₆H₆. Para outros hidrocarbonetos aromáticos existe, sem dúvida, a nomenclatura IUPAC, mas é muito comum designá-los por **nomes particulares**.

Vamos considerar inicialmente os hidrocarbonetos com **um único anel benzênico e uma ou mais ramificações saturadas**, que são chamados de **hidrocarbonetos alquil-benzênicos** ou simplesmente **benzênicos**. Seus nomes são formados pela palavra **benzeno**, precedida pelos **nomes das ramificações**; a numeração dos carbonos do anel **deve partir da ramificação mais simples** e prosseguir **no sentido que resulte os menores números possíveis**. Exemplos:



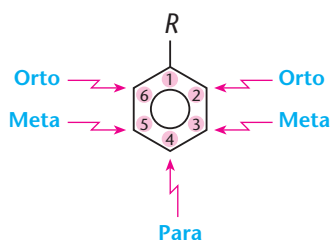
Metil-benzeno (nome mais usado: tolueno)



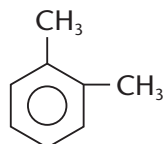
3-etil-1,2-dimetil-benzeno



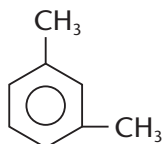
No caso de duas ramificações, são bastante usados os prefixos **orto (o)**, **meta (m)** e **para (p)** a fim de indicar as posições 1,2 (ou 1,6)/1,3 (ou 1,5)/1,4, respectivamente.



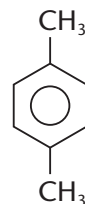
Exemplos:



1,2-dimetil-benzeno
ou
o-dimetil-benzeno
ou
o-xileno

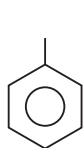


1,3-dimetil-benzeno
ou
m-dimetil-benzeno
ou
m-xileno

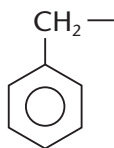


1,4-dimetil-benzeno
ou
p-dimetil-benzeno
ou
p-xileno

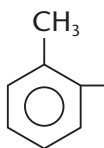
Os grupos **monovalentes**, derivados dos hidrocarbonetos aromáticos pela subtração de um hidrogênio do anel aromático, denominam-se **grupos aril** (ou **arila**), e são representados simbolicamente por — Ar. Por exemplo:



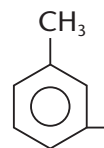
Fenil



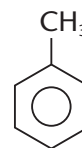
Benzil



o-toluil



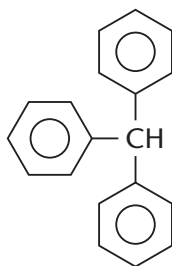
m-toluil



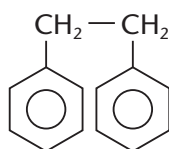
p-toluil

Atenção para os dois primeiros, que costumam causar confusões: o grupo derivado do **benzeno** chama-se **fenil**, enquanto **benzil** é o grupo derivado do tolueno com valência livre na cadeia lateral.

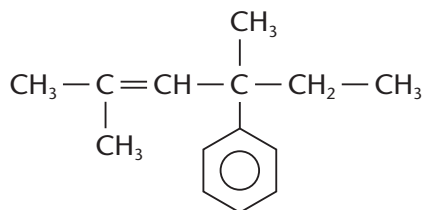
Os nomes desses grupos são importantes, pois facilitam a nomenclatura de hidrocarbonetos aromáticos mais complexos, como, por exemplo:



Trifenil-metano

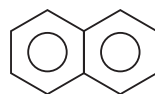


1,2-difenil-etano

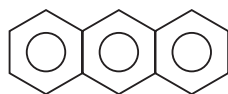


4-fenil-2,4-dimetil-hex-2-eno

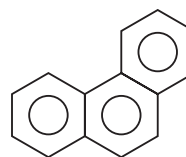
Repetimos que na família dos aromáticos é muito comum o uso de nomes particulares como, por exemplo:



Naftaleno



Antraceno



Fenantreno

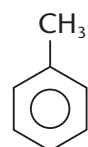


7.4. Classificação dos hidrocarbonetos aromáticos

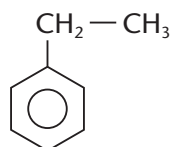
a) Aromáticos mononucleares ou monocíclicos

São os hidrocarbonetos que têm um único anel benzênico:

- benzênicos ou com ramificações saturadas

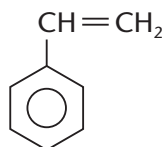


Tolueno



Etil-benzeno

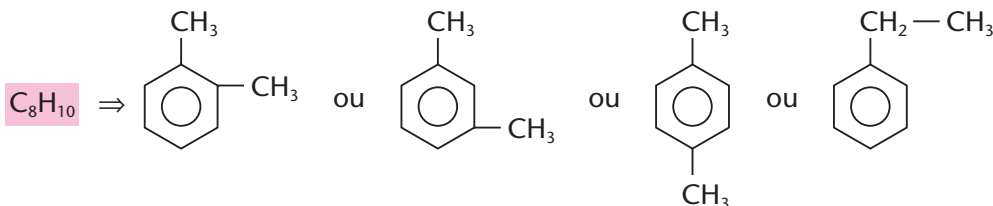
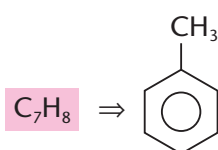
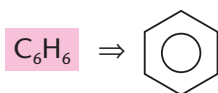
- com ramificações insaturadas (contendo uma ou mais ligações duplas e/ou triplas)



Estireno

O primeiro grupo é, sem dúvida, o mais importante. Por isso, dizemos que **hidrocarbonetos benzênicos** são os aromáticos **monocíclicos** com **ramificações acíclicas e saturadas**.

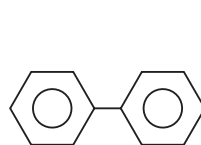
Obedecem à fórmula geral C_nH_{2n-6} , sendo $n \geq 6$. Exemplos:



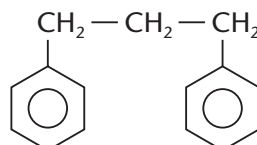
b) Aromáticos polinucleares ou policíclicos

São os que apresentam dois ou mais anéis benzênicos. São classificados em:

- de núcleos isolados

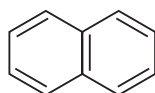


Bifenilo

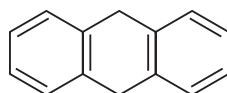


1,3-difenil-propano

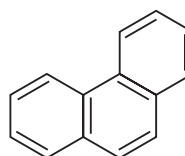
- de núcleos condensados



Naftaleno



Antraceno



Fenantreno



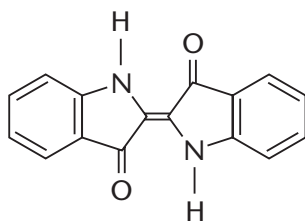
7.5. A presença dos aromáticos em nossa vida

Os primeiros hidrocarbonetos aromáticos e seus derivados foram encontrados em cascas de árvores, no óleo de baleia e, mais tarde, nos destilados da hulha ou carvão mineral. Receberam o nome de **aromáticos** devido ao seu odor agradável, como acontece com o tolueno, encontrado no bálsamo-de-tolu. Posteriormente descobriu-se que esses compostos tinham em sua estrutura o anel do benzeno, o qual passou a ser considerado a estrutura fundamental da família dos aromáticos.

Um episódio importante na história da Química Orgânica foram os trabalhos de **síntese** realizados por Adolf Von Baeyer (1835-1917) no século XIX.

Baeyer realizou pesquisas sobre muitos compostos orgânicos e criou uma teoria importante sobre a **estabilidade de compostos cíclicos**. Um de seus trabalhos mais importantes foi o da síntese do índigo.

O **índigo**, muito usado para tingir tecidos de azul (por exemplo, os *jeans* clássicos), é um dos corantes mais antigos que se conhecem. O índigo natural é extraído de uma planta que, no final do século XIX, era extensivamente cultivada na Índia e em Java. Baeyer trabalhou dezessete anos (1865-1882) pesquisando a estrutura do índigo natural até chegar à sua síntese.



Índigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$)

A firma alemã Basf conseguiu, em 1893, um outro processo, mais barato, de obter o índigo sintético — e começou a comercializá-lo, em 1897, por um preço bem abaixo do índigo natural. Isso acabou com as plantações da Índia e de Java e determinou uma forte crise econômica nesses países. Em contrapartida, foram sínteses desse tipo que provocaram o grande desenvolvimento da indústria química alemã que ocorreu no final do século XIX. Note, então, como o desenvolvimento científico e industrial pode provocar a ascensão ou a queda econômica de povos e países.

Por seus trabalhos pioneiros em corantes sintéticos e em compostos hidrocarbonetos aromáticos, Baeyer recebeu o Prêmio Nobel de Química de 1905.



Adolf Von Baeyer.

SPL-Stock Photos



LOU CHARDONNAY / CORBIS-Stock Photos

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

REVISÃO

Responda em seu caderno

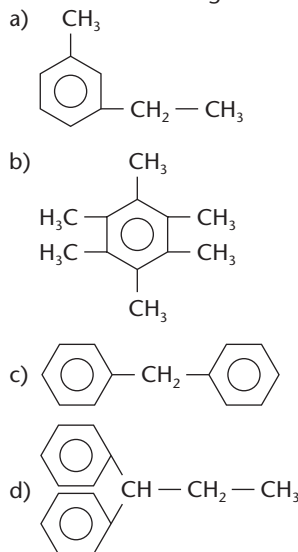
- Como eram denominados os compostos aromáticos no início do desenvolvimento da Química e o que são hidrocarbonetos aromáticos atualmente?
- Como são classificados os hidrocarbonetos aromáticos?
- Como é dado o nome a um hidrocarboneto aromático e como é feita a numeração do anel?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

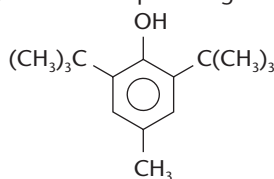
49 Dê os nomes dos seguintes compostos:



50 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- a) m-xileno;
b) 1,3,5-trimetil-benzeno;
c) 4-etil-3-fenil-2-metil-heptano.

51 (PUC-RS) Na indústria alimentícia, para impedir a rancificação de alimentos gordurosos, são empregados aditivos antioxidantes, como o composto orgânico de fórmula:



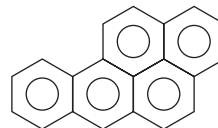
Esse composto apresenta os radicais alquila:

- a) hidroxila e metila
b) isobutila e metila
c) etila e ter-butila
d) metila e ter-butila
e) propila e hidroxila
- 52 (UEMG) O hidrocarboneto de nome vulgar metil-etil-fenil metano tem que nome oficial ou IUPAC?
- a) sec-butil benzeno
b) n-butil benzeno
c) terc-butil benzeno
d) iso-butil benzeno
e) etil-tolueno

53 A fórmula molecular genérica $(CH)_n$ pode representar o:

- a) butano
b) hexeno-1
c) butino-2
d) ciclo pentano
e) benzeno

54 (PUC-MG) O benzopireno é um composto aromático formado na combustão da hulha e do fumo. Pode ser encontrado em carnes grelhadas, em carvão ou em peças defumadas. Experiências em animais comprovaram sua potente ação cancerígena. Apresenta a seguinte fórmula estrutural:



Sua fórmula molecular é:

- a) $C_{22}H_{14}$
b) $C_{20}H_{20}$
c) $C_{22}H_{18}$
d) $C_{20}H_{14}$
e) $C_{20}H_{12}$

55 (UFSCar-SP) A queima do eucalipto para produzir carvão pode liberar substâncias irritantes e cancerígenas, tais como benzoantracenos, benzofluorantenos e dibenzoantracenos, que apresentam em suas estruturas anéis de benzeno condensados. O antraceno apresenta três anéis e tem fórmula molecular:

- a) $C_{14}H_8$
b) $C_{14}H_{10}$
c) $C_{14}H_{12}$
d) $C_{18}H_{12}$
e) $C_{18}H_{14}$

56 (UFV-MG) A naftalina, nome comercial do hidrocarboneto naftaleno, é utilizada em gavetas e armários para proteger tecidos, papéis e livros do ataque de traças e outros insetos. Assim como outros compostos, a naftalina tem a propriedade de passar do estado sólido para o gasoso sem se fundir. Esse fenômeno é chamado de:

- a) liquefação
b) sublimação
c) combustão
d) ebulição
e) solidificação

57 (UFRGS-RS) Os químicos, no passado, utilizaram muito o benzeno como solvente. Atualmente o uso de benzeno é restrito, pois sabe-se que ele é cancerígeno. O limite tolerado de exposição ao benzeno é de 3,2 mg por metro cúbico de ar. Essa concentração é equivalente a:

- a) $4,1 \cdot 10^{-8}$ mol/L
b) 0,041 mol/L
c) $2,2 \cdot 10^{-5}$ mol/L
d) $2,2 \cdot 10^{-3}$ % em massa
e) 0,022 % em massa

LEITURA

A QUÍMICA INDUSTRIAL DOS AROMÁTICOS

O processo mais antigo de obtenção dos hidrocarbonetos aromáticos é a partir da hulha, que é um tipo de carvão mineral. É oportuno, então, iniciarmos o assunto dando uma idéia da natureza dos carvões minerais.

Os carvões minerais são encontrados no subsolo e resultam da transformação de árvores que tenham ficado soterradas durante milhares ou milhões de anos. Pela ação de microorganismos e, posteriormente, pela ação de pressão e temperaturas elevadas, os vegetais soterrados vão perdendo



umidade, oxigênio, nitrogênio etc., e produzindo um carvão cada vez mais puro, isto é, mais rico em carbono. Os principais carvões minerais são:

Turfa	(60 a 65% de C)		No sentido da flecha, temos: — idades geológicas crescentes; — localização em jazidas cada vez mais profundas; — umidade decrescente; — teores em H, O, N etc. decrescentes; — carbonificação crescente, isto é, aumento no teor de carbono; — poder calorífico crescente.
Linhito	(65 a 80% de C)		
Hulha	(80 a 90% de C)		
Antracito	(90 a 95% de C)		

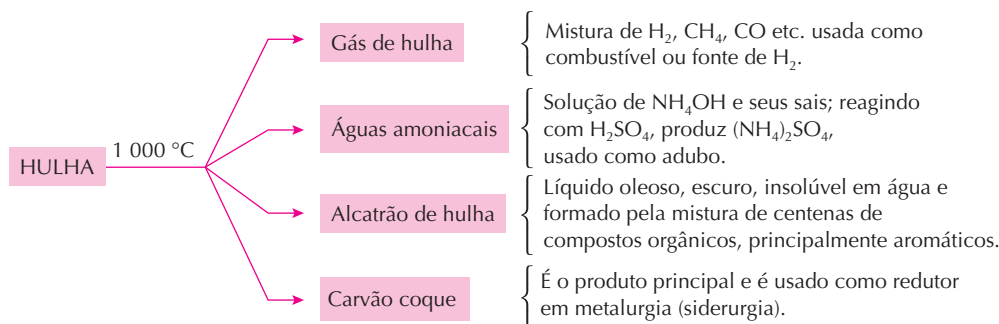


DELFIN MARTINS / PULSAR

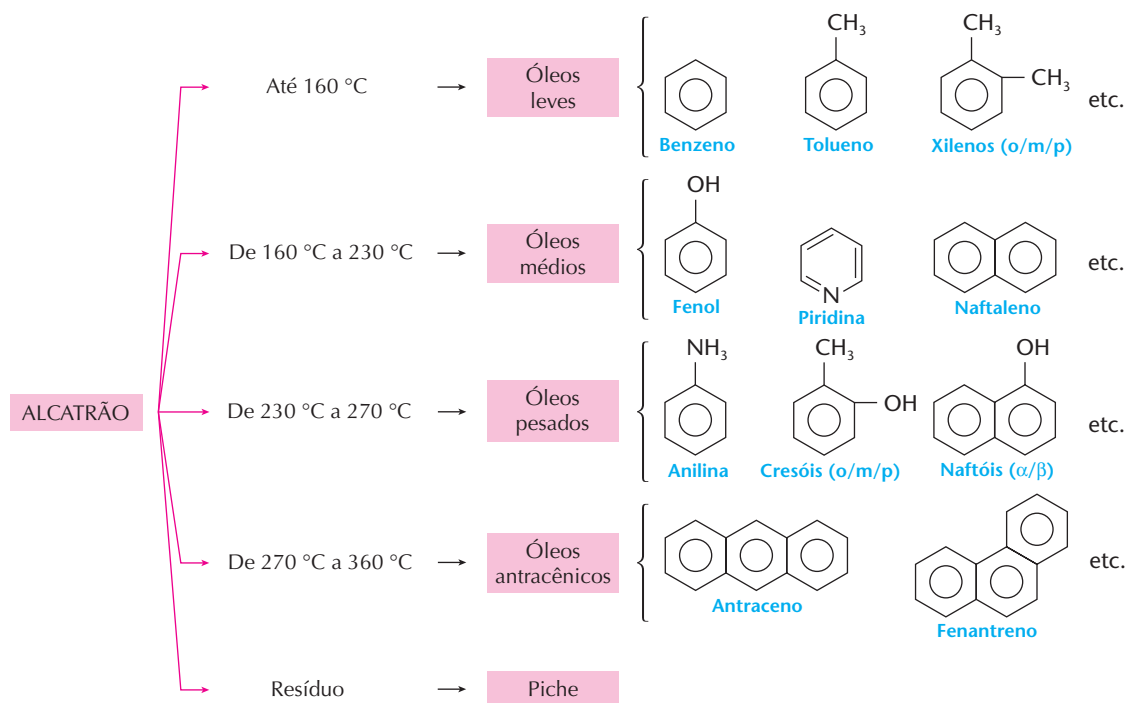
A coqueira é o conjunto de retortas onde se transforma a hulha em carvão coque. Coqueira da Usiminas, Ipatinga (MG).

A **hulha** ou **carvão de pedra** é o carvão fóssil mais abundante e mais importante. Às vezes, ele é encontrado próximo da superfície, porém mais freqüentemente entre 400 e 1.000 m de profundidade.

Uma vez extraída, a hulha é aquecida em retortas, na ausência de ar (ou pegaria fogo), por um processo denominado **destilação seca** ou **pirólise**. Resultam então quatro frações principais:



O alcatrão de hulha obtido no processo anterior, sendo submetido à destilação fracionada, produz:



Além de serem obtidos nas indústrias de carvão mineral (via carboquímica), os hidrocarbonetos aromáticos são obtidos também pela indústria petroquímica (via petroquímica). De fato, consegue-se atualmente produzir os hidrocarbonetos benzênicos mais simples (benzeno, tolueno, xilenos, por exemplo) a partir de frações do petróleo. Economicamente, esses processos são muito importantes, pois as quantidades de aromáticos obtidas a partir da hulha seriam insuficientes para satisfazer a demanda industrial.



Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 58 Qual é a ordem crescente de carbonificação dos carvões minerais?
- 59 As águas amoniacais, obtidas pela destilação seca da hulha, têm caráter ácido ou básico? Por quê?
- 60 Qual é o principal produto resultante da destilação seca da hulha? Qual é sua principal aplicação?
- 61 Ao se destilar o alcatrão da hulha, obtêm-se várias frações. O que se observa na estrutura dos compostos obtidos em temperaturas crescentes?
- 62 (UFRGS-RS) Em 1893 a síntese da alizarina, corante azulado conhecido como anil, trouxe ao alcatrão da hulha, até então considerado como resíduo indesejável de indústrias de aço, grande importância como fonte de compostos orgânicos. A importância do alcatrão da hulha na Química Orgânica deve-se ao fato de ser constituído principalmente de substâncias com cadeia carbônica do mesmo tipo que a do:
- a) hexano. c) éter etílico. e) naftaleno.
b) ciclohexano. d) propeno.

DESAFIO

Registre as respostas em seu caderno

- 63 (Vunesp) Numa viagem, um carro consome 10 kg de gasolina. Na combustão completa desse combustível, na condição de temperatura do motor, formam-se apenas compostos gasosos. Considerando-se o total de compostos formados, pode-se afirmar que os mesmos:
- a) não têm massa.
b) pesam exatamente 10 kg.
c) pesam mais que 10 kg.
d) pesam menos que 10 kg.
e) são constituídos por massas iguais de água e gás carbônico.
- 64 (Fuvest-SP) A cidade de São Paulo produz 4 milhões de m³ de esgoto por dia. O tratamento de 1 m³ desse esgoto produz em média 0,070 m³ de biogás, no qual 60% é metano. Usado como combustível de veículos, 1 m³ de metano equivale a 1 L de gasolina.
- a) Quantos litros de gasolina seriam economizados diariamente se todo o esgoto de São Paulo fosse tratado para produzir metano?
b) Escreva a equação química que representa o aproveitamento do metano como combustível.
- 65 (Cesgranrio-RJ) O gás de cozinha, também chamado de gás liquefeito de petróleo (GLP), é formado por 50% de propano e 50% de butano. Sabendo-se que uma família domiciliada no Rio de Janeiro gastou 49,2 m³ de GLP no mês de setembro, o número de moléculas de gás butano queimado nesse mês foi:
- (Dados: volume molar do butano a 27 °C e 1 atm = 24,6 litros; temperatura média do mês de setembro = 27 °C; número de Avogadro = $6,0 \cdot 10^{23}$)
- a) $6,0 \cdot 10^{27}$ c) $6,0 \cdot 10^{25}$ e) $3,0 \cdot 10^{25}$
b) $6,0 \cdot 10^{26}$ d) $3,0 \cdot 10^{26}$
- 66 (Mackenzie-SP) Sabendo que
- $$2 \text{C}_4\text{H}_{10} + 13 \text{O}_2 \longrightarrow 8 \text{CO}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$$
- então o volume de ar, medido a 27 °C e 1 atm, necessário para a combustão de 23,2 g de gás butano, é:
- Dados:
- 1) Considerar a composição do ar (em volume): 80% de N₂ e 20% de O₂
2) Constante universal dos gases = 0,082 atm · L/mol · K
3) Massa molar do butano = 58 g/mol
- a) 80,0 litros c) 116,4 litros e) 127,9 litros
b) 319,8 litros d) 302,8 litros
- 67 (Cesgranrio-RJ) Têm-se 200 L de um gás natural composto por 95% de metano e 5% de etano. Considerando o teor de oxigênio no ar igual a 20%, o volume de ar necessário para queimar completamente a mistura gasosa será de:
- a) 83 L
b) 380 L
c) 415 L
d) 1.660 L
e) 2.075 L
- 68 (FEI-SP) Um hidrocarboneto apresenta massa molecular igual a 140. Diga se esse hidrocarboneto é um alceno, um alceno ou um alcino. Justifique.
- 69 (Cesgranrio-RJ) A queima completa de 22 g de um gás combustível, com densidade 1,96 g/L nas CNTP, produziu 66 g de gás carbônico e 36 g de água. Dessa análise podemos concluir que o gás combustível possui a fórmula molecular encontrada na opção:
- a) CH₄ d) C₄H₁₀
b) C₂H₆ e) C₅H₁₂
c) C₃H₈
- 70 (Fuvest-SP) Um hidrocarboneto gasoso (que pode ser eteno, etino, propano, etano ou metano) está contido em um recipiente de 1 L, a 25 °C e 1 atm. A combustão total desse hidrocarboneto requer exatamente 5 L de O₂, medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão. Portanto, esse hidrocarboneto deve ser:
- a) eteno
b) etino
c) propano
d) etano
e) metano
- 71 (UFMT) Um químico queimou um alceno desconhecido e recolheu os produtos da reação em um recipiente apropriado. Em seguida separou o gás carbônico da água e finalmente pesou os dois compostos separadamente. Se foram produzidos 11 g de gás carbônico e 9 g de água, pode-se concluir que foram queimados 4 g do alceno e que (aponte as alternativas corretas):
- (0) o nome do alceno é eteno;
(1) o alceno tem 3 carbonos na sua estrutura;
(2) um mol de moléculas do alceno pesa 16 g;
(3) o alceno não tem cadeia secundária;
(4) a reação de combustão do alceno é exotérmica, isto é, tem ΔH negativo.

- 72 (PUC-SP) Desde a Revolução Industrial, a concentração de CO_2 na atmosfera vem aumentando, como resultado da queima de combustíveis fósseis, em grande escala, para produção de energia. A tabela abaixo apresenta alguns dos combustíveis utilizados em veículos. O poder calorífico indica a energia liberada pela combustão completa de uma determinada massa de combustível.

Combustível	Fórmula molecular*	Massa molar (g/mol)	Poder calorífico (kJ/g)
Álcool combustível	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46	30
Gasolina	C_8H_{18}	114	47
Gás natural	CH_4	16	54

* Principal componente

Considerando a combustão completa desses combustíveis, é possível calcular a taxa de energia liberada por mol de CO_2 produzido. Os combustíveis que liberam mais energia, para uma mesma quantidade de CO_2 produzida, são, em ordem decrescente:

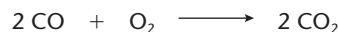
- gasolina, gás natural e álcool combustível.
 - gás natural, gasolina e álcool combustível.
 - álcool combustível, gás natural e gasolina.
 - gasolina, álcool combustível e gás natural.
 - gás natural, álcool combustível e gasolina.
- 73 (Fuvest-SP) Determinou-se o calor de combustão de um alcano obtendo-se o valor de 3.886 kJ/mol de alceno.

Alcano	Fórmula	Calor de combustão (kJ/mol de alceno)
Etano	C_2H_6	1.428
Propano	C_3H_8	2.044
Butano	C_4H_{10}	2.658

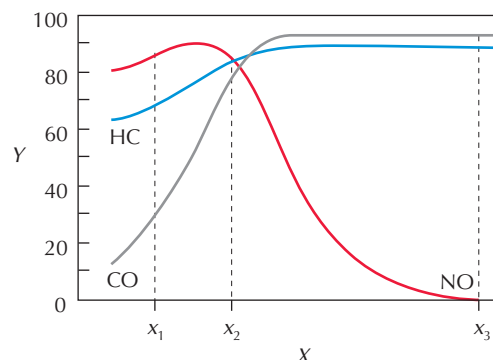
Utilizando os dados da tabela acima, conclui-se que esse alceno deve ser um:

- pentano
- hexano
- heptano
- octano
- nonano

- 74 (Fuvest-SP) Os automóveis movidos a gasolina, mesmo que utilizem uma relação ar-combustível adequada, produzem substâncias poluentes tais como hidrocarboneto não-queimado (HC), CO e NO. Atualmente os automóveis são equipados com catalisadores que promovem as transformações dos referidos poluentes gasosos, conforme as seguintes equações:



O gráfico abaixo dá a porcentagem de **poluentes transformados** (Y), em função da porcentagem de oxigênio (X) presente na mistura do combustível com ar.



Logo, se a porcentagem de oxigênio na mistura for:

- x_1 , a porcentagem de HC transformado será menor que a de CO transformado.
- x_2 , a soma das quantidades de HC, CO e NO, nos gases de escape, será menor do que aquela obtida se a porcentagem de oxigênio for x_1 ou x_3 .
- x_3 , restará menos CO, para transformar NO em N_2 , do que se a porcentagem de oxigênio for x_1 .

É, pois, correto o que se afirma:

- em I apenas.
- em II apenas.
- em III apenas.
- em II e III apenas.
- em I, II e III.

Capítulo 3

FUNÇÕES ORGÂNICAS OXIGENADAS

D. C. / KINO



No Brasil, o álcool é usado como combustível em automóveis.

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Álcoois
- 3 Fenóis
- 4 Éteres
- 5 Aldeídos e cetonas
- 6 Ácidos carboxílicos
- 7 Derivados dos ácidos carboxílicos
- 8 Resumo das funções oxigenadas

Leitura: Perfumes e flavorizantes

Apresentação do capítulo

As funções orgânicas oxigenadas representam uma família enorme e muito diversificada de compostos orgânicos. Isto acontece porque, depois do carbono e do hidrogênio, o oxigênio é o elemento químico de maior presença nos compostos orgânicos.

Os grupos funcionais oxigenados estão presentes numa infinidade de compostos de grande importância biológica, como, por exemplo: no amido dos cereais, nos óleos dos vegetais, na gordura dos animais, nas bebidas alcoólicas etc. Além disso, estão presentes também em essências, perfumes, plásticos, fibras têxteis sintéticas, e no álcool como combustível para automóveis.

Por fim, devemos lembrar que os compostos oxigenados representam o “ponto de partida” de muitas reações de preparação de outros compostos orgânicos.

1 INTRODUÇÃO

Funções orgânicas oxigenadas são as que contêm **oxigênio**, além de carbono e hidrogênio.

Vamos estudar as mais importantes, que são: álcoois, fenóis, éteres, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e seus derivados.

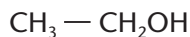
Muitos compostos oxigenados têm importância biológica, como, por exemplo: o açúcar comum ($C_{12}H_{22}O_{11}$), o amido ($(C_6H_{10}O_5)_n$), a glicerina ($C_3H_8O_3$), o colesterol ($C_{27}H_{46}O$) etc.

2 ÁLCOOIS

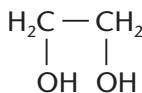
2.1. Definição

Álcoois são compostos orgânicos que contêm um ou mais grupos **oxidrila** (OH) ligados diretamente a átomos de carbono saturados.

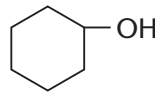
Exemplos:



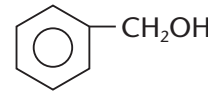
Álcool alifático



Diálcool alifático



Álcool cíclico



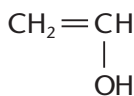
Álcool aromático

Costuma-se representar um monoálcool por $R - OH$. Pode-se também considerá-lo como derivado da água ($H - O - H$), pela substituição de um hidrogênio por um grupo orgânico.

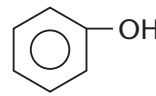
A **oxidrila** ou **hidroxila** (OH) é o **grupo funcional** dos álcoois, pois é a responsável pelas propriedades químicas desses compostos.

OBSERVAÇÃO

Nem todos os compostos que apresentam o grupo oxidrila (OH), podem ser considerados álcoois. Veja os dois exemplos seguintes:



Não é álcool; é um **enol** (instável), pois o OH está ligado a um carbono insaturado.



Não é álcool; é um **fenol**, pois o OH está ligado a um anel benzênico.

No dia-a-dia, quando os jornais, o rádio, a televisão etc. falam em **álcool**, estão se referindo ao álcool comum, de fórmula $CH_3 - CH_2OH$, conhecido como **álcool etílico** e de nome oficial **etanol**. Além de estar presente nas bebidas “alcoólicas”, o etanol tem largo emprego industrial — como solvente, na produção de loções e perfumes e, ainda, como combustível para automóveis. A família dos álcoois, no entanto, é muito mais numerosa e diversificada. Por exemplo, são álcoois (ou têm o grupo funcional dos álcoois) substâncias como: a **glicerina**, usada em sabões, em cosméticos, nas tintas de impressão gráfica, como aditivo em alimentos etc.; os **açúcares**, como a glicose, a sacarose etc.; o **amido**, existente na batata, na mandioca, no trigo etc.; a **celulose**, presente no papel que usamos diariamente; etc.

2.2. Nomenclatura dos álcoois

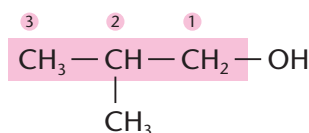
A nomenclatura IUPAC reserva para os álcoois a terminação **OL**, tirada da própria palavra álcool. A cadeia principal deve ser a mais longa **que contém o carbono ligado ao OH**; a numeração da cadeia deve se iniciar pela **extremidade mais próxima ao OH**; e, por fim, o nome do álcool será o do hidrocarboneto correspondente à cadeia principal, trocando-se a letra **o** final por **ol**. Exemplos:



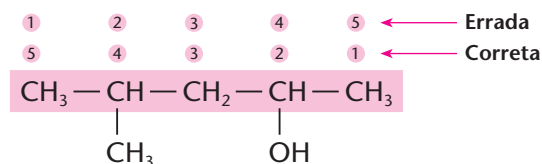
Metanol



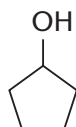
Etanol



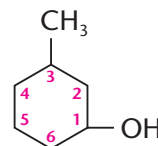
Nomenclatura IUPAC: **2-metil-propan-1-ol**
Nomenclatura antiga: **2-metil-1-propanol**



Nomenclatura IUPAC: **4-metil-pentan-2-ol**
Nomenclatura antiga: **4-metil-2-pentanol**



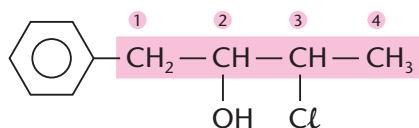
Nomenclatura IUPAC: **Ciclopentanol**



Nomenclatura IUPAC: **3-metil-ciclohexan-1-ol**
Nomenclatura antiga: **3-metil-1-ciclo-hexanol**

(Neste último exemplo, o número 1 pode ser omitido, dizendo-se: 3-metil-ciclo-hexanol.)

Em moléculas mais complicadas, a nomenclatura IUPAC considera a oxidrila como sendo uma **ramificação**, chamada de **hidróxi**:



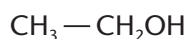
3-cloro-1-fenil-2-hidróxi-butano

(Note que as ramificações são escritas em ordem alfabética.)

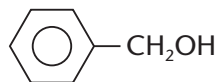
Uma nomenclatura comum, muito usada, é:

Álcool _____ ico
Nome do grupo orgânico

Exemplos:



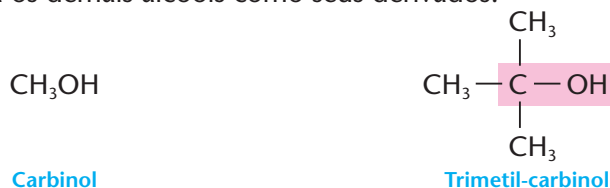
Álcool etílico



Álcool benzílico



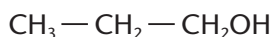
Outra nomenclatura, mais antiga, é a **nomenclatura de Kolbe**. Esse cientista chamava o metanol de **carbinol** e considerava os demais álcoois como seus derivados:



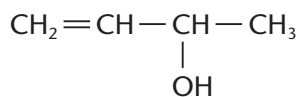
2.3. Classificações dos álcoois

Os álcoois podem ser classificados segundo vários critérios. Os mais comuns são:

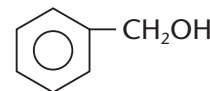
- **de acordo com a cadeia carbônica**



propan-1-ol
(álcool saturado)



1-buten-3-ol
(álcool insaturado)



Álcool benzílico
(álcool aromático)

- **de acordo com o número de oxidrilas**

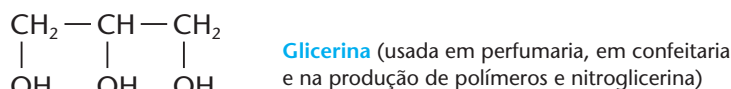
- a) **monoálcoois** ou **monóis** (têm **uma** oxidrila):



- b) **diálcoois** ou **dióis** (têm **duas** oxidrilas):



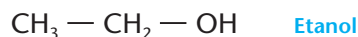
- c) **triálcoois** ou **trióis** (têm **três** oxidrilas):



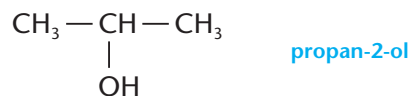
e assim por diante: tetróis, pentóis, polióis etc.

- **de acordo com a posição da oxidrila**

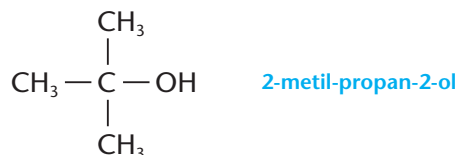
- a) **álcool primário** (tem a oxidrila ligada a carbono primário):



- b) **álcool secundário** (tem a oxidrila ligada a carbono secundário):



- c) **álcool terciário** (tem a oxidrila ligada a carbono terciário):



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são álcoois?
- Como é dado o nome a um álcool?
- Como são classificados os álcoois, segundo o número de oxidrilas?
- Quando um álcool é classificado como primário ou secundário ou terciário?

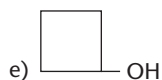
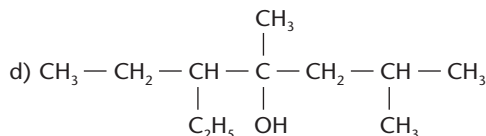
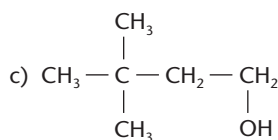
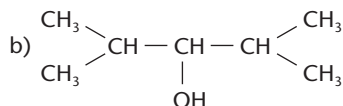
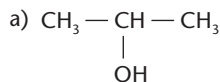


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

Atenção: Várias questões de vestibular continuam usando regras mais antigas da IUPAC, nas quais o número que indica a posição do grupo funcional aparece antes ou depois do nome do composto. Isso ocorrerá ao longo de todo este livro.

1 Dê os nomes, segundo a IUPAC, dos seguintes compostos:



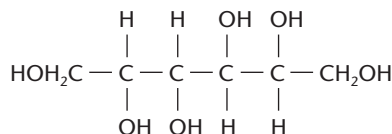
2 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- a) álcool terciobutílico c) 6-metil-heptan-3-ol
b) metil-etil-carbinol d) ciclopropanol

3 (UFG-GO) O composto $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \end{array}$, pelo sistema IUPAC, é o:

- a) 3-fenil-3-hexanal
b) propil-n-metil-fenil-carbinol
c) 4-fenil-4-etilbutanol
d) propil-fenil-etilcarbinol
e) 3-fenil-3-hexanol

4 (U. São Judas-SP) O manitol, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$, é um tipo de açúcar utilizado na fabricação de condensadores eletrolíticos secos, que são usados em rádios, videocassetes e televisores; por isso, em tais aparelhos podem aparecer alguns insetos, principalmente formigas. Se a fórmula estrutural é:

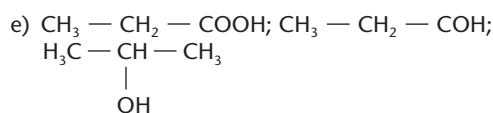
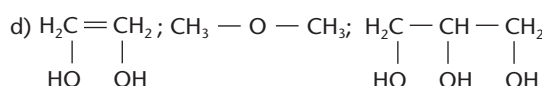
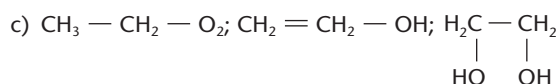
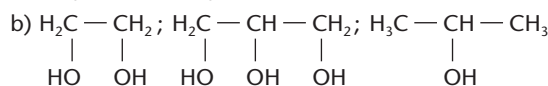
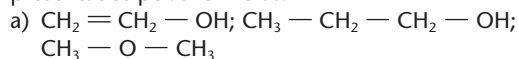


Qual o nome oficial (IUPAC) desse açúcar?

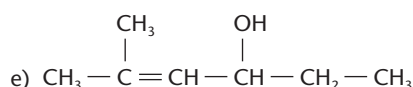
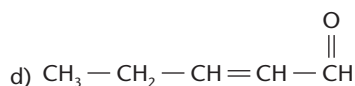
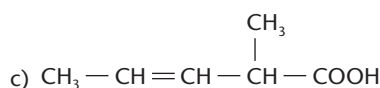
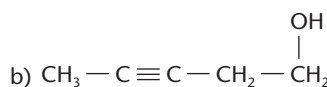
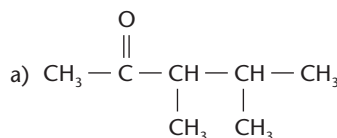
- a) Hexanol d) 1,2,3,4-tetra-hidroxi-hexano
b) Hexanodiol-1,6 e) 1,2,3,4,5,6-hexano-hexol
c) 1,2,3-hexanotriol

5 (UCS-RS) Os compostos da função álcool são de grande importância para a nossa vida, tanto pelo uso direto como pela utilidade na preparação de outros compostos orgânicos. O 1,2-etanodiol, ou etileno-glicol, é comercializado como anticongelante da água de radiadores.

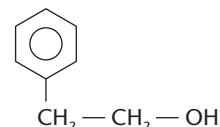
O 1,2,3-propanotriol, ou glicerina, é utilizado como agente umectante na indústria alimentícia. O 2-propanol, ou álcool isopropílico, é usado como desinfetante. Os compostos da função álcool citados são, respectivamente, representados pelas fórmulas:



6 (Unama-PA) Entre os compostos listados a seguir, indique aquele que apresenta um carbono terciário, uma dupla ligação e pertence à função álcool.



7 (Mackenzie-SP) O óleo de rosas tem fórmula estrutural



É **incorreto** afirmar que:

- a) é um álcool.
b) possui somente um carbono terciário em sua estrutura.
c) é um ciclano.
d) tem fórmula molecular $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$.
e) possui um anel benzênico em sua estrutura.

8 (UFF-RJ) Um composto orgânico X apresenta os quatro átomos de hidrogênio do metano substituídos pelos radicais: isopropil, benzil, hidróxi e metil. A fórmula molecular de X é:

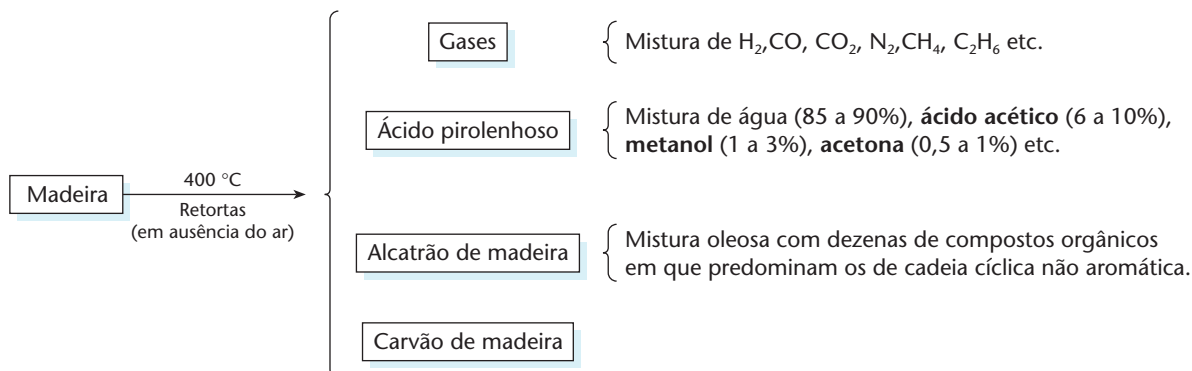
- a) $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ c) $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$ e) $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$
b) $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ d) $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$

2.4. A presença dos álcoois em nossa vida

Vamos considerar apenas os dois álcoois mais comuns: o metanol e o etanol.

a) Metanol

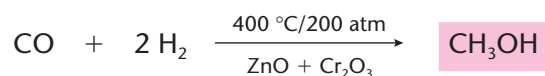
O metanol, álcool metílico, ou carbinol, foi, antigamente, chamado também de “álcool de madeira”, pois pode ser obtido pelo aquecimento da madeira em retortas (fornos fechados, sem entrada de ar), de acordo com o esquema seguinte:



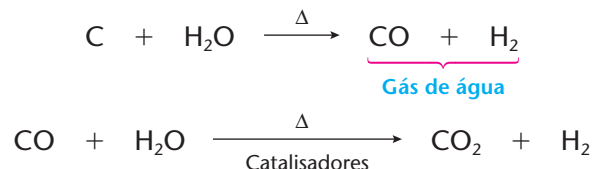
Esse processo é antigo e está em desuso por ser antieconômico. É oportuno, porém, observar que a fração aquosa da destilação da madeira tem **caráter ácido** (pois contém ácido acético), ao contrário da fração aquosa da destilação da hulha (página 66), chamada de **águas amoniacaais**, que é **básica** (pois contém hidróxido de amônio).

Atualmente, o metanol é obtido sinteticamente por dois caminhos:

- a partir do monóxido de carbono:

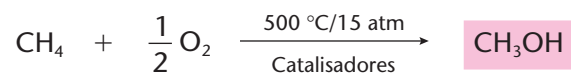


Nesse caso, a mistura CO e H_2 é obtida do chamado **gás de água**:



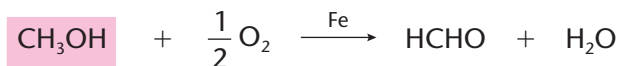
Esse é um processo **carboquímico**, pois parte do carvão coque.

- por oxidação controlada do metano:

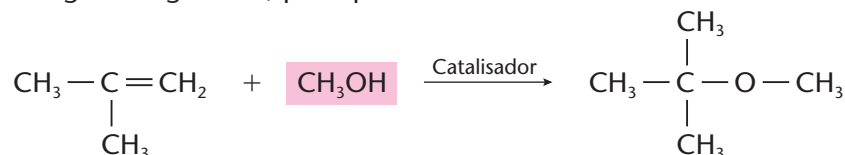


Esse é um processo **petroquímico**, pois parte do gás natural (metano).

O metanol é muito usado, industrialmente, como solvente e na produção do metanal ou aldeído fórmico (formol), de acordo com a equação:



O metanol é também usado na obtenção do MTBE (éter metílico-terciobutílico), empregado para aumentar a octanagem da gasolina, principalmente nos Estados Unidos:





O metanol é o mais tóxico dos álcoois. Ingerido, mesmo em pequenas doses, causa cegueira e até morte, como ocorreu em Salvador, no início de 1999, em que 40 pessoas morreram devido ao consumo de aguardente contaminada com metanol.

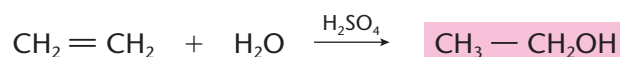
O metanol pode ser usado como combustível, em motores a explosão, como os de certos carros de corrida e de aeromodelos.



b) Etanol

O etanol ou álcool etílico é o álcool comum, de extenso uso doméstico. Ele pode ser preparado das seguintes maneiras:

- **por hidratação do etileno** (fora do Brasil, é o principal processo de fabricação do etanol)

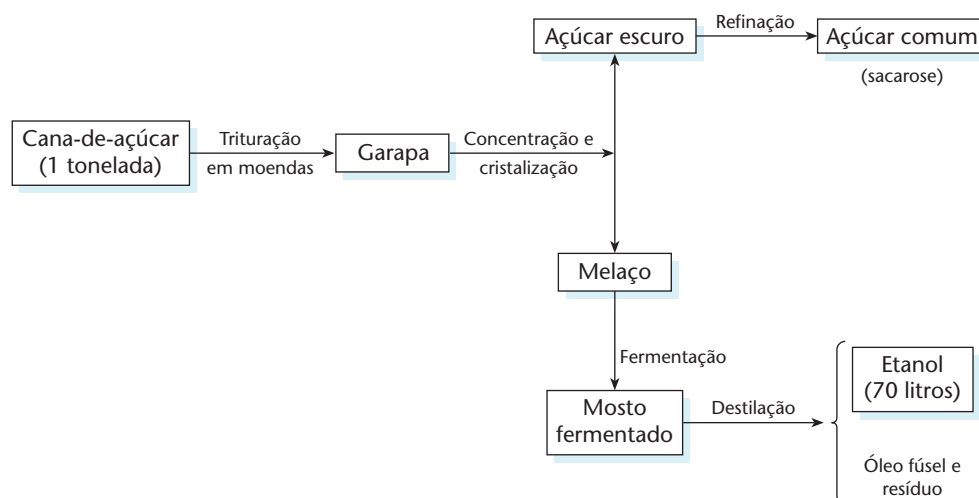


O etileno, por sua vez, é obtido a partir do petróleo.

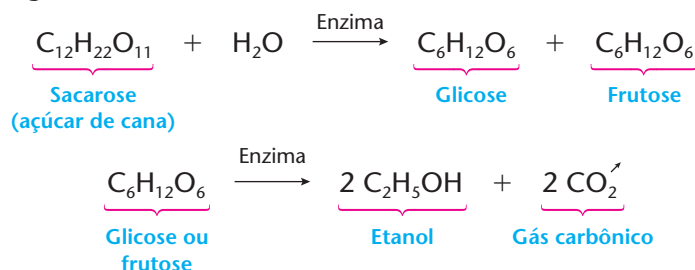
- **por fermentação de açúcares ou cereais**

No Brasil, o álcool é obtido por fermentação do açúcar de cana. Em outros países, usam-se como matérias-primas a beterraba, o milho, o arroz etc. (daí o nome “álcool de cereais”).

Esquemáticamente, o processo usado no Brasil é o apresentado a seguir. Repare que, a partir de 1 tonelada de cana-de-açúcar, consegue-se produzir cerca de 70 litros de etanol.



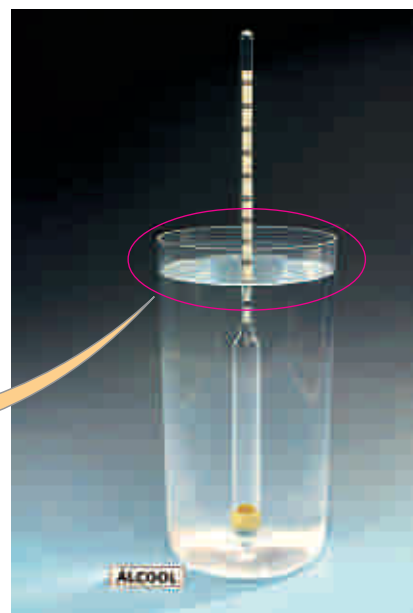
Somente na fermentação do melaço é que ocorrem reações químicas, ou melhor, bioquímicas, como as mostradas a seguir:



As enzimas envolvidas nas reações acima são produzidas pelo microorganismo *Saccharomyces cerevisiae*, encontrado no fermento ou levedura de cerveja.



Após a fermentação, o álcool é destilado, obtendo-se o álcool comum a 96 graus Gay-Lussac (96 °GL), que corresponde à mistura de 96% de etanol e 4% de água, em volume. A escala Gay-Lussac, usada para medir as concentrações das misturas álcool-água, é antiga, mas ainda bastante usada. Na prática, ela é incorporada a um densímetro especial, chamado **alcoômetro** (mostrado ao lado), no qual o valor de 0 °GL (zero grau Gay-Lussac) corresponde à água pura, e o valor 100 °GL corresponde ao etanol puro.



EDUARDO SANTALÚSTRIA / CID



ANDRÉ VIEIRA / GETTY IMAGES

Equipamento de amostragem para controle de qualidade na produção de álcool.



DELFIN MARTINS / PULSAR

Colunas de destilação de álcool, Sertãozinho (SP).

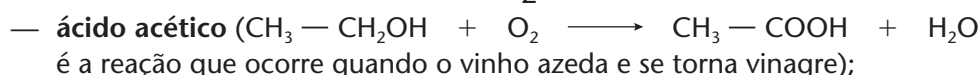
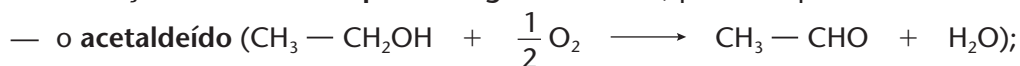
Duas expressões bastante usadas são: álcool anidro e álcool desnaturado.

Álcool anidro ou **absolute** é o álcool praticamente isento de água (quase 100% etanol). É obtido, industrialmente, destilando-se o álcool comum com benzeno, o qual arrasta consigo praticamente os 4% de água existentes no álcool comum. O álcool anidro é usado em mistura com a gasolina.

Álcool desnaturado ou **denaturado** é o álcool comum ao qual são adicionadas substâncias de cheiro e sabor desagradáveis. Isso é feito para que o álcool industrial (sobre o qual incidem impostos mais baixos) não seja desviado para a fabricação de bebidas (que usa álcool sujeito a impostos mais altos).

O álcool comum é usado como:

- **solvente** para tintas, vernizes, perfumes etc.;
- **combustível** para **carros a álcool** (usam etanol a 95%).
- na **obtenção de vários compostos orgânicos** como, por exemplo:

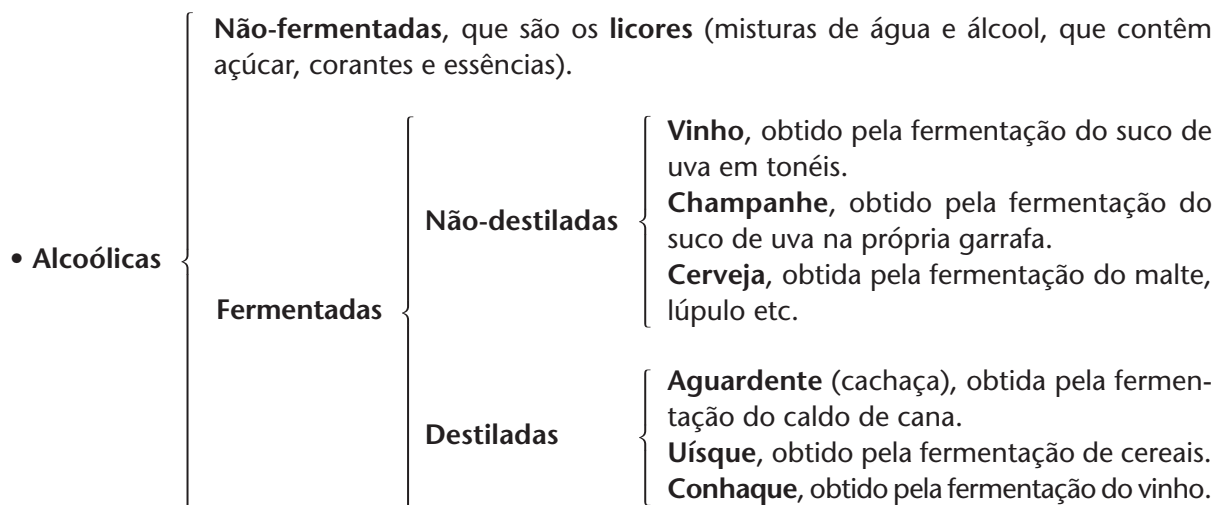


- em **bebidas alcoólicas**.

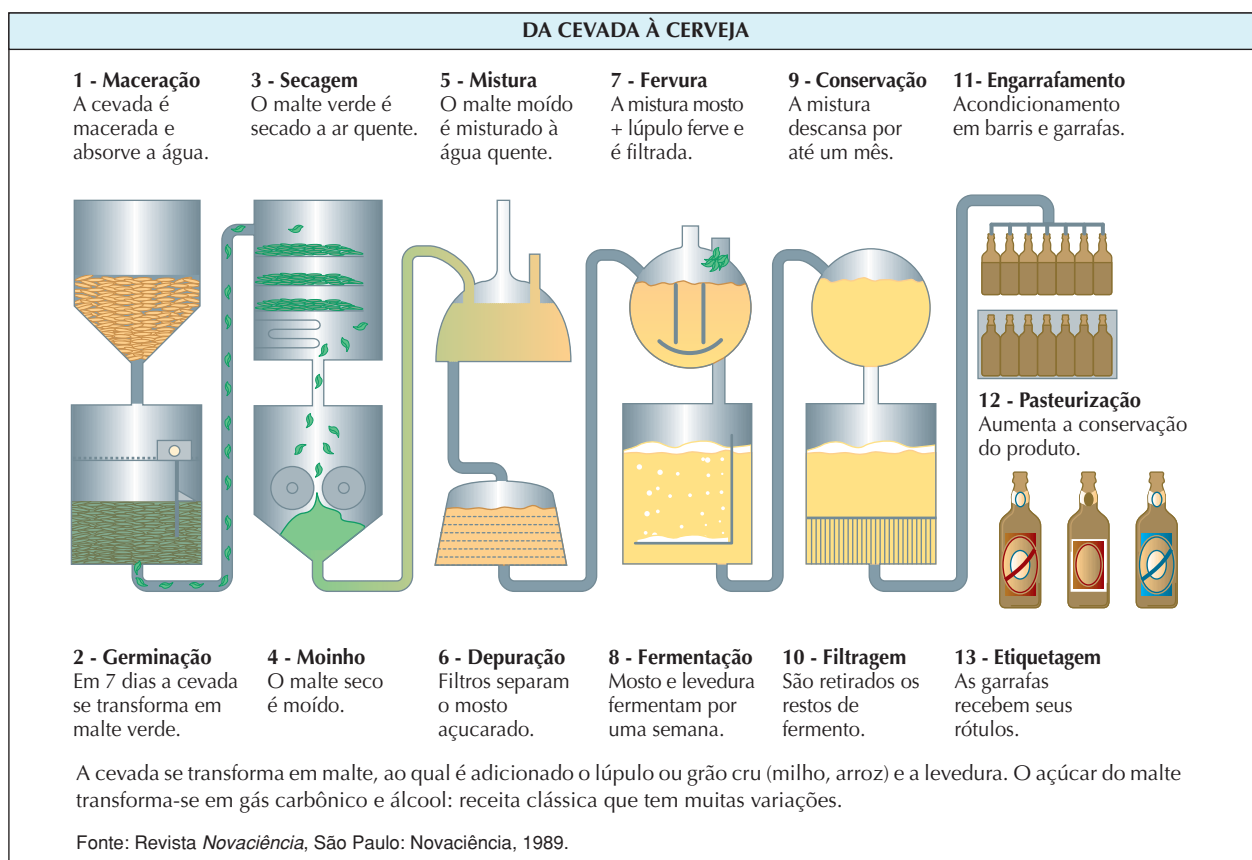
c) Bebidas alcoólicas

De um modo geral, as bebidas podem ser classificadas em:

- **Não-alcoólicas**, que são os **refrigerantes** (soluções aquosas que contêm açúcar, corantes e essências).



Como exemplo, damos, a seguir, o esquema genérico de fabricação da cerveja.



A qualidade da bebida (sabor, perfume, *bouquet* etc.) depende da qualidade da matéria-prima (uvas, cereais, cevada etc.), dos cuidados na fabricação, do tempo e da forma de armazenagem etc. Como exemplos, podemos citar a importância “da safra do vinho”, “do amadurecimento do champanhe”, “do tempo de envelhecimento do uísque” etc. (sabe-se atualmente que o vinho contém cerca de 10.000 substâncias químicas diferentes).



As bebidas fermentadas e não-destiladas têm teor alcoólico menor do que as destiladas: na cerveja, por exemplo, varia de 4 a 6 °GL; no vinho, de 8 a 12 °GL. Nas bebidas destiladas, o teor alcoólico é mais elevado: na cachaça, varia de 38 a 45 °GL; no uísque, de 42 a 48 °GL.

Uma pessoa adulta ingere 10 g de álcool se beber:



O álcool etílico é tóxico e age como depressivo do sistema nervoso central — 0,1% de álcool no sangue já afeta a coordenação motora da pessoa e 0,6% pode causar sua morte. A ressaca provocada por bebidas alcoólicas é causada, principalmente, pelo acetaldeído resultante da oxidação do álcool no organismo e também por impurezas existentes na bebida. Como o metabolismo dessas substâncias é realizado, principalmente, pelo fígado, o alcoolismo crônico acaba produzindo a cirrose hepática.

Interior de uma cervejaria.

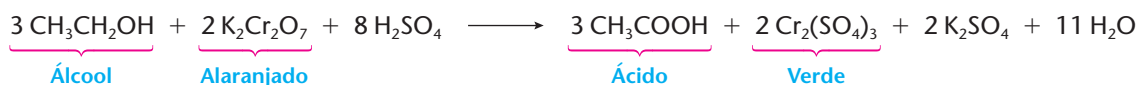


USIS / CID

BAFÔMETROS

Para inibir a presença de motoristas embriagados no trânsito, a polícia usa os chamados **bafômetros**. O motorista suspeito é obrigado a soprar através de um tubo ligado ao bafômetro, que indicará então seu grau de embriaguez.

O tipo mais simples e antigo de bafômetro contém um cartucho com $K_2Cr_2O_7$ depositado sobre partículas de sílica gel umedecidas com H_2SO_4 . Se o ar nele soprado contiver álcool, ocorrerá a seguinte reação:



A maior ou menor alteração da cor do cartucho — do alaranjado para o verde — indicará o maior ou menor grau de embriaguez do motorista.

Os bafômetros mais modernos funcionam com base no princípio das pilhas de combustível. O ar é soprado através de um disco plástico poroso, coberto com pó de platina, que age como catalisador da oxidação do álcool a ácido; eletrodos, ligados a cada lado do disco poroso, conduzem a corrente elétrica gerada pela reação de oxirredução até detectores sensíveis; como essa corrente é proporcional à concentração de álcool no ar expirado, tem-se então a determinação do grau de embriaguez do motorista.



SÉRGIO CASTRO / AE

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Este experimento deve ser realizado com a supervisão de um adulto. O etanol (álcool etílico) pode se inflamar e causar queimaduras e incêndios. Para evitar acidentes, os materiais marcados com asterisco (*) devem ser preparados em solução adequadamente diluída e MANUSEADOS EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR. Nenhum dos reagentes deve entrar em contato com a pele, a boca e os olhos, nem deve ser aproximado do nariz. Óculos de segurança, luvas e aventais protetores são recomendados.

1ª

Materiais

- caldo de cana (garapa) • 1 copo • fermento biológico
- 1 espátula • 1 pires

Procedimento

- Adicione em meio copo de caldo de cana (garapa) uma ponta de espátula de fermento biológico e tampe o copo com um pires. • Observe, ao longo de dois ou três dias, o que ocorre e anote em seu caderno.

Perguntas

- 1) O que ocorreu ao longo dos dias?
- 2) Houve o aparecimento de algum odor característico? Se houve, tente explicar como era esse odor?
- 3) Tente explicar, de forma simplificada, o que ocorreu no processo.
- 4) Qual o processo que poderia ser utilizado para separar a substância formada, com o odor característico, do restante da solução?

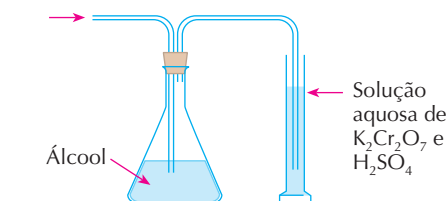
2ª

Materiais

- álcool etílico • solução 0,2 mol/L de $K_2Cr_2O_7$ (aq)*
- algumas gotas de solução 0,2 mol/L de H_2SO_4 (aq)*
- 1 erlenmeyer • 1 rolha com dois furos • 1 tubo de vidro em "L" • 1 tubo de vidro em "U" (com uma das extremidades mais longa que a outra) • 1 proveta • 1 pêra de borracha

Procedimento

- Monte a aparelhagem segundo o esquema a seguir.



- Observe a coloração inicial da solução de $K_2Cr_2O_7$ (aq) acidificada com H_2SO_4 (aq) e anote em seu caderno.
- Borbulhe ar, com o auxílio da pêra de borracha, através do tubo de vidro, no álcool e observe o que ocorre, anotando as observações no caderno.

Perguntas

- 1) O que aconteceu?
- 2) Escreva a equação química que representa a reação ocorrida no processo.
- 3) Esse experimento simula qual aparelho utilizado pela polícia?

REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) Quais os processos de obtenção do metanol?
- b) Quais os processos de obtenção do etanol?
- c) O que álcool anidro?
- d) Pode-se afirmar que toda bebida alcoólica é destilada? Por quê?



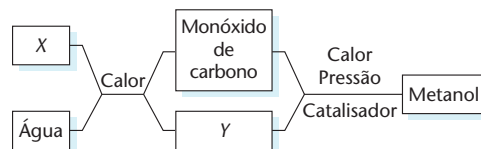
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 9 (Fuvest-SP) Pode-se produzir metanol a partir de uma reserva natural (X), conforme o esquema ao lado.

Em tal esquema, X e Y devem ser, respectivamente:

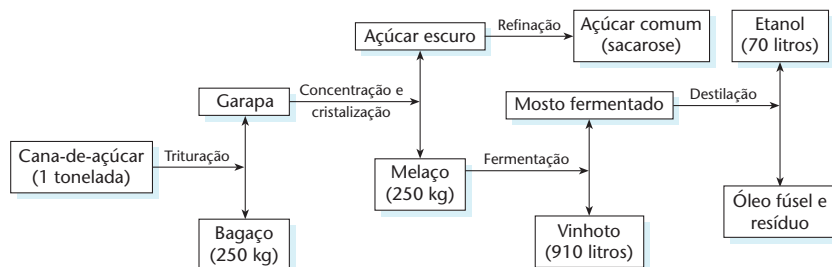
- a) metano e oxigênio.
- b) carvão e hidrogênio.
- c) celulose e gás carbônico.
- d) calcário e soda cáustica.
- e) sacarose e etanol.



- 10 (UFRGS-RS) No Brasil, o álcool combustível é obtido pela fermentação do açúcar da cana. A matéria-prima desse processo pode ser substituída, com rendimento comparável ao da cana-de-açúcar, por:
- a) limão.
 - b) soja.
 - c) azeitona.
 - d) beterraba.
 - e) melancia.

- 11 (Enem-MEC) O esquema ilustra o processo de obtenção do álcool etílico a partir da cana-de-açúcar. Em 1996, foram produzidos no Brasil 12 bilhões de litros de álcool. A quantidade de cana-de-açúcar, em toneladas, que teve de ser colhida para esse fim foi de aproximadamente:

- a) $1,7 \cdot 10^8$
- b) $1,2 \cdot 10^9$
- c) $1,7 \cdot 10^9$
- d) $1,2 \cdot 10^{10}$
- e) $7,0 \cdot 10^{10}$





- 12 (Enem-MEC) Do ponto de vista ambiental, uma distinção importante que se faz entre os combustíveis é a de serem provenientes ou não de fontes renováveis. No caso dos derivados de petróleo e do álcool de cana, essa distinção se caracteriza:
- pela diferença nas escalas de tempo de formação das fontes, período geológico no caso do petróleo e anual no da cana.
 - pelo maior ou menor tempo para se reciclar o combustível utilizado, tempo muito maior no caso do álcool.
 - pelo maior ou menor tempo para se reciclar o combustível utilizado, tempo muito maior no caso dos derivados do petróleo.
 - pelo tempo de combustão de uma mesma quantidade de combustível, tempo muito maior para os derivados do petróleo do que do álcool.
 - pelo tempo de produção de combustível, pois o refino do petróleo leva dez vezes mais tempo do que a destilação do fermento de cana.
- 13 (Fatec-SP) Com relação ao etanol e ao metanol são feitas as afirmações:
- Ambos os álcoois podem ser utilizados como combustível para automóveis.
 - Além da utilização em bebidas, o metanol pode ser utilizado como solvente em perfumes, loções, desodorantes e medicamentos.
 - Atualmente o metanol é produzido do petróleo e do carvão mineral por meio de transformações químicas feitas na indústria.
 - O metanol é um combustível relativamente "limpo". Sua combustão completa tem alto rendimento, produzindo CO_2 e H_2O .
 - Ambos os álcoois podem ser produzidos a partir da cana-de-açúcar.
- Escolha a alternativa que apresenta somente afirmação(ões) verdadeira(s).
- a) I. b) II e III. c) II e IV. d) I, III e IV. e) I, II, III e IV.
- 14 (UFU-MG) O álcool anidro pode ser obtido, ao tratar o álcool etílico 96 °GL com cal virgem (CaO). A cal virgem reage com a água, formando um composto pouco solúvel, que é facilmente separado do líquido por filtração. Sabendo-se que o álcool etílico 96 °GL contém 96% de álcool e 4% de água (V/V):
- Escreva a reação da equação envolvida na obtenção de álcool anidro.
 - E, admitindo-se que a reação ocorra completamente, calcule a quantidade de CaO estequiométrica que será necessária para remover toda a H_2O presente em 1 L de álcool etílico 96 °GL.
(Dados: densidade da água = $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ e massas molares, em g/mol: H = 1; O = 16; Ca = 40.)
- 15 (Enem-MEC) Os acidentes de trânsito, no Brasil, em sua maior parte são causados por erro do motorista. Em boa parte deles, o motivo é o fato de dirigir após o consumo de bebida alcoólica. A ingestão de uma lata de cerveja provoca uma concentração de aproximadamente 0,3 g/L de álcool no sangue. A tabela abaixo mostra os efeitos sobre o corpo humano provocados por bebidas alcoólicas em função de níveis de concentração de álcool no sangue:

Concentração de álcool no sangue (g/L)	Efeitos
0,1 - 0,5	Sem influência aparente, ainda que com alterações clínicas
0,3 - 1,2	Euforia suave, sociabilidade acentuada e queda da atenção
0,9 - 2,5	Excitação, perda de julgamento crítico, queda da sensibilidade e das reações motoras
1,8 - 3,0	Confusão mental e perda da coordenação motora
2,7 - 4,0	Estupor, apatia, vômitos e desequilíbrio ao andar
3,5 - 5,0	Coma e morte possível

(Revista Pesquisa FAPESP, nº 57, setembro 2000.)

Uma pessoa que tenha tomado três latas de cerveja provavelmente apresenta:

- queda de atenção, de sensibilidade e das reações motoras.
 - aparente normalidade, mas com alterações clínicas.
 - confusão mental e falta de coordenação motora.
 - disfunção digestiva e desequilíbrio ao andar.
 - estupor e risco de parada respiratória.
- 16 (UFMT) Nos últimos anos tem-se constatado que, em nosso país, grande porcentagem dos acidentes de trânsito é causado por pessoas alcoolizadas. Para diminuir esse índice de acidentes, tem-se importado um dispositivo preventivo que detecta motoristas alcoolizados, medindo a quantidade de álcool no sangue mediante teste do ar exalado em sua respiração. Esse aparato recebeu o nome popular de "bafômetro". A equação da reação química do bafômetro descartável é:
- $$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 3 \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) + \text{K}_2\text{SO}_4$$
- Alaranjado Incolor Verde Incolor
- Julgue os itens.
- (0) Cada bebida alcoólica contém um diferente teor de etanol. A graduação alcoólica é expressa em °GL. Essa escala diz qual a porcentagem (em volume) de etanol na bebida.
- (1) A fórmula química do etanol é $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$.
- (2) A combustão do etanol é análoga à de um hidrocarboneto, sendo sempre completa.
- (3) O composto de fórmula H_2SO_4 é o ácido sulfídrico.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

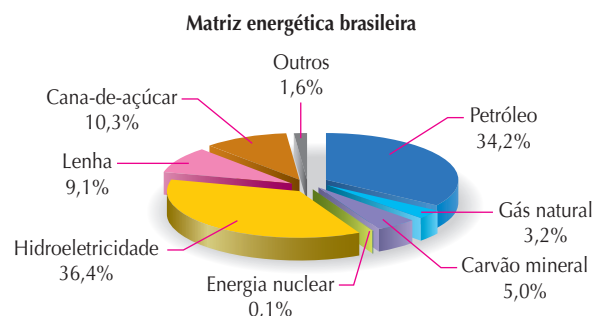
- 17 (UFRRJ) Leia o texto abaixo, para responder à questão.
Fontes renováveis de energia: solução para a crise energética do século 21

As crises vividas pela economia brasileira nas últimas décadas reduziram o ritmo de crescimento do país, mas a demanda por energia continuou crescendo.

Mesmo com a queda dos preços internacionais do petróleo e com a descoberta de importantes campos petrolíferos no país, o Brasil conserva ainda hoje uma matriz energética baseada em energias renováveis.

Hoje, a energia hidráulica e o petróleo ainda respondem, juntos, por mais de dois terços do consumo energético brasileiro. O gás natural tem pequena participação nesse perfil, mas a meta do governo brasileiro é a de que o gás natural represente entre 10% e 12% da matriz energética nacional em 2010, com ampliação no uso desse combustível na geração da eletricidade, em equipamentos industriais, nos setores de comércio e de serviços, em residências e em veículos.

Observe a matriz energética brasileira:



(Adap. de *Ciência Hoje*. Vol. 28, nº 164. Setembro 2000. p. 4.)

Abaixo estão relacionadas, na coluna A, as fontes energéticas presentes em cada fração da matriz e, na coluna B, os principais componentes utilizados em cada fonte de energia.

COLUNA A

- (1) Petróleo
- (2) Energia nuclear
- (3) Gás natural
- (4) Carvão mineral
- (5) Cana-de-açúcar
- (6) Lenha

COLUNA B

- a) Sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)
- b) Carbono (C)
- c) Celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n
- d) Metano (CH_4)
- e) Urânio ($^{235}_{92}U$)
- f) Octano (C_8H_{18})

No caderno, copie as colunas A e B, fazendo a associação correta.

a) 2a, 4b, 6c, 3d, 5e, 1f.	d) 1a, 2b, 5c, 6d, 4e, 3f.
b) 5a, 4b, 3c, 6d, 2e, 1f.	e) 6a, 3b, 1c, 2d, 4e, 5f.
c) 5a, 4b, 6c, 3d, 2e, 1f.	

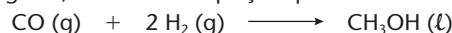
- 18 (Mackenzie-SP) Admita que a gasolina e o álcool usados como combustível sejam formados unicamente por moléculas de fórmula C_8H_{18} e C_2H_5OH , respectivamente. Assim, ocorrendo a combustão total de quantidades iguais de moléculas de cada uma dessas substâncias, separadamente, verifica-se, nas mesmas condições de pressão e temperatura, que:

- a) o volume de vapor de água produzido nas duas reações é o mesmo.
- b) o volume de gás oxigênio gasto é menor na queima da gasolina.
- c) a quantidade de gás carbônico produzido é menor na combustão do álcool.

d) a massa total dos produtos obtidos em cada uma das reações é a mesma.

e) a quantidade de gás carbônico produzido na combustão da gasolina é menor.

- 19 (Fatec-SP) Metanol é um excelente combustível que pode ser preparado pela reação entre monóxido de carbono e hidrogênio, conforme a equação química



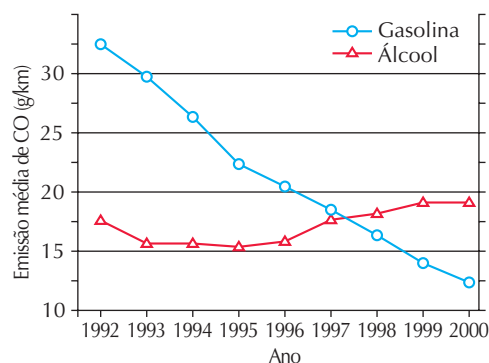
Supondo rendimento de 100% para a reação, quando se adicionam 336 g de monóxido de carbono a 60 g de hidrogênio, devemos afirmar que o reagente em excesso e a massa máxima, em gramas, de metanol formada são, respectivamente:

(Massas molares g/mol: CO = 28, H_2 = 2 e CH_3OH = 32.)

a) CO, 384	c) CO, 480	e) H_2 , 480
b) CO, 396	d) H_2 , 384	

- 20 (Enem-MEC) A tabela mostra a evolução da frota de veículos leves, e o gráfico, a emissão média do poluente monóxido de carbono (em g/km) por veículo da frota, na região metropolitana de São Paulo, no período de 1992 a 2000.

Ano	Frota a álcool (em milhares)	Frota a gasolina (em milhares)
1992	1.250	2.500
1993	1.300	2.750
1994	1.350	3.000
1995	1.400	3.350
1996	1.350	3.700
1997	1.250	3.950
1998	1.200	4.100
1999	1.100	4.400
2000	1.050	4.800



(Adaptado de Cetesb: relatório do ano de 2000.)

Comparando-se a emissão média de monóxido de carbono dos veículos a gasolina e a álcool, pode-se afirmar que:

- I. No transcorrer do período 1992-2000, a frota a álcool emitiu menos monóxido de carbono.
- II. Em meados de 1997, o veículo a gasolina passou a poluir menos que o veículo a álcool.
- III. O veículo a álcool passou por um aprimoramento tecnológico.

É correto o que se afirma apenas em:

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

- 21 (UEL-PR) A mistura de álcool e água é expressa de diversas maneiras. No comércio, por exemplo, as garrafas de álcool costumam apresentar essa informação expressa com sendo 96,0 °GL e/ou 92,8 °INPM.

°GL — indica a porcentagem em volume de álcool na mistura.

°INPM — indica a porcentagem em massa de álcool na mistura.

Sabe-se que a solução obtida pela fermentação do açúcar apresenta um volume de etanol em torno de 10%. Com destilações sucessivas, é possível elevar o conteúdo alcoólico até cerca de 96% em volume. Uma purificação maior do álcool exige outros tratamentos como, por

exemplo, a adição de CaO, que reage com a água presente, retirando-a da mistura. O álcool absoluto ou anidro, assim obtido, é etanol praticamente isento de água, podendo ser utilizado como combustível para automóveis em sua forma pura ou misturado com gasolina.

Com base nas informações, é correto afirmar:

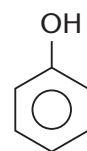
- a) 500 g de uma solução alcoólica a 60,0 °INPM contêm 300 g de álcool etílico.
- b) Por destilações sucessivas é possível elevar o conteúdo de etanol a 96 g por 100 g da mistura.
- c) É possível obter álcool absoluto por destilação simples.
- d) Álcool com indicação 92,8 °INPM pode ser preparado misturando-se 46,4 mL de etanol e 3,60 mL de água.
- e) Álcool com indicação 96,0 °GL pode ser preparado misturando-se 96,0 mL de etanol com 100 mL de água.

3 FENÓIS

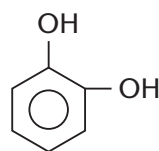
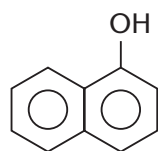
3.1. Definição

Fenóis são compostos orgânicos com **uma ou mais oxidrila (OH) ligadas diretamente ao anel aromático**.

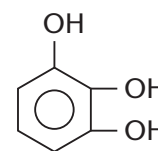
Por exemplo:



Monofenóis



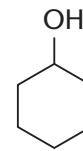
Difenol



Trifenol

OBSERVAÇÃO

Nem todos os compostos orgânicos com um ou mais grupos oxidrila (OH) ligados a uma cadeia carbônica fechada são fenóis. Veja o exemplo ao lado, em que a cadeia carbônica fechada **não é um anel aromático**.



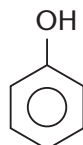
Não é fenol
(é um álcool cíclico).

Um monofenol é representado simbolicamente por $ArOH$, em que Ar é a abreviação de anel aromático.

O **grupo funcional** dos fenóis é a **oxidrila** ou **hidroxila (OH)**. É o mesmo grupo funcional dos álcoois. A diferença é que, nos álcoois, o OH deve estar ligado a um **átomo de carbono saturado**, enquanto, nos fenóis, o OH deve estar ligado a um **átomo de carbono de um anel aromático**.

3.2. Nomenclatura dos fenóis

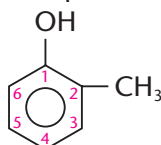
A nomenclatura IUPAC dá aos fenóis a terminação **ol** ou o prefixo **hidróxi**. No entanto, como acontece com todos os compostos aromáticos, os fenóis mais simples têm **nomes comuns**, que são aceitos pela IUPAC. Exemplo:



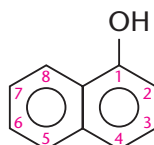
Benzenol ou hidróxi-benzeno ou fenol comum



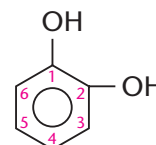
Em moléculas mais complexas, usa-se o prefixo **hidróxi**. Existindo várias ramificações no anel aromático, a **numeração inicia-se na oxidrila** e prossegue **no sentido que proporciona números menores**. Exemplos:



1-hidroxi-2-metil-benzeno ou
o-hidroxi-tolueno ou o-cresol

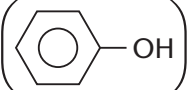


1-hidroxi-naftaleno
ou α -naftol



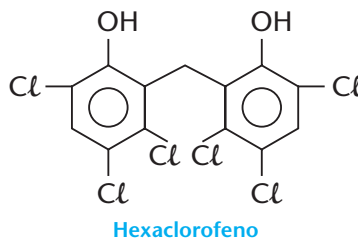
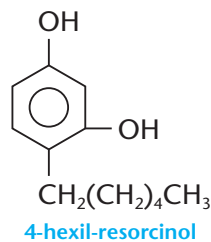
Benzeno-1,2-diol ou
1,2-dihidroxi-benzeno ou catecol

3.3. A presença dos fenóis em nossa vida

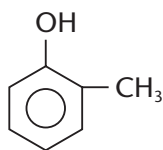
O fenol comum () é o representante mais simples e um dos mais importantes da família

dos compostos aromáticos denominados **fenóis**. É um sólido incolor, cristalino, de fusão fácil (PF = 41,2 °C), pouco solúvel em água e corrosivo para a pele. Ele foi isolado do alcatrão da hulha, no início do século XIX.

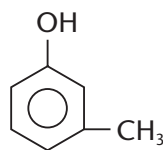
Em 1865, o médico Joseph Lister (1827-1912) demonstrou, na Escola de Medicina de Glasgow (Escócia), o poder do fenol como desinfetante dos instrumentos cirúrgicos. Na época, isso representou uma grande conquista no combate às infecções hospitalares. Por ser tóxico e muito irritante para a pele, o fenol foi gradativamente substituído por outros bactericidas. Atualmente, outros compostos da família dos fenóis são usados como anti-sépticos hospitalares, como, por exemplo:



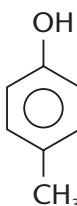
Um desinfetante barato, muito usado em agropecuária, é a **creolina**, que é uma solução aquosa, alcalina, da mistura dos cresóis.



o-cresol



m-cresol



p-cresol



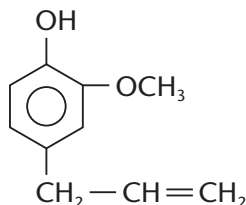
EDUARDO SANTALESTRA

A creolina é muito utilizada na limpeza doméstica.

O desinfetante **lisol**, por sua vez, é uma emulsão de cresóis em sabão, sendo limpante devido ao sabão e desinfetante devido aos cresóis.

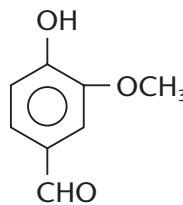
Os fenóis são usados também na preservação da madeira, defendendo-a do ataque dos insetos. O maior uso, porém, é na indústria química, como matéria-prima para a fabricação de plásticos, corantes, perfumes, explosivos etc.

Na natureza, há muitos compostos que apresentam o grupo OH, característico dos fenóis:



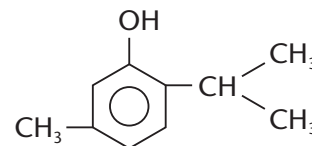
Eugenol

(Essência de cravo-da-índia,
usada como anti-séptico bucal)



Vanilina

(Essência de baunilha, usada na fabricação de doces, sorvetes etc.)



Timol

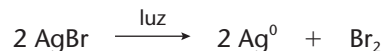
(Essência de tomilho, também usada na indústria de alimentos)



A REVELAÇÃO FOTOGRÁFICA

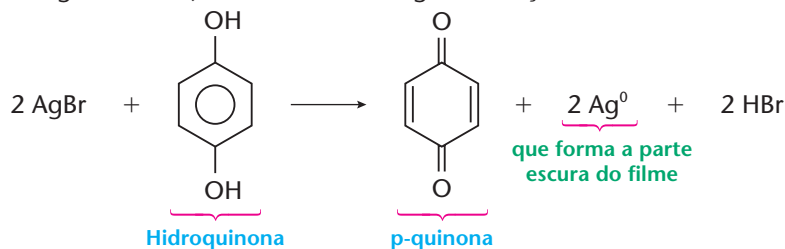
Um filme fotográfico **preto e branco** é uma película de plástico recoberta por uma **emulsão fotográfica**, formada por gelatina e contendo pequenos cristais de AgBr, chamados **grãos**, com tamanhos variando de 0,1 a 1,5 μm . O tamanho dos grãos e a presença de quantidades mínimas de AgCl ou de AgI determinam a **sensibilidade** do filme fotográfico.

No instante da fotografia, a luz incide sobre o filme e decompõe pequena parte do AgBr, segundo a equação:

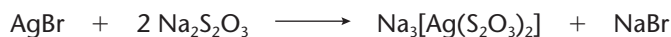


Desse modo, forma-se um pouco de prata metálica dentro de cada grão de AgBr, dando origem a uma **imagem latente**.

Faz-se então a **revelação** do filme, que consiste em mergulhá-lo em uma solução de **hidroquinona** (revelador), que desencadeia a redução do AgBr restante que existe nos grãos já sensibilizados pela luz (isto é, onde há imagem latente). Ocorre então a seguinte reação:



A seguir, o filme é lavado com água, para eliminar o excesso de reagente (e parar a reação) e submetido ao processo de **fixação**. Esse procedimento consiste em mergulhar o filme em solução de **tiosulfato de sódio** (fixador) — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, que antigamente era chamado, pelos fotógrafos, de **hipossulfito** (de sódio). Ocorre então a reação:



Nessa reação, é eliminado o AgBr **que restou no filme, nas regiões não atingidas pela luz inicial**. Desse modo, evita-se que a fotografia venha a amarelar com o tempo. O filme é novamente lavado e secado, tendo-se então um **negativo em preto e branco** (Foto A). Para se obter uma **cópia em papel**, faz-se uma “nova fotografia”, na qual a luz atravessa o negativo obtido e atinge um **papel fotográfico**. Esse papel tem uma emulsão fotográfica semelhante à do filme original e, depois de submetido às reações acima, dá origem a uma foto em preto e branco, em papel (Foto B).



A fotografia colorida é um processo químico bem mais complexo que o descrito acima. Há, no filme, três camadas de emulsão gelatinosa de AgBr, cada uma contendo um **corante** diferente e sensível a cada uma das cores primárias: vermelho, verde e azul. A revelação e a cópia final em papel colorido são também processos químicos complexos, que fogem à finalidade desta obra.





REVISÃO

Responda em seu caderno

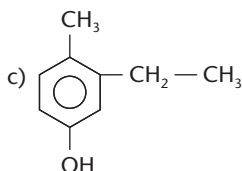
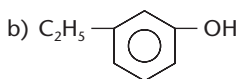
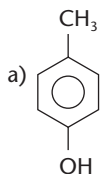
- O que são fenóis?
- Como é dado o nome, segundo a IUPAC, a um fenol?
- Onde são utilizados os fenóis mais simples?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

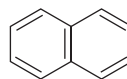
22 Dê os nomes dos seguintes fenóis:



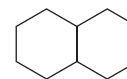
23 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- m-metil-fenol;
- 2,6-dietil-hidróxi-benzeno.

24 (UFMG) Considere as estruturas moleculares do naftaleno e da decalina, representadas pelas fórmulas abaixo.



Naftaleno



Decalina

Substituindo, em ambas as moléculas, um átomo de hidrogênio por um grupo hidroxila (OH), obtêm-se dois compostos que pertencem, **respectivamente**, às funções:

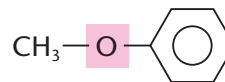
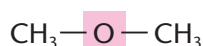
- álcool e fenol.
- fenol e álcool.
- álcool e álcool.
- fenol e fenol.

4 ÉTERES

4.1. Definição

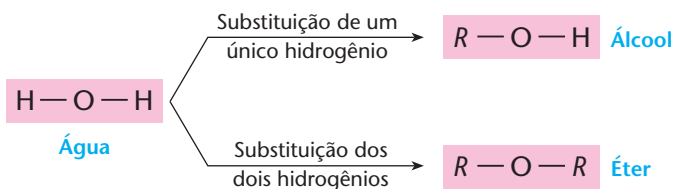
Éteres são compostos orgânicos em que o oxigênio está diretamente ligado a duas cadeias carbônicas (ou seja, a dois grupos alquila ou arila).

Por exemplo:



A fórmula geral dos éteres é $R - O - R'$ ou $Ar - O - Ar$ ou $Ar - O - R$, uma vez que os dois grupos podem ser iguais ou diferentes entre si, bem como alifáticos ou aromáticos.

Os éteres são também denominados "óxidos orgânicos" e podem ser considerados como derivados da água ($H - O - H$), pela substituição dos dois hidrogênios por grupos orgânicos; temos então:

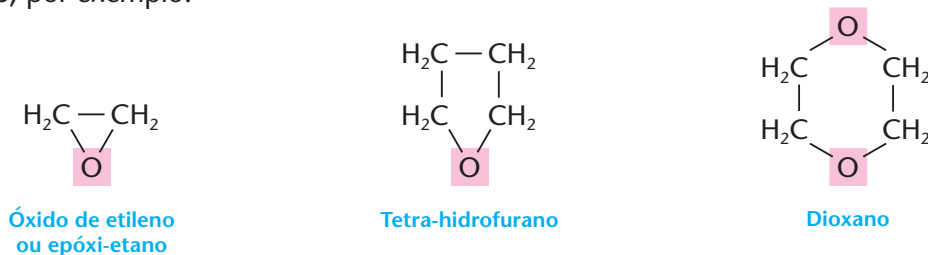


Os éteres podem ser classificados em:

- **simétricos** ($R - O - R$) ou **assimétricos** ($R - O - R'$);
- **alifáticos** ($R - O - R$), **aromáticos** ($Ar - O - Ar$) ou **mistos** ($Ar - O - R$).

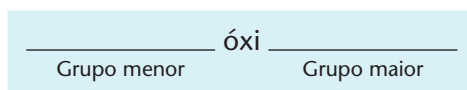


Há também **éteres cíclicos**, que são então **compostos heterocíclicos**, nos quais o oxigênio é o **heteroátomo**; por exemplo:

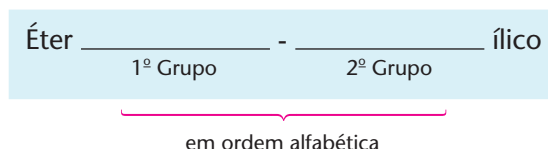


4.2. Nomenclatura dos éteres

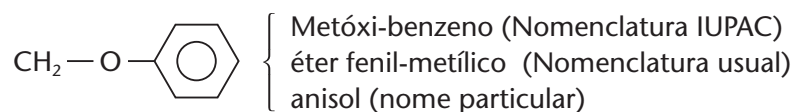
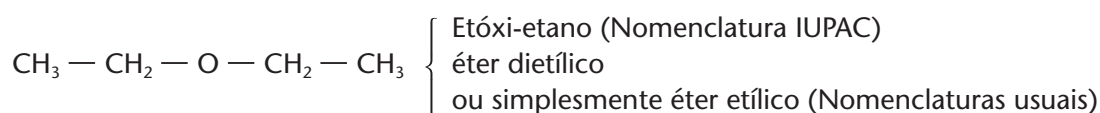
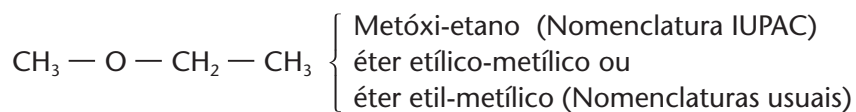
A **nomenclatura IUPAC** dos éteres contém a palavra **óxi** intercalada nos nomes dos dois grupos formadores do éter:



A **nomenclatura usual** contém a palavra **éter** seguida pelos nomes dos dois grupos, **em ordem alfabética**, e finalizada com a terminação **ílico**. (Há também nomes particulares.)



Exemplos:



4.3. A presença dos éteres em nossa vida

Quando se fala em éter, lembramo-nos imediatamente do **éter comum** ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$), que é vendido em farmácias. Esse composto começou a ser usado, como anestésico por inalação, em 1842. Devido ao mal-estar que provocava após a anestesia, o éter comum foi substituído gradativamente por outros anestésicos nas cirurgias. No entanto, passado sobre a pele, além da sensação de frio que sua evaporação proporciona, o éter provoca uma diminuição da sensibilidade da pele, tornando menos dolorosa a picada de uma agulha de injeção, por exemplo.

Atualmente o éter comum é muito usado como solvente apolar, tanto em laboratório como nas indústrias químicas. Nesse último caso, é empregado principalmente na extração de óleos, gorduras, essências, perfumes etc. de suas fontes vegetais ou animais.

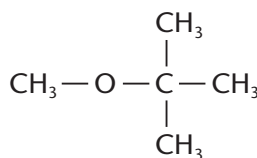


Pintura da 1ª demonstração pública de cirurgia com anestesia com éter, realizada no Hospital Geral de Massachusetts (EUA) em 1846.

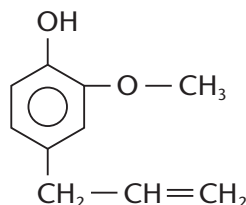


Um grande perigo no uso do éter comum é sua alta inflamabilidade, ou seja, ele pega fogo muito facilmente com aquecimento mais intenso.

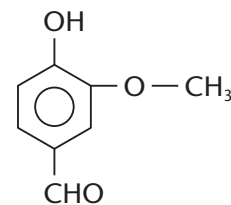
Outro éter de grande importância na atualidade é o metóxi-terciobutano (MTBE), usado como antidetonante na gasolina. A função éter está presente também em muitos compostos naturais de função mista, como, por exemplo, o eugenol e a vanilina.



Metóxi-terciobutano
(antidetonante da gasolina)



Eugenol
(essência de cravo-da-índia)



Vanilina
(essência da baunilha, fruta originária das Índias)

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são éteres?
- Como é dado o nome, segundo a IUPAC, a um éter?
- Como é dado o nome usual a um éter?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

25 Dê os nomes dos seguintes éteres:

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$

26 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- metóxi-sec-butano;
- éter dietílico (éter comum);
- éter etil-metílico.

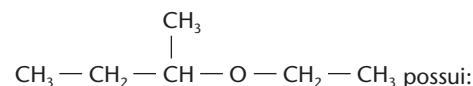
27 (UFPA) Escreva a fórmula:

- estrutural do 2-isopropil-5-metil-ciclohexanol;
- molecular do etóxi-benzeno.

28 (UFSE) As substâncias de fórmula $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ e $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ têm diferentes:

- cadeias carbônicas.
- massas moleculares.
- fórmulas mínimas.
- composições centesimais.
- fórmulas moleculares.

29 (Uepa) O composto



- 3 carbonos primários, 2 secundários e 1 terciário.
- 1 hidrogênio ligado ao carbono terciário.
- cadeia acíclica, ramificada, saturada e homogênea.
- cadeia alifática, ramificada, saturada e heterogênea.
- o grupo funcional ($-\text{O}-$) que caracteriza um álcool.

5 ALDEÍDOS E CETONAS

5.1. Definição

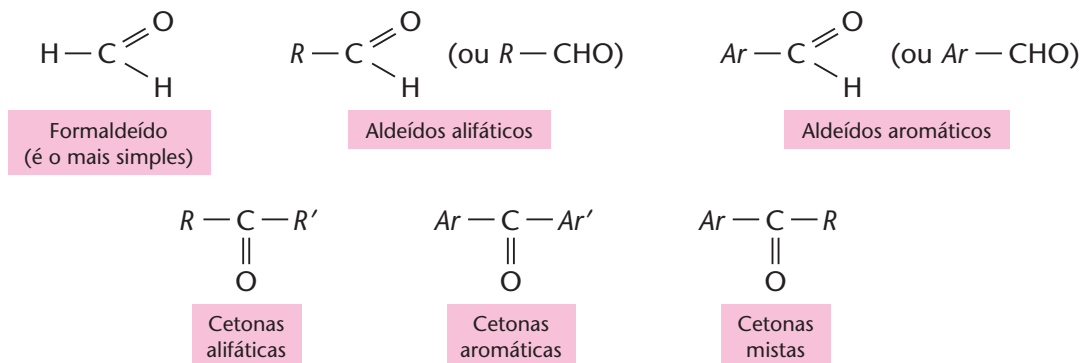
Aldeídos são compostos orgânicos que possuem o grupo funcional $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ e **cetonas** têm o grupo $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ >\text{C} = \end{array}$ ligado a cadeias carbônicas.

O grupo funcional dos aldeídos $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ -\text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ ou abreviadamente $-\text{CHO}-$ é denominado **aldoxila, metanoila ou formila**.



O grupo funcional das cetonas >C=O ou abreviadamente —CO— é denominado **carbônica**. Como a carbonila está presente, também, nos aldeídos, costuma-se chamar aldeídos e cetonas, em conjunto, de **compostos carbonílicos**.

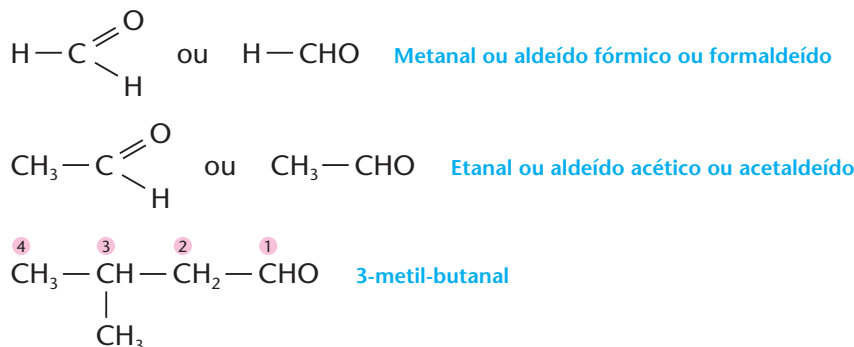
Os tipos principais de aldeídos e cetonas são:



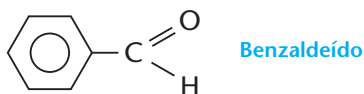
5.2. Nomenclaturas de aldeídos e cetonas

A **nomenclatura IUPAC** dos aldeídos é feita com a terminação **AL**. A cadeia principal é a **mais longa que inclui o grupo —CHO**, e a numeração é feita a partir desse grupo.

A **nomenclatura usual** é feita com a palavra **aldeído** e o nome do ácido carboxílico correspondente (a nomenclatura dos ácidos será vista mais adiante). Por exemplo:

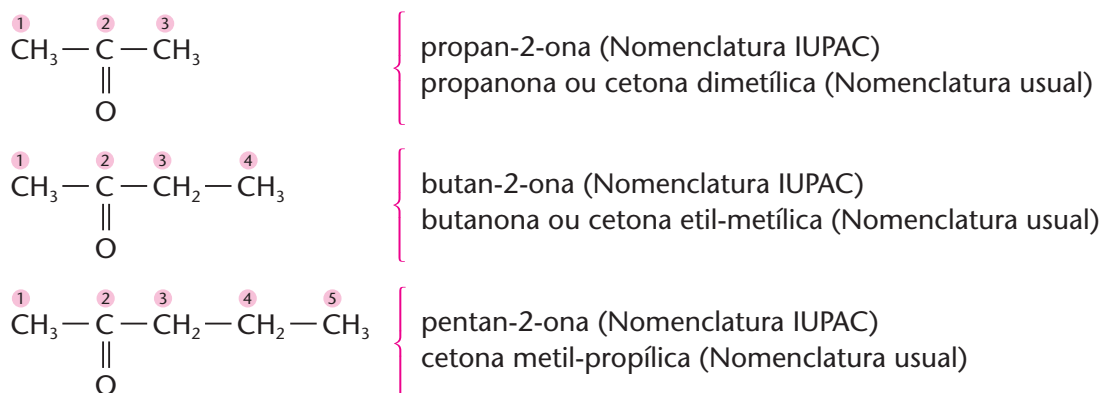


Como sempre existem nomes particulares, como, por exemplo:



A **nomenclatura IUPAC** das cetonas contém a terminação **ONA**. A cadeia principal é a **mais longa que inclui a carbonila**, e a numeração é feita **a partir da extremidade mais próxima da carbonila**.

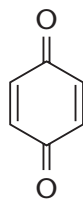
A **nomenclatura usual** das cetonas contém a palavra **cetona**, seguida dos nomes dos grupos ligados à carbonila, **em ordem alfabética**, e com a terminação **ílica**. Por exemplo:





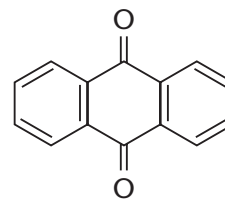
OBSERVAÇÃO

Quinonas são dicetonas cíclicas de grande importância industrial. Exemplos:



p-benzoquinona

(é a quinona comum já comentada na revelação de fotografias)



Antraquinona

(importante matéria-prima para a fabricação de corantes)

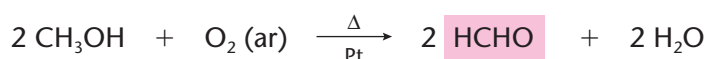
5.3. A presença dos aldeídos e cetonas em nossa vida

São exemplos de aldeídos e cetonas importantes: o aldeído fórmico, o aldeído acético e a acetona.

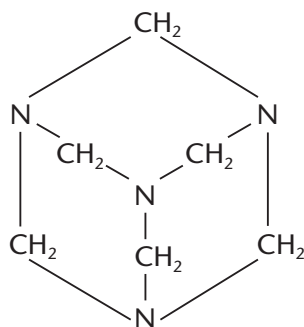
a) Aldeído fórmico

O **aldeído fórmico** (**formaldeído** ou **metanal**) é um gás (P.E. = $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$) incolor, de cheiro característico e irritante e bastante solúvel em água. A solução aquosa, contendo cerca de 40% de formaldeído, é vendida com o nome de "formol" ou "formalina".

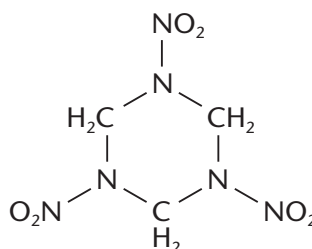
É produzido, industrialmente, por oxidação do metanol:



O aldeído fórmico é usado como desinfetante, na conservação de cadáveres e de peças anatômicas, na fabricação de plásticos (baquelite), de medicamentos (urotropina), de explosivos (ciclonite) etc.



Urotropina
(diurético)



Ciclonite
(explosivo)

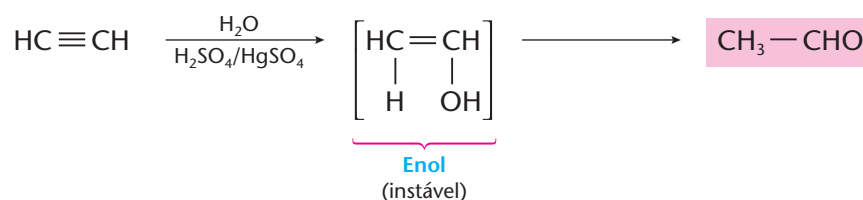


FABIO COLOMBINI

Límulo, espécie de animal marinho, conservado em formol.

b) Aldeído acético

O **aldeído acético** (**acetaldeído** ou **etanal**) tem ponto de ebulição $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, podendo ser gás ou líquido, dependendo da temperatura ambiente. Tem cheiro forte e é solúvel em água. É preparado a partir do acetileno:



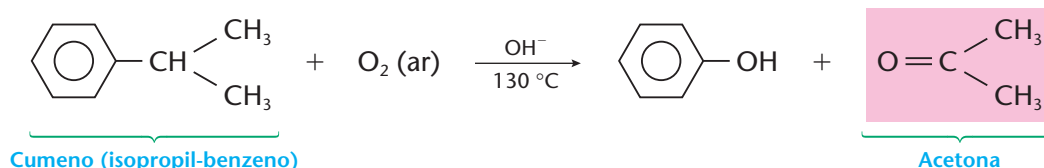


É um dos responsáveis pela “ressaca” decorrente da ingestão de bebidas alcoólicas e também pelo cheiro irritante que emana dos automóveis movidos a álcool ao lhe darmos a partida. É considerado, ainda, um dos piores poluentes produzidos por esses veículos.

O aldeído acético é usado na produção de ácido acético, anidrido acético, resinas etc., e, também, como redutor da prata na fabricação de espelhos comuns.

c) Acetona

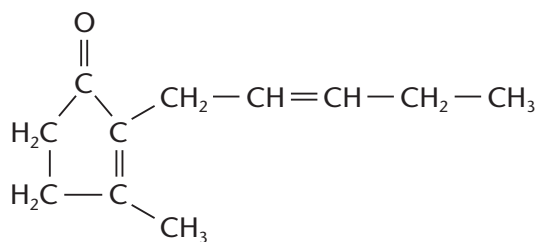
A **acetona comum** ou **propanona** é um líquido incolor, inflamável, de cheiro agradável e solúvel em água e em solventes orgânicos. Ela é preparada **industrialmente** por hidratação do propeno ou por oxidação do cumeno.



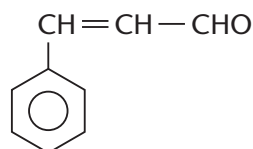
É usada como solvente (de esmaltes, tintas, vernizes etc.), na extração de óleos de sementes vegetais, na fabricação de anidrido acético, de medicamentos etc.

Forma-se em nosso organismo devido à decomposição incompleta de gorduras. Em alguns casos de doenças, como, por exemplo, o diabetes melito e o hipertireoidismo, há aumento de concentração de acetona no sangue, podendo-se detectá-la na urina e até mesmo no hálito da pessoa.

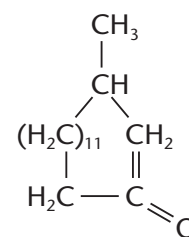
O grupo CO característico dos aldeídos e cetonas, aparece também em muitos compostos naturais, como essências, perfumes e fixadores, extraídos de vegetais e de animais. Por exemplo:



Jasmona
(do óleo de jasmim)



Aldeído cinâmico
(essência de canela)



Muscona
(óleo do veado almiscareiro)



EDUARDO SANTALÍESTRA / CID



MAURICIO DE SOUSA PRODUÇÕES

REVISÃO

Responda em seu caderno

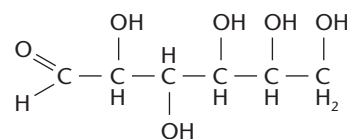
- O que são aldeídos e o que são cetonas?
- Qual é o grupo presente tanto nos aldeídos quanto nas cetonas e qual é o nome desse grupo?
- Como é dado o nome, segundo a IUPAC, a um aldeído e a uma cetona?





**Registre as respostas
em seu caderno**

- 35 (Uerj) Para que a “cola de sapateiro” não seja utilizada como droga e também devido à presença de uma substância cancerígena, o tolueno (ou metil benzeno), uma das propostas sugeridas foi a adição de pequena quantidade de formol (ou solução aquosa a 40% de metanal), que, em virtude de seu cheiro forte e irritante, desestimularia a inalação do produto. As substâncias orgânicas citadas, o tolueno e o metanal, apresentam, respectivamente, as seguintes fórmulas moleculares:
- a) C_7H_{10} e CH_3O
b) C_7H_{10} e CH_2O
c) C_7H_8 e CH_3O
d) C_7H_8 e CH_2O
- 36 (ESPM-SP) Indique as funções orgânicas que estão presentes na molécula de glicose:
- $$\begin{array}{ccccccc} & & OH & & OH & OH & OH \\ & & | & & | & | & | \\ O & & C & - & C & - & C & - & C & - & C \\ // & & | & & | & & | & & | \\ H & & H & & H & & H & & H_2 \\ & & & & OH & & & & \end{array}$$
- 37 (Fatec-SP) Na indústria de alimentos, sua aplicação mais importante relaciona-se à extração de óleos e gorduras de sementes, como soja, amendoim e girassol. À temperatura ambiente, é um líquido que apresenta odor agradável, e muito utilizado como solvente de tintas, vernizes e esmaltes. Trata-se da cetona mais simples. O nome oficial e a fórmula molecular da substância descrita pelo texto acima são, respectivamente:
- a) butanal e C_4H_8O
b) butanona e C_4H_7OH
c) etanona e C_2H_4O
d) propanal e C_3H_6O
e) propanona e C_3H_6O



**Registre as respostas
em seu caderno**

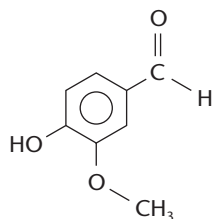
- $$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & & \\ & & | & & & & \\ \text{H}_3\text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH} & - & \text{C} & - & \text{CH}_3 \\ & & | & & & & || & & \\ & & \text{CH}_2 & & & & \text{O} & & \\ & & | & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & & & \end{array}$$

- CC(C)C(C)C(C)C(C)C

Citrol

- (0) Seu nome científico é 3,7-dimetil-2,6-octadienal.
- (1) Seu nome científico é 2,6-dimetil-2,6-octadienal.
- (2) Sua fórmula molecular é $C_{10}H_{16}O$.
- (3) O citral tem carbonos secundários e primários.
- (4) O citral tem três carbonos primários.

- 40 (Cesgranrio-RJ) O aroma natural de baunilha, encontrado em doces e sorvetes, deve-se ao composto de nome vanilina, cuja fórmula estrutural está reproduzida ao lado.



Em relação à molécula da vanilina, é correto afirmar que as funções químicas encontradas são:

- álcool, éter e éster
- álcool, ácido e fenol
- aldeído, álcool e éter
- aldeído, éster e fenol
- aldeído, éter e fenol

- 41 (Unifor-CE) Certo composto tem fórmula molecular C_3H_8O . Ele pode ser um:

- álcool ou um éter.
- aldeído ou uma cetona.
- álcool ou uma cetona.
- éter ou um aldeído.
- álcool ou um aldeído.

- 42 (Unifor-CE) Um professor de Química escreveu na lousa a fórmula C_3H_6O e perguntou a 3 estudantes que composto tal fórmula representava. As respostas foram:

- estudante 1 — propanona (acetona)
estudante 2 — propanal
estudante 3 — álcool propílico (propanol)

O professor considerou certa a resposta dada **somente** por:

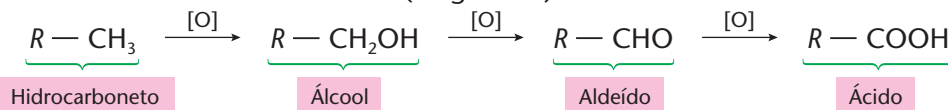
- 1
- 2
- 3
- 1 e 2
- 2 e 3

6 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

6.1. Definição

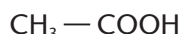
Ácidos carboxílicos ou **carboxilácidos** são compostos orgânicos com um ou mais grupos $\text{—C}(=\text{O})\text{OH}$ (ou, abreviadamente —COOH), ligados à cadeia carbônica.

O grupo funcional dos ácidos carboxílicos é denominado **carboxila** (**carbonila** + **hidroxila**). Sendo monovalente, a carboxila só pode aparecer em extremidades de cadeias ou de ramificações. A carboxila representa também o estado mais oxidado (oxigenado) do carbono numa cadeia carbônica:

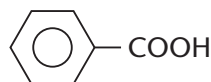


Os ácidos podem ser classificados em:

- **alifáticos e aromáticos**



Ácido acético
(alifático)

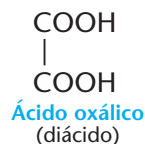


Ácido benzóico
(aromático)

- **monocarboxílicos (monoácidos), dicarboxílicos (diácidos) etc.**, conforme o número de carboxilas presentes na molécula:



Ácido acético
(monoácido)



Ácido oxálico
(diácido)

O ODOR DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Os ácidos carboxílicos têm cheiro pronunciado e, em geral, desagradável. Assim, por exemplo:

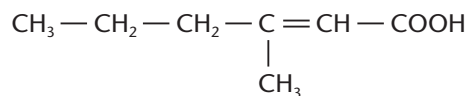
- $C_3H_7\text{COOH}$ ácido butírico (do latim *butirum*, "manteiga" — com cheiro de manteiga rançosa)
 - $C_4H_9\text{COOH}$ ácido valérico (do latim *valere*, "planta valeriana" — é o que dá o cheiro ao queijo *roquefort*)
 - $C_5H_{11}\text{COOH}$ ácido capróico
 - $C_7H_{15}\text{COOH}$ ácido caprílico
 - $C_9H_{19}\text{COOH}$ ácido cáprico
 - $C_{17}H_{35}\text{COOH}$ ácido esteárico (do latim *stear*, "sebo" — cheiro de sebo)
- (do latim *caper*, "cabra" — dão o cheiro característico das cabras)





De um modo geral, os ácidos monocarboxílicos, de cadeia longa e não-ramificada, saturados ou insaturados, são chamados de **ácidos graxos**, pois são encontrados em óleos e gorduras.

O odor de nossa transpiração — o chamado “cheiro de corpo” — é também devido, em parte, aos ácidos carboxílicos. De fato, nosso suor elimina muitas substâncias orgânicas, que são decompostas por bactérias existentes em nossa pele em compostos de odor desagradável, como, por exemplo:



Ácido 3-metil-2-hexenóico

É para neutralizar esses ácidos — e portanto seu odor — que muitos talcos e desodorantes contêm bicarbonato de sódio.

É interessante também lembrar que um cão reconhece seu dono pelo cheiro, pois o faro apurado do animal permite-lhe distinguir uma pessoa de outra.

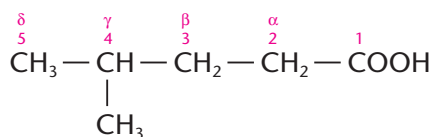
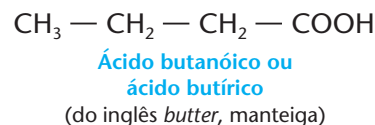
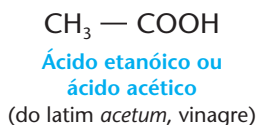
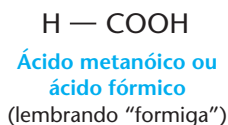


CHRIS BAKER / STONE-GETTY IMAGES

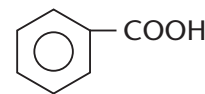
6.2. Nomenclatura dos ácidos carboxílicos

A **nomenclatura IUPAC** dos ácidos carboxílicos possui a terminação **ÓICO**. A cadeia principal é a **mais longa que inclui a carboxila**, e a numeração é feita **a partir do carbono da própria carboxila** (utiliza-se também uma antiga nomenclatura com as letras α , β , γ ... a partir do primeiro carbono após a carboxila).

A **nomenclatura usual** consagrou nomes antigos, que lembram produtos naturais onde os ácidos são encontrados. Exemplos:

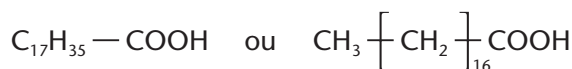
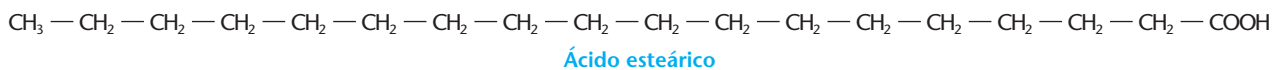


Ácido 4-metil-pentanóico ou ácido γ -metil-pentanóico



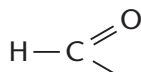
Ácido benzóico

Como há ácidos carboxílicos de cadeias muito longas, é comum abreviar suas fórmulas. Por exemplo:

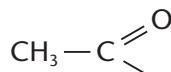


Fórmulas abreviadas

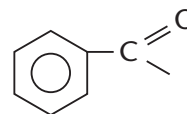
Os grupos obtidos dos ácidos pela “subtração” da oxidrila do radical carboxila são denominados **grupos acil** (ou **acila**).



Metanoíla ou formila



Etnoíla ou acetila

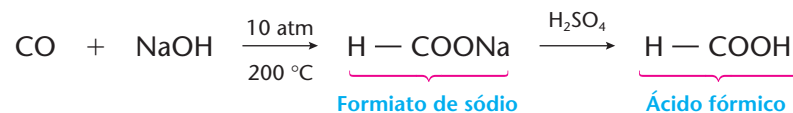


Benzoíla

6.3. Dois ácidos carboxílicos importantes

a) Ácido fórmico

É um líquido incolor, cáustico, de cheiro forte e irritante. Seu nome deriva do fato de ser encontrado em certas formigas vermelhas. É o que nos causa inchaço e coceira quando somos picados por elas. **Industrialmente** é preparado pela reação:

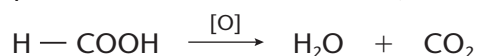


O ácido fórmico é usado no tingimento de tecidos, na produção de outros compostos orgânicos, como desinfetante etc.

Examinando a estrutura do ácido fórmico, percebemos que ele tem uma “parte” semelhante aos

aldeídos $\text{H} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$. Isso lhe confere uma reatividade especial e diferente da dos demais ácidos:

- oxidação fácil (é redutor) por meio de KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

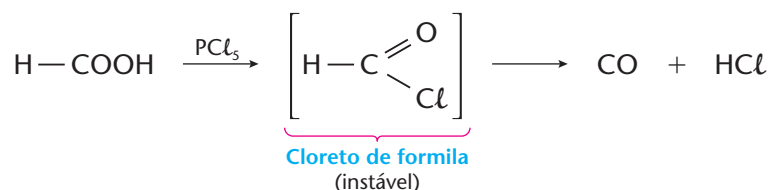


- decomposição por aquecimento:



(Esta última reação pode ser usada para preparar CO em laboratório.)

- decomposição, ao ser tratado por PCl_5 :



b) Ácido acético

É um líquido incolor, de cheiro penetrante, de sabor azedo e solúvel em água, álcool e éter. É o responsável pelo sabor azedo do vinagre (*acetum* = vinagre).

Quando puro (e isento de água), o ácido acético congela a $16,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, tomando o aspecto de gelo. Daí o nome de **ácido acético glacial** dado ao ácido acético puro. O ácido acético é preparado:

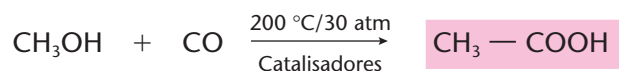
- por oxidação do álcool etílico



Essa oxidação pode ser obtida:

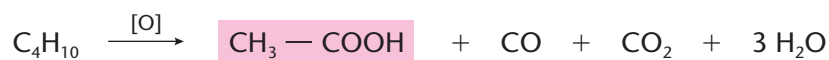
- com auxílio de catalisadores (V_2O_5) — é o processo industrial;
- por fermentação, com auxílio do *Mycoderma aceti* — é o que se faz na obtenção do vinagre, que contém de 6 a 10% de ácido acético.

- a partir do metanol (processo industrial)



- a partir de derivados do petróleo (nafta, butano etc.)

Trata-se de um **processo industrial**:



Além de ser usado na alimentação (vinagre), o ácido acético é usado na produção de **acetato de vinila** (do qual se obtém o plástico PVA), de **anidrido acético** e **cloreto de acetila** (importantes para as sínteses orgânicas), de **ésteres** (solventes, essências, perfumes etc.), de **acetato de celulose** (fibras têxteis), de **acetatos inorgânicos** etc.

6.4. A presença dos ácidos carboxílicos em nossa vida

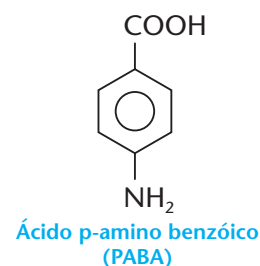
Além dos ácidos fórmico e acético já citados, os ácidos carboxílicos constituem uma família muito grande, de reatividade acentuada e que produzem derivados também importantes, como os sais, os ésteres, os anidridos e os cloretos de ácidos.

Na natureza, os ácidos carboxílicos estão presentes principalmente nos ésteres que constituem os óleos e as gorduras, tanto de origem vegetal como de origem animal.

Industrialmente, os ácidos carboxílicos se prestam à fabricação de solventes, perfumes, inseticidas, plásticos, fibras têxteis etc.

Outro uso importante dos ácidos carboxílicos e de seus derivados é a produção de **filtros**, **protetores** ou **bloqueadores solares**, dos quais os mais eficazes são os produzidos com óxidos metálicos, como ZnO ou TiO₂ (que resultam numa pintura branca como a usada pelos palhaços de circo). A ciência já produziu várias substâncias orgânicas que protegem a pele ao mesmo tempo que permitem o bronzeamento, como, por exemplo, o ácido p-aminobenzóico (PABA), que é a mais antiga.

A eficácia de um protetor solar é medida em **FPS (fator de proteção solar)**. Assim, quando se diz que o **FPS** é 15, significa dizer que ele **reduz em 15 vezes** a influência dos raios ultravioleta, ou, em outras palavras, que, com o protetor, teremos, após 15 horas, o mesmo efeito sobre a pele que teríamos em 1 hora sob o sol, sem o protetor.



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Qual o grupo funcional presente nos ácidos carboxílicos e qual o nome desse grupo?
- Segundo o número de grupos funcionais, como os ácidos carboxílicos são classificados?
- Como é dado o nome, segundo a IUPAC, a um ácido carboxílico?

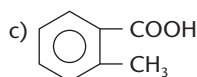


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

43 Dê os nomes IUPAC dos seguintes ácidos:

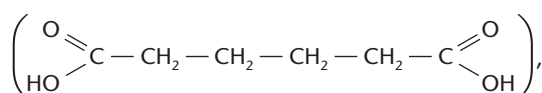
- a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$
 b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{COOH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



44 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

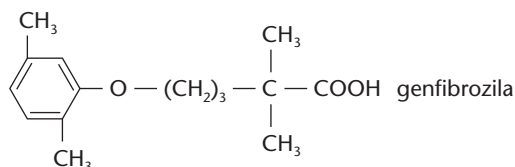
- a) ácido metil-propanóico;
 b) ácido δ -metil-hexanóico;
 c) ácido fenil-acético.

45 (Mackenzie-SP) O ácido adípico



- a) saturada, homogênea e ramificada.
 b) saturada, heterogênea e normal.
 c) insaturada, homogênea e ramificada.
 d) saturada, homogênea e normal.
 e) insaturada, homogênea e normal.

46 (Unisantos-SP) A genfibrozila é uma droga utilizada para reduzir as concentrações plasmáticas de colesterol e triglicerídeos.

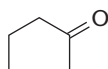


Indique a alternativa que corresponde aos grupos funcionais do "genfibrozila":

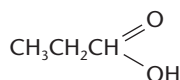
- a) éter e ácido carboxílico;
 b) éter e aldeído;
 c) fenol e aldeído;
 d) fenol e ácido carboxílico.

47 (Covest-PE) Relacione os tipos de substâncias orgânicas da coluna da esquerda com os compostos orgânicos contidos na coluna da direita:

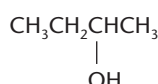
(1) aldeído



(2) álcool



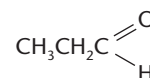
(3) ácido carboxílico



(4) éter



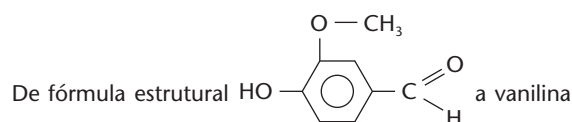
(5) cetona



A sequência correta, de cima para baixo, é:

- a) 5, 3, 4, 1 e 2
 b) 1, 5, 2, 4 e 3
 c) 4, 5, 1, 2 e 3
 d) 1, 2, 5, 3 e 4
 e) 5, 3, 2, 4 e 1

48 (Mackenzie-SP) As vagens da baunilha contêm vanilina, uma substância utilizada como aromatizante de alimentos.



apresenta as seguintes funções orgânicas:

- a) ácido carboxílico, aldeído e cetona.
 b) fenol, éster e aldeído.
 c) cetona, álcool e éter.
 d) cetona, aldeído e éster.
 e) fenol, éter e aldeído.

49 (FEI-SP) Dadas as fórmulas moleculares dos compostos I e II:

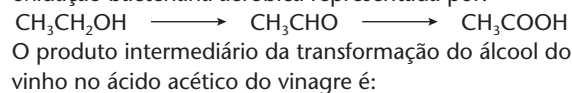
- I. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
 II. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$

- a) O composto I pode ser um ácido carboxílico e o composto II, um álcool.
 b) O composto I pode ser uma cetona e o composto II pode ser um éter.
 c) O composto II pode ser um ácido carboxílico e o composto I pode ser um álcool.
 d) O composto II pode ser um aldeído e o composto I pode ser um ácido carboxílico.
 e) O composto I pode ser um aldeído e o composto II pode ser um éster.

50 (Unisinos-RS) O ácido fórmico, oficialmente conhecido como ácido metanóico, de fórmula bruta CH_2O , é o responsável pela irritação causada na pele humana, provocada pela picada das formigas. Qual das substâncias abaixo poderia ser aplicada na pele, a fim de atenuar esse efeito irritante?

- a) $\text{Mg}(\text{OH})_2$
 b) $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$
 c) NH_4Cl
 d) H_3PO_4
 e) H_2SO_4

51 (UFPE) Quando uma garrafa de vinho é deixada aberta, o conteúdo vai se transformando em vinagre por uma oxidação bacteriana aeróbica representada por:



- a) um éster
 b) uma cetona
 c) um éter
 d) um aldeído
 e) um fenol

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

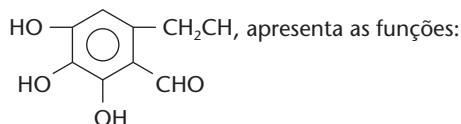
- 52 (PUC-PR) Correlacione a 1ª coluna com a 2ª:

$C_6H_5OCH_3$	1 — Fenol
$C_6H_5CH_3$	2 — Aldeído
C_6H_5CHO	3 — Álcool
$C_6H_5COCH_3$	4 — Éter
C_6H_5OH	5 — Cetona
$C_6H_{13}OH$	6 — Hidrocarboneto

Assinale a sequência correta:

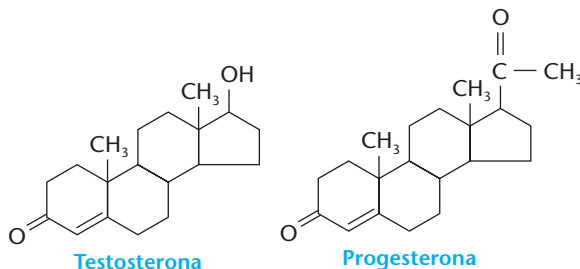
- a) 4, 6, 2, 5, 3, 1 d) 2, 6, 4, 5, 1, 3
b) 1, 4, 5, 6, 3, 2 e) 5, 4, 6, 2, 3, 1
c) 4, 6, 2, 5, 1, 3

- 53 (UFPR) O bactericida Fomecin A, cuja fórmula estrutural é



- a) cetona, fenol e hidrocarboneto.
b) éter, álcool e aldeído.
c) álcool, fenol e éter.
d) álcool, fenol e aldeído.
e) ácido carboxílico e fenol.

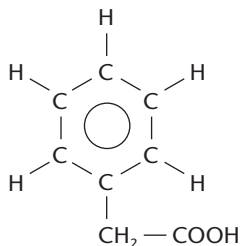
- 54 (Udesc) A testosterona é um hormônio sexual masculino, responsável, entre outras coisas, pelas alterações sofridas pelos rapazes na puberdade. Já a progesterona é um hormônio sexual feminino, indispensável à gravidez. Abaixo são representadas as respectivas estruturas:



Assinale a alternativa que indica **corretamente** as funções orgânicas presentes nas duas substâncias acima.

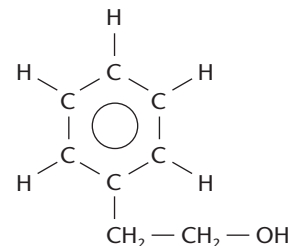
- a) Na testosterona temos a função fenol e cetona, e, na progesterona, a função cetona.
b) Na testosterona temos a função ácido e cetona, e, na progesterona, a função aldeído.
c) Na testosterona temos a função álcool e cetona, e, na progesterona, a função aldeído.
d) Na testosterona temos a função fenol e cetona, e, na progesterona, a função ácido.
e) Na testosterona temos a função álcool e cetona, e, na progesterona, a função cetona.
- 55 (PUC-PR) Sobre o **ácido 3-fenil propanóico** é correto afirmar que:
- a) possui fórmula molecular $C_9H_{10}O_2$.
b) possui átomo de carbono quaternário.
c) possui 3 átomos de hidrogênio ionizáveis.
d) não é um composto aromático.
e) é um composto saturado.
- 56 (UFMT) As fragrâncias características dos perfumes foram obtidas durante muito tempo exclusivamente a partir de óleos essenciais extraídos de flores, plantas, raízes e de alguns animais selvagens. Esses óleos receberam o nome de

óleos essenciais porque continham a essência, ou seja, aquilo que confere à planta seu odor característico. Embora os óleos essenciais sejam ainda obtidos a partir dessas fontes naturais, têm sido substituídos cada vez mais por compostos sintéticos. Os exemplos abaixo mostram dois compostos, sendo um natural, outro artificial:



Composto I

Fragrância artificial do óleo de laranja e de jacinto.



Composto II

Óleo de rosas (natural)

Julgue os itens.

- (0) O composto II é o 2-fenil etanol.
(1) O composto I é o ácido fenilacético.
(2) O composto I possui fórmula molecular $C_6H_8O_3$.
(3) Por definição, nas cetonas a carbonila deve estar entre dois carbonos. Já nos aldeídos, ela deve estar ligada a um hidrogênio e, portanto, precisa ficar na ponta da cadeia.
- 57 (Enem-MEC) Os níveis de irradiância ultravioleta efetiva (IUV) indicam o risco de exposição ao Sol para pessoas de pele do tipo II — pele de pigmentação clara. O tempo de exposição segura (TES) corresponde ao tempo de exposição aos raios solares sem que ocorram queimaduras de pele. A tabela mostra a correlação entre riscos de exposição, IUV e TES.

Riscos de exposição	IUV	TES (em minutos)
Baixo	0 a 2	Máximo 60
Médio	3 a 5	30 a 60
Alto	6 a 8	20 a 30
Extremo	Acima de 8	Máximo 20

Uma das maneiras de se proteger contra queimaduras provocadas pela radiação ultravioleta é o uso dos cremes protetores solares, cujo Fator de Proteção Solar (FPS) é calculado da seguinte maneira:

$$FPS = \frac{TPP}{TPD}$$

TPP = tempo de exposição mínima para produção de vermelhidão na pele protegida (em minutos)

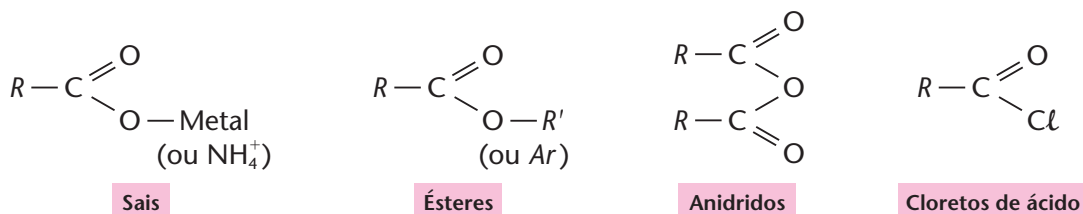
TPD = tempo de exposição mínima para produção de vermelhidão na pele desprotegida (em minutos)

O FPS mínimo que uma pessoa de pele do tipo II necessita para evitar queimaduras ao se expor ao Sol, considerando TPP o intervalo das 12 às 14 h, num dia em que a irradiância efetiva é maior que 8, de acordo com os dados fornecidos, é:

- a) 5 d) 10
b) 6 e) 20
c) 8

7 DERIVADOS DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

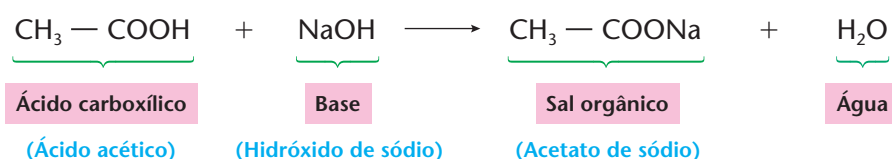
Os principais derivados dos ácidos carboxílicos são:



7.1. Sais orgânicos

Assim como acontece com os ácidos inorgânicos, os ácidos carboxílicos também formam **sais**. Essa formação pode ocorrer através de uma **reação de salificação**.

Por exemplo:



Veja que até a nomenclatura desses sais é análoga à que já aprendemos no volume 1. Por exemplo:

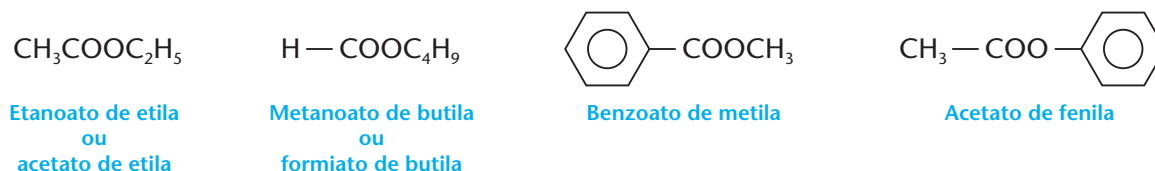


Os **sais** dos ácidos carboxílicos estão presentes em medicamentos, em aditivos alimentares, em soluções fotográficas, em fixadores de corantes nos tecidos, no tingimento de couros etc. Os sabões e sabonetes são sais (em geral de sódio) de ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa), como, por exemplo, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COONa}$.

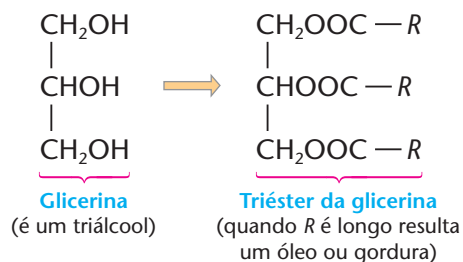
7.2. Ésteres

Ésteres orgânicos são compostos formados pela troca do hidrogênio presente na carboxila dos ácidos carboxílicos por um grupo alquila (*R*) ou arila (*Ar*).

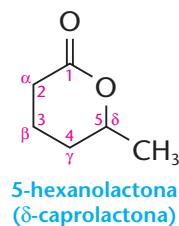
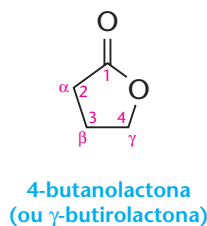
Seus nomes são semelhantes aos dos sais. Por exemplo:



Um exemplo muito importante é o dos **triglicéridos** — triésteres da glicerina — formadores de óleos e gorduras indispensáveis à nossa alimentação.



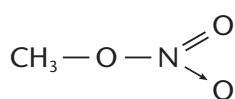
Os ésteres cíclicos são chamados de **lactonas**. Por exemplo:



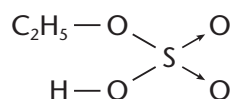
Os **ésteres** são também de grande importância prática. Ésteres mais simples aparecem no perfume das flores e no aroma e sabor dos frutos. Atualmente as indústrias produzem grandes quantidades de ésteres, que são usados como sabores e aromas artificiais em doces, balas, sorvetes etc. (Foto A). Ésteres de moléculas maiores constituem os óleos e gorduras, de origem tanto vegetal como animal (Foto B). Ésteres de moléculas muito grandes aparecem nas ceras vegetais e no organismo dos animais. São também muito importantes os plásticos denominados poliésteres (Foto C).



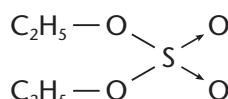
Devemos ainda mencionar a existência de **ésteres inorgânicos**, que são formados por álcoois e ácidos inorgânicos, como, por exemplo:



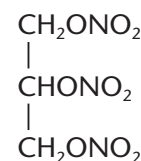
Nitrato de metila



Sulfato ácido de etila



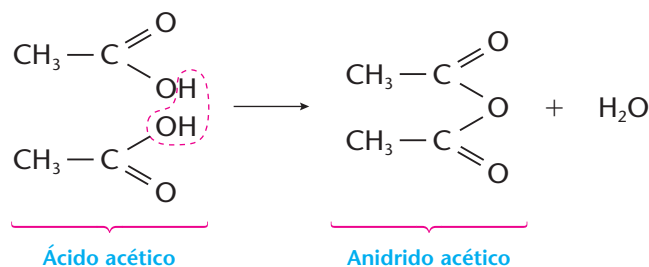
Sulfato de etila



Trinitrato de glicerina
(é o explosivo chamado de "trinitroglicerina")

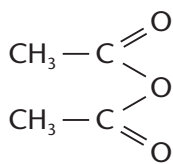
7.3. Anidridos orgânicos

Assim como ocorre com os oxiácidos inorgânicos, os ácidos carboxílicos também formam **anidridos**, por eliminação de água. Por exemplo:

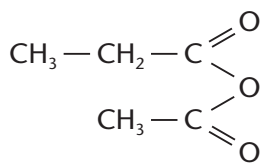




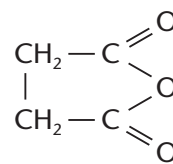
Podemos ter três tipos de anidridos:



Anidrido acético
(anidrido normal ou simétrico)



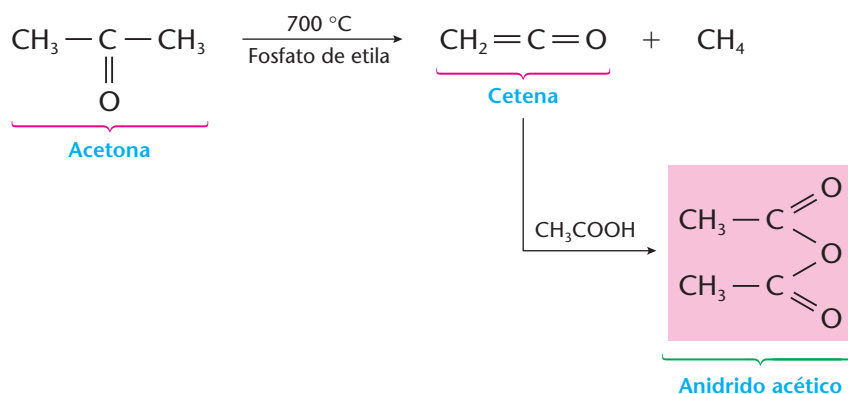
Anidrido-acético-propiónico
(anidrido misto)



Anidrido succínico
(anidrido cíclico)

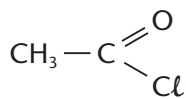
A principal aplicação dos anidridos é na substituição dos ácidos correspondentes, em suas reações. Devemos assinalar que os anidridos são mais reativos do que os próprios ácidos.

O anidrido mais importante é o **anidrido acético**, que é preparado industrialmente por um método especial.

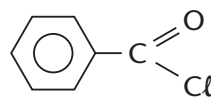


7.4. Cloretos dos ácidos carboxílicos

Os **cloretos de ácido** ou **cloretos de acila** derivam dos ácidos carboxílicos pela troca da oxidrila da carboxila pelo cloro. Seus nomes são formados pela **palavra "cloreto"**, seguida do nome do radical acila:



Cloreto de etanoíla ou
cloreto de acetila



Cloreto de benzoíla

Na verdade, os cloretos de ácido não constituem uma função puramente oxigenada, pois, além de carbono, hidrogênio e oxigênio, eles contêm cloro. No entanto, costuma-se citá-los entre os derivados dos ácidos, porque substituem os ácidos carboxílicos em muitas de suas reações e ainda com vantagem, pois são mais reativos do que os próprios ácidos.

REVISÃO

Responda em
seu caderno

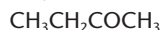
- Qual é a fórmula geral dos sais dos ácidos carboxílicos?
- O que são ésteres?
- Como são formados os anidridos dos ácidos carboxílicos?
- O que deriva os ácidos carboxílicos com a troca da oxidrila da carboxila pelo cloro?



EXERCÍCIOS

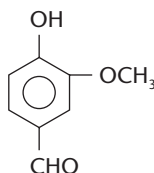
Registre as respostas em seu caderno

- 58 (UFPA) Observe as fórmulas, dadas a seguir, de quatro substâncias químicas:



Na ordem de cima para baixo, essas substâncias pertencem, respectivamente, às funções orgânicas:

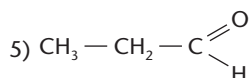
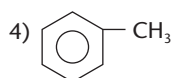
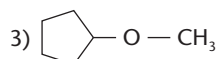
- éter, aldeído, cetona e éster
 - éter, aldeído, éster e cetona
 - éter, álcool, cetona e éster
 - éster, ácido carboxílico, éter e cetona
 - éster, álcool, éter e cetona
- 59 (Unisinos-RS) As fórmulas gerais $R - O - R$, $R - \text{CHO}$, $R - \text{COOH}$ e $R - \text{COO} - R$ correspondem, respectivamente, às funções:
- éster, ácido carboxílico, aldeído e éter.
 - ácido carboxílico, éster, aldeído e éter.
 - éster, aldeído, ácido carboxílico e éter.
 - éter, aldeído, ácido carboxílico e cetona.
 - éter, aldeído, ácido carboxílico e éster.
- 60 (Acafe-SC) A vanilina possui a fórmula estrutural abaixo.



Os grupos funcionais, ligados ao anel aromático, pertencem às funções:

- álcool – éter – éster
 - fenol – éter – cetona
 - fenol – éter – aldeído
 - fenol – éter – ácido carboxílico
 - fenol – éster – ácido carboxílico
- 61 (Uepa) Dadas as colunas I e II, faça, no caderno, a associação entre fórmulas e funções, identificando a alternativa correta.

Coluna I



Coluna II

a) Aldeído

b) Éter

c) Álcool

d) Cetona

e) Éster

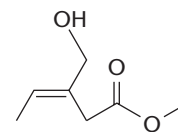
f) Hidrocarboneto

g) Ácido carboxílico

- 1-a, 2-b, 3-c, 4-f, 5-d
- 1-a, 2-g, 3-d, 4-f, 5-b
- 1-b, 2-e, 3-c, 4-f, 5-a
- 1-c, 2-g, 3-b, 4-f, 5-a
- 1-c, 2-a, 3-d, 4-e, 5-g

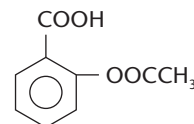
- 62 (UFF-RJ) As moléculas orgânicas podem apresentar, em sua estrutura, um ou mais grupos funcionais que lhes conferem propriedades físicas e químicas características.

Na estrutura representada ao lado, os grupos funcionais presentes são:



- éter, cetona e alqueno
- alquino, ácido e álcool
- alquino, éster e álcool
- alqueno, álcool e ácido
- alqueno, álcool e éster

- 63 (ITA-SP) Sabemos que o analgésico sintetizado por A. Bayer tem a fórmula estrutural mostrada abaixo.

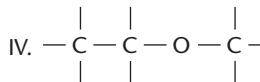
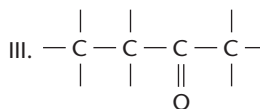
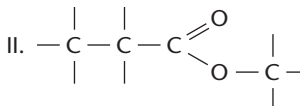
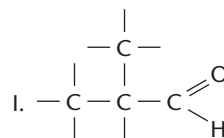


Em relação à constituição desse composto, qual das opções abaixo contém a afirmação **errada**?

Este composto contém:

- um grupo carboxila.
- um anel aromático e um grupo carboxila.
- um grupo éter e um anel aromático.
- um grupo éster e um grupo carboxila.
- um anel aromático, um grupo éster e um grupo carboxila.

- 64 (PUC-RJ) Observe as colunas abaixo:



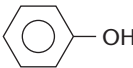
(a) Álcool	(i) 2-metil-propanal
(b) Éter	(ii) 2-metil-propanol
(c) Cetona	(iii) 2-butanona
(d) Éster	(iv) propanoato de etila
(e) Aldeído	(v) propanoato de metila
(f) Ácido	(vi) éter dietílico
	(vii) éter dimetílico
	(viii) ácido 2-metil propanóico

Identifique a opção que mostra a única correspondência totalmente correta.

- I, a, i
- II, d, v
- III, f, iii
- IV, e, ii
- I, f, viii

8 RESUMO DAS FUNÇÕES OXIGENADAS

As funções que acabamos de estudar podem ser resumidas na seguinte tabela:

Funções	Radicais funcionais	Exemplos	Fórmulas gerais
Álcool	—OH (ligado a carbono saturado)	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	$R\text{—OH}$
Fenol	—OH (ligado a carbono aromático)		$Ar\text{—OH}$
Éter	—O—	$\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	$R\text{—O—R'}$
Compostos carbonílicos	Aldeído	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	$R\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$
	Cetona	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	$R\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$
Ácido	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	$R\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ ou $R\text{—COOH}$
Derivados dos ácidos	Éster	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O—} \end{smallmatrix}$	$R\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O—R'} \end{smallmatrix}$
	Anidrido	$\begin{smallmatrix} \text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \\ \text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} R\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \\ R'\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \end{smallmatrix}$
	Cloreto de ácido (é função oxi-halogenada)	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	$R\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$

LEITURA

PERFUMES E FLAVORIZANTES

As funções oxigenadas estão intimamente ligadas ao perfume, ao sabor e ao aroma dos produtos que usamos em nosso dia-a-dia. Nesta leitura, daremos uma visão geral desse assunto.

PERFUMES

Os perfumes acompanham a humanidade há longo tempo. Vasos contendo óleos perfumados foram encontrados em túmulos de faraós. Diz-se que Cleópatra aperfeiçoou vários tipos de perfumes. Os alquimistas também se preocuparam com a sua produção, e mercadores árabes os distribuíam pelo mundo. Desde o século XVIII até hoje, Paris vem sendo considerada a capital do perfume. É também desde aquela época que vem sendo preparado em Colônia (Alemanha), a chamada **água-de-colônia**, que originou o nome **colônia**.

Ao longo dos séculos, o perfume tem sido associado a emoções agradáveis, como o amor, e, sem dúvida, nosso olfato tem a capacidade de recordar experiências passadas.

Mas, o que é um perfume? A fragrância de um perfume resulta de uma mistura complexa de substâncias, originalmente extraídas de plantas e flores e de alguns animais selvagens.

Obter a essência natural das flores é um processo delicado e caro. O jasmim, por exemplo, pesa muito pouco e suas pétalas precisam ser tratadas logo após a colheita. A fabricação de um quilo de essência de jasmim requer 5 milhões de flores de jasmim. A perfumaria trabalha com aproximadamente 10 mil essências básicas, das quais apenas mil são encontradas na natureza.



TRECE POR DIECIOCHO / CID



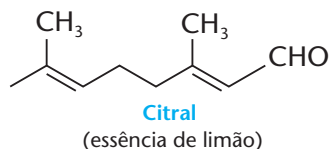
Atualmente, os químicos conseguem produzir compostos sintéticos que substituem os aromas naturais. Com isso, consegue-se baratear o preço do perfume e evitar os protestos dos ambientalistas contra a extinção de muitas espécies vegetais e animais.

Do ponto de vista químico, algumas substâncias encontradas nos perfumes são:

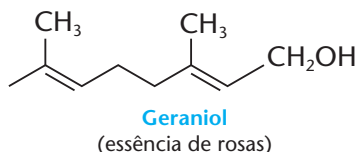
• **hidrocarbonetos terpênicos**



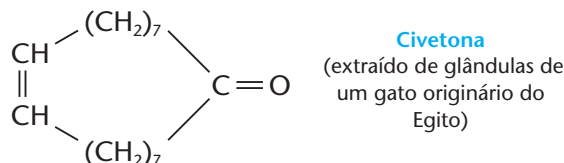
• **aldeídos**



• **álcoois**



• **cetonas**



Hagar – Chris Browne



2004 KING FEATURES / INTERCONTINENTAL PRESS

FLAVORIZANTES

Ao saborear uma fruta, deliciamo-nos com seu **sabor** e **aroma**. Essas duas sensações estão resumidas na palavra inglesa **flavor**, que significa, ao mesmo tempo, “sabor” e “aroma”. Daí surgiu a palavra **flavorizante**, que significa “substância que confere ou intensifica o sabor e o aroma de alimentos ou bebidas”.

O sabor é percebido pelas papilas gustativas existentes na língua, que na verdade só conseguem registrar quatro sabores diferentes: azedo, doce, salgado e amargo. O aroma é percebido por células especiais, existentes em nossas narinas, que podem identificar uma variedade enorme de odores. É interessante notar que esses dois sentidos — o paladar e o olfato — sempre agem em conjunto. De fato, o “aroma” da comida de que gostamos nos dá “água na boca” e a sensação de que já a estamos saboreando. Pelo contrário, quando estamos resfriados (e portanto com o olfato comprometido), torna-se mais difícil apreciar o sabor dos alimentos.

Nas frutas e, de um modo geral, nos alimentos naturais, o sabor é dado por centenas de compostos químicos diferentes, como açúcares (sabor doce), ácidos (sabor azedo) etc. O odor é dado por centenas de substâncias voláteis, como ésteres, aldeídos, cetonas etc.

Em alimentos produzidos industrialmente — bolos, doces, balas, refrigerantes etc. —, a soma sabor + odor é dada por extratos naturais de frutos, folhas etc. ou, então, por meio de misturas de **flavorizantes artificiais**, que são mais baratos e procuram imitar o sabor e o aroma desejados. Dentre esses compostos sintéticos destacam-se os ésteres, como vemos na tabela abaixo:



MARCOS PERON / KINO

Nome	Fórmula	Flavor
Acetato de etila	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Maçã
Acetato de isopentila	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Banana
Acetato de octila	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	Laranja
Butanoato de etila	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	Abacaxi
Butanoato de butila	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Morango



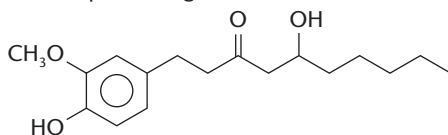
O campo de pesquisa dos aditivos alimentares é muito grande e freqüentemente aparecem novos caminhos para prepará-los.



Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

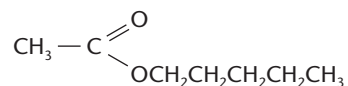
- 65 Que são perfumes?
- 66 Que são flavorizantes?
- 67 (PUC-PR) A presença de certos grupos funcionais em alguns compostos é responsável pelas sensações ardente, adstringente e refrescante, também denominadas sabores, que sentimos quando ingerimos determinados alimentos. A estrutura a seguir refere-se ao gingerol, substância encontrada no gengibre, responsável pela sensação ardente, quando ingerida.



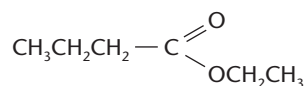
Qual das funções abaixo não está presente no gingerol?

- a) álcool b) fenol c) éster d) éter e) cetona

- 68 (UFPI) Os aromas da banana e do abacaxi estão relacionados com as estruturas dos dois ésteres dados abaixo. Escolha a alternativa que apresenta os nomes sistemáticos das duas substâncias orgânicas.



Aroma de banana



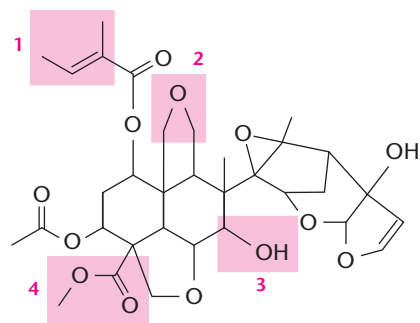
Aroma de abacaxi

- a) Acetilpentanoato e etilbutanoato
b) Etanoato de pentila e butanoato de etila
c) Pentanoato de etila e etanoato de butila
d) Pentanoato de acetila e etanoato de butanoíla
e) Acetato de pentanoíla e butanoato de acetila

DESAFIO

Registre as respostas em seu caderno

- 69 (UFV-MG) A azadiractina é um composto natural isolado da árvore indiana *Azadirachta indica* com potente atividade nematicida e antialimentar para insetos.

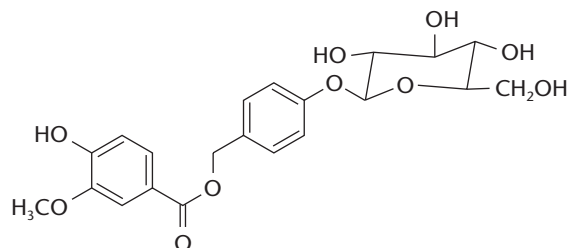


Azadiractina

As funções de 1 a 4 marcadas na estrutura da azadiractina são, respectivamente:

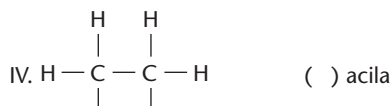
- a) alqueno, álcool, éter, ácido carboxílico.
b) alqueno, éster, álcool, ácido carboxílico.
c) alqueno, éter, álcool, éster.
d) dieno, cetona, fenol, éster.
e) alquino, éter, fenol, cetona.

- 70 (UFPI) Amburosídeo B (*Phytochemistry* 50, 71-74, 2000), cuja estrutura é dada abaixo, foi isolada de *Amburana cearensis* (imburana-de-cheiro ou cumaru) na busca pelo princípio ativo responsável pela atividade antimalárica da mesma. Escolha a alternativa que apresenta quatro funções orgânicas presentes no amburosídeo B.



- a) Fenol; cetona; ácido carboxílico; álcool
b) Cetona; éter; éster; álcool
c) Cetona; éter; ácido carboxílico; álcool
d) Fenol; éter; éster; álcool
e) Fenol; cetona; éter; álcool

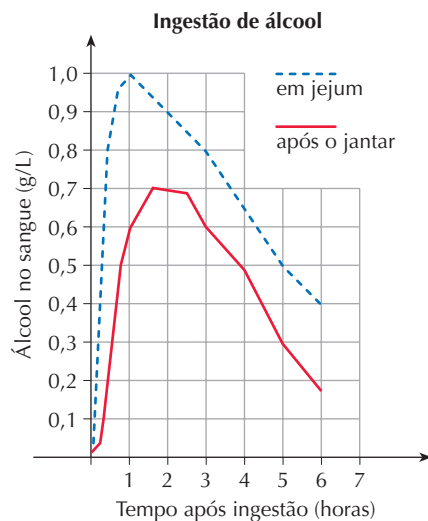
- 71 (Unifor-CE) Com relação aos radicais orgânicos, associe a coluna da esquerda com a da direita e assinale a sequência correta, de cima para baixo:



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

- 72 (Enem-MEC) Após a ingestão de bebidas alcoólicas, o metabolismo do álcool e sua presença no sangue dependem de fatores como peso corporal, condições e tempo após a ingestão.

O gráfico mostra a variação da concentração de álcool no sangue de indivíduos de mesmo peso que beberam três latas de cerveja cada um, em diferentes condições: em jejum e após o jantar.



(Revista Pesquisa FAPESP, nº 57, setembro 2000.)

Tendo em vista que a concentração máxima de álcool no sangue permitida pela legislação brasileira para motoristas é 0,6 g/L, o indivíduo que bebeu após o jantar e o que bebeu em jejum *só poderão dirigir após*, aproximadamente:

- a) uma hora e uma hora e meia, respectivamente.
b) três horas e meia hora, respectivamente.
c) três horas e quatro horas e meia, respectivamente.
d) seis horas e três horas, respectivamente.
e) seis horas, igualmente.

- 73 (UFU-MG) Segundo estimativa feita pelo governo brasileiro, cerca de 38% dos acidentes com vítimas, no Brasil, são provocados por motoristas embriagados. Assim, na nova Legislação de Trânsito Brasileira, o nível alcoólico máximo permitido aos motoristas diminuirá de 0,8 g de etanol/L de sangue para 0,6 g de etanol/L de sangue.

(Folha de S.Paulo, 03/09/97)

Calcule:

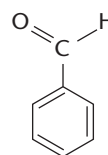
- a) A quantidade total de etanol (em gramas) que está presente na corrente sanguínea do motorista, para alcançar 0,6 g de etanol/L de sangue, sabendo-se que o volume médio de sangue numa pessoa que pesa 70 kg é de 5,4 L.
b) O volume de etanol, em mL, que corresponde à massa calculada no item a).
c) O volume de cerveja, em mL, que o motorista pode ingerir para chegar ao teor alcoólico máximo permitido de 0,6 g de etanol/L de sangue.

(Dados: o teor alcoólico de uma garrafa de cerveja (600 mL) é de 5% em volume, em média; cerca de 13% do álcool ingerido vai para a corrente sanguínea; a densidade do etanol é de 0,8 g/mL.)

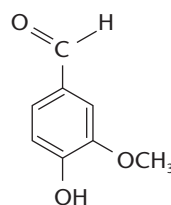
- 74 (UFRJ) O sentido do olfato se baseia num mecanismo complexo, no qual as moléculas das substâncias odoríferas são adsorvidas em sítios específicos existentes na superfície dos cílios olfativos. Esses cílios registram a presença das moléculas e enviam a informação para o cérebro. Em muitos casos, pequenas modificações na estrutura de uma substância podem causar grande alteração no odor percebido.

Os compostos abaixo, por exemplo, apresentam estruturas químicas semelhantes, mas claras diferenças quanto ao odor.

Odor de amêndoa



Odor de baunilha



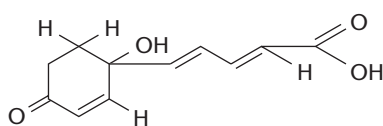
Vanilina

- a) Dê o nome do composto que tem odor de amêndoa.
b) O olfato humano é especialmente sensível ao odor de baunilha. Podemos perceber sua presença em concentrações tão pequenas quanto $2 \cdot 10^{-13}$ mols de vanilina/litro de ar.

Um artista planeja perfumar um estádio com odor de baunilha, durante um show. O estádio apresenta um volume total de 100.000.000 de litros de ar. Calcule a quantidade mínima de vanilina, em gramas, necessária para perfumar o estádio.

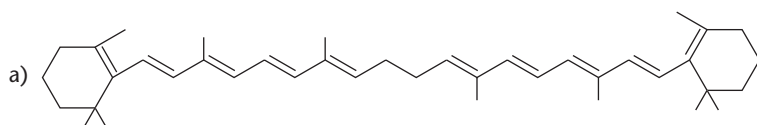
(Dados: Massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16.)

- 75 (Fatec-SP) A vitamina E é uma substância que tem sido considerada importante em nossa dieta, por ter características antioxidantes. Observe sua fórmula estrutural:

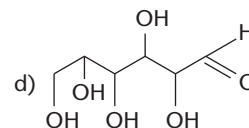


Alfa-tocoferol (vitamina E)

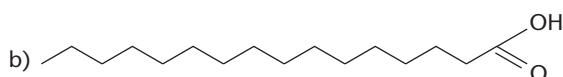
Analisando as fórmulas estruturais abaixo, outra substância cuja **cadeia carbônica** sugere que também deva ter características antioxidantes é:



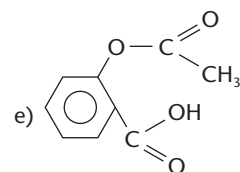
β -caroteno



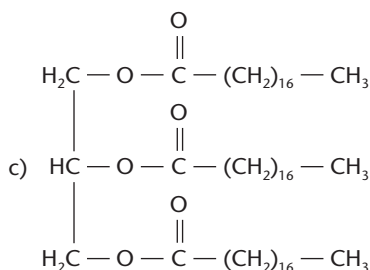
Glicose



Ácido palmítico



Ácido acetilsalicílico



Triestearina



Muitos explosivos são compostos nitrogenados.

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Aminas
- 3 Amidas
- 4 Nitrilas
- 5 Isonitrilas
- 6 Nitrocompostos
- 7 Resumo das funções nitrogenadas

Leitura: Explosivos

Apresentação do capítulo

O nitrogênio é um elemento fundamental para a vida na Terra. De fato, no chamado **ciclo do nitrogênio** na natureza, constata-se o trajeto desse elemento (seja livre ou na forma de inúmeros compostos) no ar, nos vegetais, nos animais e nas bactérias presentes no solo.

Compostos nitrogenados mais complexos desempenham funções biológicas muito importantes, pois aparecem em aminoácidos, proteínas, hormônios, enzimas etc.

Na indústria, o nitrogênio é utilizado para fabricar diversos produtos sintéticos, como medicamentos, explosivos, plásticos etc.

Neste capítulo estudaremos as funções orgânicas nitrogenadas mais simples e também mais importantes: aminas, amidas, nitrilas, isonitrilas e nitrocompostos.

1 INTRODUÇÃO

Funções orgânicas nitrogenadas são as que contêm **nitrogênio**, além do carbono e do hidrogênio. Além desses três elementos, são comuns, também, funções contendo o oxigênio. Afinal, carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio são chamados de **elementos organógenos** porque são os principais formadores dos compostos orgânicos.

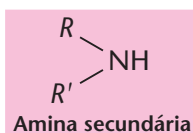
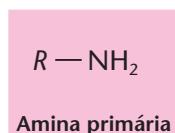
Como já dissemos, as funções orgânicas nitrogenadas mais importantes, e também as mais simples, são as aminas, amidas, nitrilas, isonitrilas e nitrocompostos. Muitas dessas substâncias têm grande relevância biológica, pois formam, por exemplo, as proteínas que são componentes essenciais dos seres vivos.

2 AMINAS

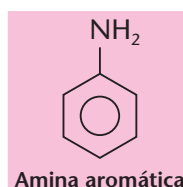
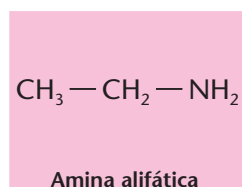
2.1. Definição

Aminas são compostos teoricamente derivados do NH_3 , pela substituição de um, dois ou três hidrogênios por grupos **alquila** ou **arila**.

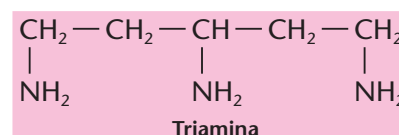
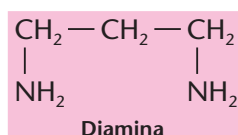
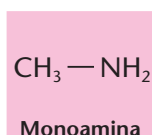
Surge daí a classificação das aminas em **primárias**, **secundárias** ou **terciárias**:



Outra classificação usual é: **aminas alifáticas** ($R - \text{NH}_2$) e **aminas aromáticas** ($\text{Ar} - \text{NH}_2$). Por exemplo:

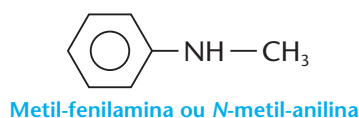
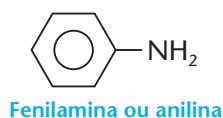
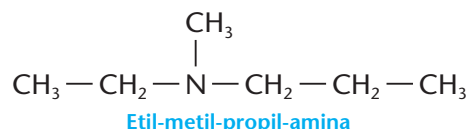
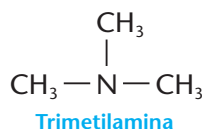
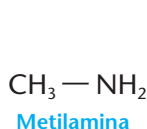


Por fim, as aminas também podem ser classificadas em: **monoaminas**, **diaminas**, **triaminas** etc., conforme o número de grupos amina na molécula. Por exemplo:



2.2. Nomenclatura das aminas

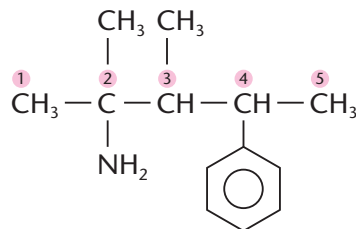
Os nomes das aminas são formados com a terminação **AMINA**. No entanto, são usados nomes especiais, principalmente para aminas aromáticas:



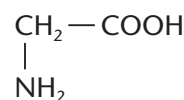
(Neste último exemplo, a letra *N* indica que o grupo metila está ligado ao nitrogênio.)



Em compostos mais complexos, pode-se considerar o grupo NH_2 como sendo uma ramificação da cadeia carbônica principal, indicando-o pelo prefixo **AMINO**. Neste caso, considera-se como cadeia principal a mais longa possível, iniciando-se a numeração a partir da extremidade mais próxima do grupo amina.



2-amino-4-fenil-2,3-dimetil-pentano



Ácido amino-acético

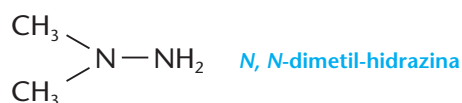
OBSERVAÇÕES

- Compostos do tipo $\text{R} - \text{CH} = \text{NH}$ são denominados **iminas**. Sua estrutura lembra uma amina secundária, exceto pelo fato de que as duas valências do nitrogênio se ligam ao mesmo carbono. Por exemplo:



Etilidenoimina

- A hidrazina ($\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$) e a hidroxilamina ($\text{H}_2\text{N} - \text{OH}$) são compostos semelhantes às aminas e dão origem a derivados também importantes, como, por exemplo:

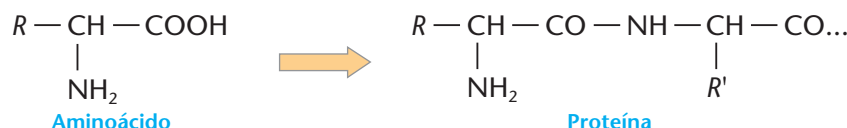


N, N-dimetil-hidrazina

Esse composto foi usado como combustível do módulo que desceu ao solo lunar na missão Apollo.

2.3. A presença das aminas em nossa vida

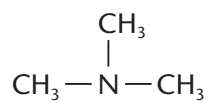
A função amina está presente nos **aminoácidos**, que são os formadores das **proteínas** — componentes fundamentais dos seres vivos:



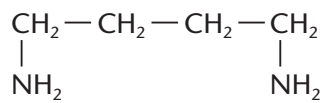
Aminoácido

Proteína

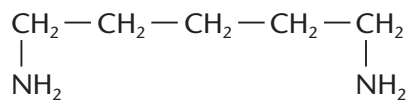
Decorre daí a presença de aminas na decomposição de animais mortos:



Trimetilamina
(odor de peixe podre)



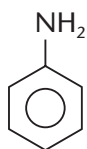
1,4-diamino-butano
(putrescina)



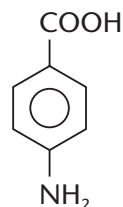
1,5-diamino-pentano
(cadaverina)

A trimetilamina é o principal componente do forte cheiro do peixe podre. A putrescina e a cadaverina se formam na decomposição de cadáveres humanos.

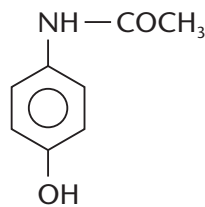
Industrialmente, as aminas são usadas em certos tipos de sabão, na vulcanização da borracha e em inúmeras sínteses orgânicas. Em particular, as aminas aromáticas são importantíssimas na fabricação de corantes. Exemplos:



Anilina
(usada para a
fabricação de corante)



Ácido p-aminobenzóico
(PABA)
(protetor solar)



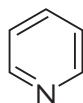
Acetaminofeno
(analgésico e
antitérmico)



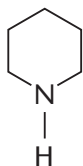
FABIO MOTTA / AE



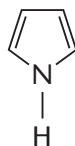
Muito importantes são também as **aminas cíclicas**, pois dão origem a um número enorme de **compostos heterocíclicos**. Por exemplo:



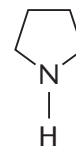
Piridina
(tem caráter aromático)



Piperidina
(não tem caráter aromático)



Pirrol
(tem caráter aromático)

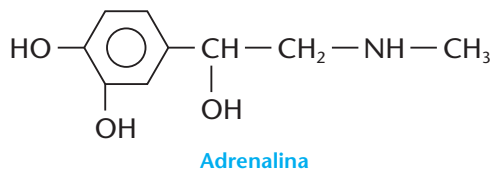


Pirrolidina
(não tem caráter aromático)

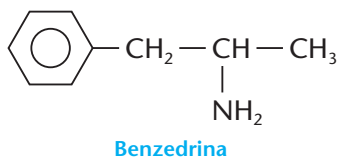
Esses anéis heterocíclicos aparecem, por exemplo, nos chamados **alcalóides**, que são de origem vegetal e geralmente exercem uma forte ação sobre nosso organismo, como veremos a seguir.

a) As anfetaminas

Nossas glândulas supra-renais produzem um hormônio chamado **adrenalina**, cuja função principal é controlar os batimentos cardíacos, a pressão arterial e a concentração de açúcar no sangue. Quando levamos um susto, ou estamos em perigo, a concentração de adrenalina no sangue se eleva, aumentando, como consequência, nossos batimentos cardíacos e nossa pressão arterial. Esse é um mecanismo de defesa natural do organismo, proporcionando-nos mais energia para correr ou enfrentar o perigo que nos ameaça.



Procurando imitar a natureza, os cientistas inventaram as **anfetaminas** — um conjunto de substâncias com estrutura e efeitos semelhantes aos da adrenalina. O primeiro composto produzido foi a **benzedrina** (1932). As anfetaminas são usadas nas guerras, para afastar a fadiga dos soldados e mantê-los acordados. Atualmente, elas são vendidas em farmácias somente mediante receita médica. No entanto, o uso ilegal das chamadas “bolinhas”, nome popular dado às anfetaminas, tem sido muito grande, por motoristas de caminhão que não querem dormir ao volante, por estudantes que passam a noite inteira estudando etc. O uso prolongado das anfetaminas gera **dependência química** e acaba produzindo palpitações, dores de cabeça, aumento crônico da pressão arterial etc.

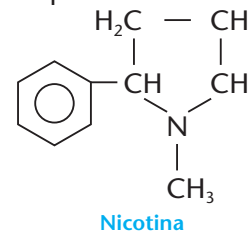


b) Os alcalóides

Os alcalóides são aminas cíclicas que apresentam anéis heterocíclicos contendo nitrogênio. Por serem aminas, os alcalóides são básicos ou alcalinos — o que originou o nome **alcalóides**, que significa “semelhantes aos álcalis”.

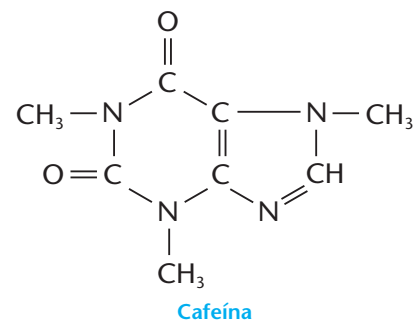
Os alcalóides são substâncias naturais de origem vegetal ou animal. Nas plantas, têm a função de defesa contra insetos e animais predadores. Em nosso organismo, alguns alcalóides podem causar dependência química e, algumas vezes, levar a pessoa à morte. Vejamos alguns exemplos:

- A **nicotina**, produzida na queima do cigarro, é a substância que causa o vício de fumar. É um estimulante do sistema nervoso central, provocando aumento da pressão arterial e da frequência dos batimentos cardíacos.

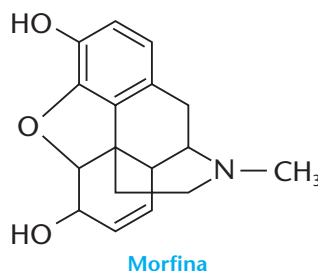




- A **cafeína**, existente no café, no chá preto e em outras bebidas, também é estimulante do sistema nervoso central.



- A **morfina**, extraída da flor da papoula, é usada há séculos como medicamento, tanto para induzir o sono (seu nome é derivado de Morfeu, deus grego do sono) como para aliviar dores intensas, como a dos pacientes com câncer em estágio terminal.

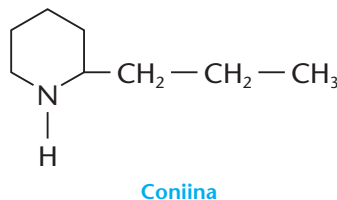


Flor da papoula *Papaver somniferum*.



CID

- A **coniina** é um dos componentes da planta venenosa chamada **cicuta**. O filósofo grego Sócrates, condenado à morte por suas idéias, foi obrigado a ingerir um chá feito com cicuta.

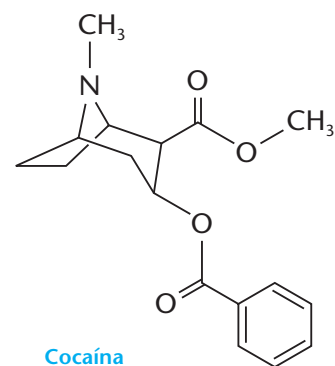


A morte de Sócrates, óleo sobre tela de Jacques Louis David.

MUSEU METROPOLITANO DE ARTE, NOVA YORK

A **cocaína** é extraída da folha da **coca** — vegetal cultivado principalmente na Colômbia, no Peru e na Bolívia. Os nativos dos altiplanos dos Andes mastigam folhas de coca para combater a fome e o cansaço. No início do século XX, a cocaína foi usada como medicamento e até na composição de algumas bebidas. Infelizmente, tornou-se uma das maiores tragédias do mundo atual. Seu consumo tem levado muitos jovens à degradação total e até à morte, além de sustentar um comércio ilegal que movimentava bilhões de dólares por ano.

A cocaína é vendida normalmente em sua forma mais estável, que é a do cloridrato. Deste sal, a cocaína pode ser deslocada por meio de bases fracas, como o bicarbonato de sódio (NaHCO_3). Pois é exatamente a mistura de cocaína e bicarbonato que constitui o **crack**, que é fumado e produz efeitos ainda mais devastadores do que a cocaína.



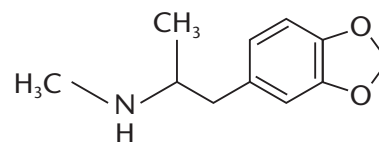


O ECSTASY

Recentemente começou a ser muito difundida entre os jovens que freqüentam *raves*, danceterias e boates, uma droga muito perigosa, que é o *ecstasy*. A substância que define o *ecstasy* é o MDMA, sigla que significa **metilenodioximetanfetamina**.

Muitas vezes a droga é confundida com as anfetaminas ou metanfetaminas, estimulantes sintéticos que deixam as pessoas "ligadas". Apesar de ser derivado da anfetamina, o MDMA tem parte da molécula semelhante ao de um alucinógeno. No entanto, o MDMA não chega a produzir as alucinações do ácido lisérgico (LSD) nem os efeitos estimulantes da cocaína, mas sim uma mistura moderada dos efeitos das duas substâncias.

A droga atua sobre os receptores dos neurotransmissores serotonina, dopamina e a noradrenalina. A serotonina é o neurotransmissor mais atingido pelo *ecstasy*. Controla nossas emoções e também regula os domínios sensorial e motor, e a capacidade associativa do cérebro. Como a serotonina também regula a temperatura do corpo, um dos riscos de quem toma o *ecstasy* é o da hipertermia (superaquecimento do organismo). Muitas mortes associadas ao *ecstasy* são decorrentes da elevação da temperatura do corpo acima de 41 °C. A partir dessa temperatura, o sangue pode coagular, produzindo convulsões e parada cardíaca.



3,4 - metilenodioximetanfetamina

O FEITICEIRO



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são aminas?
- Como é dado o nome, segundo a IUPAC, a uma amina?
- Onde as aminas estão presentes?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

1 Dê os nomes das seguintes aminas:

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
- $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$
- $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2$

2 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- metil-isopropilamina;
- N-etil-anilina;
- ácido β -amino-pentanóico.

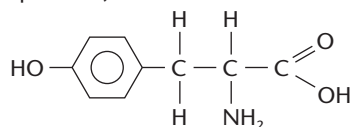
3 (PUC-PR) Relacione a coluna da direita com a da esquerda:

Anilina	(1) $\text{H} - \text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$
Ácido fórmico	(2) $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{OH}$
Acetona	(3) $\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$
Fenol comum	(4) $\text{H}_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$

A ordem correta é:

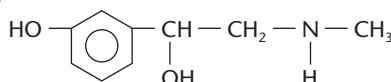
a) 2, 1, 3, 4	c) 1, 2, 3, 4	e) 3, 1, 4, 2
b) 3, 1, 2, 4	d) 4, 1, 3, 2	

- 4 (PUC-Campinas-SP) Considere a estrutura da tirosina:



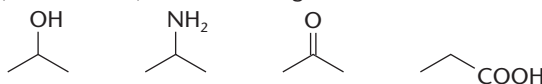
há radicais característicos das funções:

- a) amina, álcool e fenol.
b) nitrila, fenol e aldeído.
c) álcool, éter e ácido carboxílico.
d) amida, álcool e cetona.
e) amina, fenol e ácido carboxílico.
- 5 (Mackenzie-SP) A adrenalina tem fórmula estrutural dada abaixo:



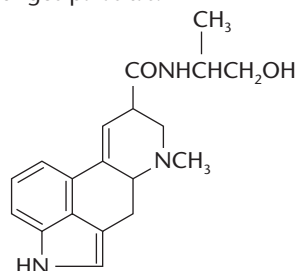
Neste composto, podemos identificar os seguintes grupos funcionais:

- a) fenol, álcool e amina
b) álcool, nitrocomposto e aldeído
c) álcool, aldeído e fenol
d) enol, álcool e cetona
e) cetona, álcool e fenol
- 6 (Mackenzie-SP) Considere as seguintes fórmulas estruturais:



Identifique a alternativa que apresenta, respectivamente, os nomes das funções correspondentes a essas fórmulas.

- a) álcool, amina, aldeído, éster
b) álcool, amina, cetona, ácido carboxílico
c) aldeído, amina, cetona, éster
d) éter, amida, aldeído, ácido carboxílico
- 7 (UFMG) A ergonovina é um alcalóide natural encontrado em alguns fungos parasitas:



Considerando-se a estrutura desse produto, é **incorreto** afirmar que a ergonovina apresenta:

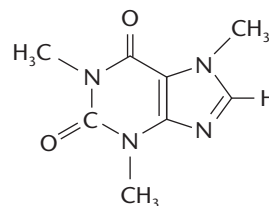
- a) um grupo carbonila. c) dois anéis benzênicos.
b) um grupo hidroxila. d) dois grupos amino.

- 8 (UERJ) O aromatizante artificial de metila é utilizado por alguns fabricantes de gelatina de uva. Essa substância deriva do ácido antranílico, que possui as seguintes características:

- é um ácido carboxílico aromático;
- apresenta um grupo amino na posição orto;
- possui fórmula molecular $C_7H_7NO_2$.

Escreva a fórmula estrutural plana desse aromatizante e cite a função química a que ele pertence.

- 9 (UFF-RJ) O estimulante cafeína é um alcalóide de fórmula estrutural:



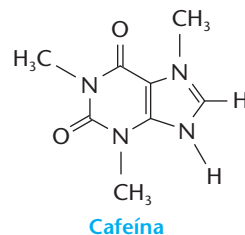
Quando uma pessoa bebe duas xícaras de café expresso, nos 140 miligramas de cafeína que ela consome a massa de hidrogênio presente é, aproximadamente:

- a) 7,2 mg c) 23,0 mg e) 70,0 mg
b) 14,8 mg d) 40,0 mg

(Dados: massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16.)

- 10 (UFSC-RS) Na Copa do Mundo, a FIFA submeteu os atletas a rigoroso controle de dopagem, também adotado pelo comitê dos jogos olímpicos da Austrália.

Entre as várias substâncias proibidas, está, na classe dos estimulantes, a cafeína, caso seja detectada, na urina, em concentração superior a $12 \cdot 10^{-6}$ g/L de urina ($12 \mu\text{g/L}$).



Essa concentração corresponde a uma solução de cafeína de, aproximadamente:

- a) $6 \cdot 10^{-8}$ mol/L
b) $12 \cdot 10^{-6}$ mol/L
c) $1 \cdot 10^{-8}$ mol/L
d) $1,95 \cdot 10^{-8}$ mol/L
e) $1,95 \cdot 10^{-6}$ mol/L

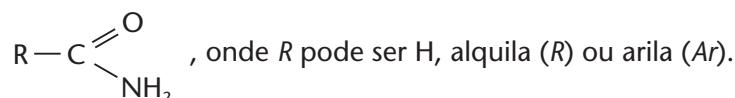
(Dados: massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16.)

3 AMIDAS

3.1. Definição

Amidas são compostos derivados teoricamente do NH_3 pela substituição de um hidrogênio por um grupo **acila**.

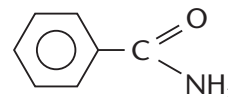
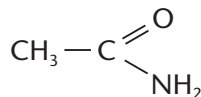
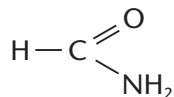
A fórmula geral de uma amida é:



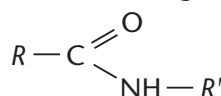


O grupo funcional de uma amida primária é, pois, $\text{—C}(=\text{O})\text{NH}_2$ ou, abreviadamente, —CONH_2 .

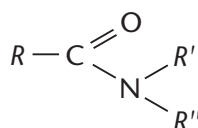
Por exemplo:



Ao contrário das aminas, não são comuns amidas com dois ou três radicais acila **no mesmo nitrogênio** (que seriam, então, amidas secundárias e terciárias). No entanto, são comuns amidas com radical alquila ou arila no nitrogênio:



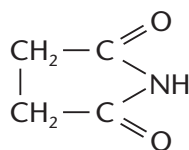
Amida N-monossustituída



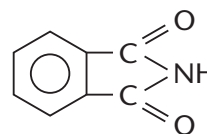
Amina N,N-dissustituída

Esses são compostos mistos, **em parte amida, em parte amina**. A letra **N** (maiúscula) que aparece no nome indica **nitrogênio**.

São comuns também amidas secundárias cíclicas, denominadas **imidas**:



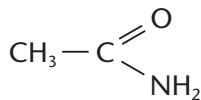
Succinimida



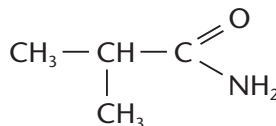
Ftalimida

3.2. Nomenclatura das amidas

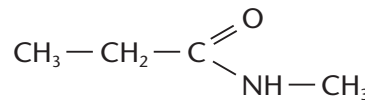
Os nomes das amidas derivam dos ácidos correspondentes, trocando-se a terminação **ÓICO** (da nomenclatura oficial dos ácidos carboxílicos) ou **ICO** (da nomenclatura usual dos ácidos carboxílicos) por **AMIDA**. Exemplos:



Etanamida
ou acetamida



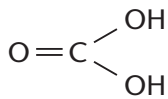
2-metil-propanamida
ou 2-metil-propionamida



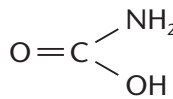
N-metil-propanamida
ou N-metil-propionamida

3.3. A presença das amidas em nossa vida

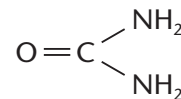
A amida mais importante no cotidiano é a **uréia**, que é uma diamida do ácido carbônico:



Ácido carbônico
(instável)



Monoamida de ácido carbônico
ou ácido carbâmico (instável)



Diamida do ácido carbônico
ou uréia (estável)

A uréia é um sólido branco, cristalino, solúvel em água e constitui um dos produtos finais do metabolismo dos animais, sendo eliminada pela urina.

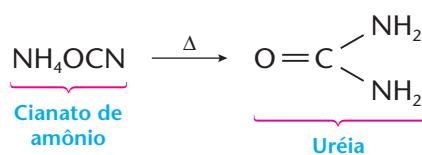
Muito importante, a uréia é largamente usada como adubo, na alimentação do gado, como estabilizador de explosivos e na produção de resinas e medicamentos (sedativos, hipnóticos etc.).



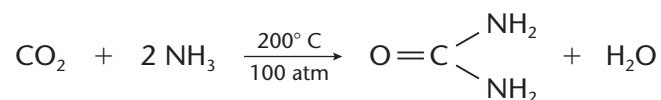
(A) Adubo aplicado mecanicamente.
(B) Adubo aplicado manualmente.



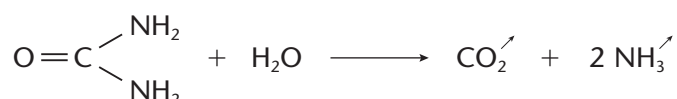
Historicamente, a síntese da uréia, por Wöhler, em 1828, é considerada como o marco inicial da Química Orgânica.



Atualmente, a uréia é produzida industrialmente a partir do CO_2 e do NH_3 :

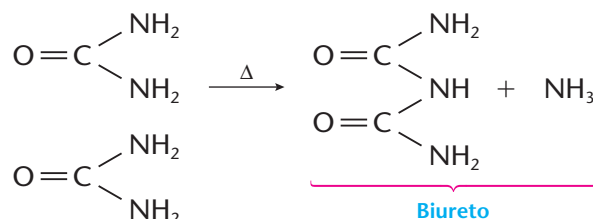


Sendo uma diamida, a uréia tem caráter básico um pouco mais forte que as amidas comuns. Também sofre hidrólise na presença de ácidos ou bases fortes ou sob ação da enzima **urease**:

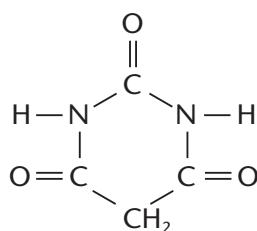


(Essa reação é a que produz o cheiro forte da urina.)

Aquecida a seco, a uréia produz o biureto, que é usado como indicador de sais cúpricos, com os quais produz uma cor vermelha muito intensa:

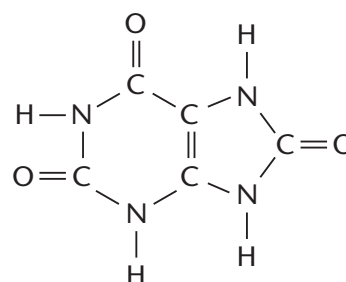


Vários derivados da uréia são importantes na medicina:



Ácido barbitúrico

(Seus derivados, chamados barbiturados, são sedativos e hipnóticos.)



Ácido úrico

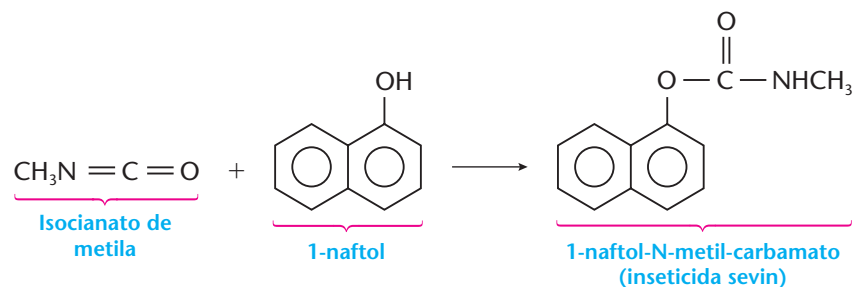
(Existe na urina humana, e seu excesso no organismo causa gota reumática.)





A TRAGÉDIA DE BHOPAL

Na cidade de Bhopal, situada na Índia Central e com 800.000 habitantes, existia uma fábrica de inseticidas, cujo processo se baseava na seguinte reação:



Na ocasião, a fábrica estava parada para reformas, mas mantinha um estoque excessivamente alto de matérias-primas em seus tanques. Na madrugada do dia 3 de dezembro de 1984, devido a uma série de falhas, ocorreu o vazamento de uma grande quantidade de isocianato de metila, gás extremamente tóxico. Milhares de pessoas saíram pelas ruas, cambaleantes, com dificuldade de respirar, vomitando sangue e com os olhos queimando; muitas delas morreram naquela noite e nos dias seguintes (a nuvem letal demorou dias para se dissipar na atmosfera); e, nos meses seguintes, aumentou o número de abortos e de natimortos. Como balanço final, calculou-se que cerca de 5.000 pessoas morreram, 50.000 ficaram com graves seqüelas (de ordem respiratória, motora e visual) e outras 200.000 foram atingidas em menor grau. Foi, sem dúvida, o maior "desastre químico" que o mundo já conheceu.

Como conclusão, devemos, mais uma vez, refletir sobre os custos e os benefícios de nossa civilização: por um lado, o progresso exige quantidades cada vez maiores de produtos químicos, que serão usados em nossos alimentos, vestuário, veículos, moradia etc.; por outro, cada etapa da produção, da armazenagem e do transporte de produtos perigosos é mais um risco que estamos correndo. Sendo assim, somente submetendo os avanços tecnológicos aos princípios da cidadania, da ética, do respeito ao próximo e ao ambiente é que começaremos a contornar essas dificuldades.



PABLO BARTHOLOMEW / LIAISON-GETTY IMAGES

Vítimas após o acidente de Bhopal.

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

REVISÃO

Responda em seu caderno

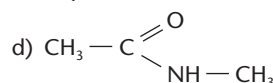
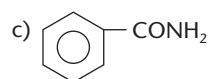
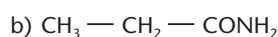
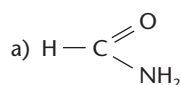
- O que são amidas?
- O que são amidas N-substituídas?
- Como é dado o nome a uma amida?
- Qual é a amida mais importante?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

11 Dê os nomes dos seguintes compostos:





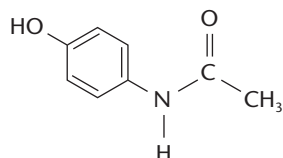
12 Escreva as fórmulas dos seguintes compostos:

- a) 3-metil-pentanamida;
- b) o-metil-benzamida;
- c) N-metil-benzamida.

13 (Unirio-RJ) "Depois de oito anos de idas e vindas ao Congresso (...), o Senado aprovou o projeto do Deputado Federal Eduardo Jorge (PT-SP), que trata da identificação de medicamentos pelo nome genérico. A primeira novidade é que o princípio ativo — substância da qual depende a ação terapêutica de um remédio — deverá ser informado nas embalagens em tamanho não inferior à metade do nome comercial."

Revista Época, fevereiro de 1999.

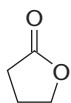
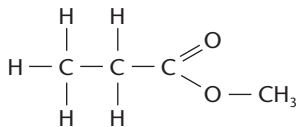
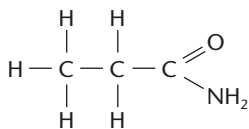
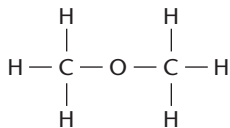
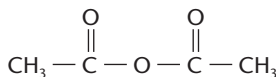
O princípio ativo dos analgésicos comercializados com os nomes de Tylenol, Cibalena, Resprin etc. é o paracetamol, cuja fórmula está apresentada abaixo.



Os grupos funcionais presentes no paracetamol são:

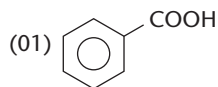
- a) álcool e cetona
- b) amina e fenol
- c) fenol e amida
- d) éster e álcool
- e) cetona e amina

14 (FGV-SP) As estruturas abaixo são, respectivamente, representantes das seguintes classes de compostos orgânicos:



- a) anidrido, éter, amina, éster, cetona.
- b) éter, anidrido, amina, éster, éster.
- c) anidrido, éter, amida, éster, lactama.
- d) anidrido, éter, amida, éster, lactoma.
- e) éter, éter, amida, cetona, éster.

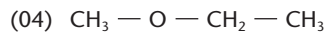
15 (UFSC) Apresente a(s) associação(ões) **correta(s)** entre a fórmula e o nome dos compostos orgânicos abaixo:



Ácido benzóico



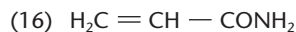
Ciclopentenona



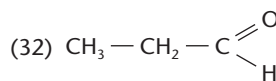
Etoxi-metano



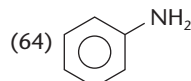
Pentanoato de etila



Propenamida

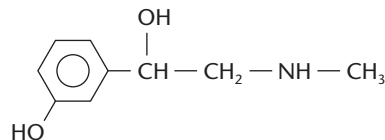


Ácido propanóico

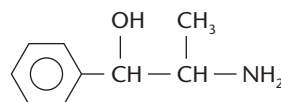


Fenilamina

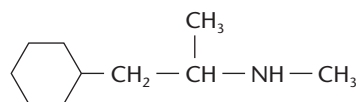
16 (Fatec-SP) As três substâncias indicadas abaixo são usadas em remédios para gripe, devido a sua ação como descongestionantes nasais:



Neo-sinefrina



Propadrina

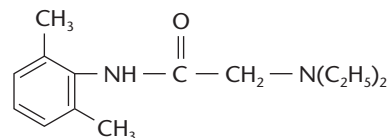


Benzedrex

Essas três substâncias apresentam em comum, em suas estruturas, o grupo funcional:

- a) benzeno.
- b) fenol.
- c) álcool.
- d) amida.
- e) amina.

17 (PUC-Campinas-SP) A lidocaína, anestésico local amplamente empregado em odontologia, tem a seguinte fórmula:



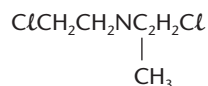
Nessa estrutura reconhecem-se as funções:

- a) amida e amina terciária
- b) amida e amina secundária
- c) amina secundária e amina terciária
- d) amina primária e amina secundária
- e) cetona, amina primária e amina secundária

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

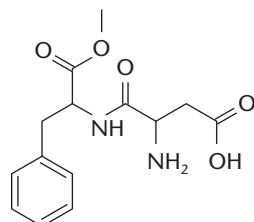
- 18 (Uniderp-MS) A mostarda de nitrogênio, uma arma química, causadora de náuseas e irritação da pele, dos olhos e dos pulmões, pode ser representada pela fórmula estrutural



que possui o grupo funcional:

- a) amida c) éter e) amina
b) carboxílico d) hidroxila

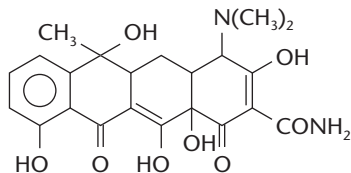
- 19 (UFSCar-SP) O aspartame, estrutura representada ao lado, é uma substância que tem sabor doce ao paladar. Pequenas quantidades dessa substância são suficientes para causar a doçura aos alimentos preparados, já que esta é cerca de duzentas vezes mais doce do que a sacarose.



Aspartame

As funções orgânicas presentes na molécula desse adoçante são, apenas:

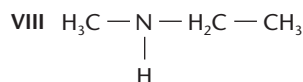
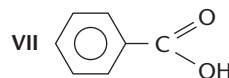
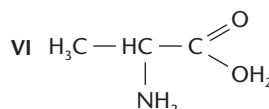
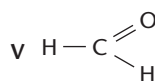
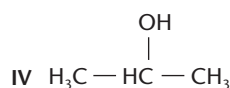
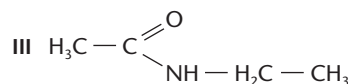
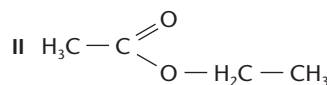
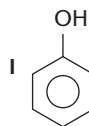
- a) éter, amida, amina e cetona.
b) éter, amida, amina e ácido carboxílico.
c) aldeído, amida, amina e ácido carboxílico.
d) éster, amida, amina e cetona.
e) éster, amida, amina e ácido carboxílico.
- 20 (PUC-MG) A função que não está presente na estrutura do antibiótico tetraciclina é:



Tetraciclina

- a) álcool c) cetona e) fenol
b) amida d) aldeído

- 21 (Cefet-PR) Identifique a alternativa que contém a correta associação entre as estruturas e suas respectivas funções.



- a) I - álcool; III - amida; V - cetona; VII - ácido carboxílico
b) II - éter; IV - álcool; VI - ácido; VIII - amina
c) I - fenol; II - cetona; V - ácido carboxílico; VI - aminoácido
d) III - amina; IV - álcool; VII - aldeído; VIII - amida
e) V - aldeído; VI - aminoácido; VII - ácido carboxílico; VIII - amina

4 NITRILAS

4.1. Definição

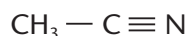
Nitrilas (ou cianetos) são compostos contendo o grupo funcional $\text{—C}\equiv\text{N}$.

O próprio **ácido cianídrico** ($\text{H—C}\equiv\text{N}$) pode ser considerado como a nitrila mais simples, o que originou o nome **cianetos** para as demais.

Os nomes são feitos ou com a terminação **nitrila** ou com a palavra **cianeto**:



Metanonitrila ou cianeto de hidrogênio ou gás cianídrico



Etanonitrila ou acetoneitrila ou cianeto de metila

As nitrilas alifáticas com até catorze átomos de carbono são líquidas. Elas são tóxicas, mas em menor grau que o HCN.



Uma nitrila insaturada importante é a **acrilonitrila** ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$), muito usada na fabricação de polímeros acrílicos, como, por exemplo, as lãs sintéticas denominadas **orlon**. As lãs sintéticas são apropriadas para a confecção de agasalhos e cobertores.

Cobertor feito de lã sintética, um polímero acrílico.



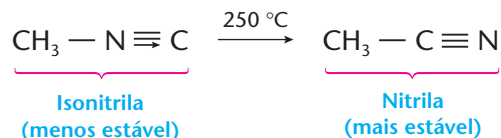
EDUARDO SANTALÉSTRA

5 ISONITRILAS

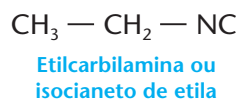
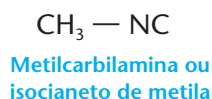
5.1. Definição

Isonitrilas (ou **isocianetos**, ou **carbilaminas**) são compostos contendo o grupo funcional $-\text{N} \equiv \text{C}$. Elas derivam do hipotético **ácido isocianídrico** ($\text{H} - \text{N} \equiv \text{C}$), vindo daí o nome **isocianetos**.

As isonitrilas são isômeras das nitrilas, porém menos estáveis que estas:



Os nomes são feitos ou com a terminação **carbilamina** ou com a palavra **isocianeto**:



As isonitrilas mais simples são líquidos incolores, pouco solúveis em água, muito tóxicos e de cheiro extremamente desagradável.

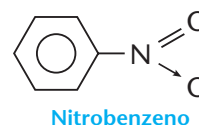
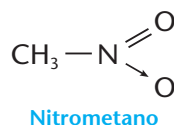
6 NITROCOMPOSTOS

6.1. Definição

Nitrocompostos são substâncias que contêm um ou mais grupos $-\text{NO}_2$ na molécula.

Os nitrocompostos são isômeros dos nitritos ($\text{R} - \text{O} - \text{NO}$). A classificação mais importante é a que os divide em **alifáticos** ($\text{R} - \text{NO}_2$) e **aromáticos** ($\text{Ar} - \text{NO}_2$), cujas preparações e propriedades são bem diferentes.

Os nomes são obtidos com o prefixo **nitro**:



Os nitroalcanos são líquidos incolores, polares, insolúveis em água e usados como solventes e intermediários em sínteses orgânicas. Os nitroaromáticos, dos quais o nitrobenzeno é o mais simples, são mais importantes devido ao grande uso na fabricação de corantes e explosivos (o aumento do número de grupos NO_2 numa molécula torna-a explosiva).

É oportuno também lembrar que o grupo $-\text{NO}$ é denominado **nitroso**, e dá origem aos compostos nitrosos: $\text{R} - \text{NO}$.

7 RESUMO DAS FUNÇÕES NITROGENADAS

As funções que acabamos de estudar podem ser resumidas na seguinte tabela:

Funções	Radicais funcionais	Exemplos	Fórmulas gerais
Amina	—NH_2	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$	R—NH_2
	—NH— 	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH—}$ CH_3	R—NH— R'
	—N— 	$\text{CH}_3\text{—N—CH}_3$ CH_3	$\text{R—N—R}''$ R'
Amida	$\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{R—C}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$
Nitrila (ou cianeto)	$\text{—C}\equiv\text{N}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CN}$	R—CN
Isonitrila (ou isocianeto ou carbilamina)	$\text{—N}\equiv\text{C}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NC}$	R—NC
Nitrocomposto	$\text{—N}\begin{smallmatrix} \text{=O} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$	$\text{CH}_3\text{—NO}_2$	R—NO_2

REVISÃO

Responda em seu caderno

a) O que são nitrilas?

b) O que são isonitrilas?

c) O que são nitrocompostos?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

22 Dê os nomes dos seguintes compostos:

- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CN}$
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NC}$
- $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NO}_2$

23 Dê as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- p-nitro-tolueno
- isopropil-carbilamina
- pentanonitrila

LEITURA

EXPLOSIVOS

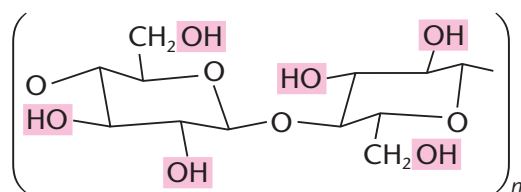
A evolução da Química Orgânica deu origem a muitas indústrias importantes. Um exemplo é a fabricação de explosivos. Considera-se como **explosivo** toda substância capaz de se decompor rapidamente, com expansão súbita de gases e grande liberação de energia. Do ponto de vista químico, é interessante notar que a grande maioria dos explosivos modernos são substâncias orgânicas que contêm o elemento nitrogênio.

No século IX, os chineses inventaram a **pólvora**, que é uma mistura de aproximadamente 65% de salitre (NaNO_3), 20% de carvão e 15% de enxofre, em massa. Inicialmente, eles a usavam apenas para produzir fogos de artifício.

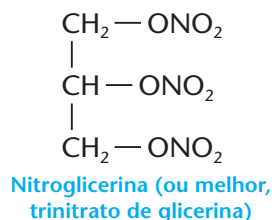
Foi provavelmente o alemão Berthold Schwarz (1310-1384) quem inventou o canhão, trazendo a pólvora para as operações bélicas.

Apesar de várias melhorias, como a substituição da pólvora pulverulenta pela pólvora granulada, em 1425, podemos dizer que a pólvora foi o único explosivo eficiente de que a humanidade dispôs durante vários séculos.

Em 1838, começa a era moderna dos explosivos, quando o químico francês Théophile Jules Pelouse (1807-1867) conseguiu preparar a **nitrocelulose**. Em 1846, o químico alemão Christian Schönbein verificou que a celulose trinitrada é altamente explosiva. A celulose é um polímero natural, cuja estrutura é a repetição da unidade $C_6H_{10}O_5$, que mostramos abaixo. Em cada uma dessas unidades existem três oxidrilas. O ácido nítrico pode reagir com uma, duas ou três oxidrilas, originando vários tipos de nitrocelulose, cujo caráter inflamável e explosivo aumenta com a elevação do teor de nitrogênio na molécula.



Em 1847, o químico italiano Ascanio Sobrero (1812-1888) preparou a **nitroglicerina**, a partir da glicerina, que é um subproduto abundante da fabricação do sabão. Ele verificou então que a nitroglicerina é um líquido que explode com extrema facilidade por aquecimento ou por uma simples pancada. A aplicação desse explosivo retardou-se por vários anos, devido a explosões violentas com mortes e ferimentos de pessoas que o tentavam fabricar, estocar e utilizá-lo.



Finalmente, em 1867, o químico sueco Alfred Bernhard Nobel conseguiu uma forma segura de usar a nitroglicerina ao inventar a **dinamite**, que é uma mistura de 75% de nitroglicerina e 25% de terra diatomácea (terra diatomácea, terra infusória ou *kieselguhr* é um pó proveniente de algas unicelulares que são providas de paredes silicosas). Na ocasião, Nobel inventou também a espoleta de fulminato de mercúrio, $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, para provocar a explosão da dinamite. Com essas inovações, a produção de nitroglicerina passou de 11 toneladas no ano de 1867 para 1.350 toneladas em 1872.

Alfred Bernhard Nobel nasceu em Estocolmo (Suécia) em 1833 e faleceu em San Remo (Itália) em 1896. Seu pai era engenheiro, inventor e se dedicava à fabricação de explosivos. Como consequência de várias explosões, o pai de Nobel perdeu alguns auxiliares, seu próprio filho mais novo e

sua fortuna. Perseguido em seu país, fugiu para a Rússia com a família. Lá reconquistou a fortuna produzindo explosivos para a guerra da Criméia e explorando petróleo no Cáucaso. Com isso, o filho Alfred Nobel conseguiu estudar na Rússia e depois nos Estados Unidos e na França, especializando-se em explosivos.

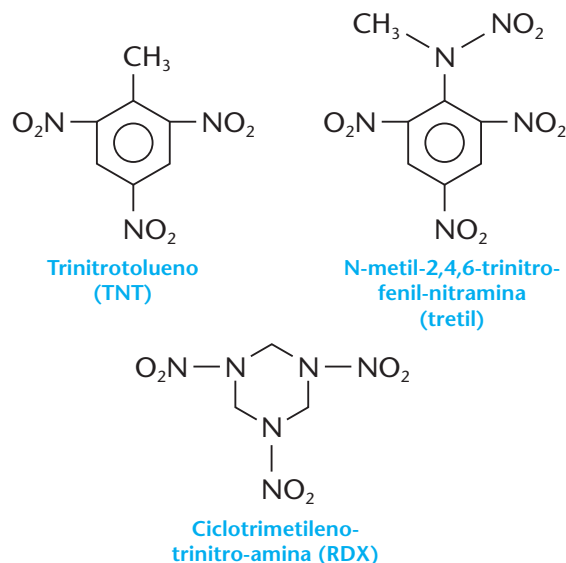


Alfred Bernhard Nobel.

Após a invenção da dinamite em 1867, Nobel inventou em 1875 a **dinamite gelatinosa** ou **gelatina explosiva**, que é uma mistura de nitroglicerina, nitrocelulose e solventes. Em 1889, chegou a um tipo de **pólvora sem fumaça**, misturando nitroglicerina, nitrocelulose, solventes e geléia de petróleo. Na época, o consumo de explosivos aumentou muito, devido à crescente construção de túneis, ferrovias etc. Com suas fábricas de explosivos, com os rendimentos de suas patentes e com a exploração de petróleo na Rússia, Nobel acumulou enorme fortuna. No final da vida, entristecido com o crescente uso bélico dos explosivos que havia inventado, ele deixou toda sua fortuna, em testamento, para a Fundação Nobel, instituindo por meio dela o **Prêmio Nobel**. Esse prêmio é concedido anualmente, desde 1901, às pessoas que “tragam o maior benefício à humanidade nos campos da Física, da Química, da Medicina, da Literatura e da Paz Mundial” (a partir de 1969, foi acrescido o Prêmio Nobel de Economia).

No final da vida, sofrendo de angina e com vários ataques cardíacos, Nobel foi medicado (ironia do destino) com nitroglicerina, que até hoje é usada como vasodilatador coronário.

No início do século XX, principalmente em função da Primeira Guerra Mundial, foram inventados novos e mais poderosos explosivos, como o **TNT**, o **tretil** e o **RDX**:



Os explosivos são usados em todos os tipos de armas civis e militares. O uso pacífico, porém, é muito extenso: em pedreiras, na abertura de túneis e canais, na construção de rodovias e ferrovias, no aprofundamento de portos, na prospecção sísmica etc. (Foto A).

No Brasil, a maior quantidade de explosivos é produzida pelo Exército. A fabricação ou importação de explosivos por particulares somente é permitida com autorização do Ministério do Exército.



Mineiros preparando dinamite para uma explosão na mina de ferro de Carajás, Pará.

Na pirotecnia, há os fogos de artifício e os fogos de sinalização, empregados em buscas marítimas ou terrestres. Na produção desses fogos sempre se utilizam misturas de: **oxidantes**, como nitratos, clorados, percloratos, peróxidos etc.; **combustíveis** (redutores) orgânicos ou inorgânicos, como sulfetos, hidrocarbonetos, carboidratos etc.; e **substâncias que produzem cores variadas**, como compostos de cobre (cor azul), compostos de estrôncio (cor vermelha) etc. (Foto B).

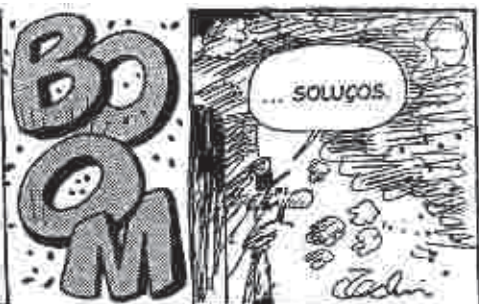


Além de combustíveis e comburentes, os fogos de artifício contêm substâncias que produzem cores variadas.

A LEGIÃO



Bill Rechin & Don Wilder



Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 24 (Uespi) Composto trinitrotolueno (TNT) é um explosivo usado para fins militares e em demolições. Neste composto o número de átomos de nitrogênio, hidrogênio e oxigênio por molécula é:
- a) 3, 5 e 6 b) 3, 9 e 6 c) 3, 5 e 9 d) 3, 7 e 6 e) 3, 5 e 3
- 25 (UFG-GO) Na tabela a seguir, representam-se reações químicas de decomposição, que ocorrem com explosivos:

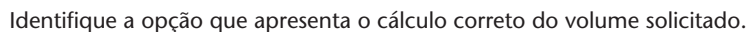
Explosivo	Fórmula	Produtos por mol de reagente
Nitrocelulose	$C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$	$20,5 CO + 3,5 CO_2 + 14,5 H_2O + 5,5 N$
Nitroglicerina	$C_3H_5(NO_3)_3$	$3 CO_2 + 2,5 H_2O + 1,5 N_2 + 0,25 O_2$
Nitrato de amônio	NH_4NO_3	$2 H_2O + N_2 + 0,5 O_2$
TNT	$C_7H_5(NO_2)_3$	$6 CO + C + 2,5 H_2 + 1,5 N_2$

Na explosão de 1 mol de cada um desses explosivos, mantidos nas CNT, identifique a opção **incorreta**.

- a) O que ocorre é a combustão das substâncias.
b) O TNT é o que produz resíduo sólido.
c) O inorgânico é o que produz menor volume gasoso.
d) A nitrocelulose é a que produz maior volume gasoso.



- Equação:

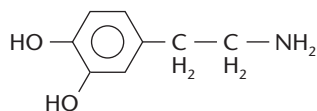


- Registre as respostas
em seu caderno

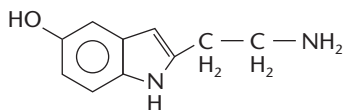
- 10/6/05, 21:36



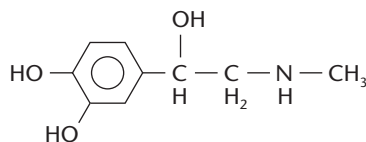
- 30 (Fatec-SP) "O amor é química." Mãos suando, coração "palpitando", respiração pesada, olhar perdido. Esses sintomas são causados por um fluxo de substâncias químicas fabricadas no corpo da pessoa apaixonada. Dentre essas substâncias estão:



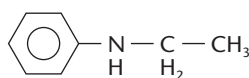
Dopamina



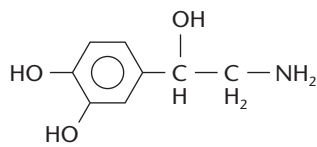
Serotonina



Epinefrina



Feniletilamina



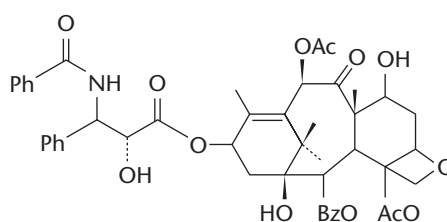
Norepinefrina

A função química comum às substâncias acima mencionadas é:

- a) fenol c) álcool e) amina
b) benzeno d) amida

- 31 (UFU-MG) O taxol é um produto natural de grande eficácia no combate a certos tipos de câncer humano, tais como o câncer de mama, de ovário, cerebral e pulmonar. Ele é isolado a partir de uma planta, cujo nome científico é *Taxus brevifolia* Nutt.

A função orgânica cujo grupo funcional não está presente na estrutura do taxol é:



Ph = Fenil
Ac = Acetil
Bz = Benzil

Taxol

- a) álcool d) cetona
b) amina e) alceno
c) éter

- 32 (UFSM-RS) O composto de fórmula molecular C_2H_7ON é uma substância líquida, usada na indústria do couro como agente amaciante, apresentando, em sua estrutura, quais funções?

- a) Nitrila e ácido carboxílico d) Amina e amida
b) Cetona e nitrila e) Álcool e amina
c) Álcool e amida

- 33 (UFG-GO) As substâncias dimetilidrazina ($C_2H_8N_2$) e trióxido de dinitrogênio são utilizadas como combustível em foguetes, pois, quando misturadas, inflamam-se produzindo nitrogênio, água e dióxido de carbono. Considerando que 0,56 g de óxido reagiram completamente, escreva a equação que representa a reação química e determine o volume de gás produzido, se a câmara de combustão está a $2.000^\circ C$ e numa altitude cuja pressão é de 0,85 atm.

(Dados: massas molares em g/mol: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16.)

- 34 (Univali-SC) A urina apresenta 95% de água e 5% de substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas. Em um litro de urina, cerca de 25 g são de uréia, $CO(NH_2)_2$, e o restante corresponde a sais (9 g de NaCl), creatinina, ácido úrico e amônia (dada a massa molar da uréia = 60 g/mol). O número de moléculas de uréia existente em 1 L de urina é, aproximadamente:

- a) $6,0 \cdot 10^{22}$ d) $2,5 \cdot 10^{23}$
b) $6,0 \cdot 10^{23}$ e) $2,5 \cdot 10^{25}$
c) $3,0 \cdot 10^{22}$

Capítulo 5

OUTRAS FUNÇÕES ORGÂNICAS

ANDY SACKS / STONE - GETTY IMAGES



Tópicos do capítulo

- 1 Haletos orgânicos
- 2 Compostos sulfurados
- 3 Compostos heterocíclicos
- 4 Compostos organometálicos
- 5 Compostos com funções múltiplas
- 6 Compostos com funções mistas
- 7 Esquema geral da nomenclatura orgânica
- 8 Séries orgânicas

Leitura: DDT — Herói ou vilão?

Os pesticidas, apesar de aumentar a produtividade agrícola, são prejudiciais à saúde.

Apresentação do capítulo

Neste capítulo, estudaremos mais algumas funções orgânicas. Mostraremos, também, como o mesmo grupo funcional ou grupos funcionais diferentes podem aparecer várias vezes na mesma molécula, dando origem a compostos orgânicos complexos. E veremos como a Tabela Periódica pode nos ajudar na previsão de novas funções orgânicas.

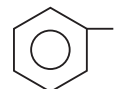
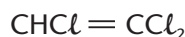
Desse modo, terminaremos a apresentação das principais funções orgânicas, de suas nomenclaturas e de suas principais aplicações. Esse conhecimento será muito útil no estudo das propriedades físicas e químicas dos compostos orgânicos que faremos nos próximos capítulos.

1 HALETOS ORGÂNICOS

1.1. Definição

Haleto orgânico são substâncias derivadas dos compostos orgânicos pela troca de um ou mais hidrogênios por halogênios, F, Cl, Br, I.

Por exemplo:



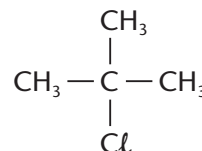
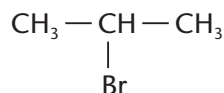
Nos haleto, o halogênio representa o **grupo funcional**; dele dependem as propriedades químicas da função, e costuma-se representá-lo simbolicamente pela letra X.

Podemos classificar os haleto em fluoretos, cloretos, brometos, iodetos ou mistos, conforme o(s) halogênio(s) presente(s) na molécula.

Podemos também classificá-los em mono-haleto, di-haleto, tri-haleto etc., conforme o número de átomos de halogênio existente na molécula.

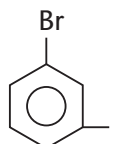
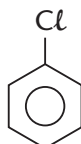
Devido, porém, à grande diferença de reatividade, a classificação mais importante é a que os divide em:

- a) **Haleto de alcoila ou alquila ($R - X$)**, quando o halogênio está ligado a um carbono saturado de um hidrocarboneto acíclico (alifático):



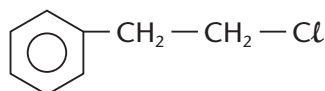
Os haleto de alcoila podem ser subdivididos em: **haleto primários**, **secundários** e **terciários**, conforme o halogênio esteja ligado a um **carbono primário**, **secundário** ou **terciário**, respectivamente. É o que acontece com os três últimos exemplos.

- b) **Haleto de arila ($Ar - X$)**, quando o halogênio está ligado **diretamente** a um anel benzênico:



OBSERVAÇÃO

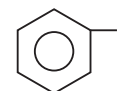
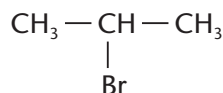
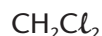
O composto abaixo, apesar de ter um anel benzênico, é um haleto de alcoila ou alquila, pois o halogênio não está diretamente ligado ao anel.



(Veja que este **não** é haleto de arila.)

1.2. Nomenclatura dos haleto

Na nomenclatura IUPAC, o halogênio é considerado apenas como uma **ramificação**, presa à cadeia principal. Por exemplo:



Cloro-metano

Dicloro-metano

Dicloro-difluór-metano

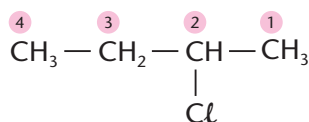
2-bromo-propano

Iodo-benzeno

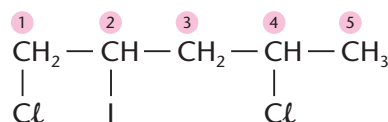


Continuam sendo obedecidas as regras gerais de nomenclatura que foram dadas para os hidrocarbonetos: a cadeia carbônica deve ser sempre a mais longa possível e sua numeração deve seguir a **regra dos menores números**, ou seja, começa-se a numerar os carbonos a partir da extremidade mais próxima ao halogênio.

Por exemplo:



2-cloro-butano

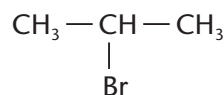


1,4-dicloro-2-iodo-pentano

Na nomenclatura comum, usam-se as palavras **cloreto**, **brometo** etc., seguidas do **nome do grupo orgânico**:



Cloreto de etila



Brometo de isopropila

1.3. A presença dos haletos em nossa vida

Os haletos aparecem com muita frequência em nossa vida diária. Dentre os exemplos mais importantes podemos citar: **solventes**, como o tetracloreto de carbono (CCl_4), que está proibido no Brasil por se tratar de substância tóxica; **inseticidas**, como o BHC ($\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$); **plásticos**, como o PVC ($\dots - \text{CH}_2 - \text{CHCl} - \dots$)_n e o teflon ($\dots - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \dots$)_n; **gases de refrigeração**, como os freons (CCl_3F , CCl_2F_2 , etc.); **anestésicos**, como o halotano ($\text{CF}_3 - \text{CHBrCl}$); **medicamentos**, como a cloromicetina ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$) e até **sangue artificial**, como a perfluorodecalina ($\text{C}_{10}\text{F}_{18}$).

Em geral, os haletos são tóxicos e, por esse motivo, muitas de suas aplicações foram abandonadas.

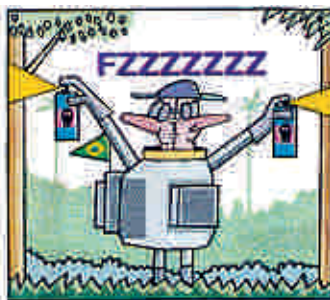
Por exemplo:

- o **clorofórmio** (CHCl_3) começou a ser usado como anestésico em 1847 na Inglaterra e, com o tempo, foi gradativamente abandonado, devido à sua toxidez;
- os **freons** (CCl_3F , CCl_2F_2 etc.) foram introduzidos na década de 1930, como gases de refrigeração e, na década de 1960, como propelentes para aerossóis de perfumes e inseticidas; posteriormente, verificou-se que os freons prejudicavam a camada de ozônio, o que levou vários acordos internacionais a determinar a redução progressiva de sua produção;
- o **inseticida DDT** ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$) foi vital na Segunda Guerra Mundial. Com ele foi possível debelar um surto de tifo em Nápoles, em 1944, quando as forças aliadas invadiram a Itália. Após a constatação de que o DDT se acumula em tecidos gordurosos dos organismos humanos e dos animais, prejudicando órgãos como o fígado, a sua produção foi proibida em muitos países.



Pulverização no rio Pinheiros para combater a dengue, São Paulo (SP).

ZÉ MALÁRIA



Glauco





REVISÃO

Responda em
seu caderno

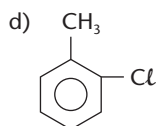
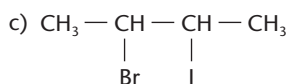
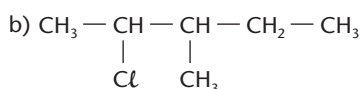
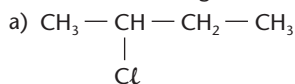
- O que são haletos orgânicos?
- O que é haleto de alquila (ou alcoila) e haleto de arila?
- Como é dado o nome, segundo a IUPAC, a um haleto?



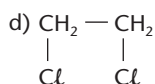
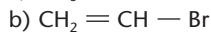
EXERCÍCIOS

Registre as respostas
em seu caderno

1 Dê os nomes dos seguintes compostos, segundo a IUPAC:



2 Dê os nomes IUPAC e os comuns dos seguintes haletos:



3 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- brometo de metila;
- cloro-ciclopentano;
- 2-cloro-2-penteno;
- p-bromo-tolueno.

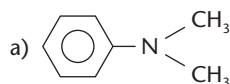
4 (UCS-RS) Um aluno, ao estudar a nomenclatura dos compostos orgânicos relacionada com a função orgânica dos mesmos, fez as seguintes anotações:

- Acetato de etila é um éter.
- Butanal é um aldeído.
- Butanona é uma cetona.
- Ciclo-hexanol é um álcool.
- Cloreto de etanoila é um éster.
- Cloreto de etila é um haleto de alquila.
- Tolueno é um fenol.

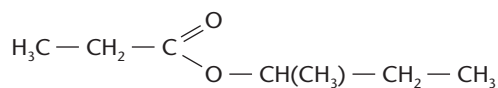
Dessas anotações:

- 5 são corretas e 2 incorretas.
- 4 são corretas e 3 incorretas.
- 3 são corretas e 4 incorretas.
- 2 são corretas e 5 incorretas.
- 1 é correta e 6 são incorretas.

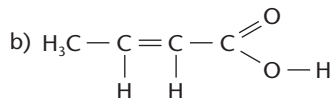
5 (Uece) Identifique a alternativa em que, para as duas fórmulas estruturais propostas, tanto o nome da classe funcional à qual pertença o composto como o seu nome específico estejam corretamente indicados:



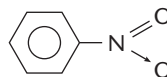
- amina terciária
- dimetilaminobenzeno



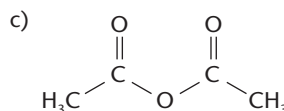
- éster carboxílico
- propionato de sec-butila



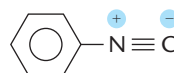
- ácido carboxílico
- ácido butanóico



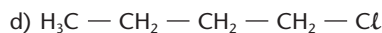
- nitrila
- benzonitrila



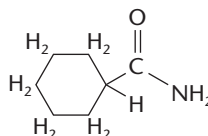
- dicetona
- butanodiona



- nitroderivado
- nitrobenzeno



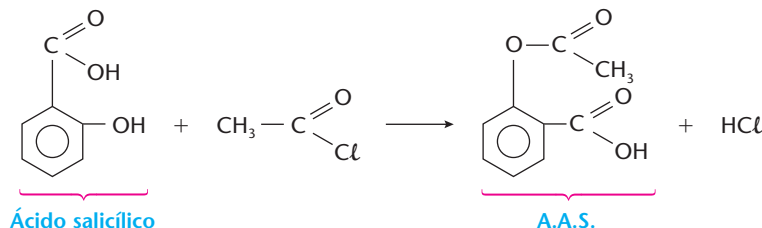
- haleto de alquila
- 2-clorobutano



- amida
- ciclo-hexanamida



- 6 (PUC-MG) No final da década de 1920-30, procurava-se um gás inodoro, inócuo, não-corrosivo, não-inflamável e barato, para substituir o gás NH_3 , então utilizado como gás de refrigeração. O cientista americano Thomas Midgley Jr., observando a Tabela Periódica, verificou que somente elementos à direita na Tabela originavam compostos voláteis, que a inflamabilidade para os compostos diminuía da esquerda para a direita no período e que a toxidez diminuía de baixo para cima na coluna. Com base nessas observações, foram sintetizados gases, revolucionando, assim, a indústria de refrigeração. Esses gases são sintetizados do elemento:
- a) neônio b) hélio c) nitrogênio d) flúor e) bromo
- 7 (UFRRJ) Alguns medicamentos apresentam em sua composição substâncias que podem causar reações de natureza alérgica, provocando, por exemplo, a asma brônquica, especialmente em pessoas sensíveis ao ácido acetilsalicílico (A.A.S.). A equação abaixo representa a reação de formação do A.A.S.



- a) Qual é a fórmula molecular do ácido salicílico?
b) Que função química, além do ácido carboxílico, está presente no A.A.S.?
c) Qual é o nome oficial do haleto de acila e do ácido salicílico?
- 8 (Fuvest-SP) A contaminação por benzeno, clorobenzeno, trimetilbenzeno e outras substâncias utilizadas na indústria como solventes pode causar efeitos que vão da enxaqueca à leucemia. Conhecidos como compostos orgânicos voláteis, eles têm alto potencial nocivo e cancerígeno e, em determinados casos, efeito tóxico cumulativo.

O Estado de S. Paulo, 17 de agosto de 2001.

Pela leitura do texto, é possível afirmar que:

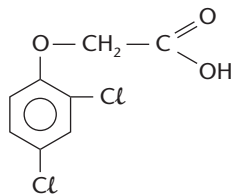
- I. certos compostos aromáticos podem provocar leucemia.
II. existe um composto orgânico volátil com nove átomos de carbono.
III. solventes industriais não incluem compostos orgânicos halogenados.
Está correto apenas o que se afirma em:

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

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

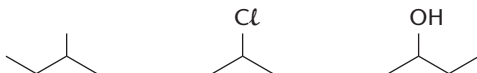
- 9 (Fatec-SP) Durante a Guerra do Vietnã, o chamado "agente-laranja", que atuava como desfolhante nas árvores da floresta, foi destaque, pois essa substância é altamente cancerígena.



Agente-laranja

As funções presentes na molécula desse composto são:

- a) éster, ácido carboxílico e hidrocarboneto.
b) éter, haleto orgânico e ácido carboxílico.
c) tiocomposto, cetona e álcool.
d) amina, ácido carboxílico e amida.
e) ácido carboxílico, éter e nitrocomposto.
- 10 (Uepa) A nomenclatura IUPAC dos compostos abaixo é:



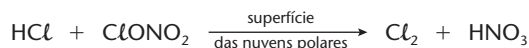
- a) iso-pentano, 2-cloropropano, álcool sec-butilíco.
b) 2-metil-butano, 2-cloro-propano, 2-butanol.
c) iso-pentano, 2-cloro-propil, metil-propil-carbinol.
d) 2-metil-butano, cloreto de isopropila, 2-butanol.
e) iso-pentil, 2-cloro-propano, álcool butílico.

- 11 (Mackenzie-SP) Na bula de certo antiinflamatório lê-se que esse medicamento é muito solúvel em metanol e triclorometano, solúvel em etanoato de isopropila, etanol e tolueno, e pouco solúvel em 2-propanol.

É **incorreto** afirmar que na descrição feita há:

- a) três álcoois.
b) um éster.
c) dois hidrocarbonetos.
d) um haleto de alquila.
e) um hidrocarboneto aromático.

- 12 (Unirio-RJ) Em 1985, os cientistas verificaram que o teor de ozônio na estratosfera da Antártida diminuiu 50% na primavera. Esse "buraco" na camada de ozônio foi creditado aos cloro-flúor-hidrocarbonetos, como o freon-12, gás encontrado em refrigeradores. O CCl_2F_2 se decompõe em átomos de Cl , atacando o ozônio. O processo termina com a formação de HCl e ClONO_2 . De acordo com a reação final, HCl reage com ClONO_2 , na presença das nuvens polares, formando Cl_2 e HNO_3 . Com isso, o processo de ataque ao ozônio se reinicia.



A massa formada, em g, de HNO_3 , a 0°C e 760 mmHg, a partir de 80 g de HCl e 195 g de ClONO_2 é:

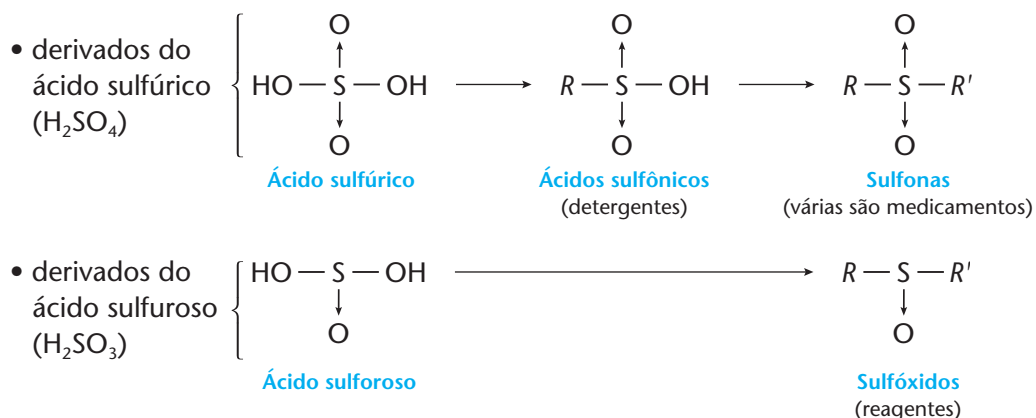
- a) 63 b) 69 c) 126 d) 138 e) 264

(Dados: massas molares, em g/mol: $\text{H} = 1$; $\text{N} = 14$; $\text{O} = 16$; $\text{Cl} = 35,5$.)

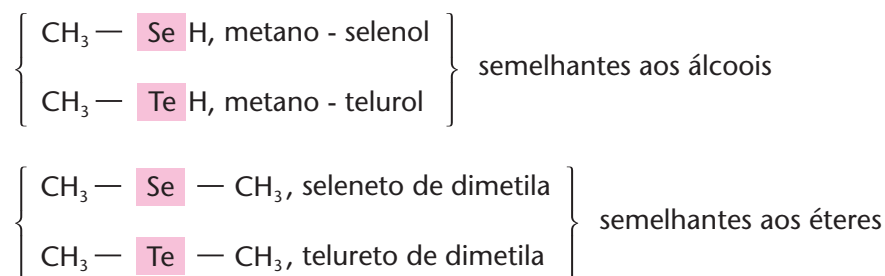




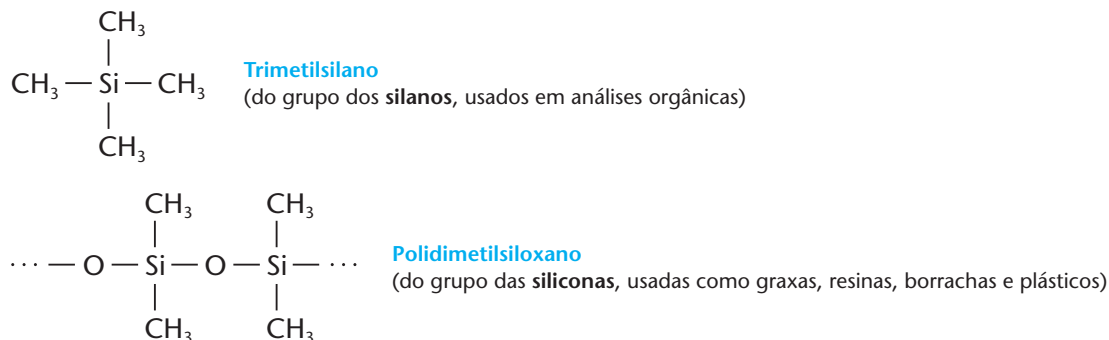
Outros compostos sulfurados importantes são os derivados do ácido sulfúrico e do ácido sulfuroso:



Voltando à Tabela Periódica, deve-se esperar a existência de compostos orgânicos do **selênio** e do **telúrio**, semelhantes aos do oxigênio (o elemento polônio tem pouco interesse). De fato, esses compostos existem, mas são pouco importantes na prática. Por exemplo:



Por outro lado, na coluna 4A (C, Si, Ge, Sn e Pb), temos uma exceção: afora o carbono, nenhum dos outros quatro elementos tem a capacidade de produzir cadeias longas e variadas. Em consequência, nenhum deles produz tantos compostos quanto o carbono. Ainda assim, como era de se esperar, o silício (o mais próximo ao carbono, na coluna 4A) é o elemento que mais se aproxima dessa característica especial do carbono. Como exemplos desse fato, podemos citar compostos do tipo:



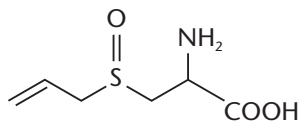
2.1. Os compostos sulfurados em nossa vida

O cheiro do alho e da cebola

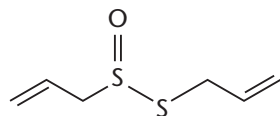
Os **tio-éteres**, como, por exemplo, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ são conhecidos como **sulfetos**, de modo que o composto anterior pode ser chamado de sulfeto de dietila. Um seu derivado — o **gás mostarda** ($\text{ClCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$) foi usado em batalhas, na Primeira Guerra Mundial. Além de intoxicar, esse gás produz bolhas dolorosas em todo o corpo dos atingidos.

A oxidação branda dos sulfetos produz os chamados **dissulfetos**, como, por exemplo, o dissulfeto de dietila: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. Nesses compostos existe a ponte $-\text{S} - \text{S}-$, semelhante à ponte $-\text{O} - \text{O}-$ dos peróxidos. A ponte $-\text{S} - \text{S}-$ tem uma enorme importância biológica, pois une as longas moléculas de proteínas entre si.

No alho, na cebola e na cebolinha existe a substância



Quando o alho é cortado ou amassado, enzimas nele existentes transformam essa substância em:



Alicina
(que confere odor ao alho)



Por seus efeitos medicinais, o alho e seus preparados têm sido usados, há longa data, no combate a gripes e resfriados, e, no passado, até, no combate à disenteria, ao tifo e à cólera. Sabe-se atualmente que o alho baixa o nível de colesterol no sangue e reduz as probabilidades de se contrair câncer gástrico.

O MAGO DE ID



Brant Parker and Johnny Hart



2004 TRIBUNE MEDIA / INTERCONTINENTAL PRESS

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são tio-álcoois?
- O que é um tio-éter (ou sulfeto)?
- O que origina a substituição de um grupo OH do ácido sulfúrico por um grupo alcoila ou arila?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

14 Dê os nomes dos seguintes compostos:

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{SH}$
- $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{S}) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- $\text{CH}_3 - \text{SO}_3\text{H}$

15 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

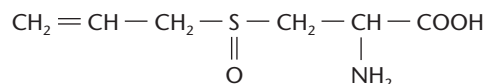
- dietil-sulfona;
- dissulfeto de dimetila.
- sulfeto de dietila;

16 O mau cheiro do gambá é produzido pelo 3-metilbutan-1-iol. Escreva a fórmula estrutural desse composto.

17 (UFPI) Os hidrocarbonetos de baixo peso molecular são gases extremamente inflamáveis. A fim de evitar incêndios ou explosões, pequenas quantidades de mercaptana, composto orgânico volátil de odor desagradável que contém enxofre, são adicionadas ao gás de cozinha para alertar os usuários sobre o escapamento indevido dos gases. Identifique a alternativa que apresenta dois componentes do gás de cozinha.

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + (\text{CH}_3)_4\text{Si}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{S}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{Se}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{SO}_2$

18 (UFPEL-RS) O odor típico do alho é devido a um composto de enxofre chamado alicina, que é produzido pela ação de uma enzima do alho sobre a substância denominada aliina.



Aliina (sulfóxido de S-alicisteína)

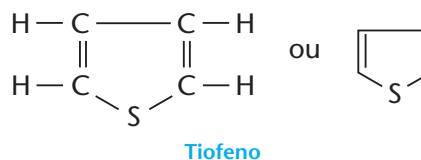
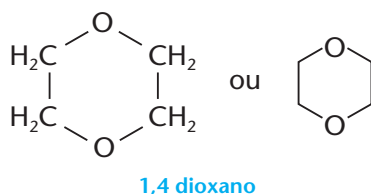
(GRISWOLD, Ruth M. *Estudo experimental dos alimentos*, p. 146.)

Sobre a aliina, é correto afirmar que:

- tem cadeia homogênea, alifática e saturada.
- tem fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$.
- tem o radical propil ligado ao enxofre.
- tem, na sua estrutura, carbonos terciários e quaternários.
- tem o oxigênio e o nitrogênio como heteroátomos.

3 COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS

São compostos orgânicos que apresentam ciclos ou anéis contendo átomos diferentes do carbono (heteroátomos). Exemplos:



4 COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

São compostos orgânicos que apresentam um ou mais átomos de metais em suas moléculas, ligados diretamente a átomos de carbono. Por exemplo:

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Mg} - \text{Br}$ } É um **composto de Grignard** (fórmula geral: $R - \text{Mg} - X$).

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Pb} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$ } É o chamado “chumbo-tetraetila”, que já foi usado como antidetonante na gasolina.

5 COMPOSTOS COM FUNÇÕES MÚLTIPLAS

São compostos que apresentam **duas ou mais vezes a mesma função** (e, portanto, **duas ou mais vezes o mesmo grupo funcional**).

Por exemplo:

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ } Esse composto é “duas vezes” alceno, pois apresenta duas duplas ligações. Ele pertence à classe dos **alcadienos** (ou simplesmente **dienos**).

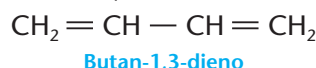
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$ } Esse composto é “duas vezes” ácido, pois apresenta duas carboxilas. Ele pertence à classe dos **diácidos**.

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ } Esse composto é “três vezes” álcool, pois apresenta três oxidrilas ligadas a carbonos saturados. Ele pertence à classe dos **triálcoois** (ou **trióis**).

Generalizando essa idéia, é fácil perceber que podemos ter uma infinidade de funções múltiplas: di, tri, tetra... fenóis; di, tri, tetra... cetonas; e assim por diante.

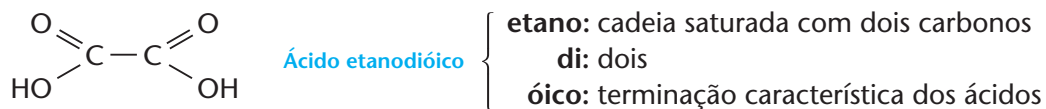
Quando a nomenclatura IUPAC é feita com uma terminação especial, antepõem-se a essa terminação os prefixos **di**, **tri**, **tetra**... para indicar quantas vezes o grupo funcional aparece no composto, e numera-se a posição desses radicais funcionais.

No primeiro exemplo dado anteriormente, temos:

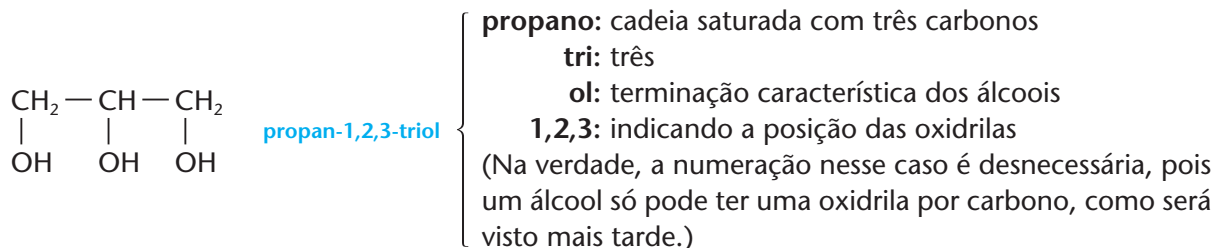


Veja que o nome foi montado: com a palavra **butano**, pois o composto tem quatro carbonos; com a terminação **eno**, pois ele tem duplas ligações. A terminação eno foi precedida do prefixo **di** para indicar que são **duas** duplas ligações; e os números 1 e 3 são colocados **antes da terminação dieno** para indicar as posições das duplas ligações.

No segundo exemplo dado anteriormente, temos:

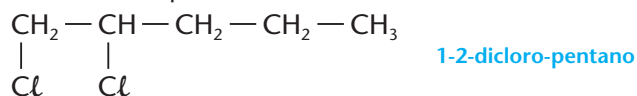


No terceiro exemplo dado anteriormente, temos:

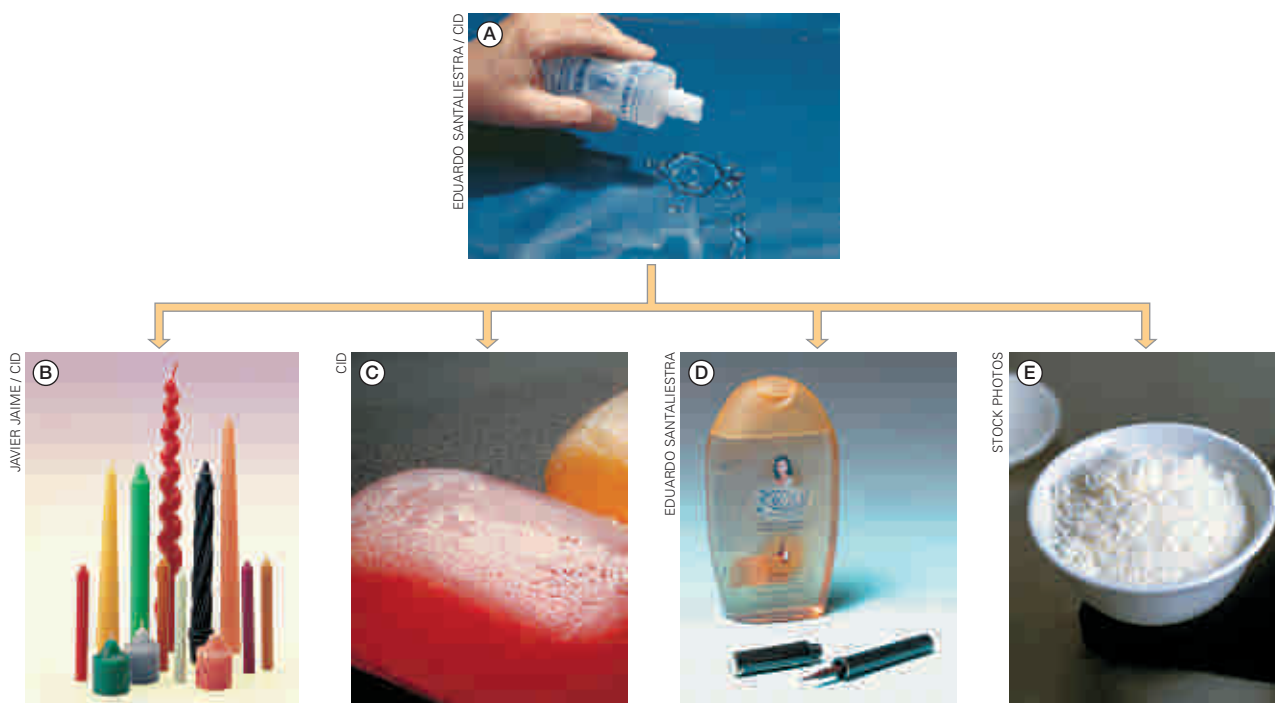


OBSERVAÇÃO

Quando o grupo funcional é considerado apenas como uma ramificação da cadeia, a nomenclatura não apresenta maior dificuldade. Por exemplo:



A glicerina é um dos exemplos mais comuns de compostos orgânicos com funções múltiplas.



A glicerina (A) é utilizada na produção de alguns tipos de: velas (B), sabonetes (C), cosméticos (D) e umectante (que mantém o alimento úmido e macio) no coco ralado (E).

REVISÃO

Responda em seu caderno

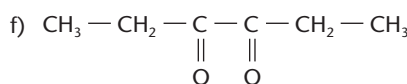
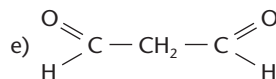
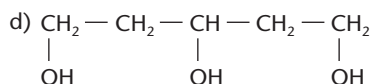
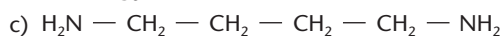
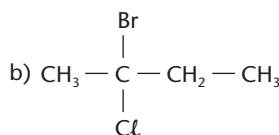
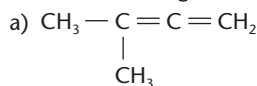
- O que são compostos heterocíclicos?
- O que são compostos organometálicos?
- O que são compostos de função múltipla?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

19 Dê nomes aos seguintes compostos:

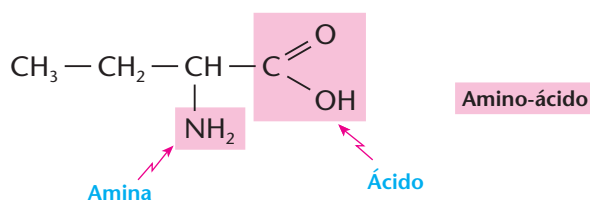
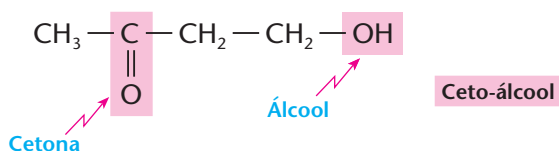


20 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- a) hexan-1,3,5-trieno;
 b) ciclohexano-1,4-diona;
 c) propano-diamida.

6 COMPOSTOS COM FUNÇÕES MISTAS

São compostos que apresentam **duas ou mais funções diferentes** (e, portanto, dois ou mais grupos funcionais diferentes). Por exemplo:



JAVIER JAIME / CID

Nos alimentos, podemos encontrar diversos compostos com funções mistas, como os glicídios, lipídios, aminoácidos, proteínas etc.

Evidentemente, nesses casos a nomenclatura IUPAC torna-se mais complexa. Uma das funções presentes é considerada a **função principal**. Desse modo, considera-se:

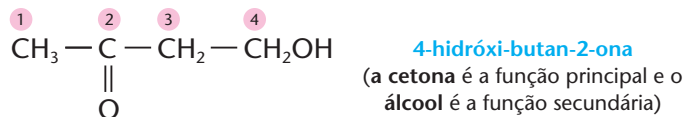
- como cadeia principal a mais longa que inclui essa função principal;
- como numeração da cadeia principal a que atribui o menor número possível a essa função principal;
- que a terminação do nome do composto deve obedecer a essa função principal.

(As demais funções serão consideradas "secundárias", isto é, apenas como ramificações da cadeia em que está a função principal.)

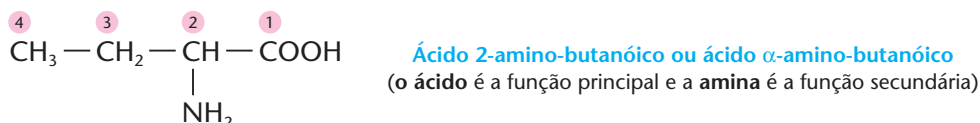
Segundo a IUPAC, a ordem de preferência na escolha da função principal é a seguinte:

Ácido — Amida — Aldeído — Cetona — Álcool — Amina — Éter — Haleto

Desse modo, o penúltimo exemplo terá o seguinte nome:



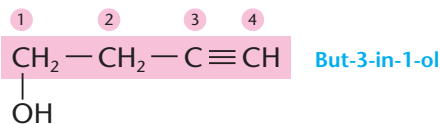
Para o último exemplo:





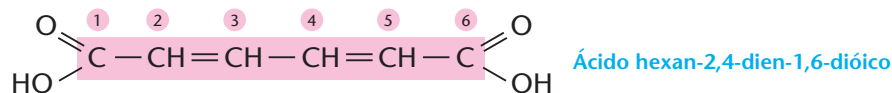
OBSERVAÇÃO

Em certos casos (principalmente quando há ligações duplas e/ou triplas na molécula), o nome do composto pode ter **duas terminações**. Por exemplo:



Nesse exemplo: o nome **but** foi dado pelo fato de a cadeia ter **quatro** átomos de carbono; por apresentar uma **ligação tripla**, temos a terminação **in** característica dos alcinos; por se tratar de um **álcool**, foi dada a terminação **ol**; a numeração foi iniciada no carbono ligado à oxidrila, para que o nome tenha os **menores** números possíveis; e, por fim, os números 3 e 1 foram colocados para indicar as posições da ligação tripla e da oxidrila, respectivamente. É importante notar que, segundo a IUPAC, **cada número deve preceder a terminação da função que ele está localizando**.

Enfim, você já percebeu que, na nomenclatura IUPAC, procura-se **montar o nome do composto orgânico** (juntando nomes, prefixos, sufixos e números), de tal modo que **o nome já nos dê a idéia da estrutura da molécula do composto**. Por exemplo:



Decompondo esse nome, podemos entender que:

- a) **hexa** há **seis** átomos de carbono;
- b) **2,4-di/en** existem **duas (di)** **ligações duplas (en)**, nas posições 2 e 4 da molécula;
- c) **1,6-di/óico** existem **dois (di)** **grupos ácidos (óico)**, nas posições 1 e 6 da molécula.

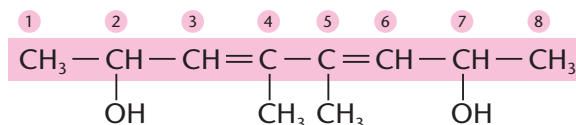
Sem dúvida, **o nome fica longo**; mas é o preço que devemos pagar para termos um nome **lógico e coerente**.

7 ESQUEMA GERAL DA NOMENCLATURA ORGÂNICA

Agora que já vimos vários casos particulares de nomes de compostos orgânicos, podemos resumir a nomenclatura IUPAC para os compostos orgânicos mais simples na seguinte tabela, em que salientamos que os **prefixos** (mono, di, tri...) sempre indicam **quantidades** de ramificações, de insaturações, de funções etc. Os **números** (1, 2, 3...) indicam as **posições** em que essas ramificações, insaturações, funções etc. estão situadas na cadeia principal.

Ramificações		Cadeia principal			
	Nome do(s) grupo(s)	Prefixo (número de carbonos)		Intermediário (saturação da cadeia)	Sufixo (função)
Números (1, 2, 3...) indicam posições Prefixos (mono, di, tri...) indicam quantidades	metil	C ₁ met	Números (1, 2, 3...) indicam posições Prefixos (mono, di, tri...) indicam quantidades	an	o
	-----	C ₂ et		Cadeia saturada	Hidrocarboneto
	cloro	C ₃ prop		en	ol
	-----	C ₄ but		Ligação dupla	Álcool
	hidróxi	C ₅ pent		in	al
	-----	C ₆ hex		Ligação tripla	Aldeído
		C ₇ hept			ona
		C ₈ oct			Cetona
		C ₉ non			óico
		C ₁₀ dec			Ácido carboxílico
		(precedido de CICLO em comp. cíclicos)			-----

4,5 dimetil-octa-3,5-dien-2,7-diol





REVISÃO

Responda em seu caderno

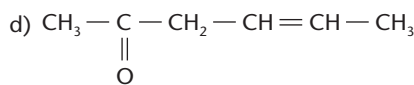
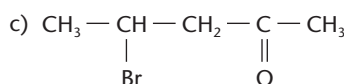
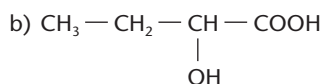
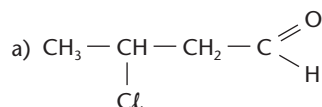
- a) O que são compostos com funções mistas?
- b) Qual é a ordem de preferência da função principal que deve ser utilizada, segundo a IUPAC, quando é dado um nome a um composto com funções mistas?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

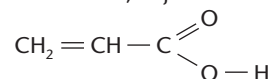
21 Dê nomes aos seguintes compostos:



22 Escreva as fórmulas estruturais dos seguintes compostos:

- a) ácido-hidróxi-acético
b) 1-amino-pentan-2-ol
c) butan-3-ona-1-al

23 (USC-SP) Ácido acrílico líquido de cheiro irritante, solúvel em água e em solventes orgânicos é empregado na síntese de resinas acrílicas, cuja fórmula:



também conhecida com o nome de "ácido acroléico", possui o nome oficial:

- a) ácido propenóico-3
b) ácido propenóico-2
c) ácido propenóico-1
d) ácido propenol
e) ácido propiônico

8 SÉRIES ORGÂNICAS

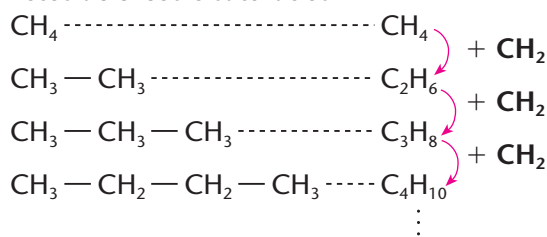
A classificação dos compostos orgânicos em funções, que acabamos de ver, facilita extraordinariamente o estudo da Química Orgânica. O número enorme de compostos orgânicos, contudo, exige a criação de outras subdivisões. É o que vamos considerar agora.

8.1. Série homóloga

Série homóloga é uma sequência de compostos pertencentes à mesma função orgânica e que diferem entre si por um ou mais grupos CH_2 .

Por exemplo, nos hidrocarbonetos, temos as séries homólogas dos:

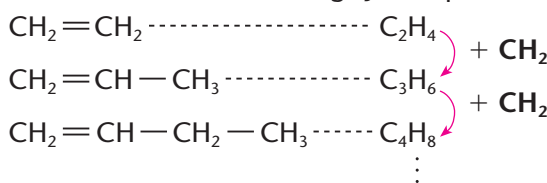
- **alcanos** — hidrocarbonetos acíclicos e saturados



Fórmula geral: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

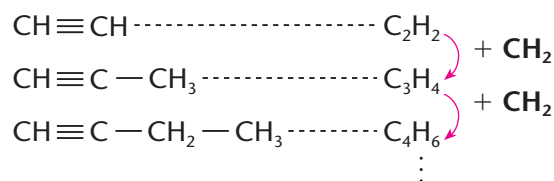
(A última fórmula é chamada fórmula geral dos alcanos, pois representa qualquer alcano, bastando n ser igual a um número inteiro.)

- **alcenos** — hidrocarbonetos acíclicos com uma ligação dupla



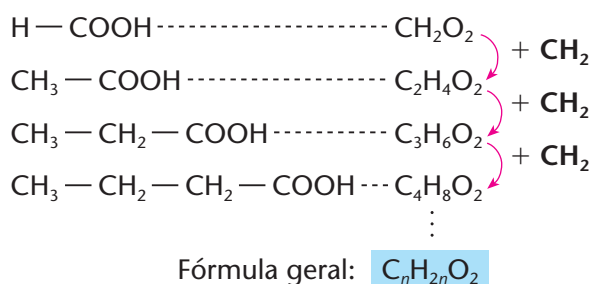
Fórmula geral: C_nH_{2n}

- **alcinos** — hidrocarbonetos acíclicos com uma ligação tripla



E assim por diante. Podemos imaginar uma infinidade de séries homólogas de hidrocarbonetos — com cadeias saturadas ou insaturadas (com duas, três ou mais ligações duplas e/ou triplas), com cadeias acíclicas ou cíclicas (incluindo o próprio anel aromático).

Podemos imaginar também séries homólogas dentro de outras funções orgânicas. Por exemplo, uma série de ácidos acíclicos e saturados:

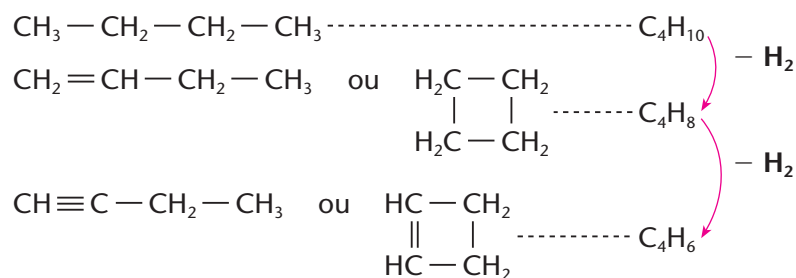


Os compostos formadores de uma série homóloga são denominados **homólogos** entre si. Suas propriedades químicas são semelhantes, pois pertencem à mesma função química, e suas propriedades físicas vão variando gradativamente, à medida que aumenta o tamanho da cadeia carbônica.

8.2. Série isóloga

Série isóloga é uma sequência de compostos que diferem entre si por um ou mais H_2 .

Por exemplo:

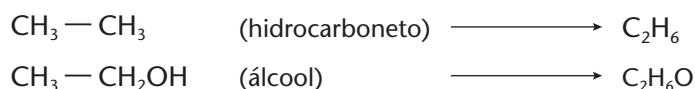


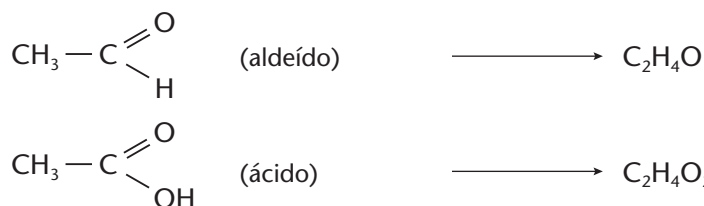
Os compostos formadores de uma série isóloga são denominados **isólogos** entre si. Eles diferem pela saturação ou pela ciclização. Em geral suas propriedades físicas são semelhantes, pois as massas moleculares são próximas. Suas propriedades químicas, porém, são bem diferentes, pois a estrutura molecular vai mudando.

8.3. Série heteróloga

Série heteróloga é um conjunto de compostos de funções diferentes contendo, porém, o mesmo número de átomos de carbono.

Nos exemplos seguintes, todos os compostos têm **dois** átomos de carbono:





Suas propriedades físicas e químicas são diferentes.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é série homóloga?
- O que é série isóloga?
- O que é série heteróloga?



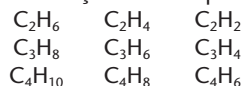
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

24 Qual das seqüências dos compostos abaixo constitui uma série isóloga?

- C_6H_6 ; C_7H_8 ; C_8H_{10} ; C_9H_{12}
- $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$; $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$; $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$
- C_6H_{14} ; C_6H_{12} ; C_5H_{10} ; C_5H_8
- C_6H_{12} ; C_5H_{10} ; C_4H_8 ; C_3H_6
- C_4H_{10} ; C_4H_8 ; C_4H_6 ; C_4H_4

25 (PUC-MG) Com relação aos compostos abaixo:



é correto afirmar que as horizontais e verticais representam, respectivamente, séries:

- heterólogas, isólogas
- heterólogas, homólogas
- homólogas, isólogas
- isólogas, heterólogas
- isólogas, homólogas

26 (UFPE) Dentre os compostos: **1** (CH_4); **2** (C_2H_6); **3** (C_2H_4); **4** (C_3H_8); **5** (C_2H_2); **6** (C_4H_{10}); **7** (C_3H_6); **8** (C_3H_4); **9** (C_5H_{12}); **10** (C_4H_8), quais os que pertencem a uma série homóloga?

- 1, 3, 5, 7, 9
- 2, 4, 6, 8, 10
- 3, 4, 5, 9, 10
- 1, 2, 4, 6, 9
- 4, 5, 6, 7, 8

LEITURA

DDT — HERÓI OU VILÃO?

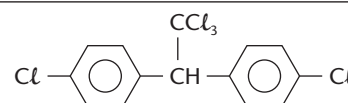
A polêmica sobre as vantagens e desvantagens dos inseticidas já se arrasta por muitos anos, envolvendo cientistas, fabricantes, políticos, ambientalistas, e assim por diante.

A história do DDT é um exemplo dessa polêmica.

- em 1874, o químico Othmer Zeidler sintetizou o DDT;
- em 1939, o médico Paul Hermann Möller descobriu a ação do DDT como inseticida;
- em 1944, no final da Segunda Guerra Mundial, foram vencidas várias batalhas contra surtos de tifo, malária e febre amarela a partir do DDT;

- sendo de produção fácil e barata, o uso do DDT se generalizou rapidamente, tanto no combate àquelas doenças como também no combate a vários insetos prejudiciais à agricultura e, além disso, o DDT abriu caminho para a pesquisa e produção de outros inseticidas;
- em 1948, Paul Hermann Möller ganhou o Prêmio Nobel de Medicina e Fisiologia, devido principalmente a seus trabalhos na busca de um bom inseticida para combater o mosquito *Anopheles*, transmissor da malária;
- em 1962, a bióloga Rachel Carson alertou o mundo sobre os problemas ecológicos causados pelo DDT, por meio de seu livro *Primavera silenciosa*, que é considerado uma das obras mais influentes do século XX.

Quais são esses problemas? Verificou-se que o DDT não é biodegradável; sendo assim, depois de aplicado no meio ambiente, ele permanece no solo e nas águas dos rios, lagos e oceanos por muitos anos. Como consequência, o DDT entra na cadeia alimentar dos seres vivos e vai se acumulando nos animais — dos menores para os maiores — até chegar ao homem, contaminando todos os ecossistemas. Essa progressão pode ser vista no esquema a seguir:



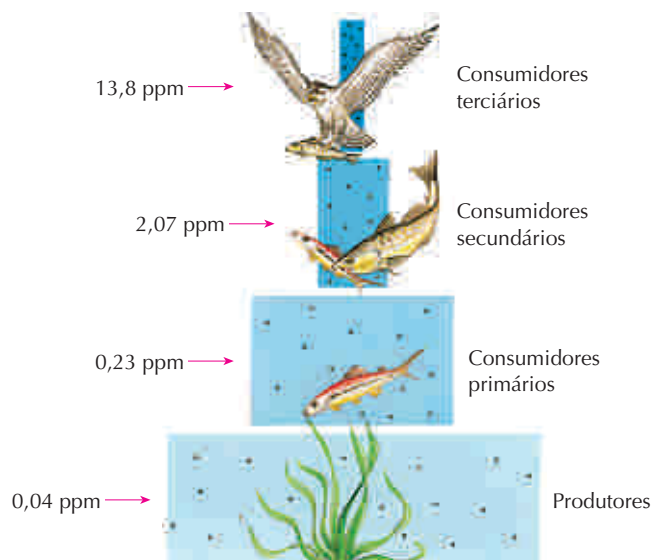
Nome IUPAC:

1,1,1-tricloro-2,2-bis (4-clorofenil)-etano

Nome vulgar:

dicloro-difenil-tricloroetano

Sigla: DDT



A figura mostra um exemplo de como a concentração de DDT aumenta segundo os quatro níveis da cadeia alimentar. Os números são valores representativos da concentração de DDT e seus derivados nos tecidos (em partes por milhão, ppm).

Sabe-se, atualmente, que o DDT fixa-se nos tecidos gordurosos dos organismos humanos e dos animais. Dada a sua eliminação lenta, vai se acumulando nos seres vivos. Isso já tem causado:

- mortandade em cardumes de peixes;
- ovos de aves com casca muito fina, que se quebram ao serem chocados;
- casos de doenças no fígado e nos rins, disfunções nos sistemas nervoso e hormonal, etc. nos seres humanos.

Considerando que, até hoje, não há provas definitivas de quão prejudicial à saúde humana é o DDT, fica aberta a polêmica sobre as vantagens e as desvantagens de seu uso — a vantagem de combater doenças, ao proteger a produção agrícola, e a desvantagem do envenenamento do meio ambiente e dos seres vivos.

Os EUA chegaram a aplicar cerca de um bilhão de toneladas de DDT em sua agricultura, até 1972, quando o inseticida foi proibido naquele país. No entanto, cerca de 17 países em desenvolvimento ainda continuam usando o DDT, principalmente no combate à malária. Outro aspecto perverso do problema é que, por seleção natural, estão surgindo mosquitos resistentes ao DDT, o que vem causando o recrudescimento da malária em várias regiões do mundo.

OS BICHOS



Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 27 Cite algumas vantagens e algumas desvantagens no uso do DDT.
- 28 (FGV-SP) Os inseticidas organoclorados são extremamente nocivos e sua utilização é controlada — em alguns casos, proibida — por serem muito estáveis e permanecerem por anos nos ecossistemas. Em consequência, considerando-se a cadeia alimentar:
- capim → gafanhoto → lagarto → cobra → gavião,
- é certo que a maior concentração desses inseticidas por unidade de massa do organismo seja encontrada:
- a) no gavião.
 - b) na cobra.
 - c) no lagarto.
 - d) no gafanhoto.
 - e) no capim.

(Mackenzie-SP) As duas questões seguintes referem-se ao texto abaixo:

Organoclorados

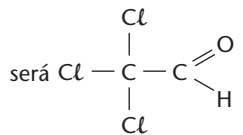
Defensivos agrícolas para as indústrias. Agrotóxicos para os defensores da natureza. Pontos de vista diferentes sobre substâncias usadas para controlar ou matar determinadas pragas. Sua utilização pode oferecer ou não perigo para o homem, dependendo da toxicidade do composto, do tempo de contato com ele e do grau de contaminação que pode ocorrer. Insolúveis em água, possuem efeito cumulativo, chegando a permanecer por mais de trinta anos no solo. Um dos mais tóxicos e já há algum tempo proibido, o DDT virou verbo: dedetizar.





- 29 Do texto, depreende-se que os defensivos agrícolas:
- nunca oferecem perigo para o homem.
 - não contaminam o solo, pois são insolúveis em água.
 - são substâncias totalmente diferentes daquelas chamadas de agrotóxicos.
 - se usados corretamente, trazem benefícios.
 - têm vida residual curta.
- 30 $x \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{C}_2\text{HCl}_3\text{O} \longrightarrow \text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5 + \text{H}_2\text{O}$
Em relação à equação acima, que representa a obtenção do DDT ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$), é **incorreto** afirmar que:
(Dadas as massas molares (g/mol):
H = 1, O = 16, C = 12, Cl = 35,5)

- o coeficiente x que torna a equação corretamente balanceada é igual a 2.
- o DDT é um composto orgânico oxigenado.
- se o $\text{C}_2\text{HCl}_3\text{O}$ for um aldeído, sua fórmula estrutural



- cada molécula de DDT contém 5 átomos de cloro.
- a massa de 1 mol de moléculas de água é igual a 18 g.

DESAFIO

Registre as respostas
em seu caderno

- 31 (PUC-SP) A fórmula geral dos ácidos acíclicos, saturados e dicarboxílicos é:
- $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
 - $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$
 - $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$
 - $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4$
 - $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$
- 32 (Fuvest-SP) Recentemente, na Bélgica, descobriu-se que frangos estavam contaminados com uma dioxina contendo 44%, em massa, do elemento cloro. Esses frangos apresentavam, por kg, $2,0 \cdot 10^{-13}$ mol desse composto, altamente tóxico (dados: 1 mol da dioxina contém 4 mols de átomos de cloro; massa molar de cloro = 35,5 g/mol). Supondo que um adulto possa ingerir, por dia, sem perigo, no máximo $3,23 \cdot 10^{-11}$ g desse composto, a massa máxima diária, em kg de frango contaminado, que tal pessoa poderia consumir seria igual a:
- 0,2
 - 0,5
 - 1
 - 2
 - 3
- 33 (Cesgranrio-RJ) Considere duas séries de hidrocarbonetos, uma homóloga e outra isóloga, de massas moleculares crescentes. Em cada uma delas, o pentano tem como antecedentes:

	Série homóloga	Série isóloga
a)	C_4H_{10}	C_5H_{10}
b)	C_4H_{10}	C_5H_8
c)	C_4H_{10}	C_4H_8
d)	C_5H_{10}	C_6H_{12}
e)	C_5H_{12}	C_6H_{14}

- 34 (UniSantos-SP) O DDT (di-cloro, di-fenil, tri-cloro etano), composto que atua como inseticida, foi sintetizado em 1874 pelo químico alemão Othmer Zeidler. A fórmula estrutural do DDT apresenta:
- 02 anéis aromáticos, 05 átomos de cloro e 12 átomos de carbono;
 - 02 anéis aromáticos, 05 átomos de cloro e 14 átomos de carbono;
 - 01 anel aromático, 03 átomos de cloro e 14 átomos de carbono;
 - 01 anel aromático, 05 átomos de cloro e 14 átomos de carbono.

Tópicos do capítulo

- 1 Estrutura das moléculas orgânicas
- 2 Estrutura da ligação simples $C - C$
- 3 Estrutura da ligação dupla $C = C$
- 4 Estrutura dos dienos
- 5 Estrutura da ligação tripla $C \equiv C$
- 6 Estrutura dos anéis saturados
- 7 Estrutura do anel benzênico
- 8 Ponto de fusão, ponto de ebulição e estado físico dos compostos orgânicos
- 9 Solubilidade dos compostos orgânicos
- 10 Densidade dos compostos orgânicos

Leitura: *A arquitetura da natureza e a arquitetura da ciência*

JERRY MASON / SPL-Stock Photos



A miscibilidade entre líquidos depende principalmente das forças intermoleculares neles existentes.

Apresentação do capítulo

O número de substâncias orgânicas é muito grande, assim como a variedade na geometria espacial de suas moléculas. É importante notar que a composição e a estrutura geométrica das moléculas influem consideravelmente nas propriedades físicas — ponto de fusão, ponto de ebulição, solubilidade, densidade etc. — dos compostos orgânicos. Felizmente há uma variação lógica e gradativa dessas propriedades físicas, ao longo de cada função e de cada série homóloga dos compostos orgânicos. Além disso, a compreensão das propriedades físicas facilita a aplicação das substâncias orgânicas no cotidiano. Por exemplo, é importante saber: como os corantes se misturam aos solventes na fabricação de tintas; como os plásticos se comportam em relação ao calor; como os medicamentos transitam em nossos organismos; e assim por diante.

1 ESTRUTURA DAS MOLÉCULAS ORGÂNICAS

1.1. Introdução

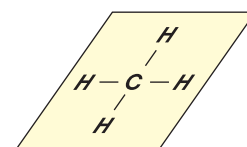
Do ponto de vista histórico, o primeiro passo importante para o esclarecimento da estrutura geométrica das moléculas orgânicas foi dado em 1858 por Kekulé, quando ele estabeleceu alguns princípios fundamentais, dizendo (vide página 12):

- o carbono tem quatro valências (é tetravalente);
- as quatro valências do carbono são iguais;
- os átomos de carbono formam cadeias, ligando-se uns aos outros.

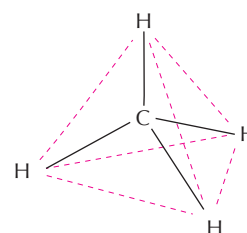
Durante boa parte do século XIX imaginava-se que as quatro valências do carbono estariam situadas num mesmo plano. Em 1874, Le Bel e Van't Hoff introduziram a idéia do **carbono tetraédrico**, dizendo que:

O átomo de carbono ocupa o centro de um tetraedro regular imaginário e dirige suas valências para os quatro vértices desse tetraedro.

Conseqüentemente, devemos pensar na molécula do metano como uma estrutura tridimensional, em que o átomo de carbono está no centro e os quatro átomos de hidrogênio estão ao redor do carbono, igualmente separados um do outro e formando ângulos de $109^{\circ}28'$. Os modelos abaixo expressam melhor essa idéia:



O metano "plano" (imaginário)



O metano "tetraédrico" (real)

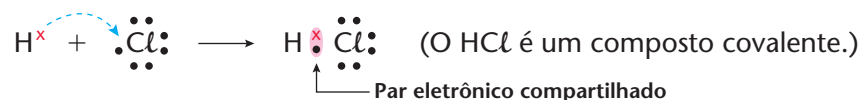
Modelo gráfico (ou de cunha e traço), em que vale a convenção: — valências situadas no plano do papel; - - - valência que "vai para trás"; ▬ valência que "vem para a frente" do plano do papel.	Modelo de pinos e bolas (feitos de madeira ou de plástico), que representa a molécula espacialmente.	Modelo de Stuart (ou de preenchimento espacial), com bolas que se encaixam e reproduzem a geometria da molécula da maneira mais próxima possível da realidade.

Outro passo importante no esclarecimento da estrutura das moléculas foi dado em 1916 por Lewis, quando ele introduziu a **teoria eletrônica da valência**. Essa teoria explica os dois tipos mais importantes de ligação entre os átomos:

- a **ligação iônica**, quando um átomo **cede** elétrons definitivamente para outro. Por exemplo:



- a **ligação covalente**, quando os átomos passam a **compartilhar** um par de elétrons. Por exemplo:



Nos compostos orgânicos, as ligações entre os átomos de carbono são **covalentes**. Daí a importância desse conceito no estudo da estrutura das moléculas orgânicas.



1.2. A geometria molecular

A idéia do carbono tetraédrico trouxe, para a Química, a preocupação com a geometria das moléculas (ou **geometria molecular**), isto é, o estudo da arrumação tridimensional dos átomos no interior das moléculas.

Hoje sabemos que poucas moléculas, e apenas as mais simples, são planas, como H_2 , O_2 , HCl , H_2O etc.

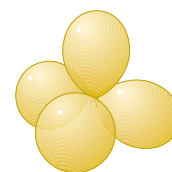
A maior parte das moléculas é tridimensional. Com o passar do tempo, constatou-se também que a geometria das moléculas influi bastante nas propriedades físicas e químicas dos compostos orgânicos. Como decorrência, surgiu a **estereoquímica** (estéreo = espaço), que estuda os fenômenos físicos e químicos do ponto de vista da estrutura espacial das moléculas.

A explicação mais simples para a estrutura espacial das moléculas foi dada pelo cientista Ronald J. Gillespie em sua **teoria da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência** (também conhecida pela sigla VSEPR, do inglês *valence shell electron pair repulsion*), segundo a qual:

Ao redor do átomo central, os **pares eletrônicos ligantes** (que se ligam aos outros átomos) e os **não-ligantes** (pares eletrônicos livres) **se repelem**, tendendo a ficar tão afastados quanto possível.

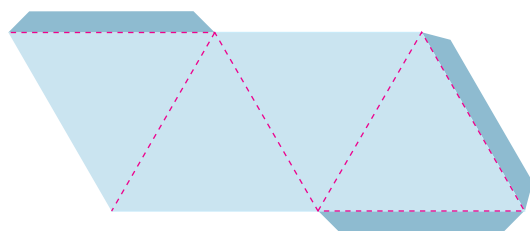
Com esse **afastamento máximo**, a **repulsão** entre os pares eletrônicos será **mínima**; portanto a **estabilidade** da molécula como um todo será **máxima**.

Essas idéias coincidem perfeitamente com a do **carbono tetraédrico**, no qual temos o **afastamento máximo** ($109^\circ28'$) entre as quatro valências do carbono, fato este que repercute na estrutura do metano. Podemos obter uma analogia interessante, enchendo quatro balões de borracha (de festas de aniversário) e amarrando-os pelo bico. Notaremos que os balões se orientam **espontaneamente** seguindo a forma tetraédrica. Esta corresponde à disposição mais “cômoda” e mais “folgada”, ou seja, mais estável, dos balões no espaço. O mesmo ocorre entre os pares eletrônicos de ligação e os correspondentes átomos de hidrogênio, ao redor do carbono no metano (CH_4).



ATIVIDADES PRÁTICAS

- 1ª Monte um tetraedro representando o metano, cortando em papel cartolina o modelo representado abaixo (sempre **respeitando as proporções entre as medidas**), dobrando segundo as linhas e colando as extremidades.



--- Linhas para dobrar

■ Áreas para colar

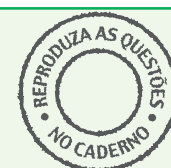
Com dois ou mais desses tetraedros, você poderá imaginar as estruturas de outros alcanos.

- 2ª Orientando-se pela figura da página anterior, monte a estrutura do metano, usando uma bola de isopor (que ficará no centro, representando o carbono), quatro palitos de madeira (ou espetos de madeira para churrasco) e quatro bolas de isopor menores do que a primeira (representando os quatro hidrogênios). A maior dificuldade será acertar as posições dos quatro palitos, de modo a fazer com que as quatro bolinhas menores fiquem todas equidistantes entre si, formando uma figura harmoniosa (o que equivale a fazer com que a medida do ângulo formado por qualquer par de palitos se aproxime o mais possível de $109^\circ28'$). Se possível, compare seu modelo com um modelo já pronto (vendido em lojas especializadas).

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Qual a hipótese que introduziu a idéia de moléculas tridimensionais?
- Pela VSEPR, o que enuncia a teoria da repulsão dos pares eletrônicos da camada de valência?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 1 (Udesc) Na metade do século passado, foram desenvolvidas duas teorias estruturais importantes, relativas ao elemento químico carbono. São elas:

A) Teoria de Kekulé
B) Teoria de Le Bel e Van't Hoff

No caderno, relacione corretamente as teorias acima com as afirmativas abaixo:

1. O carbono é tetravalente e situa-se no plano.
2. O carbono é tetraédrico e situa-se no espaço.
3. As quatro valências do carbono são equivalentes.
4. O carbono tem suas quatro valências representadas pelos vértices de um tetraedro regular.
5. O carbono forma cadeias.

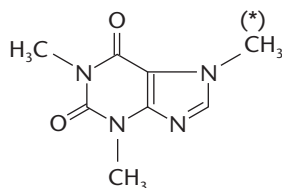
Identifique a alternativa que relaciona corretamente as teorias com as afirmativas.

- a) 1B, 2A, 3B, 4A, 5B d) 1A, 2B, 3A, 4B, 5A
b) 1A, 2B, 3B, 4B, 5A e) 1B, 2A, 3A, 4B, 5A
c) 1B, 2A, 3A, 4A, 5B

- 2 (Uniderp-MS) Use o enunciado abaixo para responder às duas questões seguintes.

Apesar de usado como estimulante do sistema nervoso, em casos de dor de cabeça de origem nervosa, de esgotamento físico e intelectual, nas doenças gastrointestinais e ainda como diurético, a pasta de guaraná é mais utilizada na preparação de bebida refrigerante.

O princípio químico ativo do guaraná é a cafeína, um alcalóide representado pela fórmula estrutural abaixo.



- I. A estrutura da cafeína apresenta:
a) anel benzênico
b) cadeia insaturada

- c) cadeia homogênea
d) cadeia alifática
e) cadeia acíclica

- II. O carbono da estrutura da cafeína, assinalado com o (*), apresenta ângulos de ligação, aproximadamente, iguais a:

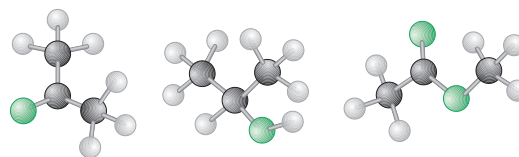
- a) 45° b) 75° c) 90° d) 109° e) 120°

- 3 (Univali-SC) A uréia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) é o produto mais importante de excreção do nitrogênio pelo organismo humano. Na molécula da uréia, formada por oito átomos, o carbono apresenta duas ligações simples e uma dupla; o oxigênio, uma ligação dupla; cada átomo de nitrogênio, três ligações simples; e cada átomo de hidrogênio, uma ligação simples. Átomos iguais não se ligam entre si.

A respeito desse composto, é correto afirmar que:

- a) as ligações dentro das moléculas são do tipo covalentes e iônicas.
b) apresenta ligações exclusivamente covalentes.
c) os elementos constituintes da molécula ocupam a região central da tabela.
d) todos tendem a receber elétrons para adquirir configuração eletrônica de gás nobre.
e) conduz bem a corrente elétrica no estado sólido.

- 4 (Fuvest-SP) As figuras abaixo representam moléculas constituídas de carbono, hidrogênio e oxigênio.



Elas são, respectivamente:

- a) etanoato de metila, propanona e 2-propanol.
b) 2-propanol, propanona e etanoato de metila.
c) 2-propanol, etanoato de metila e propanona.
d) propanona, etanoato de metila e 2-propanol.
e) propanona, 2-propanol e etanoato de metila.

1.3. Polaridade das ligações covalentes

Vamos imaginar uma ligação covalente formada por dois átomos iguais, como, por exemplo, na molécula de hidrogênio (H_2 ou $\text{H} \times \text{H}$). Nesse caso, o par eletrônico fica **equidistante** dos dois átomos de hidrogênio, ou seja, podemos dizer que os núcleos dos dois átomos exercem a mesma atração sobre o par eletrônico. Dizemos então que a ligação $\text{H} \times \text{H}$ é **não polar** ou é **apolar**.

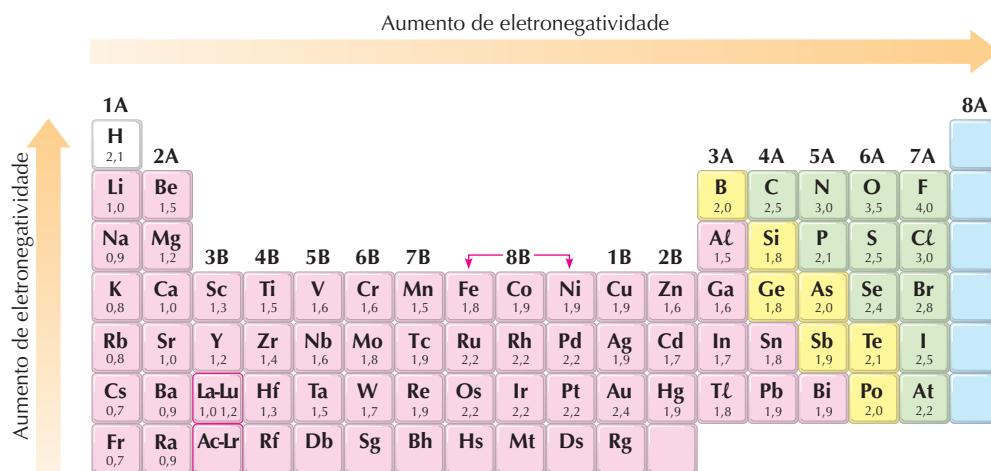
Agora, no caso de uma molécula covalente, formada por dois átomos diferentes, como, por exemplo, o HCl ($\text{H} - \text{Cl}$ ou $\text{H} \times \text{Cl}$), o cloro atrai (puxa) o par eletrônico para seu lado, ou seja, o núcleo do cloro exerce maior atração sobre o par eletrônico. Dizemos, então, que o cloro é mais **eletronegativo** que o hidrogênio e que a ligação $\text{H} \times \text{Cl}$ é uma **ligação polar**. É costume escrever $\overset{\delta+}{\text{H}} - \overset{\delta-}{\text{Cl}}$ para indicar que o "lado" da molécula onde está o cloro é mais eletronegativo do que o do hidrogênio (ou que o "lado" do cloro tem maior **densidade eletrônica** que o do hidrogênio).

A molécula de HCl comporta-se, então, como um **dipolo elétrico permanente**.

Pelo que foi exposto, notamos que, no estudo da polaridade das ligações, é importante conhecer a eletronegatividade dos elementos químicos. Por definição, dizemos que:

Eletronegatividade é a capacidade que um átomo tem de atrair para si o par eletrônico que ele compartilha com outro átomo em uma ligação covalente.

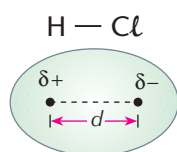
Baseando-se em medidas experimentais, o cientista Linus Pauling criou uma escala de eletronegatividade, que representamos a seguir num esquema da Tabela Periódica (esses valores não têm unidades):



Os elementos mais eletronegativos são os **halogênios** (especialmente o flúor, de eletronegatividade igual a 4,0), o **oxigênio** e o **nitrogênio**. Os elementos da coluna B da Tabela Periódica têm eletronegatividades que variam de 1,2 a 2,4.

Para finalizar dizemos que a medida da polaridade das ligações (e das moléculas) é feita pelo chamado **momento dipolar** (μ).

Momento dipolar (μ) é o produto do módulo da carga parcial (δ) pela distância entre os dois extremos de um dipolo.

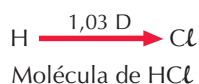


$$\mu = \delta \cdot d$$

O momento dipolar é medido na unidade **debye (D)**, que equivale a $3,33 \cdot 10^{-30}$ coulomb · metro. Temos a seguir alguns exemplos de momentos dipolares:

Composto	Diferença de eletronegatividade	Momento dipolar (D)
HF	1,9	1,91
HCl	0,9	1,03
HBr	0,7	0,79
HI	0,4	0,38

Na molécula, o momento dipolar pode ser mais bem representado pelo chamado **vetor momento dipolar**, em que: a **direção** coincide com a da reta que une os núcleos dos átomos; o **sentido** é o do átomo menos para o mais eletronegativo; e o **módulo** é igual ao valor numérico do momento dipolar.

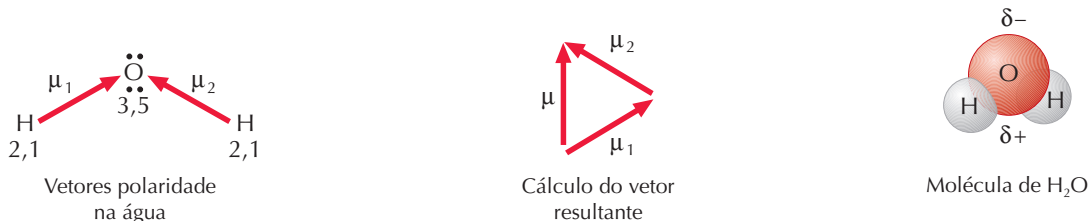


1.4. Polaridade das moléculas

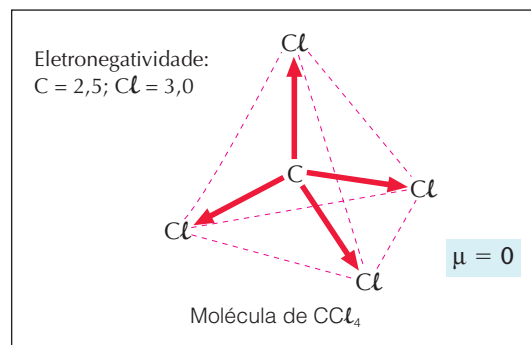
Uma molécula com ligações covalentes polares pode ser polar ou apolar. Tudo irá depender da geometria da molécula e da conseqüente **soma (resultante)** de todos os **vetores momento dipolar** existentes na molécula.



Por exemplo: a molécula de água tem a forma geométrica de **V** e as ligações O — H são polares. Somando os vetores momento dipolar μ_1 e μ_2 , teremos, segundo o esquema abaixo, o **vetor resultante** (μ). Conseqüentemente: a molécula de água é **polar** ($\mu = 1,84$ D); o “lado” onde estão os hidrogênios é o mais eletropositivo ($\delta+$); o “lado” do oxigênio é o mais eletronegativo ($\delta-$).



Outro exemplo: a molécula de tetracloreto de carbono (CCl_4) tem forma tetraédrica. Ela possui quatro ligações polares, mas os vetores se anulam; conseqüentemente, é **apolar**. No entanto, bastaria trocar, por exemplo, um átomo de cloro por um de hidrogênio, para que a nova molécula (CHCl_3) fosse **polar**, isto é: quando os **vetores momento dipolar não se anulam**, a molécula é **polar**.



1.5. Forças ou ligações intermoleculares

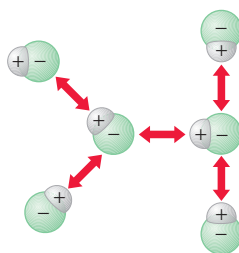
Chamamos de forças ou ligações intermoleculares as forças de atração existentes entre as moléculas. Elas dependem da estrutura e da polaridade das próprias moléculas. Há três casos mais importantes, que explicaremos a seguir.

a) Forças (ou ligações) dipolo-dipolo

Quando uma molécula é polar (como por exemplo o HCl), ela apresenta uma extremidade mais eletropositiva e outra mais eletronegativa. Dizemos, então, que ela é um **dipolo elétrico permanente**, que pode ser representado como se ilustra abaixo:



Evidentemente, o **lado positivo** de uma molécula atrai o **lado negativo** da molécula vizinha, e assim sucessivamente. Essas forças de coesão recebem o nome de **forças (ou ligações) dipolo-dipolo**.



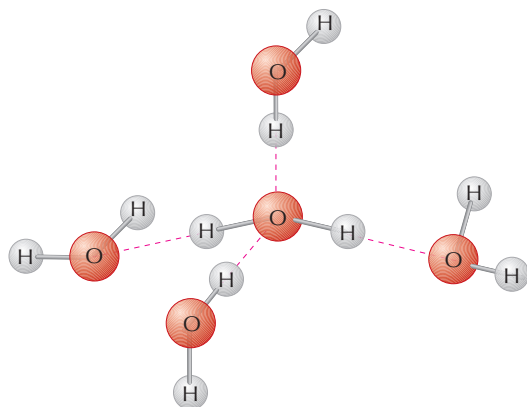
b) Pontes de hidrogênio

Um caso extremo de atração dipolo-dipolo ocorre quando temos o **hidrogênio** ligado a átomos relativamente pequenos e extremamente eletronegativos, especialmente o **flúor**, o **oxigênio** e o **nitrogênio**. A forte atração que se estabelece entre o hidrogênio e esses elementos chama-se **ponte de hidrogênio** (ou **ligação de hidrogênio**) e existe fundamentalmente nos estados sólido e líquido.

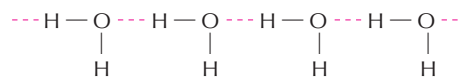


No esquema abaixo, representamos a estrutura da água no estado líquido, na qual as pontes de hidrogênio estão indicadas por linhas tracejadas. Por esse motivo, alguns químicos sugerem que a água deveria ser representada por $(\text{H}_2\text{O})_n$, o que indica um agrupamento de n moléculas de água.

Representações das pontes de hidrogênio existentes na estrutura da água líquida



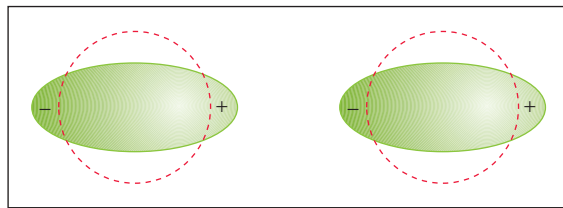
Representação molecular



Representação estrutural

c) Forças (ou ligações) de Van der Waals (ou de London) ou dipolo instantâneo-dipolo induzido

Logicamente, tudo que acabamos de explicar não se aplica às **moléculas apolares**, como por exemplo H_2 , F_2 , Cl_2 , O_2 , CO_2 , CCl_4 etc. (nem aos gases nobres, que são formados por átomos isolados). Não havendo atração elétrica entre essas moléculas, elas deveriam permanecer sempre afastadas, o que equivale a dizer: **no estado gasoso**. No entanto, muitas substâncias apolares são líquidas, e mesmo quando gasosas (como H_2 , F_2 , Cl_2 etc.) elas podem ser liquefeitas e solidificadas em temperaturas muito baixas. Surge, então, a pergunta: qual é a força que mantém unidas as moléculas apolares? São as chamadas **forças de Van der Waals** ou **forças de dispersão de London**, que são cerca de dez vezes mais fracas que as forças dipolo-dipolo, e resultam do seguinte: mesmo sendo apolar, a molécula é formada por muitos elétrons, que se movimentam rapidamente. Pode acontecer, num dado instante, de uma molécula estar com **mais elétrons de um lado que do outro**; essa molécula estará, então, momentaneamente polarizada (**dipolo momentâneo**) e, por **indução elétrica**, irá provocar a polarização de uma molécula vizinha (**dipolo induzido**), resultando uma atração fraca entre ambas, que constitui exatamente a força de Van der Waals ou força de London ou, ainda, o **dipolo instantâneo-dipolo induzido**.



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é eletronegatividade?
- Do que depende o momento dipolar?
- Quando uma molécula é polar e quando é apolar?
- Como são denominadas as forças de atração existentes entre moléculas polares?
- Quando ocorre ligações de hidrogênio?
- Como são denominadas as forças de atração existentes entre moléculas apolares?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas
em seu caderno

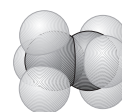
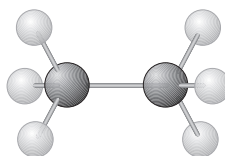
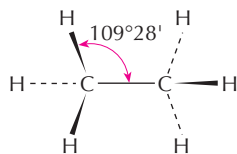
- 5 Das duas substâncias, CH_4 e CH_3Cl , qual é a que apresenta maiores atrações intermoleculares? Por quê?
- 6 (Unifor-CE) Todos os compostos representados pelas fórmulas abaixo são formados por moléculas, que no estado líquido estão unidas entre si por pontes de hidrogênio, exceto:
- a) CH_4 d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
b) H_2O e) CH_3COOH
c) CH_3OH
- 7 (FCC-BA) Para exemplificar moléculas polares, foram citadas as de:
- I. metano;
II. monoclорometano;
III. diclorometano;
IV. triclorometano;
V. tetraclorometano.
- Na realidade, são polares apenas as moléculas designadas por:
- a) I e IV d) I, III e V
b) II e IV e) II, III e IV
c) III e V
- 8 (UFRGS-RS) O gás metano (CH_4) pode ser obtido no espaço sideral pelo choque entre os átomos de hidrogênio liberados pelas estrelas e o grafite presente na poeira cósmica. Sobre as moléculas do metano pode-se afirmar que o tipo de ligação intermolecular e sua geometria são, respectivamente:
- a) ligações de hidrogênio e tetraédrica.
b) força de Van der Waals e trigonal plana.
c) covalentes e trigonal plana.
d) força de Van der Waals e tetraédrica.
e) ligações de hidrogênio e trigonal plana.
- 9 (Mackenzie-SP) Engradados de madeira provenientes da Ásia, antes de serem liberados na alfândega, são dedetizados com $\text{H}_3\text{C} - \text{Br}$, para impedir que se alastre pelo Brasil um certo besouro que destrói as árvores. Relativamente ao $\text{H}_3\text{C} - \text{Br}$, o que é **incorreto** afirmar?
- a) É um hidrocarboneto.
b) É um haleto de alquila.
c) Apresenta ligações covalentes.
d) É uma molécula polar.
e) É o bromometano.
- Dados os números atômicos: $\text{H} = 1$; $\text{C} = 6$; $\text{Br} = 35$.

2 ESTRUTURA DA LIGAÇÃO SIMPLES C — C

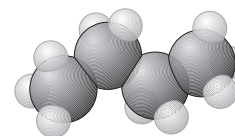
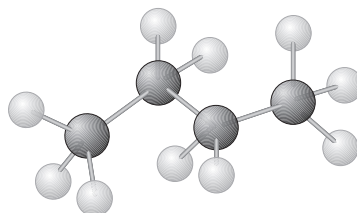
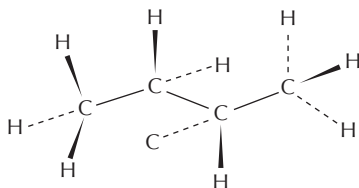
2.1. Introdução

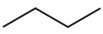
Vimos, no início deste capítulo, a teoria do carbono tetraédrico de Le Bel e Van't Hoff. De acordo com essa teoria, a molécula do metano (CH_4) é tridimensional, estando o átomo de carbono no centro de um tetraedro regular imaginário e os quatro átomos de hidrogênio nos vértices desse tetraedro, conforme a figura A, ao lado.

Passemos agora do metano (CH_4) para o homólogo seguinte — o etano (C_2H_6 ou $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$). Na concepção de Le Bel e Van't Hoff, a forma da molécula do etano pode ser representada pela união de dois tetraedros por um vértice, como mostramos na figura B. Nessa estrutura, admite-se que os tetraedros possam girar ao longo do eixo que passa pelos dois átomos de carbono. Os modelos abaixo também nos dão uma boa idéia da estrutura do etano:



As estruturas dos demais alcanos acompanham a idéia dada para o etano. Por exemplo, no caso do butano normal ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$), teremos:

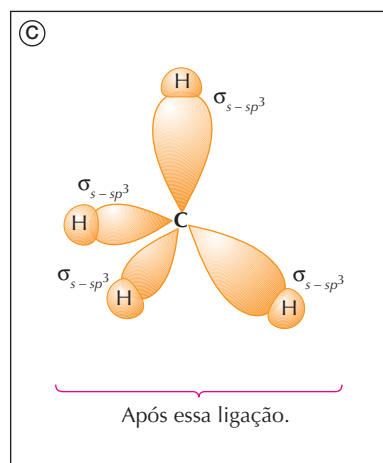
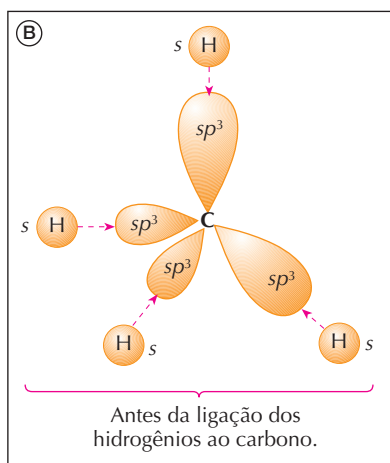
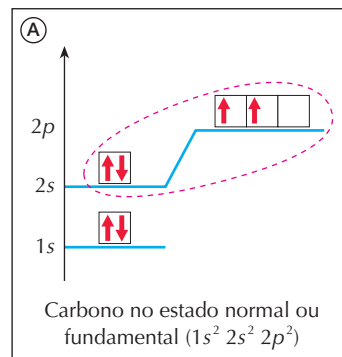


Veja que, em virtude dos ângulos de $109^{\circ}28'$ existentes entre as valências do carbono, as moléculas dos alcanos superiores têm estrutura em ziguezague. É por esse motivo que as moléculas dos alcanos são representadas, simplificada, por meio de uma linha em ziguezague. O próprio butano seria representado apenas desta forma: 

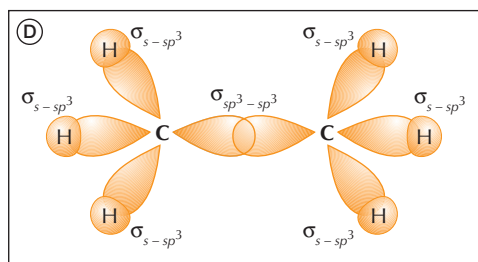
2.2. Os orbitais híbridos sp^3

Uma teoria moderna das ligações químicas é a chamada **teoria dos orbitais moleculares**. Segundo essa teoria, a formação do metano (e também dos demais alcanos) obedece às seguintes idéias:

- os quatro elétrons da camada de valência do carbono (camada $2s - 2p$), conforme a figura A ao lado, se rearrumam, dando origem a **quatro orbitais híbridos**, denominados sp^3 , que são equivalentes entre si e orientados para os vértices de um tetraedro regular imaginário, tal qual nos diz a teoria do carbono tetraédrico (daí o nome **hibridação tetraédrica** ou **tetragonal** para o sp^3);
- esses orbitais sp^3 começam a atrair os orbitais s dos hidrogênios (figura B), até formarem os **orbitais moleculares** σ (σ é a letra grega minúscula chamada sigma), conforme a figura C. De maneira mais completa, devemos chamar esse orbital molecular de σ_{s-sp^3} , já que ele nasceu da interpenetração dos orbitais s (do hidrogênio) e do sp^3 (do carbono).



Ao passarmos do metano para o etano ($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$) teremos a situação representada na figura D para os orbitais moleculares:



E assim por diante para os demais alcanos.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Como a ligação simples, $\text{C} - \text{C}$, é representada na teoria do carbono tetraédrico?
- Segundo a teoria dos orbitais moleculares, qual é o tipo das ligações simples entre carbonos ($\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C}$) e qual é o tipo das ligações dos carbonos com os hidrogênios?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

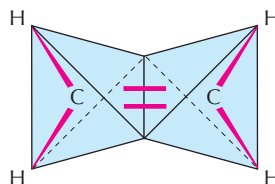
- 10 (ITA-SP) A(s) ligação(ões) carbono-hidrogênio existente(s) na molécula de metano (CH_4) pode(m) ser interpretada(s) como sendo formada(s) pela interpenetração frontal dos orbitais atômicos s do átomo de hidrogênio, com os seguintes orbitais atômicos do átomo de carbono:
- Quatro orbitais p .
 - Quatro orbitais sp^3 .
 - Um orbital híbrido sp^3 .
 - Um orbital s e três orbitais p .
 - Um orbital p e três orbitais sp^2 .
- 11 (Unip-SP) O freon, CCl_2F_2 , é um composto químico presente nos aerossóis, plásticos e aparelhos de refrigeração e, ao que tudo indica, é o grande responsável pela destruição da camada de ozônio que protege a Terra dos raios ultravioleta do Sol. (Números atômicos: $\text{C} = 6$; $\text{F} = 9$; $\text{Cl} = 17$.) Com relação à molécula CCl_2F_2 , identifique a afirmação **incorreta**.
- É uma molécula tetraédrica.
 - As ligações são polares.
 - A hibridação do carbono é do tipo sp^3 .
 - Existem quatro ligações sigma.
 - A molécula é apolar.
- 12 (Fuvest-SP) O carbono e o silício pertencem à mesma família na tabela periódica.
- Qual é o tipo de ligação existente no composto SiH_4 ?
 - A molécula de SiH_4 é polar ou apolar? Justifique.

3 ESTRUTURA DA LIGAÇÃO DUPLA $\text{C} = \text{C}$

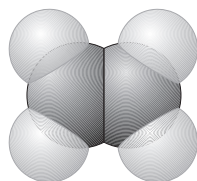
3.1. Introdução

Vamos comentar a estrutura do eteno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), pois ela servirá para todas as demais ligações duplas.

Segundo a **teoria do carbono tetraédrico**, de Le Bel e Van't Hoff, a estrutura espacial do eteno é a de dois tetraedros regulares, **unidos por uma aresta**, conforme a figura abaixo.

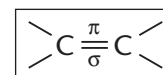


A molécula do eteno segue o modelo espacial representado abaixo.

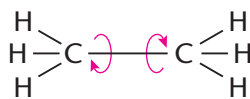


No tocante à **ligação dupla**, é importante salientar que as duas ligações **não são equivalentes entre si**. De fato, comprova-se termodinamicamente que:

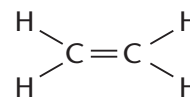
- uma das ligações — chamada de **ligação σ (sigma)** — é mais “forte”, uma vez que exige 348 kJ/mol para ser quebrada (no caso do eteno);
- a outra ligação — chamada de **ligação π (pi)** — é mais “fraca”, pois exige apenas 267 kJ/mol para ser rompida (no caso do eteno). É exatamente essa ligação π que será quebrada com mais facilidade nas **reações de adição**, que são as reações mais características dos alcenos.



Outro fato importante a ser considerado é que, ao contrário da ligação simples (vide página 149), a ligação dupla não permite a rotação dos dois átomos de carbono da molécula em torno do eixo que os une. Esse fato também influi no comportamento dos alcenos, como veremos logo adiante.



A ligação simples permite a rotação.

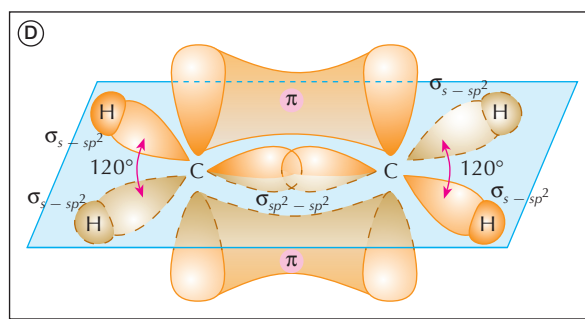
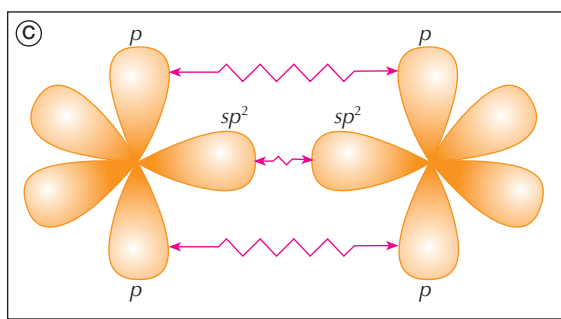
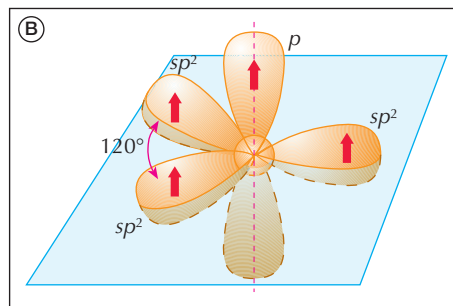
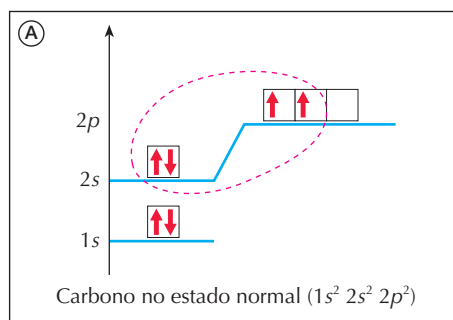


A ligação dupla impede a rotação.

3.2. Os orbitais híbridos sp^2

A teoria dos orbitais moleculares explica a ligação dupla $C=C$ com as seguintes idéias:

- apenas três elétrons da camada de valência do carbono (camada $2s - 2p$), conforme a figura A ao lado, se rearrumam, dando origem a **três orbitais híbridos**, denominados sp^2 , equivalentes entre si, situados num mesmo plano e separados entre si por ângulos de 120° (daí o nome de **hibridação trigonal** para o sp^2). O quarto elétron permanece num orbital do tipo p e fica em posição perpendicular ao plano dos três orbitais sp^2 , conforme figura B ao lado;
- a formação dos orbitais híbridos sp^2 , do modo que explicamos, ocorre **somente** no instante da formação da ligação dupla. Nesse exato momento, dois átomos de carbono assumem a hibridação sp^2 , aproximam-se e unem-se, conforme o esquema abaixo:



Veja que ocorre:

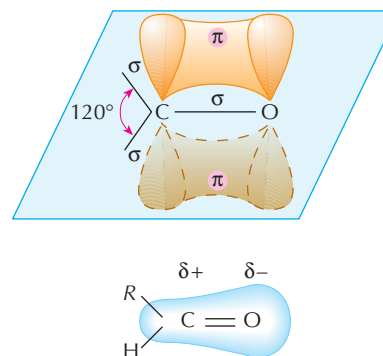
- a ligação entre um orbital sp^2 do 1º átomo com um orbital sp^2 do 2º átomo (figura C), formando o **orbital molecular** $\sigma_{sp^2-sp^2}$ (figura D);
- a ligação do orbital p do 1º átomo com o orbital p do 2º átomo (figura C), formando o **orbital molecular** π (figura D); o orbital π se assemelha a uma nuvem eletrônica, situada “acima” e “abaixo” do plano da ligação dupla (na figura D, que representa a molécula $CH_2=CH_2$, veja que há duas nuvens, que representam um único orbital π).

O que acabamos de explicar vale para todos os compostos com ligações duplas, $C=C$, e servirá para explicar o comportamento desses compostos.

OBSERVAÇÃO

A ligação dupla $C=O$ é muito importante na Química Orgânica, pois aparece nos aldeídos, nas cetonas, nos ácidos carboxílicos e seus derivados. Na ligação dupla $C=O$ ocorre fato idêntico ao que ocorreu na ligação dupla $C=C$. O carbono também apresenta hibridação sp^2 — o que equivale a dizer que **a carbonila é plana**; no plano estão as ligações σ , separadas por ângulos de 120° ; acima e abaixo do plano está a ligação π .

Devido à maior eletronegatividade do oxigênio, a carbonila está **permanentemente** polarizada, havendo então maior densidade eletrônica sobre o oxigênio. Medidas do momento dipolar revelam que os aldeídos e as cetonas têm uma polaridade intermediária entre os álcoois (polares) e os éteres (apolares).



4 ESTRUTURA DOS DIENOS

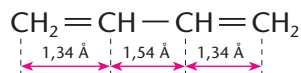
4.1. Introdução

Conforme a distância que separa as duas ligações duplas, os dienos classificam-se em:

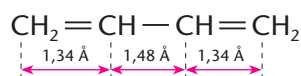
- **dienos acumulados** ou **alênicos**, quando as duas duplas ligações estão no mesmo carbono; o caso mais simples é o $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ (nomenclatura IUPAC: propa-1,2-dieno; nomenclatura usual: **aleno**);
- **dienos conjugados** ou **eritrênicos**, quando as ligações duplas estão separadas por **uma única ligação simples**; o caso mais simples é o $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ (nomenclatura IUPAC: buta-1,3-dieno; nomenclatura usual: **eritreno**);
- **dienos isolados**, quando as duas ligações duplas estão isoladas, isto é, separadas por duas ou mais ligações simples; o caso mais simples é o $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ (nomenclatura IUPAC: penta-1,4-dieno).

Os mais importantes são, sem dúvida, os **dienos conjugados**, porque possuem **maior estabilidade**, **reatividade especial** e grande **importância industrial**.

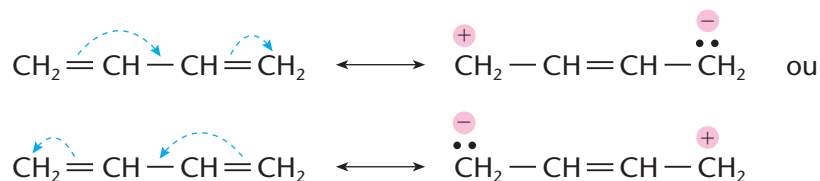
Um fato importante a salientar nos dienos conjugados é a distância entre seus átomos de carbono. De fato, quando se mede o comprimento de uma ligação simples entre dois átomos de carbono, encontra-se o valor 1,54 Å (1 Å = 1 angstrom = 10^{-10} metro); a ligação dupla, por sua vez, mede 1,34 Å. Consequentemente no buta-1,3-dieno, deveríamos ter:



Entretanto, medidas feitas em laboratório nos revelam que:



Por que a ligação central (ligação simples) é menor (1,48 Å) do que o esperado (1,54 Å)? A explicação para esse fenômeno vem da mobilidade do par de elétrons da ligação π , que sofre os seguintes deslocamentos:

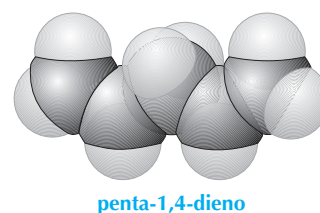
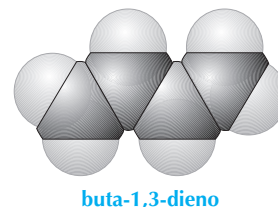
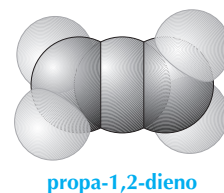


(Esse fenômeno é denominado **ressonância**; as estruturas escritas acima são chamadas de **formas de ressonância**; e o sinal $\longleftrightarrow$ é específico para a indicação da ressonância.)

Como consequência, dizemos que as ligações duplas estão **deslocalizadas**, isto é, distribuídas ao longo da molécula. Por esse motivo, costuma-se representar a molécula do buta-1,3-dieno pelo esquema abaixo:



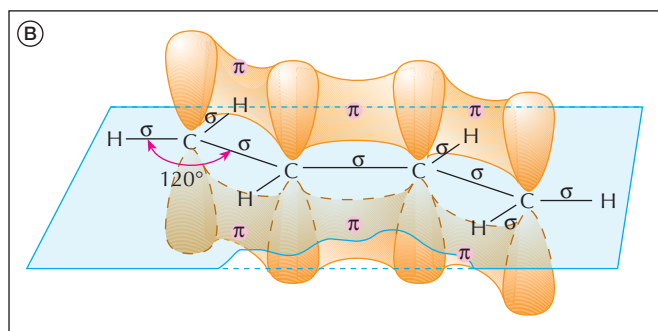
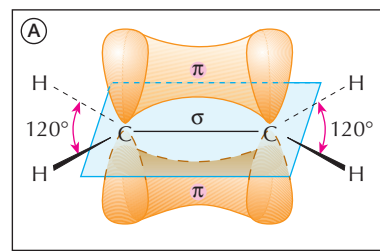
O fenômeno da ressonância explica muitas propriedades físicas e químicas dos dienos conjugados e, de modo geral, dos polienos conjugados.



4.2. Os orbitais moleculares nos dienos conjugados

Na página 152, vimos a formação dos orbitais moleculares σ e π , no etileno ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), cuja representação simplificada reproduzimos na figura A, ao lado.

No caso do buta-1,3-dieno ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$), essa figura será duplicada, conforme figura B abaixo:



A molécula $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ é praticamente plana, com os átomos de carbono dispostos em ziguezague formando ângulos de 120° , que são típicos das hibridizações sp^2 . Além disso, existem as ligações π , que se fazem presentes em toda a cadeia carbônica, situadas acima e abaixo do plano da molécula. Veja que essa "dispersão" da ligação π , ao longo da molécula, está perfeitamente de acordo com a idéia da ressonância, explicada na página 153.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Segundo a teoria do carbono tetraédrico, como a ligação dupla, $\text{C} = \text{C}$, é formada?
- Segundo a teoria dos orbitais moleculares, como a ligação dupla, $\text{C} = \text{C}$, é formada? No que se refere à Termodinâmica, qual é a ligação mais fácil de ser rompida?
- O que é ressonância e o que acontece com as ligações duplas de um dieno quando esse fenômeno ocorre?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

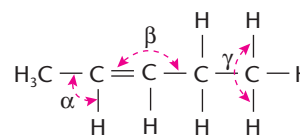
- 13 (Mackenzie-SP) Na molécula do eteno, $\text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{H}$, as ligações $\text{C} - \text{H}$ da molécula são sigma do tipo:
- $s - sp^3$
 - $s - sp^2$
 - $s - sp$
 - $s - sp^3$, $s - sp^2$ e $s - sp$
 - $s - sp^2$ e $s - sp$

- 14 (Faap-SP) Dada a estrutura do hidrocarboneto
- $$\begin{array}{ccccccc} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \\ & | & | & | & | & | & \\ - & \text{C} & = & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & - \\ & | & | & | & | & | & \end{array}$$
- indique os átomos de carbono que apresentam hibridização sp^2 e os que apresentam hibridização sp^3 .

- 15 (Fesp-SP) No hidrocarboneto
- $$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & & \text{H} & & & \\ & | & & | & & & \\ \text{H} - & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & - & \text{C} & = & \text{C} & - & \text{H} \\ & | & & | & & | & & | & & | & \\ & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & & \text{H} & \end{array}$$
- os carbonos:

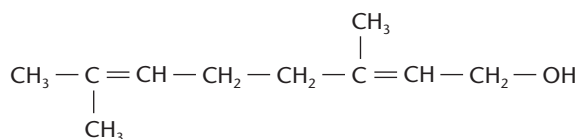
- apresentam todos hibridização sp^3 .
- apresentam hibridização sp^3 e sp^2 .
- apresentam todos hibridização sp^2 .
- apresentam hibridização sp^3 e sp .
- apresentam hibridização sp^3 , sp^2 e sp .

- 16 Quais os ângulos reais α , β e γ respectivamente indicados na figura ao lado?



- 17 (UFU-MG) O sabor artificial de laranja pode ser conseguido com acetato de octila. Em relação a esse composto, as seguintes afirmativas estão corretas, **exceto**:
- As ligações químicas presentes na molécula de acetato de octila são covalentes, do tipo σ e π .
 - O acetato de octila pertence à função orgânica éster.
 - Todos os átomos de carbono na molécula de acetato de octila têm geometria tetraédrica.
 - A molécula de acetato de octila tem a fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$.

- 18 (UFRJ) A estrutura do geraniol, precursor de um aromatizante com odor de rosas, está colocada abaixo.



Em relação à molécula, pode-se afirmar que:

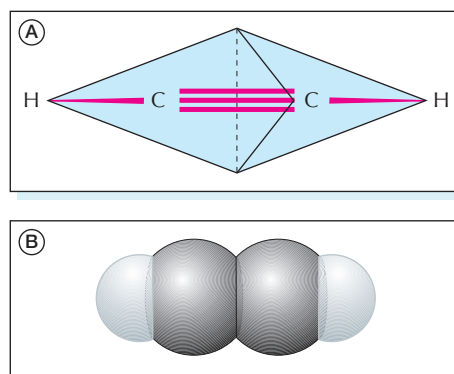
- apresenta 30 ligações sigmas (σ) e 2 pi (π).
- é um hidrocarboneto de cadeia insaturada.
- os carbonos três e quatro da cadeia principal apresentam hibridações sp^3 e sp^2 , respectivamente.
- dos dez carbonos, quatro são trigonais e seis são tetraédricos.
- apresenta cadeia acíclica, ramificada, heterogênea e insaturada.

5 ESTRUTURA DA LIGAÇÃO TRIPLA $\text{C} \equiv \text{C}$

5.1. Introdução

Vamos detalhar a estrutura do acetileno ($\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$), pois ela servirá de modelo para todos os compostos com ligações triplas.

Segundo a concepção de Le Bel e Van't Hoff, a estrutura espacial do acetileno é a de dois tetraedros regulares, **unidos por uma face**, conforme a figura A ao lado. A figura B nos mostra o modelo de preenchimento espacial do acetileno. Note que os dois modelos indicam que, na molécula do acetileno, **os quatro átomos estão em linha reta**. Além disso, a medida dos comprimentos das ligações carbono-carbono (distância entre dois átomos de carbono) nos revela que:



Ligação simples ($\text{C} - \text{C}$): 1,54 Å > **Ligação dupla** ($\text{C} = \text{C}$): 1,34 Å > **Ligação tripla** ($\text{C} \equiv \text{C}$): 1,20 Å

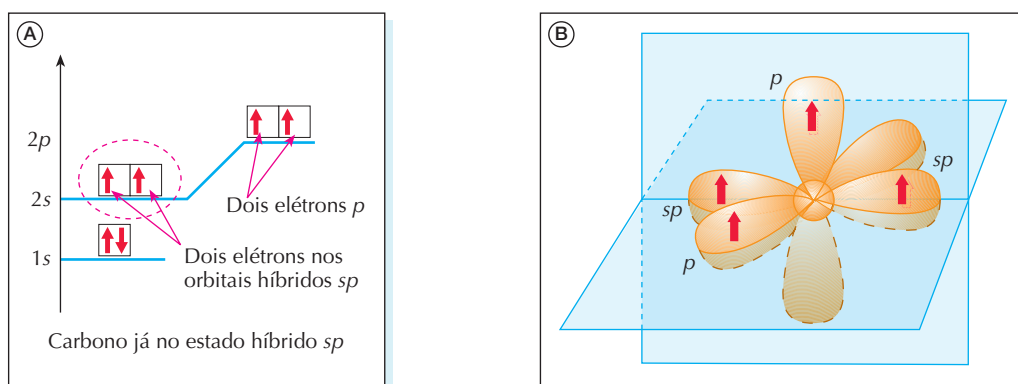
Assim como acontece com as ligações duplas, é importante salientar que, nas ligações triplas, as três ligações **não são equivalentes entre si**; há **uma ligação σ** , mais “forte”, e **duas ligações π** , mais “fracas”; estas serão “abertas” ou “quebradas” com maior facilidade, possibilitando inúmeras reações de adição.

Assim como as ligações duplas, as ligações triplas também não permitem a rotação em torno do eixo que une os dois átomos de carbono.

5.2. Os orbitais híbridos sp

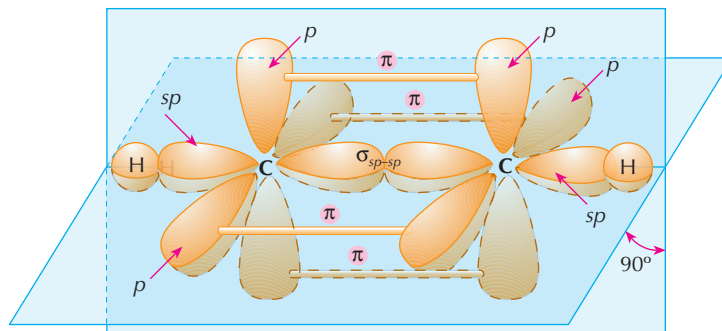
A teoria dos orbitais moleculares explica a ligação tripla $\text{C} \equiv \text{C}$ com as seguintes idéias:

- dois elétrons da camada de valência do carbono (camada $2s - 2p$), conforme a figura A abaixo, se rearrumam, dando origem a **dois orbitais híbridos** denominados sp , equivalentes entre si, situados sobre a mesma reta e opostos entre si, ou seja, separados por um ângulo de 180° (daí o nome de **hibridação diagonal**);
- os dois elétrons restantes permanecem em orbitais do tipo p e ficam em posições perpendiculares entre si e também perpendiculares aos orbitais sp , conforme a figura B.





- a formação dos orbitais híbridos sp ocorre **somente** no instante da formação da ligação tripla (continuaremos com o exemplo do acetileno). Nesse instante, dois átomos de carbono assumem a hibridação sp , aproximam-se e unem-se, conforme o esquema abaixo:

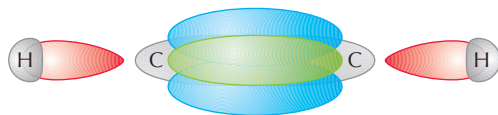


Sendo assim, ligando os átomos de carbono da molécula $\text{HC} \equiv \text{CH}$, temos:

- uma ligação σ , central, mais forte e formada pela interpenetração de dois orbitais sp (um de cada carbono);
- uma ligação π , mais fraca, situada no “plano vertical”, “acima e abaixo” da ligação σ ;
- outra ligação π , também fraca, situada no “plano horizontal”, “na frente e atrás” da ligação σ .

Ligando os carbonos aos hidrogênios, temos ligações σ , formadas pela união do orbital sp de cada carbono com o orbital atômico s de cada hidrogênio.

No final, teremos o modelo simplificado da molécula $\text{HC} \equiv \text{CH}$, que mostramos abaixo, no qual os quatro átomos estão unidos por ligações σ , todos situados sobre um eixo central; e, nessa disposição, os dois átomos de carbono ficam “envolvidos” pelos orbitais π , lembrando algo como uma nuvem eletrônica.



OBSERVAÇÃO

Os orbitais híbridos sp aparecem também nos átomos de carbono situados entre duas ligações duplas, como acontece, por exemplo,

- no propadieno: $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$
- no dióxido de carbono: $\text{O} = \text{C} = \text{O}$

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Segundo Le Bel e Van't Hoff, como a estrutura da molécula do acetileno pode ser representada?
- Como estão dispostos os átomos de carbono na molécula do acetileno e quais os tipos de ligação existentes?



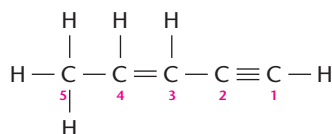
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 19 (Ufac) No gás acetileno ($\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$), existem:
 a) três ligações σ e duas ligações π .
 b) cinco ligações σ .
 c) cinco ligações π .
 d) duas ligações σ e três ligações π .
 e) duas ligações σ e duas ligações π .
- 20 (Vunesp) Na molécula de propino, o número de ligações σ (sigma) e de ligações π (pi) são, respectivamente:
 a) 2 e 2 c) 5 e 2 e) 7 e 1
 b) 5 e 1 d) 6 e 2

- 21 (Uece) Sempre que houver carbono hibridizado sp deverão aparecer nesse carbono:
 a) duas ligações sigma e duas pi.
 b) três ligações sigma e uma pi.
 c) uma ligação sigma e três pi.
 d) quatro ligações sigma.

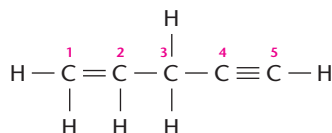
- 22 (UFV-MG) Considere a fórmula estrutural abaixo:



São feitas as seguintes afirmativas:

- I. O átomo de carbono 5 forma 4 ligações σ (sigma).
 II. O átomo de carbono 3 forma 3 ligações σ (sigma) e 1 ligação π (pi).
 III. O átomo de carbono 2 forma 3 ligações π (pi) e 1 ligação σ (sigma).
 IV. O total de ligações π (pi) na estrutura é igual a 3.
 Identifique a alternativa correta.
 a) Apenas as afirmativas I e IV são corretas.
 b) Apenas as afirmativas II e III são corretas.
 c) Apenas as afirmativas I, II e IV são corretas.
 d) Todas as afirmativas são corretas.
 e) Apenas as afirmativas I e II são corretas.

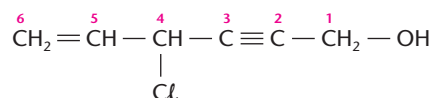
- 23 (FMIT-MG) Analise o hidrocarboneto seguinte:



Os ângulos formados pelas ligações entre os carbonos 1-2-3 e 3-4-5 são, respectivamente:

- a) 90° e 180°
 b) 120° e $109^\circ 28'$
 c) 90° e 120°
 d) 120° e 180°
 e) $109^\circ 28'$ e $109^\circ 28'$

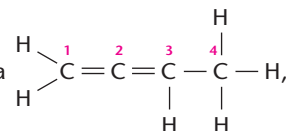
- 24 (UFRGS-RS) Na molécula representada abaixo



a menor distância interatômica ocorre entre os carbonos de números:

- a) 1 e 2
 b) 2 e 3
 c) 3 e 4
 d) 4 e 5
 e) 5 e 6

- 25 (Unip-SP) Dada a molécula



pode-se afirmar que a hibridação dos átomos de carbono 1, 2, 3 e 4 é, respectivamente:

- a) sp^2 , sp^2 , sp^2 , sp^3
 b) sp , sp , sp , sp^2
 c) sp , sp^2 , sp , sp^3
 d) sp^2 , sp^3 , sp^2 , sp
 e) sp^2 , sp , sp^2 , sp^3

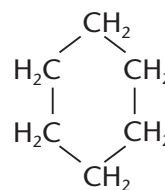
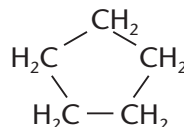
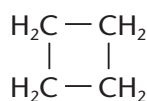
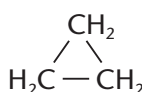
- 26 (PUC-RJ) Tal como o CO_2 , o CH_4 também causa o efeito estufa, absorvendo parte da radiação infravermelha que seria refletida da Terra para o espaço. Essa absorção deve-se à estrutura das suas moléculas que, no caso desses dois compostos, apresentam, respectivamente, ligações:

- a) π e σ_s
 b) π e σ_{s-sp^3}
 c) π e σ_{s-p}
 d) σ_s e π
 e) σ_{s-sp^3} e π

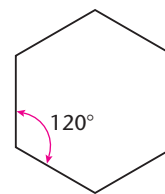
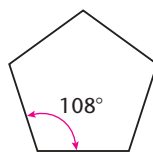
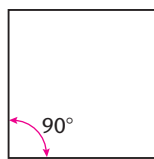
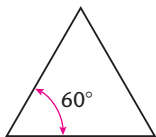
6 ESTRUTURA DOS ANÉIS SATURADOS

Vamos considerar o caso dos cicloalcanos ou ciclanos, cujos anéis são formados exclusivamente por ligações simples.

Até o século XIX se imaginava que os compostos cíclicos fossem **planos**; por exemplo, os ciclanos:



Ou, representando de forma simplificada:



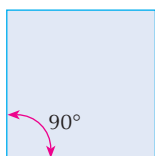
Veja que os ângulos internos dessas figuras diferem do ângulo normal ($109^{\circ}28'$) formado entre as valências do carbono nas ligações simples. Esta observação talvez justificasse o fato de a série dos cicloalcanos apresentar certas propriedades químicas diferentes das dos alcanos. Em 1885, Baeyer criou a **teoria das tensões nos anéis**, que é resumidamente a seguinte:

Nos ciclanos, as valências devem ser entortadas ou flexionadas para fechar o anel, e isso cria uma tensão que torna o anel instável (ou seja, de fácil ruptura).

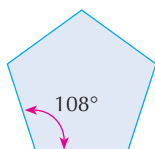
Veja o exemplo do ciclo-propano na figura A ao lado. Cada valência é flexionada de um ângulo α , que pode ser assim calculado:

$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} \Rightarrow \alpha = 24^{\circ}44'$$

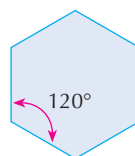
Analogamente:



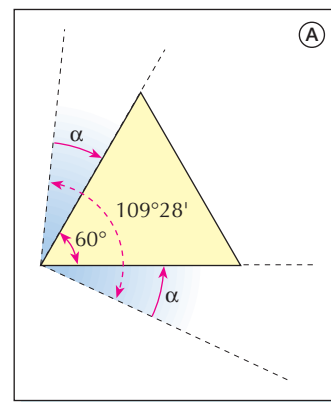
$$\alpha = 9^{\circ}44'$$



$$\alpha = 0^{\circ}44'$$



$$\alpha = -5^{\circ}16'$$



Segundo Baeyer, o anel mais estável seria o do ciclopentano, que apresenta o valor mínimo para o ângulo α . No ciclo-hexano, o valor negativo de α indica que as valências deveriam ser flexionadas “para fora”; aqui recomençaria a instabilidade dos anéis, que iria aumentando para anéis com mais de seis carbonos. Baeyer acreditava, inclusive, que anéis muito grandes nem poderiam existir, dada a grande instabilidade causada pela tensão das valências.

Posteriormente, medidas termodinâmicas de estabilidade (por exemplo, entalpias de combustão e de hidrogenação) revelaram que o ciclo-hexano é mais estável do que o ciclopentano. Mais tarde foram obtidos anéis com mais de trinta átomos de carbono.

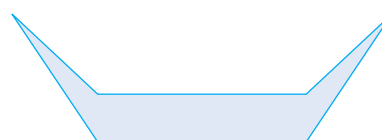
Onde estava, então, o erro de Baeyer?

Em admitir todos os anéis planos.

Em 1890, Sachse e Mohr admitiram que **os anéis de seis ou mais carbonos não seriam planos**. Hoje sabemos que o ciclo-hexano apresenta duas configurações extremas:



Configuração cadeira
(mais estável)

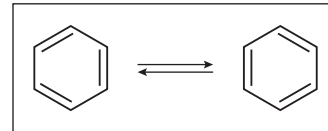


Configuração barco
(menos estável)

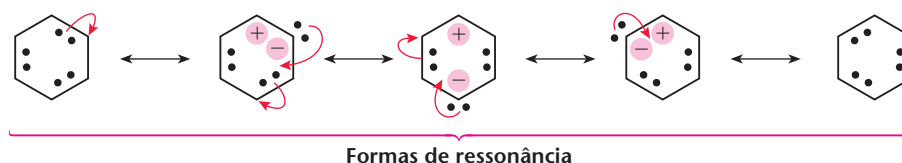
7 ESTRUTURA DO ANEL BENZÊNICO

7.1. Introdução

Já fizemos os primeiros comentários sobre a estrutura do anel benzênico na página 60. Naquela ocasião, comentamos que Kekulé propôs, em 1865, a idéia de um anel hexagonal, com um par de estruturas em equilíbrio apresentando alternância das ligações duplas (ao lado).



Posteriormente, a idéia do equilíbrio acima foi substituída pela da **ressonância** dos elétrons em ligações π existentes nas ligações duplas. De fato, já dissemos (página 151) que a ligação dupla é formada por uma ligação σ , mais forte, e uma ligação π , mais fraca e mais “solta”. No caso do anel benzênico, temos **três** ligações duplas (isto é, **três** pares de elétrons π), que podem se movimentar com muita facilidade, dando origem a várias formas eletrônicas. A figura abaixo nos dá uma idéia dessa movimentação dos elétrons π ao longo do anel benzênico. Siga esse movimento acompanhando as setas em vermelho e lembrando que equivale a , uma vez que cada traço (—) representa um par de elétrons:



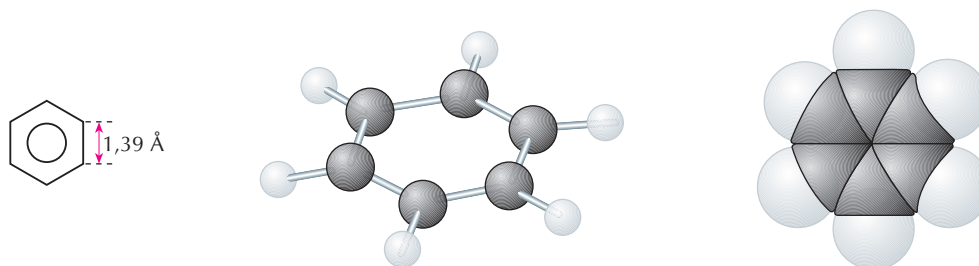
O sinal indicativo da ressonância é a seta dupla ($\longleftrightarrow$). Das formas mostradas acima, são predominantes a primeira e a última. No entanto, nenhuma delas representa o benzeno satisfatoriamente. Na verdade, o benzeno é o **híbrido** (estado intermediário) dessa ressonância toda. É por esse motivo que se costuma dizer que, no anel benzênico, as **ligações duplas não estão localizadas** ou que são **duplas deslocalizadas**. Surge, assim, a melhor e mais simples representação do anel benzênico:



O fenômeno da ressonância foi proposto por Linus Pauling, em 1930, e pode ser assim definido:

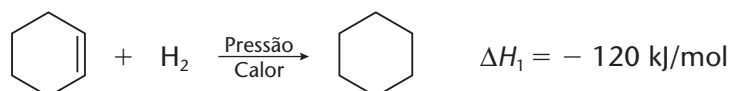
Ressonância é a existência de várias disposições dos elétrons dentro de uma dada molécula, sem que haja mudança na posição dos átomos.

Medidas feitas por raios X demonstram que o anel do benzeno é um **hexágono plano e regular**. No benzeno, todas as ligações têm o mesmo comprimento (1,39 Å), muito embora saibamos que o comprimento da ligação simples é 1,54 Å e o da dupla é 1,34 Å. Resultam, então, os modelos abaixo:

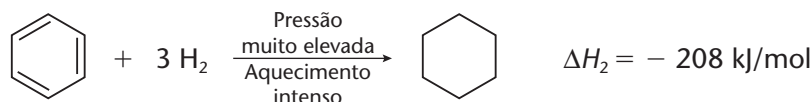


Esse anel é muito estável, isto é, resiste à ação de vários reagentes, como veremos mais adiante. Apenas como exemplo, diremos que:

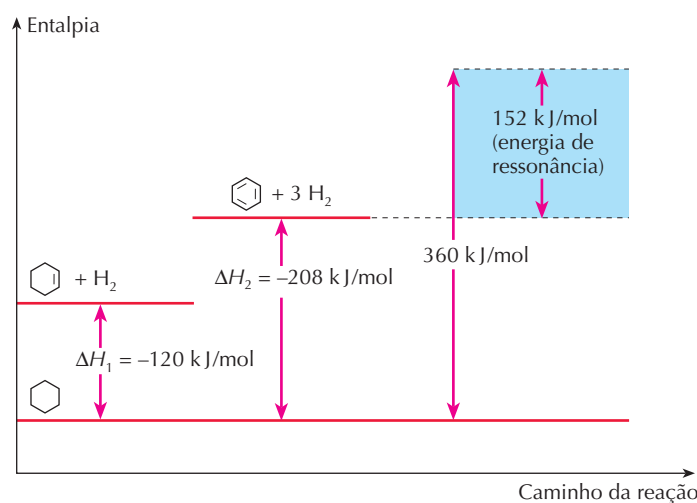
- enquanto o ciclo-hexeno é facilmente transformado em ciclo-hexano:



- o benzeno só irá reagir em condições drásticas:



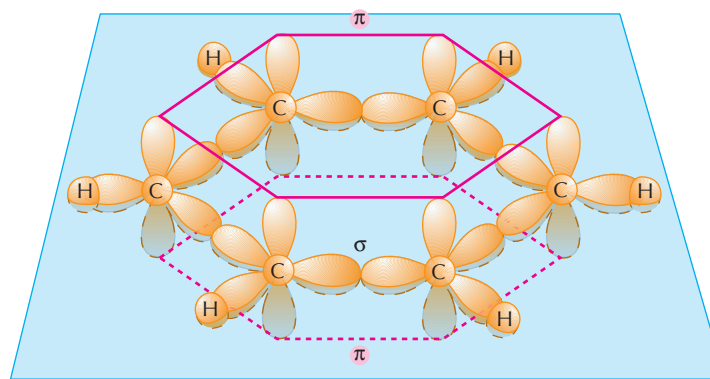
O fato de só reagir em condições drásticas já demonstra que o anel benzênico é estável. Além disso, se a **única** ligação dupla do ciclo-hexeno libera 120 kJ/mol, as **três** ligações duplas do benzeno deveriam liberar $3 \times 120 \text{ kJ/mol}$. No entanto, a liberação de apenas 208 kJ/mol também indica que o **nível energético do benzeno é menor** do que o esperado, isto é, o **benzeno é mais estável do que o esperado**. É o que podemos ver no gráfico seguinte. A diferença entre o nível **teórico** de 360 kJ/mol e o nível **real** de 208 kJ/mol, exigido pela hidrogenação das três ligações duplas do benzeno, isto é, 152 kJ/mol, é a chamada **energia de ressonância** do benzeno e reflete a grande estabilidade de seu anel.



Por tudo o que acabamos de explicar, entende-se por que o anel benzênico é considerado uma das estruturas mais simétricas, equilibradas e estáveis da Química Orgânica.

7.2. Os orbitais moleculares no anel benzênico

Os seis átomos de carbono do anel benzênico estão ligados alternadamente por ligações simples e duplas; conseqüentemente, eles apresentam **hibridação sp^2** ou **trigonal**. Nesse caso, conforme vimos na página 152, os três orbitais híbridos sp^2 de cada carbono estão situados num plano, separados por ângulos de 120° , enquanto o quarto orbital é do tipo p e se situa perpendicularmente ao plano dos orbitais sp^2 . Esse fato é mostrado na figura ao lado.



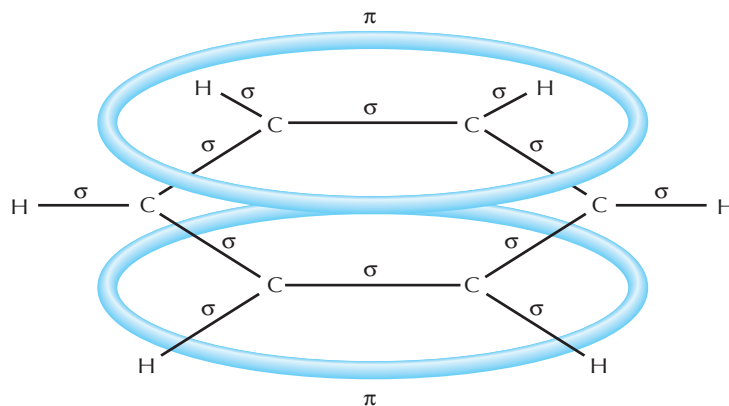
Os seis átomos de carbono e os seis átomos de hidrogênio **estão situados no mesmo plano**; nesse plano, todas as ligações são do tipo σ (sigma). Os carbonos formam um hexágono regular e, portanto, são eqüidistantes (1,39 Å) entre si. Os ângulos internos de um hexágono regular são iguais a 120° (exatamente o ângulo formado pelos orbitais sp^2). Portanto, não há tensão nenhuma no anel.

Os seis elétrons pertencentes aos orbitais p , perpendiculares ao plano, se interpenetram formando a ligação π (pi), situada acima e abaixo do plano da molécula. Temos, assim, o que se convencionou chamar de **sexteto aromático**.



Desse modo, chegamos à representação do anel benzênico mostrada na figura ao lado.

Em resumo: o anel benzênico é plano, hexagonal, regular e apresenta por cima e por baixo duas “auréolas”, que são os orbitais π .



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que enuncia a teoria das tensões nos anéis de Baeyer?
- Como se denomina a existência de várias posições dos elétrons presentes nas ligações π dentro da molécula, sem mudança na posição dos átomos?
- O que é anel benzênico?

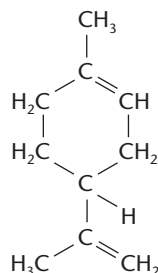


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

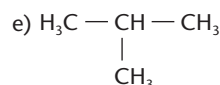
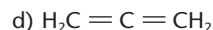
- 27 (Mackenzie-SP) Identifique a alternativa incorreta com relação à fórmula do 1,2-dietil-ciclo-hexano:
- apresenta seis átomos de hidrogênio ligados a carbono primário.
 - a hibridização dos átomos de carbono é sp^3 .
 - o radical etila possui dois átomos de carbono.
 - apresenta dois carbonos quaternários.
 - apresenta fórmula molecular $C_{10}H_{20}$.

- 28 (Mackenzie-SP)



Sobre o limoneno, substância obtida do óleo de limão, representada acima, o que é **incorreto** afirmar?

- Apresenta uma cadeia cíclica e ramificada.
 - Apresenta duas ligações covalentes π .
 - Apresenta um carbono quaternário.
 - Sua fórmula molecular é $C_{10}H_{16}$.
 - Apresenta três carbonos terciários.
- 29 (UFRGS-RS) O hidrocarboneto que apresenta todos os átomos de carbono com orientação espacial tetraédrica é o:
- $H_2C = CH_2$
 -
 - $HC \equiv CH$



- 30 No anel benzênico, qual é o ângulo formado pelas valências que ligam um átomo de carbono aos seus dois vizinhos? E entre as valências que ligam um átomo de carbono ao seu vizinho e ao seu hidrogênio?

- 31 (Univali-SC)

Latas contendo benzeno podem causar câncer

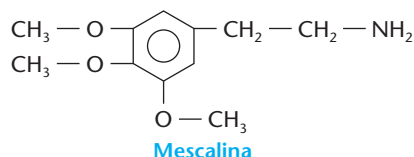
Cerca de 2,5 milhões de latas de diversos refrigerantes foram recolhidos das prateleiras de lojas e supermercados do Reino Unido nos últimos dois dias, sob suspeita de os refrigerantes estarem contaminados com benzeno. Um teste de controle de qualidade, realizado em uma distribuidora britânica de dióxido de carbono, usado no gás do refrigerante, indicou que o produto continha duas partes de benzeno por 1 milhão, o dobro da proporção máxima de benzeno tolerada pela Organização Mundial de Saúde. O benzeno pode ser cancerígeno se ingerido em grande quantidade. Por esse motivo, as empresas que haviam comprado o dióxido de carbono em questão — Terra Nitrogen — foram alertadas e recolheram seus produtos.

Folha de S.Paulo, 3/6/1998.

Sobre o benzeno pode-se afirmar que:

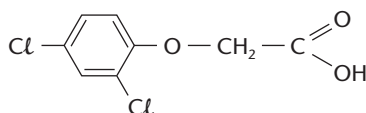
- existem, na sua estrutura molecular, somente ligações π (π).
- há, na estrutura molecular, carbonos do tipo sp^3 .
- sua estrutura molecular apresenta ressonância.
- é um hidrocarboneto que apresenta 6 carbonos e 12 hidrogênios.
- é uma cadeia ramificada.

- 32 (UFPEL-RS) O mescal é uma planta da família das cactáceas, nativa do México, usada pela população de certas partes do país como alucinógeno, em rituais religiosos primitivos. O efeito alucinógeno dessa planta é decorrente de um alcalóide conhecido como mescalina. Observe sua estrutura:



Sobre a mescalina, é correto afirmar que:

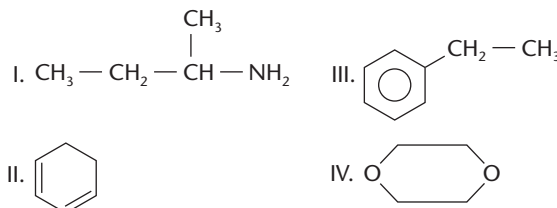
- I. tem fórmula molecular $C_{11}H_{17}O_3N$.
 II. tem na sua estrutura carbonos primários e quaternários.
 III. tem hibridação do tipo sp^3-sp^3 nos carbonos do anel benzênico.
- Está(ão) correta(s):
- a) todas as afirmativas. d) as afirmativas I e III.
 b) as afirmativas I e II. e) somente a afirmativa I.
 c) as afirmativas II e III.
- 33 (Unirio-RJ) O agente laranja ou 2,4-D é um tipo de arma química utilizada na Guerra do Vietnã como desfolhante, impedindo que soldados se escondessem sob as árvores durante os bombardeios.



Na estrutura do agente laranja estão presentes:

- a) 4 ligações π e 1 cadeia aromática.
 b) 3 ligações π e 1 cadeia aromática.
 c) 1 cadeia mista e 9 ligações sigma.
 d) 1 cadeia heterogênea e 5 carbonos secundários.
 e) 1 cadeia aromática e 12 ligações sigma.

- 34 (UEM-PR) Dados os compostos



identifique o que for correto.

- (01) Os compostos II e III apresentam cadeias homogêneas, enquanto I e IV têm cadeias heterogêneas.
 (02) Os compostos II e III apresentam cadeias aromáticas.
 (04) O composto IV apresenta cadeia fechada, heterocíclica e insaturada.
 (08) O composto III, aromático com cadeia lateral saturada, é constituído por 6C sp^2 e 2C sp^3 .
 (16) O composto II tem fórmula geral C_6H_8 e o III, C_8H_{10} .
 (32) Os nomes dos compostos acima são:
 I. s-butilamina ou 2-aminobutano;
 II. cicloexadieno-1,3;
 III. etilbenzeno;
 IV. 1,4-dioxano.

8

PONTO DE FUSÃO, PONTO DE EBULIÇÃO E ESTADO FÍSICO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

A temperatura de fusão, a de ebulição e o conseqüente estado físico de um composto orgânico dependem fundamentalmente de dois fatores:

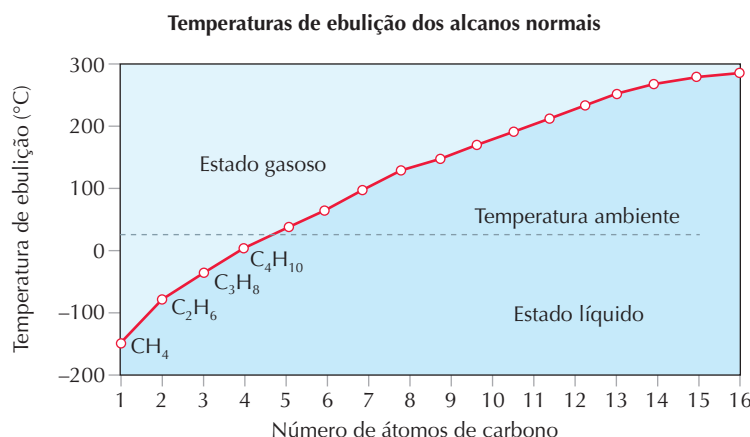
- das **forças intermoleculares** existentes entre as moléculas do composto;
- do **tamanho** (e portanto da **massa molecular**) das moléculas do composto.

8.1. Os pontos de fusão e de ebulição dos compostos apolares

A série homóloga dos alcanos representa um bom exemplo de família de compostos apolares. Unindo as moléculas dos alcanos umas às outras existem apenas as fracas forças de Van der Waals. Devido à pequena atração entre suas moléculas, os alcanos apresentam pontos de fusão e de ebulição baixos. Como conseqüência, verifica-se que, nas condições ambientes, os alcanos são: do CH_4 ao C_4H_{10} , gasosos; do C_5H_{12} ao $C_{17}H_{36}$, líquidos; e do $C_{18}H_{38}$ em diante, sólidos.

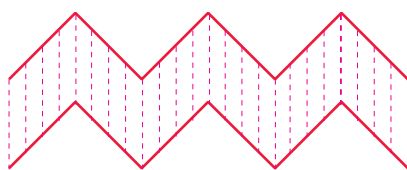
Detalhando um pouco mais, podemos dizer que, nos alcanos de cadeia normal, as **temperaturas de ebulição** aumentam gradativamente, com o aumento de suas massas moleculares, conforme o gráfico ao lado:

Veja que, na temperatura ambiente ($20^\circ C$), os quatro primeiros alcanos — metano, etano, propano e butano normais — se encontram no estado gasoso. A partir do pentano (C_5H_{12} e P.E. = $36,1^\circ C$), já encontramos alcanos no estado líquido, em pressão normal e temperatura ambiente ($25^\circ C$).

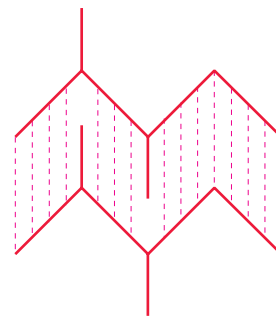




É interessante ainda notar que, dentre vários alcanos isômeros, o ponto de ebulição, em geral, diminui com o aumento de ramificações; assim, por exemplo, o hexano normal (C_6H_{14}) ferve a $68,7^\circ C$, enquanto o 2,2-dimetil-butano (C_6H_{14}) ferve a $49,7^\circ C$. Isso acontece porque (veja figura abaixo), entre cadeias normais, há mais “pontos de atração” (pontos de aplicação das forças de Van der Waals) que facilitam a atração recíproca, ao contrário do que acontece entre cadeias ramificadas.

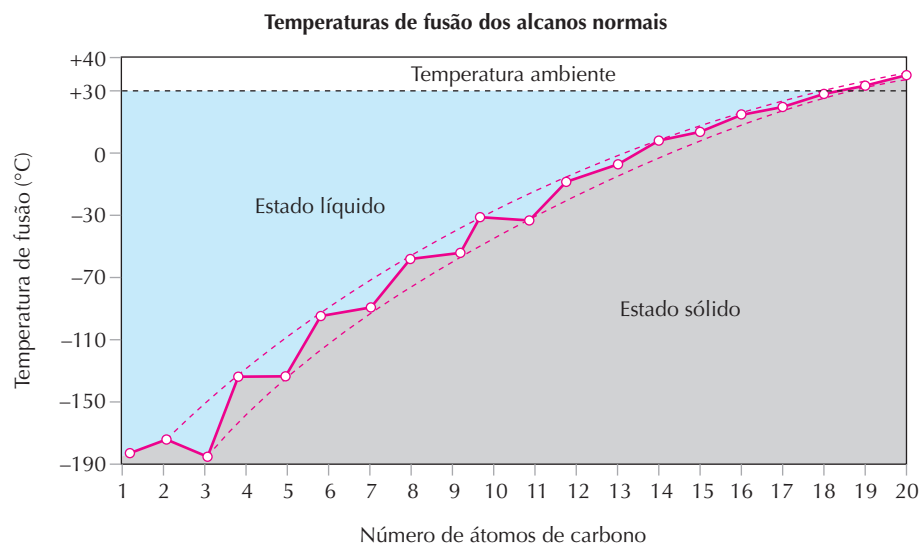


Atração entre duas cadeias normais.



Atração entre duas cadeias ramificadas.

As **temperaturas de fusão** dos alcanos de cadeia normal também aumentam com o aumento do tamanho das moléculas, como podemos ver pelo gráfico a seguir:



Pelo gráfico, vemos que estarão no estado sólido, em temperatura ambiente ($25^\circ C$), os alcanos acima de $C_{18}H_{38}$ (P.F. = $28,2^\circ C$) que possuem moléculas bastante grandes. Devemos lembrar também que os alcanos, quando se solidificam, formam uma “massa branca”, que é a conhecida **parafina** — trata-se de um **sólido** do tipo **amorfo**, isto é, não-cristalino.

Finalizando, diremos que as variações dos pontos de fusão, de ebulição e os estados físicos das demais séries de hidrocarbonetos — alkenos, dienos, alcinos, ciclanos e aromáticos — acompanham as mesmas idéias que acabamos de apresentar para os alcanos.

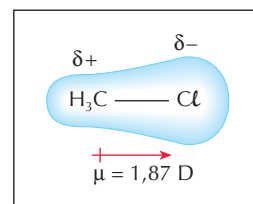


EDUARDO SANTALÍESTRA

A parafina é muito utilizada pelos surfistas, aumentando a aderência de seus pés com a prancha.

8.2. Os pontos de fusão e de ebulição dos compostos polares

Um exemplo importante deste caso é o da série dos haletos orgânicos. Ao contrário dos hidrocarbonetos, que são apolares, as moléculas dos haletos são polares, devido à maior eletronegatividade dos halogênios em relação ao carbono. O “lado” da molécula onde está o halogênio terá, então, maior densidade eletrônica, como mostramos na figura ao lado. Isso é atestado pela medida do momento dipolar (μ) do CH_3Cl , que é igual a 1,87 debyes.



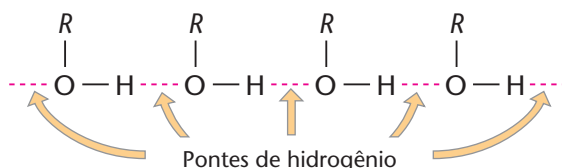
Desse modo, as moléculas dos haletos se atraem com mais força (é a força dipolo-dipolo já vista), o que influi consideravelmente nas propriedades físicas e químicas dos haletos. Assim, por exemplo, seus pontos de fusão e de ebulição são mais altos do que o dos hidrocarbonetos correspondentes, como mostramos na tabela ao lado. Note também que o ponto de ebulição aumenta rapidamente com o aumento da massa atômica do halogênio. Em consequência, os haletos mais simples (CH_3F , CH_3Cl , CH_3Br e $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) são gases; os de massa molecular intermediária são líquidos incolores e de cheiro agradável, e os de massa molecular elevada são sólidos.

Composto	P.E. (°C)
CH_4	-161,5
CH_3F	-78,2
CH_3Cl	-23,8
CH_3Br	+4,5
CH_3I	+42,4

Evidentemente, o que acabamos de dizer sobre os haletos valerá também para outras funções, cujas moléculas sejam polares, como, por exemplo, os aldeídos e as cetonas.

8.3. Os pontos de fusão e de ebulição dos compostos com pontes de hidrogênio

Um bom exemplo deste caso é dado pela família dos álcoois. As moléculas dos álcoois unem-se entre si por meio de pontes de hidrogênio, que representam as forças mais intensas que podem unir as moléculas covalentes.

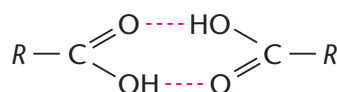


Em virtude das pontes de hidrogênio, os álcoois apresentam pontos de fusão e de ebulição bem superiores, por exemplo, aos dos alcanos correspondentes, como podemos ver pela tabela abaixo:

Álcool	Ponto de ebulição (°C) a 760 mmHg	Alcano	Ponto de ebulição (°C) a 760 mmHg
CH_3OH (metanol)	+64,8	CH_4 (metano)	-161,5
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$ (etanol)	+78,5	C_2H_6 (etano)	-88,6
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ (propan-1-ol)	+97,4	C_3H_8 (propano)	-42,1
$\text{CH}_3\text{—(CH}_2)_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ (butan-1-ol)	+117,3	C_4H_{10} (butano)	-0,5
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ (pentan-1-ol)	+138,1	C_5H_{12} (pentano)	+36,1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (hexan-1-ol)	+157,2	C_6H_{14} (hexano)	+69,2

Assim, os álcoois mais simples (CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ etc.) já são líquidos, em condições ambientes.

Fatos idênticos ocorrem com outras funções que apresentam pontes de hidrogênio entre suas moléculas. Um caso interessante é o que ocorre nos ácidos carboxílicos, que formam **pontes de hidrogênio duplas** entre duas moléculas, dando origem a um **dímero**, como esquematizamos abaixo.



Por esse motivo, as pontes de ebulição dos ácidos carboxílicos são ainda mais altos do que os dos álcoois correspondentes, como podemos ver pela tabela abaixo:

Ácido	Ponto de ebulição (°C) a 760 mmHg	Álcool	Ponto de ebulição (°C) a 760 mmHg
H — COOH (metanóico)	100,6	CH ₃ OH (metanol)	64,8
CH ₃ — COOH (etanóico)	118,2	CH ₃ — CH ₂ OH (etanol)	78,5
CH ₃ — CH ₂ — COOH (propanóico)	141,8	CH ₃ — CH ₂ — CH ₂ OH (propanol)	97,4

REVISÃO

Responda em seu caderno

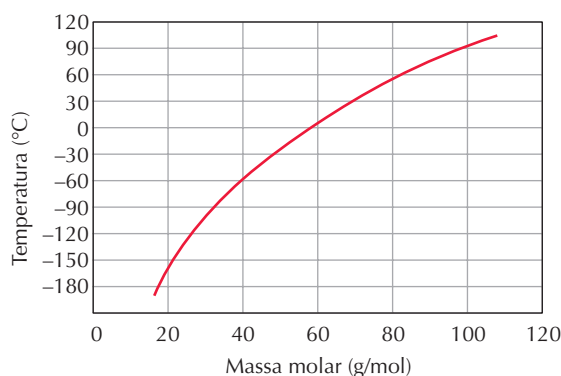
- Do que dependem as temperaturas de fusão e ebulição e os estados físicos dos compostos orgânicos?
- As temperaturas de fusão e ebulição nos compostos apolares são altas ou baixas? E nos compostos com massas molares pequenas?
- As temperaturas de fusão e ebulição nos compostos que apresentam ligações de hidrogênio são mais altas ou mais baixas que nos compostos de massas molares aproximadamente iguais, sem ligações de hidrogênio?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 35 (Fatec-SP) O gráfico a seguir mostra a temperatura de ebulição à pressão de 1 atm em função da massa molar de alguns alcanos.

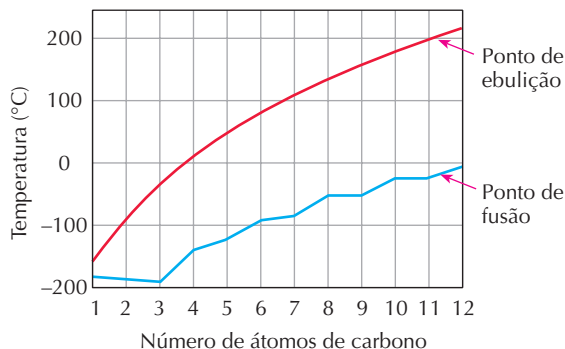


Com base nesse gráfico, pode-se prever que o ponto de ebulição do butano, à pressão de 1 atm, é, aproximadamente:

Massa molar (g/mol): C = 12; H = 1

- 100 °C
- 69 °C
- 58 °C
- 0 °C
- 20 °C

- 36 (UFG-GO) O gráfico a seguir representa a variação dos pontos de fusão e ebulição de alcanos de cadeia linear, em função do número de átomos de carbono.



Analisando as informações presentes nesse gráfico, julgue as proposições a seguir, identificando as corretas.

- Os hidrocarbonetos saturados, que possuem de 7 a 12 átomos de carbono, são líquidos a 50 °C.
- O heptano e o nonano são sólidos a -100 °C.
- Os alcanos que possuem de 3 a 5 átomos de carbonos são gases a 0 °C.
- Com o decréscimo da massa molecular, aumenta-se o valor do ponto de ebulição.

- 37 (Cesgranrio-RJ) Cinco frascos de reagentes, numerados de 1 a 5, contêm líquidos de fórmula geral C_nH_{2n+2}, em que 5 ≤ n ≤ 9. Sabe-se que os compostos apresentam cadeia normal e que os pontos de ebulição são dados ao lado.

Frascos	Pontos de ebulição (°C)
1	36
2	151
3	98
4	126
5	69

Com essas informações, pode-se afirmar que o líquido existente no frasco número 4 é o:

- n-octano.
- n-nonano.
- n-heptano.
- n-pentano.
- n-hexano.

- 38 (UFRJ) A tabela seguinte contém os pontos de ebulição (P.E.), a 1 atm, medidos em °C, de diversos alcanos.

Alcano	P.E.	Alcano	P.E.
Metano	-161,5	Metilpropano	-10,5
Etano	-88,6	n-pentano	36,0
Propano	-44,5	Metilbutano	27,9
n-butano	-0,5	Dimetilpropano	9,5

Com base nos dados da tabela, estabeleça a relação entre os pontos de ebulição e:

- a cadeia dos alcanos de cadeia normal;
- as ramificações dos alcanos isômeros de cadeia ramificada.

- 39 (UCSal-BA) Benzeno, tolueno e p-xileno são hidrocarbonetos aromáticos que não reagem com água (mesmo aquecida) e insolúveis na mesma. São líquidos na temperatura e pressão ambientes:

	ponto de ebulição (°C) sob 1 atm
benzeno	80
tolueno	110
p-xileno	138

Amostras desses hidrocarbonetos foram adicionadas, aos poucos, a um bquer contendo água mantida aquecida a 90 °C sob pressão de 1 atm. Feito isto, deverá restar no bquer somente:

- a) água e tolueno. d) água e p-xileno.
b) água, benzeno e tolueno. e) água e benzeno.
c) água, p-xileno e tolueno.

- 40 (Unirio-RJ) "O petróleo, que só vinha trazendo más notícias para o Brasil por causa do aumento do preço internacional, deu alegrias na semana passada. O anúncio da descoberta de um campo na Bacia de Santos, na última terça-feira, teve efeito imediato nas bolsas de valores".

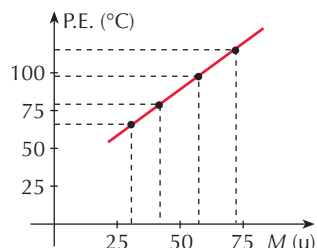
Revista *Veja*, setembro de 1999.

O petróleo, na forma em que é extraído, não apresenta praticamente aplicação comercial, sendo necessária a sua separação em diferentes frações. A separação dessas frações é feita considerando o fato de que cada uma delas apresenta um ponto de ebulição diferente. Entre os compostos abaixo, a fração que apresenta o maior ponto de ebulição é o(a):

- a) gás natural c) querosene e) parafina
b) óleo diesel d) gasolina

- 41 (UFRGS-RS) O gráfico ao lado apresenta os dados de massa molecular (M) × ponto de ebulição (P.E.) para os quatro primeiros termos da série homóloga dos álcoois primários.

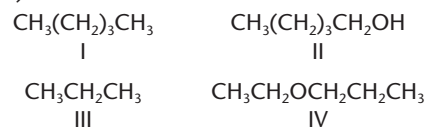
Analizando os dados



apresentados, verifica-se que os álcoois com massa molecular mais elevada apresentam:

- a) maiores pontos de ebulição, devido à formação de pontes de hidrogênio intermoleculares.
b) maiores pontos de ebulição, devido à polaridade do grupo OH.
c) maiores pontos de ebulição devido ao aumento do número de interações intermoleculares do tipo Van der Waals.
d) menores pontos de ebulição devido à diminuição do número de interações intermoleculares do tipo Van der Waals.
e) menores pontos de ebulição, pois o aumento da cadeia carbônica diminui a polaridade do grupo OH.

- 42 (UFMG) Considere as substâncias:



A alternativa que apresenta essas substâncias, em ordem crescente de temperaturas de ebulição, é:

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

- 43 (UFMT) Os valores dos pontos de fusão (P.F.), pontos de ebulição (P.E.) e massa molar de algumas substâncias são dados na tabela abaixo.

Substância	P.F. (°C)	P.E. (°C)	Massa molar (g/mol)
etanol	-114	78	46
propano	-187	-42	44
metil-propano	-160	-12	58
dimetil-propano	-19,8	9,5	72
n-butano	-135	0	58
metil-butano	-	30	72
n-pentano	-130	36	72
n-hexano	-94	69	86
heptanol-1	-	180	116
n-octano	-57	126	114
n-decano	-30	174	142
n-dodecano	-10	216	170

A partir das informações da tabela, identifique a afirmativa **incorreta**.

- a) Os alcanos de C_1 a C_4 são gases à temperatura e pressão ambiente, pois as forças de Van der Waals são pouco intensas entre moléculas apolares pequenas.
b) Alcanos de cadeia normal possuem P.E. maior que o de seus isômeros de cadeia ramificada, pois a intensidade das forças de atração entre moléculas vizinhas depende da simetria molecular.
c) O P.E. de alcanos de cadeia normal aumenta com o tamanho molecular em consequência do aumento da superfície de contato entre moléculas e, portanto, das forças intermoleculares.
d) Nos álcoois e nos alcanos com massas moleculares comparáveis (próximas), o P.E. dos álcoois é menor que o dos alcanos, porque a natureza altamente polar da ligação $\text{O} - \text{H}$ propicia o surgimento de forças intermoleculares pouco intensas denominadas ligações ponte de hidrogênio.

9 SOLUBILIDADE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

A **solubilidade** de um sólido em um líquido ou a **miscibilidade** entre líquidos depende principalmente das **forças intermoleculares** existentes. Daí a afirmação de que:

- substâncias **polares** se dissolvem em líquidos **polares**;
- substâncias **apolares** se dissolvem em líquidos **apolares**.

Ou, como se diz, de forma resumida, "semelhante dissolve semelhante".



Como consequência, verifica-se que a maioria das substâncias orgânicas (que são **apolares**) **não** se dissolve na água (que é um líquido **polar**). Pelo contrário, as substâncias orgânicas são, em geral, solúveis nos chamados **solventes orgânicos**, como os hidrocarbonetos, éteres, haletos etc., que são **apolares** (ou pouco polares).

Um caso interessante a considerar é o dos álcoois. Os monoálcoois mais simples são totalmente miscíveis com a água, como vemos na tabela seguinte.

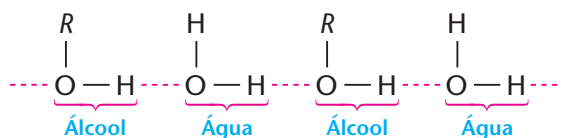
Álcool	Solubilidade em água (gramas/100 g de água)
metanol	infinita
etanol	infinita
propan-1-ol	infinita
butan-1-ol	7,9
pentan-1-ol	2,2
hexan-1-ol	0,6



EDUARDO SANTALÍESTRA

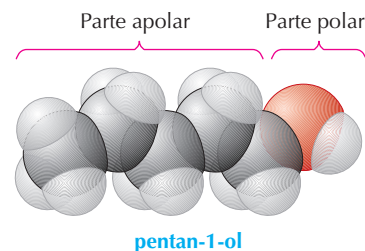
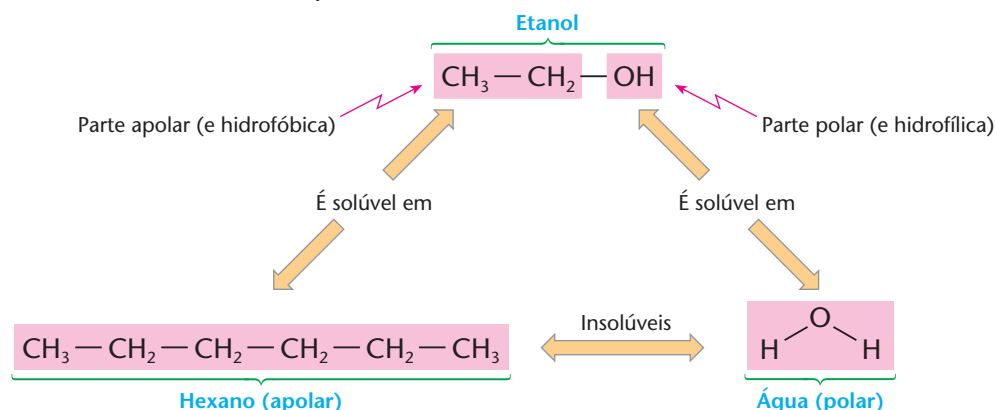
A gasolina, que é um líquido apolar, não se mistura com a água, que é um líquido polar.

A solubilidade é devida, neste caso, às pontes de hidrogênio formadas entre as moléculas do álcool e as da água:

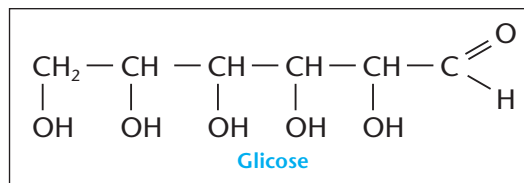


No entanto, à medida que aumenta a cadeia carbônica, os monoálcoois saturados tornam-se líquidos viscosos e cada vez menos solúveis em água e mais solúveis em solventes orgânicos. Acima de $C_{12}H_{25}OH$, eles são sólidos semelhantes à parafina. Para compreender esses fatos, basta lembrar que um álcool é formado por um **grupo orgânico (R)**, **apolar**, insolúvel em água e solúvel em solventes orgânicos, e pelo **grupo OH**, **altamente polar**, solúvel em água.

Tomando o etanol como exemplo, temos:



Assim, conforme haja predomínio do grupo **R** ou do **OH**, prevalecerão as propriedades do primeiro ou do segundo. Podemos comprovar esse fato, por exemplo, em poliálcoois de cadeia carbônica grande, que possuem muitas oxidrilas — esses compostos são polares e solúveis em água, como é o caso do açúcar chamado **glicose**:



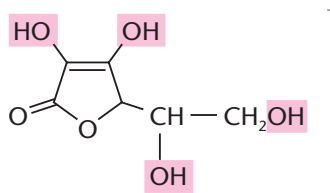
Uma propriedade fisiológica interessante a ser comentada é que o aumento do número de oxidrilas, numa cadeia carbônica, confere ao composto um sabor adocicado. Por exemplo, a glicerina $C_3H_5(OH_3)$ com três oxidrilas na molécula, é levemente adocicada; já o açúcar comum $C_{12}H_{14}O_3(OH)_8$ com oito oxidrilas, é bastante doce.



O USO E O ABUSO DE VITAMINAS

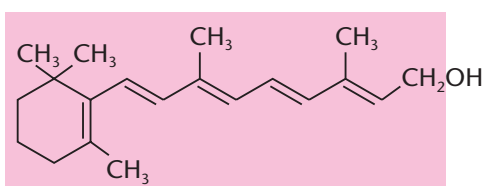
A questão da solubilidade é muito importante do ponto de vista biológico. Veja o caso das vitaminas. Elas são indispensáveis à nossa alimentação, pois regulam muitos processos vitais em nosso organismo. Quanto à solubilidade, as vitaminas se dividem em:

- **hidrossolúveis**: são as que se **dissolvem na água** e não se dissolvem em substâncias orgânicas, como, por exemplo, as “gorduras” existentes em nosso organismo. Por exemplo, a vitamina C:



A presença de vários grupos OH garante que a vitamina C seja solúvel em água (hidrossolúvel).

- **lipossolúveis** (lipo = gordura): são as que **não se dissolvem na água**, mas se dissolvem nas “gorduras”. Por exemplo, a vitamina A:



A predominância da cadeia carbônica e o fato de ter apenas um grupo OH fazem com que a vitamina A não seja solúvel em água, mas solúvel em compostos gordurosos (lipossolúvel).

A vitamina C é encontrada em frutas cítricas, brócolis, tomate etc. A **falta** dessa vitamina pode ocasionar, por exemplo, o **escorbuto**, doença que vitimou muitos marinheiros na época das Grandes Navegações e dos descobrimentos (viagens de Vasco da Gama, Pedro Álvares Cabral etc.). O **excesso** de vitamina C parece não ser prejudicial ao organismo, pois, sendo ela **hidrossolúvel**, qualquer excesso será rapidamente eliminado pela urina.

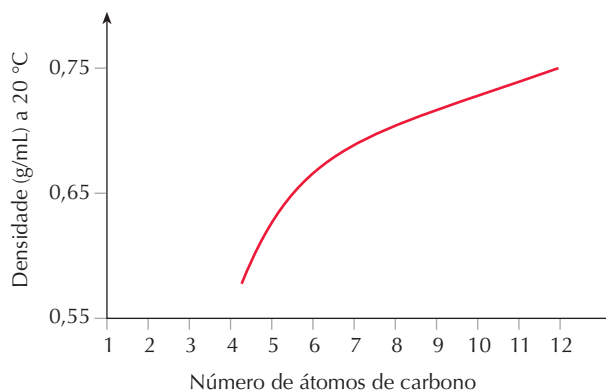
A vitamina A é encontrada no fígado do boi, dos peixes e também na gema de ovos, no espinafre etc. A **falta** dessa vitamina pode causar a **cegueira noturna**, pele seca, baixa resistência a infecções etc. O **consumo excessivo** de vitamina A pode ser prejudicial, pois, sendo lipossolúvel, ela é **retida** no organismo, principalmente no fígado, produzindo dores de cabeça, insônia, perda de cabelos etc.

10 DENSIDADE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

A **densidade** das substâncias depende principalmente de suas **massas moleculares**. Os **alcanos** líquidos, por exemplo, são **menos densos** que a água. É o que constatamos quando verificamos que a gasolina, o óleo *diesel*, a parafina etc. flutuam na água.

O gráfico ao lado nos mostra que a **densidade** dos alcanos de cadeia normal aumenta com o tamanho (e portanto com a massa) das moléculas, sem contudo ultrapassar a densidade da água ($d = 1 \text{ g/mL}$).

Uma justificativa para a menor densidade dos alcanos em relação à água é a seguinte: os alcanos são formados por átomos mais leves — carbono (massa atômica 12) e hidrogênio (massa atômica 1) — e suas moléculas permanecem mais espaçadas (devido às fracas forças de Van der Waals). A água, pelo contrário, é formada por um átomo mais pesado — oxigênio (massa atômica 16) —, além do hidrogênio, e suas moléculas permanecem menos espaçadas (devido às pontes de hidrogênio).

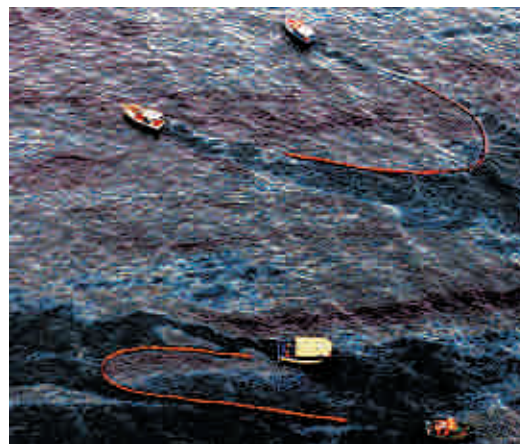




Essa diferença de densidades tem várias consequências na vida diária. Por exemplo:

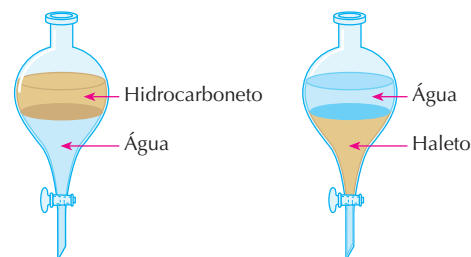
- nos acidentes de vazamento de petróleo no mar, verifica-se que o petróleo flutua sobre a água, pois é **imiscível** e **menos denso** que a água do mar;
- os incêndios com gasolina, óleo *diesel* etc. **não devem ser combatidos com água**, pois, se fossem, as chamas iriam “correr” sobre a água, espalhando o fogo e agravando o incêndio.

Outras funções orgânicas, formadas apenas por carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, continuam sendo, em geral, menos densas que a água. Um caso interessante, porém, é o dos **haletos orgânicos**. As massas atômicas do flúor (19), cloro (35,5), bromo (80) e iodo (127) já são bem maiores que as do carbono e do hidrogênio. Como consequência, os haletos líquidos são mais densos do que a água, como mostramos na figura ao lado; o CCl_4 , por exemplo, tem densidade igual a 1,59 g/mL, e o CH_2I_2 é o líquido mais denso da Química Orgânica ($d = 3,32$ g/mL).



REGINALDO PUPO / VALE PARABÁNO / AE

Barcos colocando barreiras de contenção de óleo na praia de Mococa, por causa do vazamento do petróleo *Nordic Marita*. São Sebastião, SP, 4 de junho de 2003.



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Do que depende a solubilidade e a miscibilidade entre as substâncias?
- As substâncias polares se dissolvem, geralmente, em líquidos polares ou apolares? E as substâncias apolares?
- Quando uma substância orgânica é, geralmente, solúvel em água?
- Do que depende a densidade das substâncias orgânicas?
- As substâncias orgânicas são mais densas ou menos densas que a água? Quando ocorrerá o contrário?

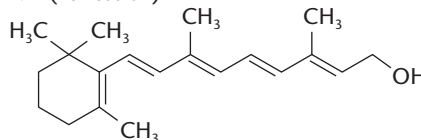


EXERCÍCIOS

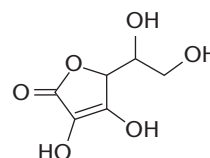
Registre as respostas em seu caderno

- 44 Qual dos compostos abaixo é solúvel em água?
- Pentano
 - Éter comum
 - Metanol
 - Tetracloroeto de carbono
 - Benzeno
- 45 (Vunesp) Considerando o aspecto da polaridade das moléculas, em qual das seguintes substâncias o benzeno — C_6H_6 — é *menos* solúvel?
- H_2O
 - C_6H_6
 - H_3COOH
 - CCl_4
 - H_3COH
- 46 (Ufes) O etanol se mistura com a água em qualquer proporção. Outra característica do etanol é que ele apresenta uma parte apolar em sua molécula e, por isso, também se dissolve em solventes apolares. Dados os álcoois:
- I. 2-butanol; II. n-hexanol; III. n-propanol; IV. n-octanol, qual é a opção que representa corretamente a ordem crescente de solubilidade em água dos álcoois acima?
- II, IV, III, I
 - III, II, I, IV
 - IV, II, III, I
 - III, I, II, IV
 - IV, II, I, III

47 (Fuvest-SP)



Vitamina A
(P.F. = 62 °C)



Vitamina C
(P.F. = 193 °C)

Uma das propriedades que determina a maior ou menor concentração de uma vitamina na urina é a sua solubilidade em água.

- Qual dessas vitaminas é mais facilmente eliminada na urina? Justifique.
- Dê uma justificativa para o ponto de fusão da vitamina C ser superior ao da vitamina A.



- 48 (Fuvest-SP) Em um laboratório, três frascos com líquidos incolores estão sem os devidos rótulos. Ao lado deles, estão os três rótulos com as seguintes identificações: ácido etanóico, pentano e 1-butanol. Para poder rotular corretamente os frascos, determinam-se, para esses líquidos, o ponto de ebulição (P.E.) sob 1 atm e a solubilidade em água (S) a 25 °C.

Líquido	P.E./°C	S/(g/ 100 mL)
X	36	0,035
Y	117	7,3
Z	118	infinita

Com base nessas propriedades, conclui-se que os líquidos X, Y e Z são, respectivamente:

- a) pentano, 1-butanol e ácido etanóico.
b) pentano, ácido etanóico e 1-butanol.
c) ácido etanóico, pentano e 1-butanol.
d) 1-butanol, ácido etanóico e pentano.
e) 1-butanol, pentano e ácido etanóico.
- 49 (UFRRJ) Um dos critérios utilizados pelos químicos para classificar as substâncias leva em consideração, principalmente, o tipo de elemento e o número de átomos desse elemento. Muitas propriedades são decorrentes dessas combinações. A tabela abaixo contém propriedades de algumas substâncias.

Substâncias	P.F. (°C)	P.E. (°C)	d (g/mL)	Solubilidade em H ₂ O
Glicerina	20	290	1,26	Muito solúvel
Eugenol	-7,5	253	1,07	Insolúvel
Etanodiol	-144	35	0,84	Pouco solúvel

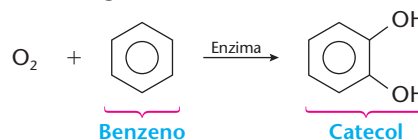
- a) Em que estado físico se encontra a glicerina num dia muito frio, com a temperatura próxima a 0 °C?
b) Uma mistura de eugenol e glicerina pode ser separada por adição de água? Justifique.

- 50 (PUC-SP) Sobre os compostos butano, 1-butanol e ácido butanóico foram feitas as seguintes afirmações:

- I. Suas fórmulas moleculares são respectivamente C₄H₁₀, C₄H₁₀O e C₄H₈O₂.
II. A solubilidade em água do butano é maior do que a do 1-butanol.
III. O ponto de ebulição do ácido butanóico é maior do que o do 1-butanol.
IV. O ponto de fusão do butano é maior do que o do ácido butanóico.

Identifique a alternativa cujas afirmações estão **corretas**.

- a) I, III e IV
b) II e IV
c) I e III
d) III e IV
e) I e II
- 51 (UFG-GO) Quando uma pessoa inala benzeno, seu organismo dispara um mecanismo de defesa que o transforma no catecol, uma substância hidrossolúvel, como representado, a seguir:



- a) Por que o catecol é mais solúvel em água que o benzeno?
b) Explique por que, à temperatura ambiente e a 1 atm, o oxigênio é gás, o benzeno é líquido e o catecol é sólido.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 52 (Cesgranrio-RJ) "Uma blitz de fiscais da ANP (Agência Nacional de Petróleo) [...] interditou 19 postos de combustíveis em São Paulo [...], 14 deles por venda de gasolina adulterada."

Jornal do Brasil, 09/09/98.

A gasolina, composta basicamente por uma mistura de alcanos na faixa de C₆ a C₁₂ átomos de carbono, pode ser facilmente adulterada com substâncias mais baratas do que ela. De acordo com a regra de que "semelhante dissolve semelhante", identifique a opção que contém a única substância que, ao ser adicionada à gasolina, irá formar uma mistura heterogênea.

- a) Água
b) Hexanol
c) Hexano
d) Benzeno
e) 2-decanona
- 53 (Vunesp) Têm-se os seguintes pares de substâncias:
- I. n-octano e tetracloreto de carbono;
II. água e benzeno;
III. cloreto de hidrogênio gasoso e água.

- a) Quais desses três pares formam misturas homogêneas?
b) Explique, em termos de interações entre moléculas, por que os pares indicados formam misturas homogêneas.

- 54 (Fuvest-SP) Têm-se amostras de três sólidos brancos A, B e C. Sabe-se que devem ser naftaleno, nitrato de sódio e ácido benzóico, não necessariamente nessa ordem. Para se identificar cada uma delas, determinaram-se algumas propriedades, as quais estão indicadas na tabela abaixo:

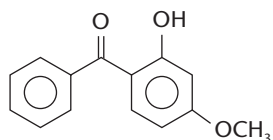
	A	B	C
Temperatura de fusão (°C)	306	80	122
Solubilidade em água	muito solúvel	praticamente insolúvel	um pouco solúvel

Esses dados indicam que A, B e C devem ser, respectivamente:

- a) ácido benzóico, nitrato de sódio e naftaleno.
b) ácido benzóico, naftaleno e nitrato de sódio.
c) naftaleno, nitrato de sódio e ácido benzóico.
d) nitrato de sódio, ácido benzóico e naftaleno.
e) nitrato de sódio, naftaleno e ácido benzóico.



- 55 (UFMT) Cuiabá é uma cidade muito quente. A exposição ao sol, às vezes, é inevitável. É comum o uso de protetores solares, que ajudam a bloquear a radiação UV antes que ela cause danos à pele. Para serem eficazes, os protetores devem ser à prova de água, mas mesmo assim eles acabam sendo removidos. Além disso, deve ser observado que a água doce dissolve os protetores com mais eficácia que a água salgada. Os agentes de proteção solar mais conhecidos são componentes orgânicos sintéticos e suas estruturas químicas usualmente incluem anel benzênico. Os mais utilizados são os derivados do ácido p-aminobenzoico, como, por exemplo, o **2-hidróxi-4-metóxi-benzofenona**, de fórmula:

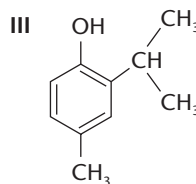
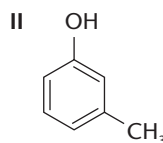
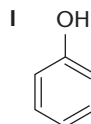


2-hidróxi-4-metóxi-benzofenona
(Ozibenzona)

Com relação ao composto ozibenzona, qual é a alternativa correta?

- a) É um composto aromático de função mista: cetona, fenol e éter.
- b) Trata-se de um hidrocarboneto aromático.
- c) A sua fórmula empírica é $C_7H_6O_3$.
- d) Trata-se de um composto com função éster, por isso não é facilmente removido pela ação da água salgada. Os ésteres são praticamente insolúveis em água.

- 56 (UFC-CE) A atividade bactericida de determinados compostos fenólicos deve-se, em parte, à atuação desses compostos como detergentes, que solubilizam e destroem a membrana celular fosfolipídica das bactérias. Quanto menor for a solubilidade dos compostos fenólicos em água, maior será a ação anti-séptica. Com relação às solubilidades dos compostos fenólicos I, II e III, em água, identifique a opção correta.

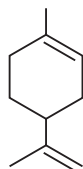


- a) I é mais solúvel que II e II é mais solúvel que III.
- b) I é menos solúvel que II e II é menos solúvel que III.
- c) II é menos solúvel que I e I é menos solúvel que III.
- d) II é mais solúvel que I e I é mais solúvel que III.
- e) I, II e III têm, individualmente, a mesma solubilidade.

LEITURA

A ARQUITETURA DA NATUREZA E A ARQUITETURA DA CIÊNCIA

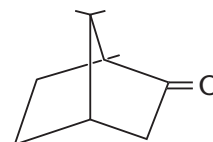
A presença de anéis em compostos orgânicos naturais é muito comum. Um dos casos mais simples é o do ciclo-hexano, que aparece em certos tipos de petróleo. Um pouco mais complexo é o caso dos terpenos e seus derivados. Por exemplo:



Compostos com um anel
(monocíclicos), como o limoneno



O limoneno é um hidrocarboneto cíclico, insaturado e volátil, existente nas cascas da laranja e do limão, e responsável pelo odor característico dessas frutas.



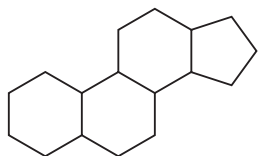
Compostos com dois anéis
(bicíclicos), como a cânfora



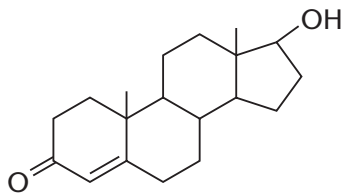
A cânfora é muito utilizada para o tratamento de contusões musculares.



Uma classe importante de compostos cíclicos é a dos **esteróides**, que engloba, dentre outros, os hormônios sexuais, o colesterol, a cortisona e os anabolizantes. Os esteróides naturais e os artificiais têm como estrutura fundamental quatro anéis ligados do seguinte modo:

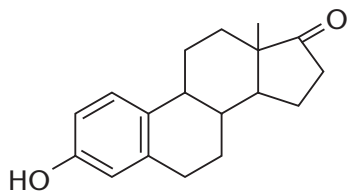


Como exemplos importantes, podemos citar:



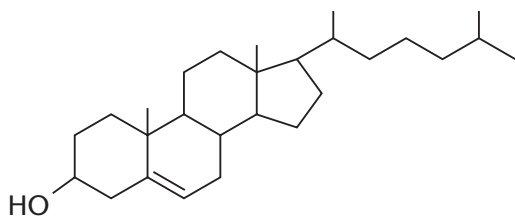
Testosterona

(um dos hormônios masculinos)



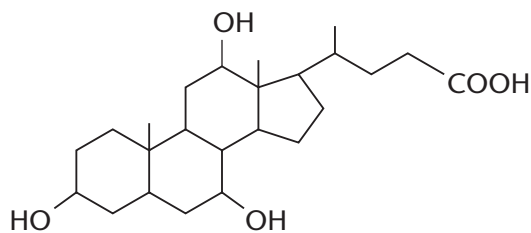
Estrona

(existe na urina de mulheres grávidas)



Colesterol

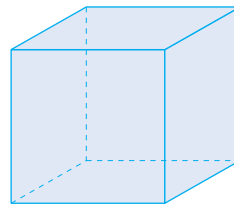
(causador das obstruções das coronárias)



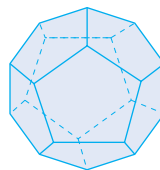
Ácido cólico

(um dos ácidos biliares produzidos pelo fígado)

Os cientistas, por sua vez, não só “imitam” estruturas desse tipo, mas já conseguiram criar estruturas cíclicas muito curiosas, como, por exemplo:

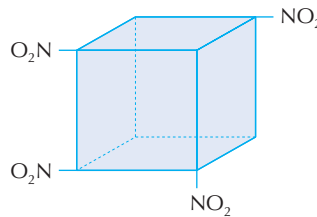


Cubano (C_8H_8) é um cubo com um grupo CH em cada vértice



Dodecaedrano ($C_{20}H_{20}$) é um dodecaedro com um grupo CH em cada vértice

O primeiro, por exemplo, dá origem ao tetranitrocubano ($C_8H_4N_4O_8$), explosivo violentíssimo, mas de difícil preparação.



Tetranitrocubano

Questões sobre a leitura

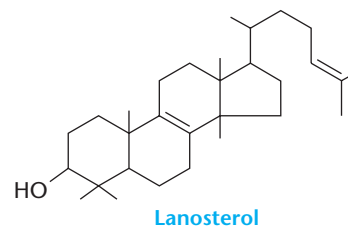
Responda em seu caderno

- 57 Com o passar do tempo, como foram se diversificando as estruturas das moléculas orgânicas?
- 58 A estrutura das moléculas orgânicas influi nas propriedades físicas da substância?

DESAFIO

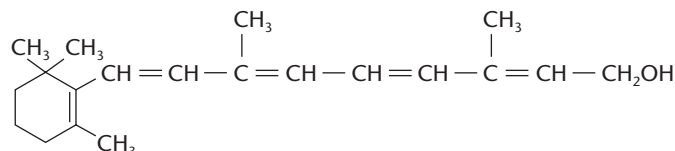
Registre as respostas em seu caderno

- 59 (Ufes) O lanosterol é um intermediário na biossíntese do colesterol, um importante precursor de hormônios humanos e constituinte vital de membranas celulares. Os números de carbonos terciários e quaternários com hibridização sp^3 e o número de elétrons π existentes na molécula do lanosterol são, respectivamente:
- a) 2, 4 e 2
b) 2, 4 e 4
c) 3, 3 e 2
d) 3, 4 e 2
e) 3, 4 e 4



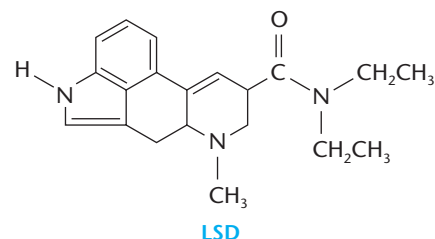
Lanosterol

- 60 (UFRRJ) O ácido benzóico é um conhecido aditivo químico muito utilizado como conservante na indústria alimentícia. As ligações sigma (σ) e pi (π) encontradas, respectivamente, em uma molécula desse conservante são em número de:
- a) 15 e 3
b) 15 e 4
c) 14 e 3
d) 14 e 4
e) 15 e 2
- 61 (Udesc) O beta-caroteno é um terpeno de cor laranja-avermelhada, presente em quase todas as plantas, sendo a cenoura seu exemplo mais comum. A cadeia do beta-caroteno, constituída de 40 carbonos, é transformada, em nosso organismo, em duas moléculas de outro terpeno: a **vitamina A**, essencial para a visão.



A respeito da *vitamina A*, identifique a alternativa **incorreta**.

- a) Apresenta 10 carbonos sp^3 e 10 carbonos sp^2 .
b) Apresenta 5 ligações pi.
c) Apresenta 6 carbonos primários, 9 carbonos secundários, 4 carbonos terciários e 1 carbono quaternário.
d) Apresenta 10 carbonos sp^3 e 10 carbonos sp .
e) A fórmula molecular é $C_{20}H_{30}O$.
- 62 (UFPR) O LSD inicialmente deveria ser utilizado como medicamento no tratamento de doenças mentais. Suas características estruturais e funções químicas, entretanto, fazem dessa substância um poderoso alucinógeno, com graves danos à saúde e conseqüências sociais desastrosas. Com relação à estrutura e funções químicas da molécula de LSD, é correto afirmar:
- a) A molécula de LSD tem em sua estrutura carbônica 11 carbonos com hibridização sp^2 e 8 carbonos com hibridização sp^3 .
b) A molécula de LSD possui a função amida.
c) A molécula de LSD possui um anel aromático.
d) A molécula de LSD possui as funções cetona e amida.
e) A molécula de LSD possui as funções nitro e amida.



- 63 (UCDB-MS) Considere as substâncias abaixo:



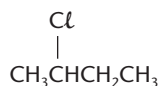
①



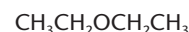
②



③



④



⑤

e as seguintes afirmações:

- I. 2 e 4 são insolúveis em água, devido à sua polaridade;
II. 1 e 3 são totalmente solúveis em água, uma vez que são dois álcoois;
III. 3 é pouco solúvel em água devido à longa cadeia carbônica, apesar de ser um álcool;
IV. 5 é solúvel em água, apesar de pouco, devido à presença do átomo de oxigênio.

Identifique a alternativa correta.

- a) I, II e IV estão corretas.
b) I, III e IV estão corretas.
c) Somente I e III estão corretas.
d) Somente II e IV estão corretas.
e) Somente II está correta.
- 64 (UFV-MG) Em um laboratório existem dois frascos contendo líquidos puros, identificados por A e B. O quadro abaixo apresenta algumas informações sobre esses líquidos.

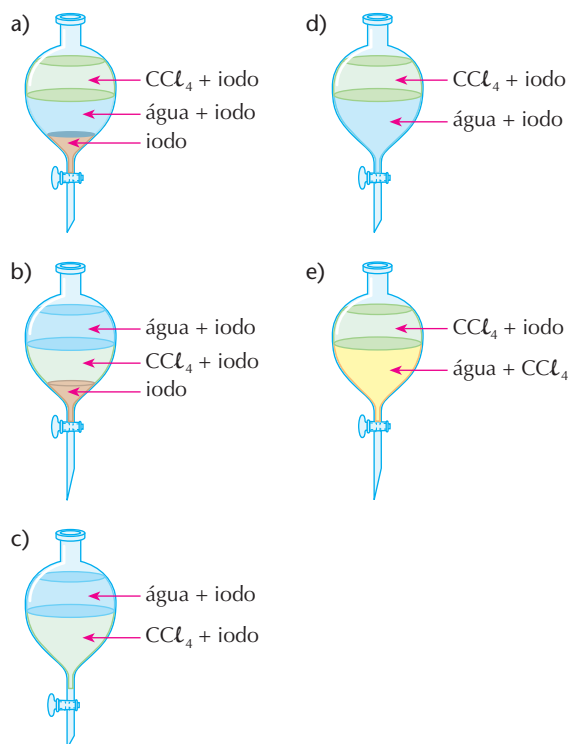
Rótulo	Ponto de ebulição/ $^{\circ}C$	Solubilidade em água
A	125,6	Insolúvel
B	78,5	Solúvel

- a) Relacione as estruturas abaixo com os rótulos
Estrutura: $CH_3[CH_2]_6CH_3$ CH_3CH_2OH
b) Que procedimento permitiria a separação de uma mistura de iguais volumes de água e da substância A?
c) Que procedimento permitiria a separação de uma mistura de iguais volumes de água e da substância B?

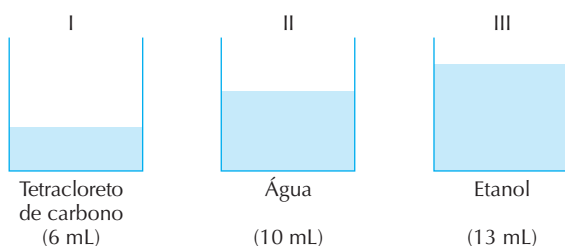
65 (Fuvest-SP) Propriedades de algumas substâncias:

Substância	Ponto de fusão (°C)	Solubilidade (g/100 cm ³) a 25 °C		Densidade (g/cm ³) a 25 °C
		em água	em CCl ₄	
CCl ₄	-23,0	≈0	—	1,59
Iodo	113,5	0,03	2,90	4,93
Água	0,0	—	≈0	1,00

A 25 °C, 3,00 g de iodo, 70 cm³ de água e 50 cm³ de CCl₄ são colocados em um funil de separação. Após agitação e repouso, qual dos esquemas abaixo deve representar a situação final?



- 66 (UFRJ) A solubilidade dos compostos é um conhecimento muito importante em Química. Sabe-se que, de uma forma geral, substâncias polares dissolvem substâncias polares e substâncias apolares dissolvem substâncias apolares. Em um laboratório, massas iguais de tetracloreto de carbono, água e etanol foram colocadas em três recipientes idênticos, conforme se vê na figura a seguir.



- a) Mostre, por meio de desenhos semelhantes ao apresentado, como fica a mistura de I e II, identificando cada substância, e como fica a mistura de II e III.
b) A graxa lubrificante utilizada em automóveis é uma mistura de hidrocarbonetos pesados derivados de petróleo com aditivos diversos. Indique qual, dentre os três solventes apresentados, é o mais adequado para remover uma mancha de graxa em uma camisa. Justifique sua resposta.

- 67 (UFPR) Com o objetivo de reduzir a emissão de poluentes pelos veículos automotivos, foi definido, por Medida Provisória do Governo Federal, um aumento de 22% para 24% de álcool anidro na gasolina.

Para determinar o teor de álcool em uma amostra de gasolina, utiliza-se o seguinte procedimento:

- mistura-se 50 mL de gasolina com 50 mL de água;
- agita-se a mistura;
- após a formação de duas fases, mede-se o volume da fase aquosa.

Considere que a adição de um volume V_1 de água a um volume V_2 de etanol produz uma mistura de volume total $V_t = V_1 + V_2$.

Com base nas informações acima e em conhecimentos sobre o álcool e a água, é possível afirmar que estão corretas quais alternativas?

- Se o volume final da fase aquosa for 60 mL, significa que o aumento de 10 mL corresponde ao álcool, concluindo-se que a gasolina contém 20% de álcool.
 - O álcool é um solvente orgânico, porém dissolve-se na água devido às fortes interações intermoleculares conhecidas como efeito do íon comum.
 - A fórmula molecular de um álcool alifático saturado é $C_nH_{2n+1}O$.
 - Para que a amostra de gasolina apresente o teor alcoólico de acordo com o previsto pela Medida Provisória, o volume da fase aquosa deve ser de 74 mL.
 - Nesta análise, o álcool presente na gasolina transfere-se preferencialmente para a fase aquosa por ser mais solúvel nesta.
- 68 (UFBA) Com base nos conhecimentos sobre compostos de carbono e funções orgânicas, pode-se afirmar:
- (01) $CH_3CH(OH)COOH$ apresenta os grupos funcionais dos álcoois e dos ácidos carboxílicos.
 - (02) Hidrocarbonetos aromáticos são compostos de cadeia saturada.
 - (04) Nos monoálcoois primários de cadeia normal, o ponto de ebulição aumenta com o aumento da massa molar.
 - (08) A estrutura H_2C-CH_2 representa a fórmula de um éter.
 - (16) H_3CCONH_2 representa a fórmula da metanoamida.
 - (32) Nas fases líquida e sólida, os hidrocarbonetos alifáticos apresentam interações do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido.
 - (64) Na destilação fracionada do petróleo, as frações dos componentes de maior massa molar destilam a uma temperatura mais baixa.

Tópicos do capítulo

1ª parte: Isomeria plana

- 1 Isomeria de cadeia (ou de núcleo)
- 2 Isomeria de posição
- 3 Isomeria de compensação (ou metameria)
- 4 Isomeria de função (ou funcional)

2ª parte: Isomeria espacial

- 1 Isomeria cis-trans (ou geométrica)
- 2 Isomeria óptica

Leitura: A natureza é quiral



A moça e sua imagem refletida no espelho são figuras simétricas em relação ao plano do espelho.

Apresentação do capítulo

Na Química Orgânica é muito comum que os mesmos átomos se agrupem de formas diferentes, produzindo estruturas moleculares distintas e, conseqüentemente, substâncias também distintas. Por exemplo: com a fórmula $C_{20}H_{42}$ existem 366.319 “arrumações” diferentes de seus 20 átomos de carbono. Esse fenômeno, denominado **isomeria**, é muito freqüente e importante na Química Orgânica e, mais ainda, na Bioquímica, uma vez que enzimas e hormônios vegetais e animais, em geral, somente têm atividade biológica quando seus átomos estão arrumados em uma estrutura bem definida. Uma conseqüência direta desse fato é que certos medicamentos somente agem de modo benéfico, em nosso organismo, se suas moléculas tiverem uma arrumação bem definida de seus átomos.

INTRODUÇÃO

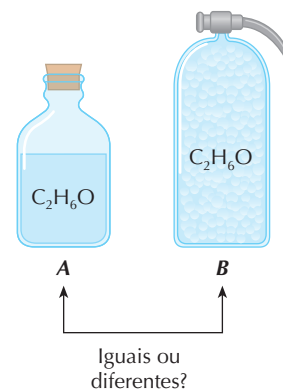
Existem duas substâncias, que chamaremos de *A* e *B*, com a mesma fórmula molecular (C_2H_6O):

- a **substância A** é um líquido incolor, que ferve a $78,5\text{ }^\circ\text{C}$ e apresenta uma certa reatividade química;
- a **substância B** é um gás incolor, que se liquefaz somente a $23,6\text{ }^\circ\text{C}$ abaixo de zero e tem reatividade química muito baixa.

Como são possíveis diferenças tão grandes, se *A* e *B* têm a mesma fórmula C_2H_6O ? Simplesmente porque esses átomos estão arrumados diferentemente:

- a **substância A** é um álcool: $CH_3 - CH_2 - OH$;
- a **substância B** é um éter: $CH_3 - O - CH_3$.

Dizemos que *A* e *B* são **isômeros** e chamamos esse fenômeno de **isomeria**.



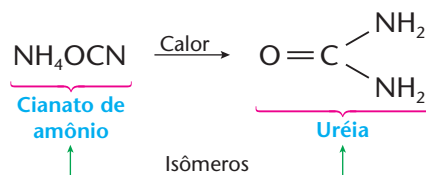
Isômeros são compostos de mesma fórmula molecular que apresentam propriedades diferentes devido a fórmulas estruturais diferentes.

A palavra **isômero** vem do grego — *isos*, igual; *mero*, parte. O fenômeno da isomeria, na Química, é semelhante ao fenômeno da existência de palavras diferentes pela simples permutação de letras como, por exemplo, AMOR e ROMA.

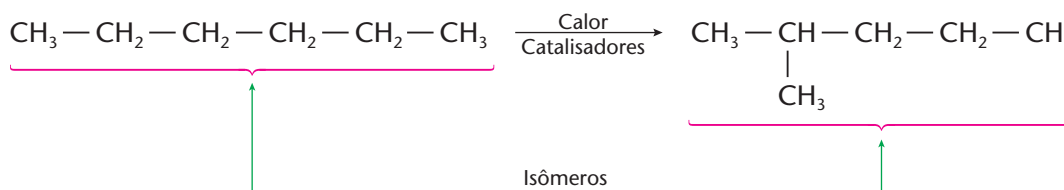
A isomeria é um fenômeno muito comum na Química Orgânica. Exemplos:

- com fórmula C_5H_{12} existem 3 isômeros;
- com fórmula $C_{10}H_{22}$ existem 75 isômeros;
- com fórmula $C_{20}H_{42}$ existem 366.319 isômeros.

O próprio “nascimento” da Química Orgânica ocorreu por meio da isomeria, pois a síntese de Wöhler, que citamos à página 4, é uma **reação de isomerização**:



Na indústria petroquímica, por exemplo, as reações de isomerização, que transformam alcanos normais em ramificados, são empregadas para melhorar a qualidade das gasolinas:



Atualmente, a indústria farmacêutica produz uma variedade cada vez maior de medicamentos que, possuindo geometria molecular bem definida, agem de maneira mais eficaz no combate a certas enfermidades, como vamos detalhar no final deste capítulo.

De um modo amplo, a isomeria pode ser dividida em:

- **isomeria plana**, que depende da localização dos átomos na molécula e que pode ser explicada por **fórmulas estruturais planas**;
- **isomeria espacial** ou **estereoisomeria** (do grego *stereos*, espacial), que depende da orientação dos átomos no espaço e só pode ser explicada por **fórmulas estruturais espaciais**.

1ª PARTE: ISOMERIA PLANA

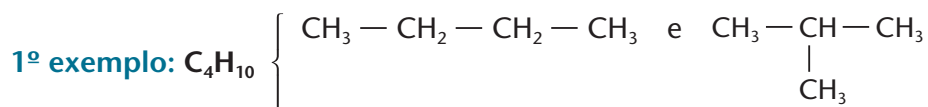
Isomeria plana ocorre quando a diferença entre os isômeros pode ser explicada por fórmulas estruturais planas.

Os casos mais comuns de isomeria plana são:

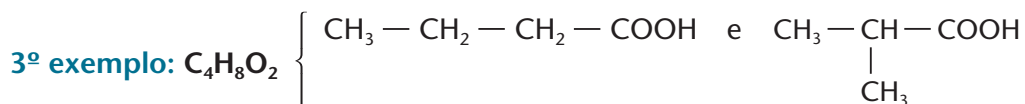
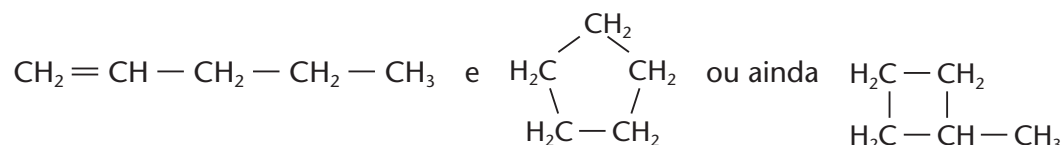
- isomeria de cadeia (ou de núcleo);
- isomeria de posição;
- isomeria de compensação (ou metameria);
- isomeria de função (ou funcional);
- tautomeria.

1 ISOMERIA DE CADEIA (OU DE NÚCLEO)

Isomeria de cadeia (ou de núcleo) é aquela em que os isômeros têm cadeias (ou núcleos) diferentes.



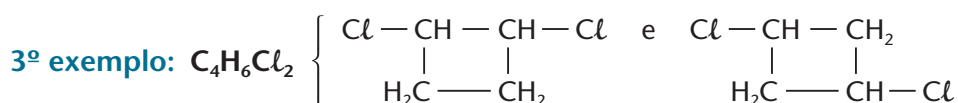
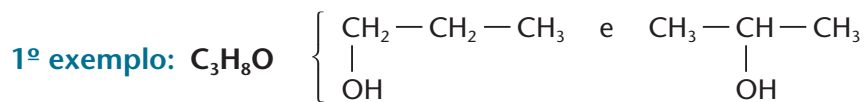
2º exemplo: C_5H_{10}



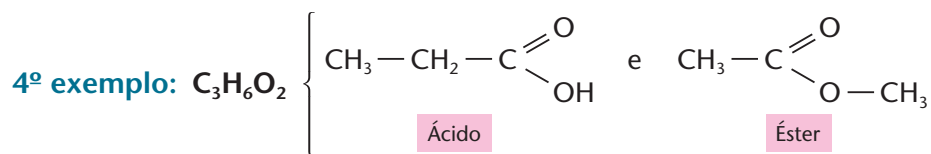
Esses isômeros diferem entre si pelo fato de a cadeia (ou núcleo) aumentar ou diminuir, havendo uma compensação na quantidade e tamanho das ramificações (veja o 1º e o 3º exemplos). Nesse caso, pode ocorrer também a isomeria entre um composto acíclico e um cíclico, como no 2º exemplo.

2 ISOMERIA DE POSIÇÃO

Isomeria de posição ocorre quando os isômeros têm a mesma cadeia carbônica, mas diferem pela **posição** de ramificações ou de ligações duplas ou triplas.



Nesse tipo de isomeria, os isômeros também pertencem sempre à mesma função química.



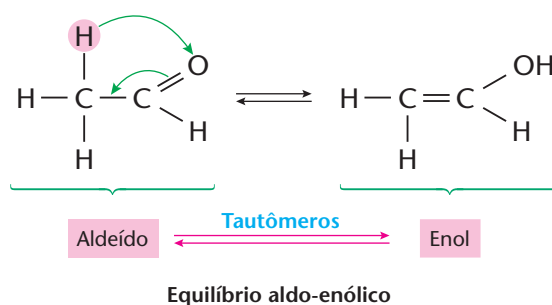
4.1. Tautomeria

Tautomeria é o caso particular de isomeria funcional em que os dois isômeros ficam em equilíbrio químico dinâmico.

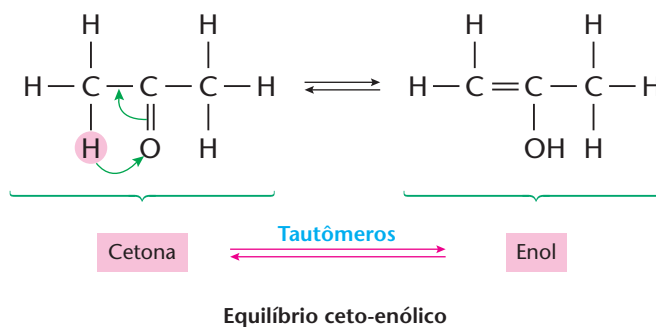
Os casos mais comuns de tautomeria ocorrem entre:

- aldeído e enol;
- cetona e enol.

Consideremos como 1º exemplo o caso do etanal ou aldeído acético ($CH_3 - CHO$):



Como 2º exemplo citamos o caso de equilíbrio entre uma cetona e um enol que, na verdade, é idêntico ao caso anterior:



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são isômeros?
- Do que depende a isomeria plana, como ela pode ser explicada e quando ela ocorre?
- Do que depende a isomeria espacial e como ela pode ser explicada?
- O que é isomeria de cadeia?
- Quando ocorre isomeria de posição?
- Quando ocorre isomeria de compensação (ou metameria)?
- Quando ocorre isomeria de função?
- O que é tautomeria?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

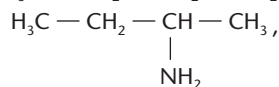
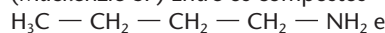
1 (PUC-MG) Analise os compostos a seguir.

1. CH_3COCH_3
2. $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
3. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
6. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$

São isômeros os pares:

- a) 1 e 5; 2 e 4
- b) 2 e 4; 3 e 5
- c) 1 e 3; 2 e 4
- d) 3 e 6; 1 e 5
- e) 2 e 4; 3 e 6

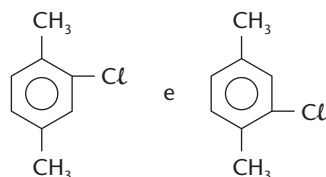
2 (Mackenzie-SP) Entre os compostos



ocorre isomeria de:

- a) metameria.
- b) posição.
- c) função.
- d) cadeia.
- e) tautomeria.

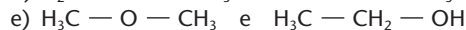
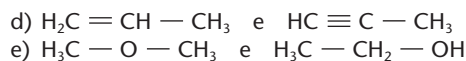
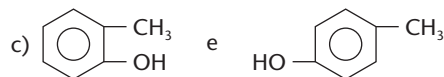
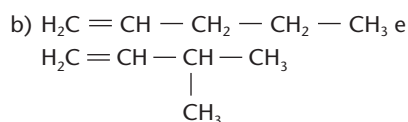
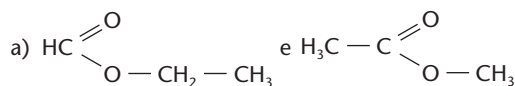
3 (UFMA) Os seguintes compostos



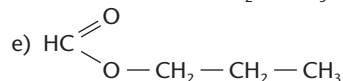
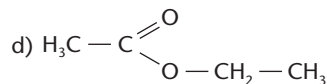
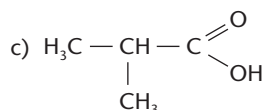
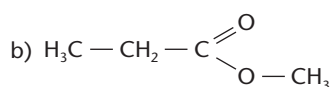
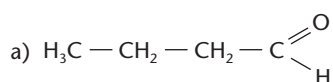
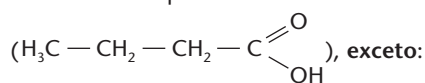
apresentam:

- a) isomeria de compensação.
- b) isomeria de cadeia.
- c) isomeria funcional.
- d) isomeria de posição.
- e) tautometria.

4 (Mackenzie-SP) Dentre os compostos formulados, os que apresentam isomeria de função são:



5 (Mackenzie-SP) As substâncias a seguir formuladas são todas isômeros planos do ácido butanóico



6 (Mackenzie-SP) Qual é a alternativa que apresenta um par de isômeros planos?

- a) metóxi-metano e etano
- b) pentanal e 2-metil-1-butanol
- c) 3-metil-pentano e 2,3-dimetil-butano
- d) 1,2-di-hidróxi-propano e ácido propanóico
- e) trimetilamina e etildimetilamina

7 (Fesp-PE) A propanona e o isopropanol são casos típicos de isomeria:

- a) de cadeia
- b) de tautomeria
- c) de metameria
- d) de posição
- e) estereoisomeria

8 (Uece) O par de substâncias orgânicas que melhor poderia representar um tipo de isomeria estrutural que tivesse o nome de isomeria cadeia-anel, seria:

- a) 1-etil-3-metilciclobutano e propilciclobutano.
- b) etilciclobutano e metilciclopentano.
- c) 1-etil-1-metilciclopentano e 1-etil-3-metilciclopentano.
- d) 3-etilpentano e 2-metilhexano

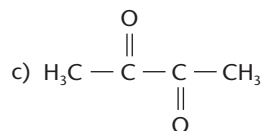
9 (Uema) A sequência obtida, ao se correlacionarem os pares de compostos com o tipo de isomeria que existe entre eles, é:

() n-pentano e metilbutano	1 - isômeros funcionais
() propanol-1 e propanol-2	2 - isômeros de compensação
() etóxi-etano e metóxi-propano	3 - isômeros de posição
() metóxi-metano e etanol	4 - isômeros de cadeia
a) 4, 3, 1, 2	d) 3, 4, 2, 1
b) 3, 2, 1, 4	e) 4, 3, 2, 1
c) 2, 1, 4, 3	

10 (UFSM-RS) O ácido butírico (ácido butanóico) é um ácido carboxílico encontrado em queijo velho, manteiga rançosa e transpiração humana. Um dos seus isômeros funcionais é utilizado na indústria de alimentos, em mistura ou sozinho, para dar sabor de maçã.

Qual dos compostos a seguir, quando colocado na gelatina, tem esse sabor?

- a) $\text{H}_3\text{C} - \text{COOC}_2\text{H}_5$
- b) $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOC}_2\text{H}_5$





- 11 (Uerj) Na tentativa de conter o tráfico de drogas, a Polícia Federal passou a controlar a aquisição de solventes com elevado grau de pureza, como o éter (etóxi-etano) e a acetona (propanona). Hoje, mesmo as universidades só adquirem esses produtos com a devida autorização daquele órgão. Identifique a alternativa que apresenta, respectivamente, isômeros funcionais dessas substâncias?
- a) butanal e propanal.
b) 1-butanol e propanal.
c) butanal e 1-propanol.
d) 1-butanol e 1-propanol.
- 12 (UFRGS-RS) A creolina, usada como desinfetante, contém cresóis, que são hidróxi-metil-benzenos de fórmula molecular C_7H_8O . Esses cresóis podem apresentar isomeria:
- a) de função e cadeia. d) de posição e função.
b) de cadeia e tautomeria. e) de função e metameria.
c) de cadeia e posição.
- 13 (Cesgranrio-RJ) Quantos éteres acíclicos diferentes têm fórmula molecular $C_4H_{10}O$?
- a) 1 c) 3 e) 5
b) 2 d) 4
- 14 (Mackenzie-SP) O número máximo de isômeros de fórmula molecular C_5H_{12} é:
- a) 6 c) 4 e) 2
b) 5 d) 3
- 15 (PUC-RJ) Dada a fórmula molecular C_5H_{10} , o número de isômeros planos contendo o anel ciclopropano é:
- a) 2 c) 4 e) 6
b) 3 d) 5
- 16 (FMTM-MG) O número total de isômeros com fórmula molecular $C_3H_6Br_2$ é igual a:
- a) 2 c) 4 e) 6
b) 3 d) 5

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 17 (UFMS) Examine cada par de estruturas e escolha os pares onde seus membros são isômeros:
- (01) $HO - CH_3$ e $CH_3 - OH$
(02) $CH_3 - NH - CH_3$ e $CH_3CH_2 - NH_2$
(04) $\begin{array}{c} CH_2CH_3 \\ | \\ CH_2CH_2CHCH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ e $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CH_2CH_2CH_2CHCH_3 \end{array}$
(08) $CH_2 = CHCH_2CH_3$ e $CH_3CH = CHCH_3$
(16) $\begin{array}{c} O \\ || \\ CH_3CH_2COH \end{array}$ e $\begin{array}{c} O \\ || \\ HO - CCH_3 \end{array}$
(32) $\begin{array}{c} O \\ || \\ CH_3CH_2COH \end{array}$ e $\begin{array}{c} O \\ || \\ CH_3CH_2CH \end{array}$
- 18 (Cesgranrio-RJ) Duas substâncias de odores bem distintos curiosamente têm fórmula molecular idêntica ($C_6H_{12}O_2$), o que caracteriza o fenômeno da isomeria. Os odores e as substâncias citadas são responsáveis, respectivamente, pelo mau-cheiro exalado pelas cabras ($CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - COOH$) e pela essência do morango ($CH_3 - COO - CH_2 - CHCH_3 - CH_3$).



O tipo de isomeria que se verifica entre as duas substâncias é:

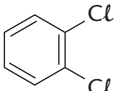
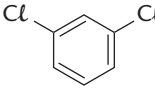
- a) de cadeia
b) de função
c) de posição
d) de compensação
e) tautomeria



- 19 (Ufes) Associe os pares de compostos da coluna à esquerda com o tipo de isomeria existente entre eles, na coluna à direita.

I. $CH_3 - S - CH_2 - CH_2 - CH_3$ e $CH_3 - CH_2 - S - CH_2 - CH_3$ 1. Isomeria de função

II.  e $CH_3 - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$ 2. Isomeria de compensação

III.  e  3. Isomeria de cadeia

IV.  e  4. Isomeria de posição

Qual é a alternativa que apresenta uma associação correta?

- a) I - 3; II - 2; III - 4; IV - 1
b) I - 3; II - 2; III - 1; IV - 4
c) I - 2; II - 3; III - 1; IV - 4
d) I - 2; II - 3; III - 4; IV - 1
e) I - 1; II - 2; III - 3; IV - 4
- 20 (UCDB-MS) O composto 2 metil pentano é isômero de cadeia do composto:
- a) 2 metil, 3 etil pentano
b) 3 etil pentano
c) 2,3 dimetil butano
d) metil ciclopentano
e) dimetil propano
- 21 (UFV-MG) Considere os nomes dos hidrocarbonetos a seguir:
- I. 2,2-dimetilbutano
II. 3-metilexano
III. 1,2-dimetilciclobutano
IV. cicloexano
V. hex-1-eno

Identifique a opção que relaciona **corretamente** isômeros.

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



- a) 
- b) 
- c) 
- d) 
- e) 

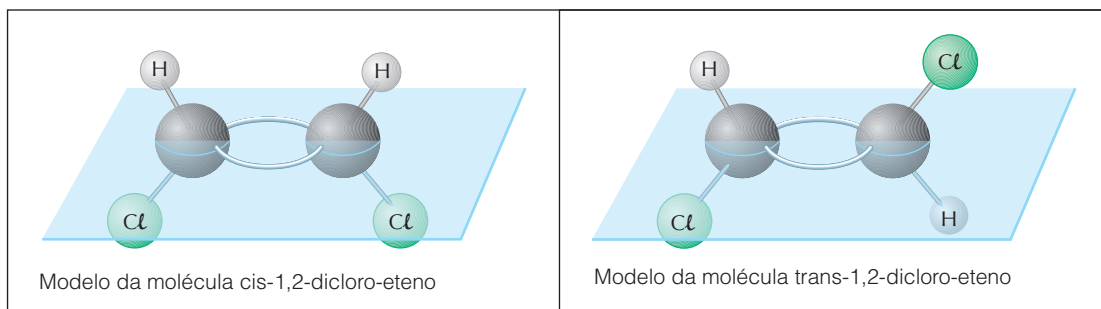
1 ISOMERIA CIS-TRANS (OU GEOMÉTRICA)

Pode ocorrer em dois casos principais, a saber:

- em compostos com duplas ligações;
- em compostos cíclicos.

1.1. Isomeria cis-trans em compostos com duplas ligações

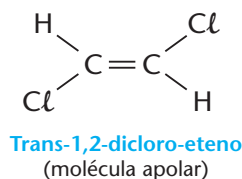
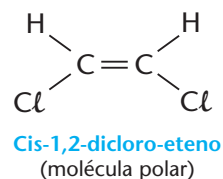
Seja o composto $\text{ClCH}=\text{CHCl}$. Usando-se o modelo de bolas, podemos ter as seguintes arrumações espaciais:



Repare na seguinte diferença:

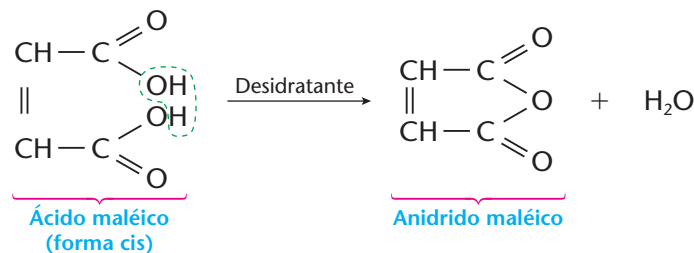
- na foto da esquerda, **os dois átomos de cloro estão do mesmo lado do plano que divide a molécula ao meio**; essa é a chamada **forma cis** (do latim *cis*, aquém de);
- na foto da direita, **os dois átomos de cloro estão em lados opostos do plano que divide a molécula ao meio**; essa é a chamada **forma trans** (do latim *trans*, para além de).

Os dois compostos dados também podem ser representados abreviadamente do seguinte modo:

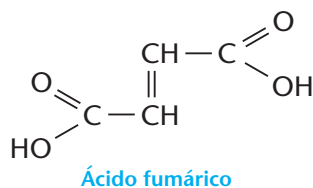


Em decorrência de suas diferentes estruturas, os isômeros cis e trans têm propriedades físicas (densidade, ponto de fusão, ponto de ebulição etc.) e propriedades químicas diferentes. Exemplos interessantes são os dos ácidos maléico e fumárico:

- o ácido maléico forma anidrido com facilidade, segundo a equação:



- o ácido fumárico, por sua vez, **não** forma anidrido, pois suas carboxilas estão em lados “opostos” da molécula:

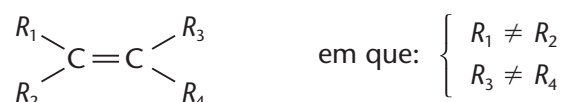




Além disso, podemos observar as diferenças nas propriedades físicas:

Propriedade física	Ácido maléico	Ácido fumárico
Solubilidade em água (g/100 g de solução, 25 °C)	44,1	0,70
Ponto de fusão (°C)	144	282
Ponto de ebulição (°C)	≈ 138	290

Generalizando, podemos dizer que ocorre isomeria cis-trans em compostos contendo ligação dupla que apresentam a estrutura:

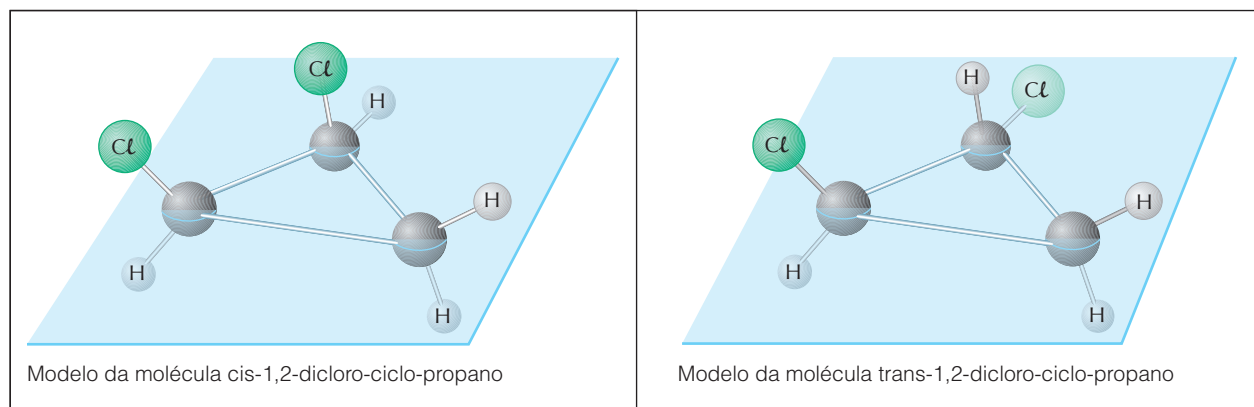


Note que R_1 (assim como R_2) pode ser igual ou diferente de R_3 e R_4 .

1.2. Isomeria cis-trans em compostos cíclicos

Os compostos cíclicos apresentam um anel ou núcleo que é um **polígono plano ou reverso**. Conforme as ramificações (ou os substituintes) estejam **acima** ou **abaixo** desse polígono, podem surgir casos de isomeria cis-trans (aqui também chamada isomeria baeyeriana, como homenagem ao cientista Adolf von Baeyer).

Seja, por exemplo, o composto 1,2-dicloro-ciclo-propano. Ele poderá apresentar as seguintes estruturas:



Na foto da esquerda, **os dois átomos de cloro estão acima do plano do anel**; na foto da direita, **um átomo de cloro está acima e o outro está abaixo do plano do anel**. **As duas estruturas não podem ser superpostas**, de modo que temos **dois isômeros diferentes** — o primeiro é o **cis**, e o segundo, o **trans**.

REVISÃO

Responda em
seu caderno

- O que é isomeria espacial?
- A isomeria geométrica ou cis-trans pode ocorrer em quais casos?





EXERCÍCIOS

Registre as respostas
em seu caderno

29 (UCDB-MS) Qual das seguintes substâncias

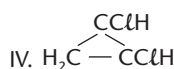
- I. $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$
- II. $\text{CH}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$
- III. $\text{CH}_3\text{BrC} = \text{CCH}_3\text{Cl}$
- IV. $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHC}_2\text{H}_5$

apresenta isomerismo geométrico?

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

30 (Unisinos-RS) As fórmulas de quatro compostos orgânicos são:

- I. $\text{H}_2\text{C} = \text{CHCH}_3$
- II. $\text{ClHC} = \text{CHCl}$
- III. $(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC} - \text{CH}_3$



O(s) que apresenta(m) isomeria geométrica ou cis-trans é(são):

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

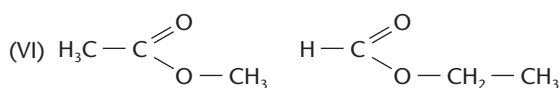
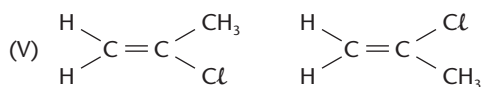
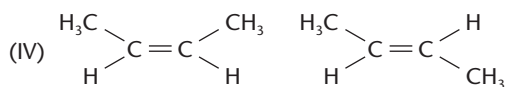
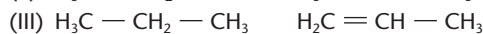
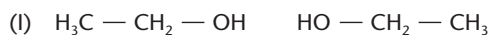
31 (Vunesp) Apresenta isomeria geométrica:

- a) 2-penteno
- b) 1,2-butadieno
- c) propeno
- d) tetrabromoetileno
- e) 1,2-dimetilbenzeno

32 Indique qual dos seguintes compostos não apresenta isomerismo geométrico (cis-trans):

- a) buteno-2
- b) 1,2-dicloroeteno
- c) penteno-2
- d) 1-cloropropeno
- e) 2-metilbuteno-2

33 (PUC-SP) A seguir são apresentados alguns pares de estruturas:



Os pares de estruturas que são isômeros entre si são:

- a) II, IV e VI.
- b) I, II e VI.
- c) I, II e IV.
- d) I, II, IV e V.
- e) II, IV, V e VI.

34 (UFF-RJ) Na tabela 1 são apresentados pares de substâncias orgânicas; na tabela 2, possíveis correlações entre esses pares:

Tabela 1 — Pares

1. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ e $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
2. $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Br} \end{array}$ e $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
3. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ e $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$
4. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ e $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$

Tabela 2 — Correlações

- Isômeros geométricos
- Isômeros estruturais (de cadeia)
- Não são isômeros
- Isômeros funcionais

Após numerar a tabela 2 em relação aos pares da tabela 1, identifique a opção que apresenta a numeração correta de cima para baixo.

- a) 1, 2, 4, 3
- b) 2, 1, 3, 4
- c) 2, 4, 3, 1
- d) 3, 2, 1, 4
- e) 3, 4, 2, 1

35 (Vunesp) Entre os compostos

- I. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$,
- II. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ e
- III. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$

apresentam isomeria geométrica:

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

36 Considerando os casos de isomeria plana e cis-trans, quantos isômeros existem com a fórmula $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$?

37 (PUC-SP) O hidrocarboneto acíclico mais simples que apresenta isomeria cis-trans é o:

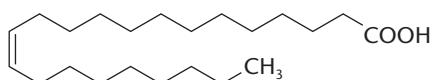
- a) eteno
- b) propeno
- c) buteno-1
- d) buteno-2
- e) penteno-1

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 38 (Uece) Uma fórmula estrutural plana e acíclica representa dois isômeros geométricos quando existem:
- somente carbonos saturados.
 - uma tripla ligação entre dois átomos de carbono.
 - somente carbonos sp e sp^3 .
 - radicais diferentes ligados a cada um dos carbonos da dupla ligação.

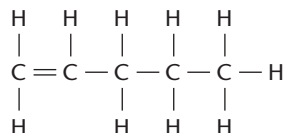
- 39 (Unifor-CE) O composto representado pela fórmula



- admite um isômero trans.
- é um ácido graxo (ácido carboxílico com cadeia longa).
- tem fórmula molecular $C_{22}H_{42}O_2$.

Está correto o que se afirma em:

- I, somente.
 - II, somente.
 - III, somente.
 - II e III, somente.
 - I, II e III.
- 40 (Cesgranrio-RJ) Dados os seguintes compostos orgânicos:
- $(CH_3)_2C = CCl_2$
 - $(CH_3)_2C = CClCH_3$
 - $CH_3ClC = CClCH_3$
 - $CH_3FC = CClCH_3$
- identifique a opção correta:
- Os compostos I e III são isômeros geométricos.
 - Os compostos II e III são isômeros geométricos.
 - O composto II é o único que apresenta isomeria geométrica.
 - Os compostos III e IV são os únicos que apresentam isomeria geométrica.
 - Todos os compostos apresentam isomeria geométrica.
- 41 (PUC-SP) Identifique a alternativa que contém apenas isômeros do 1-penteno (C_5H_{10}).



- pentano, cis-2-penteno e ciclo-penteno
 - trans-2-penteno, pentanol e cis-3-penteno
 - 2-metil-1-penteno, trans-2-penteno e ciclo-pentano
 - cis-2-penteno, ciclo-pentano e 2-metil-1-butenol
 - 2-metil-1-butenol, ciclo-pentano e 2-metil-1-butanol
- 42 (UCS-RS) Isômeros são substâncias que têm a mesma fórmula molecular e diferem entre si pelo menos em uma propriedade, devido à diferente distribuição dos átomos nas moléculas. O número de estruturas de todos os isômeros planos e geométricos de fórmula molecular C_4H_8 é igual a:
- 4
 - 5
 - 6
 - 7
 - 8
- 43 (Fuvest-SP) Quantos isômeros estruturais e geométricos, considerando também os cíclicos, são previstos com a fórmula molecular C_3H_5Cl ?
- 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - 7
- 44 (UFPE) Um determinado jornal noticiou que "... a explosão foi causada pela substituição accidental do solvente *trans*-1,2-dicloroeteno pelo *cis*-1,2-dicloroeteno, que possui ponto de ebulição menor...". Sobre esta notícia podemos afirmar que:
- é incorreta, pois estes dois compostos são isômeros, portanto possuem as mesmas propriedades físicas.
 - é correta, pois o *trans*-1,2-dicloroeteno é polar, portanto deve ter ponto de ebulição maior que o do *cis*-1,2-dicloroeteno, que é apolar.
 - é incorreta, pois o *trans*-1,2-dicloroeteno é apolar, portanto deve ter ponto de ebulição menor que o do *cis*-1,2-dicloroeteno, que é polar.
 - é correta, pois o *trans*-1,2-dicloroeteno é apolar, portanto deve ter ponto de ebulição maior que o do *cis*-1,2-dicloroeteno, que é polar.
 - é incorreta, pois estes dois compostos são tautômeros e possuem o mesmo momento dipolar, portanto possuem o mesmo ponto de ebulição.

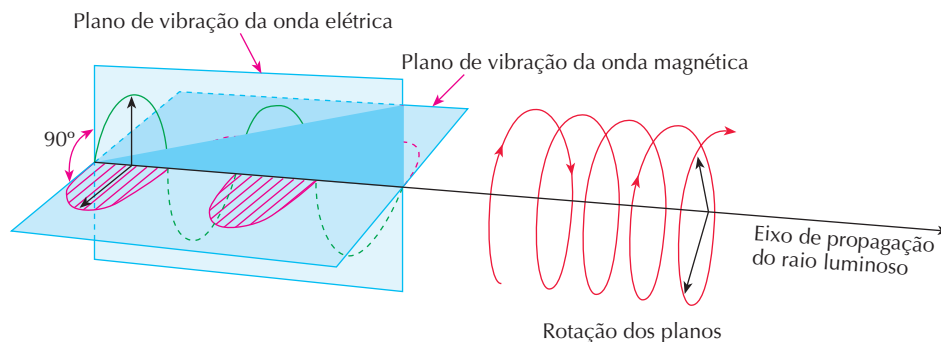
2 ISOMERIA ÓPTICA

2.1. Introdução

Inicialmente, vamos expor alguns conceitos e aspectos indispensáveis ao entendimento da isomeria óptica.

a) Luz natural e luz polarizada

A **luz comum** (ou **natural**) é formada por ondas eletromagnéticas, sendo que as ondas elétricas vibram em um plano e as magnéticas, em outro, perpendiculares entre si.

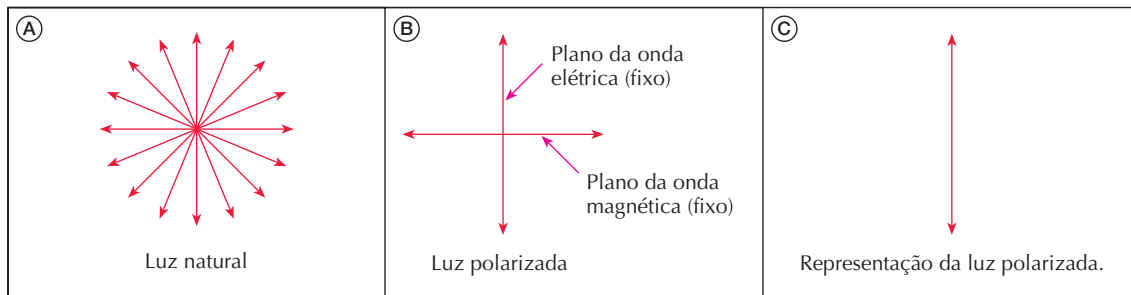




Além disso, à medida que a luz “caminha”, esses dois planos giram em torno de seu próprio eixo de propagação, de modo que, vendo a luz “de frente”, se pudéssemos enxergar essas vibrações, iríamos ver algo parecido com a figura A.

Pelo contrário, **na luz polarizada, os planos de vibração elétrico e magnético não giram**, de maneira que, “vendo-a de frente”, teríamos a figura B.

É comum representar a luz polarizada apenas por um dos planos (figura C).



b) Como polarizar a luz?

A maneira mais simples é usar o material denominado “polaróide”, no qual existem cristais de substâncias orgânicas complexas depositados sobre material plástico transparente. Por estarem convenientemente orientados, esses cristais polarizam a luz. Os polaróides são usados em óculos de sol, câmeras fotográficas etc.

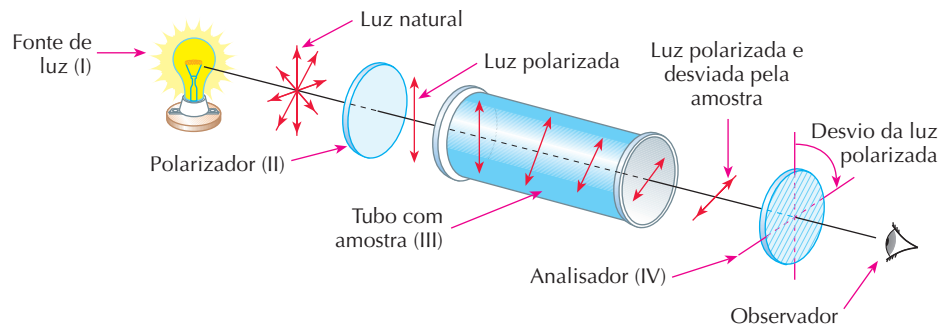


Dois óculos polaróides superpostos ainda permitem a passagem de uma certa quantidade de luz.



A luz não atravessa dois polaróides colocados perpendicularmente (a 90°).

No entanto, em trabalhos científicos que requerem maior precisão, costuma-se usar certas substâncias cristalinas, como, por exemplo, o **espató-da-islândia**, que é uma variedade especial e transparente de CaCO_3 . Com o espató-da-islândia são produzidos prismas especiais denominados **prismas de Nicol**, que são usados na construção dos **polarímetros** (dispositivos utilizados para medir a atividade óptica da substância em análise), como mostramos na figura seguinte.





No polarímetro existem:

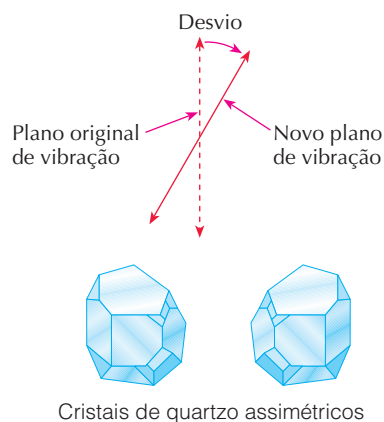
- a **fonte de luz** (I), normalmente de luz monocromática (por exemplo, uma lâmpada de sódio, que produz luz amarela);
- o **polarizador** (II), um prisma de Nicol que polariza a luz;
- o **tubo com a amostra** (III), onde fica a solução da substância a ser analisada;
- o **analisador** (IV), um segundo prisma de Nicol, utilizado para medir a rotação (desvio) que o plano da luz polarizada sofre quando essa luz atravessa a substância em análise.

c) Substâncias opticamente ativas

A luz polarizada foi descoberta em 1808 por Malus. Logo depois, Biot descobriu que **certos cristais de quartzo** desviam, ou melhor, fazem girar o plano de polarização da luz. Essas substâncias são chamadas **substâncias opticamente ativas**, ou seja, **têm atividade óptica**. É esse o fato que se pode observar colocando-se a substância opticamente ativa na posição III do polarímetro que descrevemos.

Posteriormente, outros estudos comprovaram a existência de dois tipos de cristal de quartzo, com **formas geométricas assimétricas**, de tal maneira que **a forma de um deles é igual à imagem do outro num espelho plano** (observe na figura ao lado).

Para entendermos melhor a assimetria existente entre os cristais de quartzo, é interessante comparar esses cristais com pares de **objetos assimétricos** que possuam formas geométricas “opostas”, tais como as nossas mãos, um par de sapatos, um par de luvas etc. Esses objetos **não são superponíveis**, isto é: colocando a mão direita sobre a mão esquerda, elas não coincidem; a luva da mão esquerda não se ajusta à mão direita (e vice-versa); do mesmo modo, os pares de sapatos obedecem à assimetria própria de nossos pés; e assim por diante.



A imagem da mão direita em um espelho plano tem a mesma forma da mão esquerda.



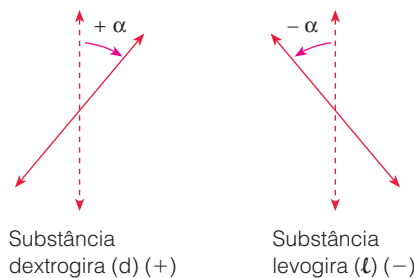
Tentando superpor a mão direita sobre a esquerda, vemos que os polegares ficam em lados opostos.



A luva da mão direita não se encaixa na mão esquerda.

Esse tipo de assimetria é chamado de assimetria **quiral**, palavra que vem do grego *cheir*, que significa **mão** — a propósito, esse termo originou, na língua portuguesa, várias palavras, como **quiromancia** (leitura das mãos) e **cirurgia** (intervenção com as mãos).

Uma descoberta importantíssima para a ciência foi a seguinte: **enquanto um dos tipos de cristal de quartzo desvia a luz polarizada para a direita, o outro a desvia para a esquerda, com ângulos exatamente iguais.**





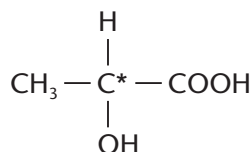
Surgiram da percepção desse fato as expressões **antípodas ópticos** ou **enantiomorfos** (do grego *enantios*, oposto; *morpho*, forma). A substância que desvia o plano da luz polarizada para a direita chama-se **dextrógira** (do latim *dexter*, direito); a que desvia para a esquerda chama-se **substância levógira** (do latim *laevus*, esquerdo).

Em 1815, Biot descobriu que certas substâncias da natureza (açúcar, cânfora etc.) têm atividade óptica **não apenas quando cristalizadas, mas também quando em solução**. Essa constatação tornou evidente a seguinte conclusão: essas substâncias devem ter, **dentro de suas próprias moléculas**, uma assimetria do tipo **quiral**. São elas que iremos estudar agora.

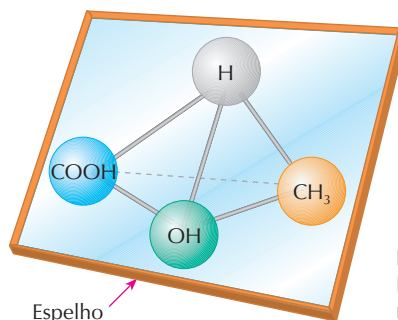
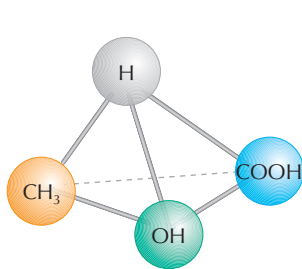
2.2. Isomeria óptica com carbono assimétrico (ou carbono quiral ou centro estereogênico)

a) Compostos com um carbono assimétrico

O exemplo clássico é o **ácido láctico** (ou ácido α -hidróxi-propanóico ou ácido-2-hidróxi-propanóico), que é proveniente do leite:

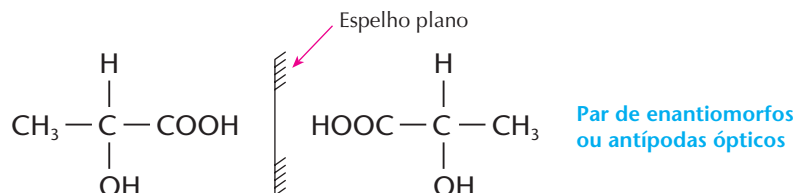


O carbono central é **assimétrico** (costuma-se indicar os carbonos assimétricos com um asterisco), pois a ele estão ligados quatro radicais diferentes: H, CH₃, OH e COOH. Lembrando a estrutura tetraédrica do carbono, temos:



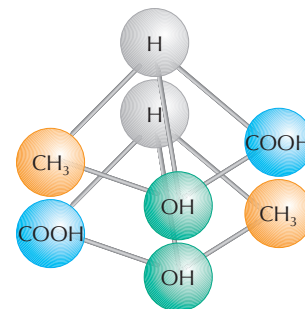
Modelo da molécula de ácido láctico dextrógiro e sua imagem refletida num espelho plano.

Abreviadamente:



Você poderá perceber que, se tentarmos “encaixar” uma molécula na outra, nunca haverá coincidência de todos os grupos. São, pois, **moléculas diferentes** (para visualizar melhor esse fato, o leitor poderá “montar” os modelos usando bolinhas de isopor coloridas espetadas em palitos de fósforos):

- das duas moléculas ao lado, uma representa o **ácido láctico dextrógiro**, e nós escrevemos **ácido d-láctico** ou **ácido (+) láctico**;
- a outra é o **ácido láctico levógiro**, e nós escrevemos **ácido l-láctico** ou **ácido (–) láctico**.



Os dois ácidos lácticos têm **todas as propriedades físicas iguais, exceto o desvio do plano da luz polarizada**.

	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/mL)	Rotação específica $[\alpha]_D^{20\text{ °C}}$
Ácido (+) láctico	52,8	1,2485	+2,6
Ácido (–) láctico	52,8	1,2485	–2,6

ROTAÇÃO ESPECÍFICA OU PODER ROTATÓRIO ESPECÍFICO

Temos dito, em várias ocasiões, que a ciência somente progride com a execução de experiências e com a medição dos fenômenos observados. No caso da atividade óptica, o fenômeno que se observa é o desvio da luz polarizada. Logo, esse desvio deve ser medido segundo critérios bem definidos.

Sendo assim, quando usamos um polarímetro, devemos levar em conta que o ângulo (α) de desvio do plano da luz polarizada, provocado por uma solução opticamente ativa, depende (considerando somente soluções aquosas, que são as mais comuns):

- da **concentração (C) da solução**, normalmente expressa em g/mL;
- do **comprimento (d) do tubo** que contém a solução, isto é, da **espessura da solução** atravessada pela luz polarizada, expressa em decímetros (dm);
- da **temperatura da solução**, normalmente fixada em 20 °C;
- do **comprimento de onda da luz utilizada** — em geral, a luz amarela (monocromática) correspondente à raia D emitida pelo sódio.

Feitas essas considerações, definimos o **poder rotatório específico** ou **rotação específica**, que representamos por $[\alpha]$, pela fórmula:

$$[\alpha]_D^{20\text{ °C}} = \frac{\alpha}{C \cdot d}$$

Essa fórmula equivale a dizer que a rotação específica corresponde ao **desvio verificado quando a luz atravessa 1 dm de solução de concentração igual a 1 g/mL**.

Note que na expressão do poder rotatório específico são indicadas a **temperatura** (20 °C) e a **luz utilizada** (raia D do sódio).

O poder rotatório específico de uma substância opticamente ativa é uma **constante física**, assim como seu ponto de fusão, de ebulição, sua densidade etc. Assim, a glicose dextrógira, por exemplo, tem $[\alpha]_D^{20\text{ °C}} = +52^\circ$.

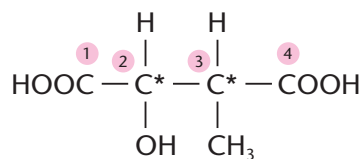
Completando o que vínhamos explicando antes do box anterior, diremos ainda que **racêmico** ou **mistura racêmica** é a **mistura do isômero dextrógiro com seu antípoda levógiro, na proporção de 50% de cada um**.

O **racêmico não desvia o plano da luz polarizada** (isto é, tem $[\alpha]_D^{20\text{ °C}} = \text{zero}$), pois o desvio provocado por uma molécula é sempre neutralizado pelo desvio provocado por outra. Dizemos então que o **racêmico não tem atividade óptica**, ou que é **opticamente inativo**; com mais propriedade, dizemos que o racêmico é inativo **por compensação externa**, já que o efeito produzido por uma molécula é compensado externamente, por outra molécula. No exemplo do ácido láctico, o racêmico é representado por **ácido (d) (l) láctico** ou **ácido (+) (–) láctico**. É curioso notar que o racêmico tem propriedades físicas diferentes das dos enantiomorfos. O ácido láctico racêmico, por exemplo, tem ponto de fusão igual a 16,8 °C, enquanto os enantiomorfos, como vimos na tabela da página anterior, têm ponto de fusão igual a 52,8 °C.



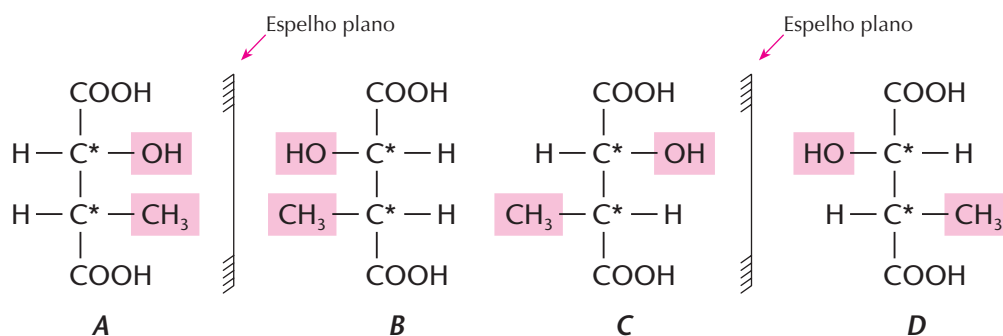
b) Compostos com vários carbonos assimétricos diferentes

Consideremos o exemplo do ácido α -hidróxi- β -metil-succínico.



Temos nessa substância dois carbonos assimétricos considerados **diferentes entre si** porque os grupos ligados ao carbono 2 não são todos iguais aos grupos ligados ao carbono 3. Veja que no carbono 2, além do grupo COOH, temos o grupo OH. Enquanto no carbono 3, além do grupo COOH, temos o CH₃.

Esse composto tem quatro isômeros opticamente ativos e distintos entre si, que podem ser representados esquematicamente do seguinte modo:

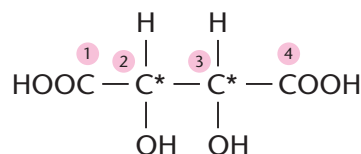


Reparem que a diferença entre os quatro compostos é indicada pelas posições dos grupos OH e CH₃, que estão ora à esquerda, ora à direita da fórmula. Os isômeros A e B são antípodas ópticas: um será dextrogiro e o outro levogiro, com desvios iguais em valor absoluto. O mesmo podemos dizer de C e D. Temos também duas misturas racêmicas: A + B e C + D. Nesse caso, usamos ainda o termo **diastereoisômeros** para indicar os isômeros ópticos que **não são enantiomorfos entre si** — é o caso dos pares: A e C; A e D; B e C; e B e D.

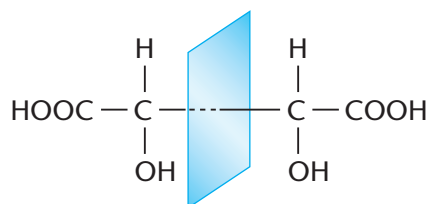
Generalizando nossas conclusões, podemos dizer que, havendo 1, 2, 3, ... n carbonos assimétricos diferentes, teremos 2¹, 2², 2³, ... 2ⁿ isômeros ópticos diferentes entre si e, conseqüentemente, 2ⁿ : 2 = 2ⁿ⁻¹ misturas racêmicas diferentes entre si.

c) Compostos com dois carbonos assimétricos iguais

Consideremos agora o exemplo do ácido tartárico (ácido di-hidróxi-succínico):



Nesse exemplo, ao contrário do que se verifica nos compostos com vários carbonos assimétricos diferentes, os carbonos assimétricos 2 e 3 são **iguais ou equivalentes entre si**, pois ambos estão ligados aos mesmos grupos. Existem dois isômeros com atividade óptica e enantiomorfos entre si: o **ácido d-tartárico** e o **ácido l-tartárico**. Misturados em partes iguais, eles formarão o **racêmico**, o qual, como sempre, é **opticamente inativo (inativo por compensação externa)**. No entanto, existe agora um isômero que, **por si só, não tem atividade óptica (é inativo por compensação interna)**: o **ácido mesotartárico**, que possui um plano de simetria na molécula.





A tabela seguinte nos dá algumas propriedades físicas dos ácidos tartáricos:

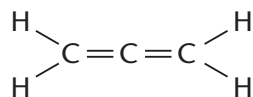
Ácido	Ponto de fusão (°C)	Densidade (g/mL)	Solubilidade (g/100 g de H ₂ O)	Poder rotatório específico $[\alpha]_D^{20}$ °C
d	170	1,76	139	+12
l	170	1,76	139	-12
dl	206	1,69	21	0
Meso	140	1,67	125	0

2.3. Isomeria óptica sem carbono assimétrico

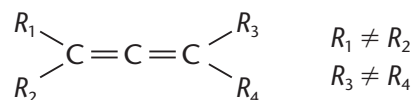
Repetimos que, **nas substâncias orgânicas, a atividade óptica decorre da assimetria molecular**. A presença de carbonos assimétricos é, como vimos nos itens anteriores, um fator de assimetria, que, porém, não é o único. **Existem moléculas orgânicas que são assimétricas sem possuírem carbonos assimétricos**. Vamos citar os dois casos mais comuns — o dos **compostos alênicos** e o dos **compostos cíclicos**.

a) Compostos alênicos

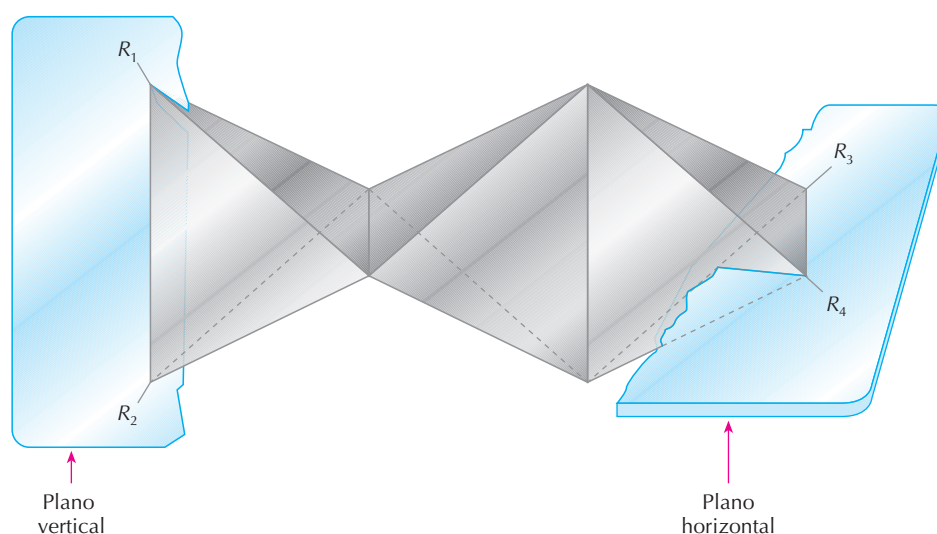
O aleno é o mais simples dos alcadienos:



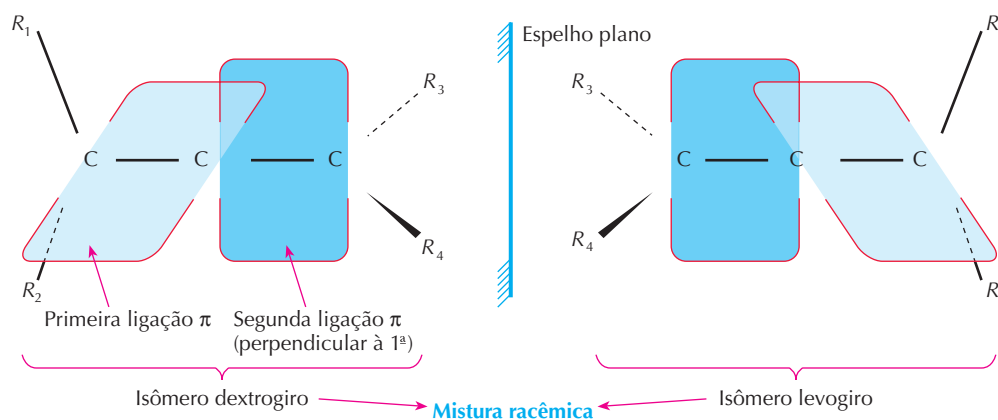
Seus derivados apresentarão atividade óptica desde que:



Utilizando o modelo espacial de Le Bel e Van't Hoff, temos:

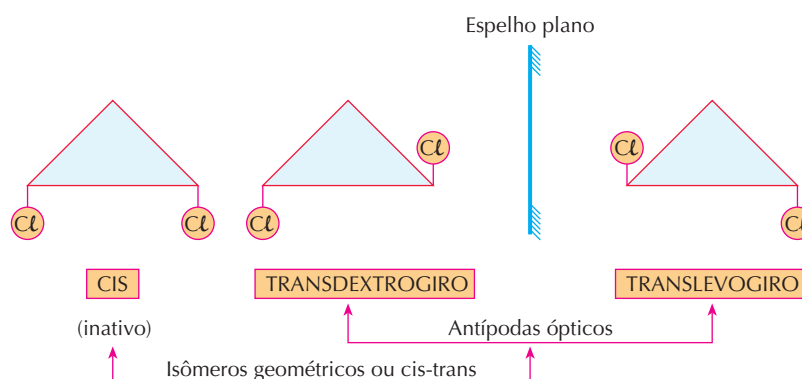


Note que essa molécula é assimétrica e **não-superponível** em relação à imagem que ela teria no espelho plano. Consequentemente, teremos os isômeros **dextrogiro**, **levogiro** e o **racêmico**, que podemos representar abreviadamente da seguinte maneira:



b) Compostos cíclicos

Seja, por exemplo, o composto 1,2-dicloro-ciclo-propano. Lembrando que o anel do ciclo-propano é plano, teremos as seguintes disposições:



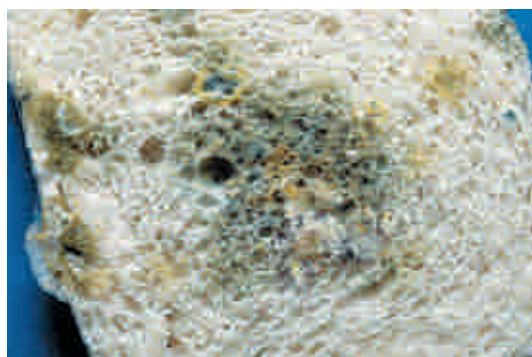
Esse é um caso interessante, em que surgem simultaneamente a isomeria óptica e a geométrica: o **isômero cis** é inativo; na forma **trans**, há isomeria óptica, aparecendo os isômeros **dextrogiro**, **levogiro** e o **racêmico**.

2.4. A preparação e a separação de compostos opticamente ativos

Os organismos vegetais e animais produzem seus compostos opticamente ativos já na forma (dextrogiro ou levogiro) adequada a seu metabolismo. No laboratório, porém, as reações comuns produzem misturas racêmicas.

A separação (ou desdobramento) de uma mistura racêmica não é fácil, pois, como vimos, dois enantiomorfos têm todas as propriedades físicas iguais, isto é, eles se fundem, fervem etc. na mesma temperatura, impossibilitando a separação por processos físicos usuais (fusão, destilação etc.). Quando, **por sorte**, os cristais de um dextrogiro e de um levogiro **são diferentes** e de **tamanho apreciável**, ainda poderemos catá-los como fez Pasteur, no século XIX, com o tartarato de sódio e amônio. Entretanto, esse método exige uma paciência enorme e, evidentemente, tem um rendimento baixíssimo.

Um outro processo de separação descoberto por Pasteur é o **processo biológico**. Pasteur verificou que, colocando no ácido tartárico racêmico o microorganismo *Penicillium glaucum* (espécie de bolor verde que ocorre, por exemplo, no pão), **esse microorganismo atacava, a forma dextrogiro, sobrando, então, a forma levogira**.



Pão de forma com bolor esverdeado.

FABIO COLOMBINI



Há duas grandes dificuldades nesse processo biológico:

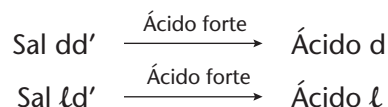
- encontrar o microorganismo adequado, que “saiba” atacar apenas um dos isômeros;
- aceitar a perda de um dos isômeros, com o aproveitamento apenas do outro.

Atualmente, usa-se o **processo químico** de separação, que se baseia em reações químicas entre substâncias opticamente ativas.

Seja, por exemplo, um **ácido racêmico** (ácido $d\ell$) que desejamos desdobrar; para tanto, devemos possuir um **isômero puro** de uma base opticamente ativa, digamos, a **base dextrógira** (base d'). Executamos, então, a reação:



O sal dd' e o sal ld' são isômeros mas não são enantiomorfos, e sim **diastereoisômeros**; têm propriedades físicas diferentes, podem ser separados por cristalização e, após a separação, será fácil recuperar os ácidos iniciais.



Existem, atualmente, processos ainda mais modernos de separação, mas o mais importante a assinalar é que existem **reações estereosseletivas**, isto é, reações que, usando reagentes especiais, produzem **apenas um** dos isômeros ópticos. Tais reações são de grande importância para a indústria farmacêutica, pois normalmente só um dos isômeros tem ação medicamentosa.

OS INÚMEROS CAMPOS DA CIÊNCIA

A evolução da Ciência só é possível com a visão perspicaz e o trabalho dedicado de inúmeros cientistas. Muitas vezes suas descobertas atingem vários campos do conhecimento humano. Um exemplo notável disso foram os trabalhos de Louis Pasteur, que contribuíram para o desenvolvimento da Química, da indústria alimentícia e da Medicina.

Químico e biólogo francês, Pasteur nasceu em Dôle, em 27 de dezembro de 1822, e faleceu em Villeneuve l'Etang, em 28 de setembro de 1895.

Em 1842, obteve o título de bacharel em Ciências, em Besançon; em 1847, doutorou-se em Química e Física pela Escola Normal Superior de Paris. Foi professor em Estrasburgo (1848) e em Lille (1854). Foi eleito membro da Academia de Ciências (1862), da Academia de Medicina (1873) e da Academia Francesa (1881).

Em suas primeiras pesquisas científicas, estudando os sais do ácido tartárico, formados nos tonéis de vinho, Pasteur estabeleceu o paralelismo entre a forma externa dos cristais, sua constituição molecular e sua ação sobre a luz polarizada. Esses estudos foram a base da **Estereoquímica**.

Entre 1857 e 1863, Pasteur estudou o fenômeno da **fermentação**. Na época, acreditava-se na **geração espontânea**; imaginava-se inclusive que as moscas poderiam nascer, por exemplo, da carne podre. Pasteur combateu essas idéias e provou que a fermentação resulta de microorganismos que são gerados por microorganismos idênticos. Uma consequência importante foi o desenvolvimento do processo de **pasteurização**, que consiste em se aquecer o leite, a cerveja, o vinho etc. até 50-60 °C, por alguns minutos, e depois resfriá-los rapidamente, a fim de matar os microorganismos e evitar a decomposição desses produtos.

A partir de 1865, Pasteur dedicou-se ao problema das **doenças contagiosas** e concluiu que elas também eram devidas à ação de microorganismos. Isso lhe permitiu descobrir a razão de certas doenças em animais, como bichos-da-seda, galinhas, carneiros, gado bovino etc. e como evitar essas enfermidades. Em debates memoráveis com membros da Academia de Medicina da França, Pasteur provou que muitas doenças que afligem o homem são causadas por microorganismos. Surgiram daí cuidados higiênicos e profiláticos que salvaram muitas vidas. Uma das maiores contribuições de Pasteur para a Medicina foi a descoberta da **vacina contra a raiva**; uma data histórica é 5 de junho de 1885, quando vacinou e salvou a vida de Joseph Meister, um menino de nove anos que havia sido mordido por um cão raivoso.

Em 1888, foi inaugurado o **Instituto Pasteur** de Paris, que logo teria similares no mundo inteiro, para o incentivo ao estudo da Microbiologia.



GARCIA-PELAYO / CID

Gravura de Louis Pasteur (Biblioteca Nacional de Madri).

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.



REVISÃO

Responda em seu caderno

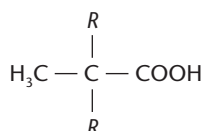
- O que são substâncias opticamente ativas?
- O que são antípodos ópticos ou enantiomorfos?
- Quando um carbono é considerado assimétrico ou quiral?
- Quantos isômeros ópticos e misturas racêmicas diferentes podem ser formados de um composto com n carbonos assimétricos diferentes entre si?
- Que tipos de compostos podem apresentar isomeria óptica sem carbono assimétrico?



EXERCÍCIOS

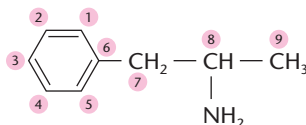
Registre as respostas em seu caderno

- 45 (UCS-RS) Um composto orgânico é representado pela seguinte estrutura:



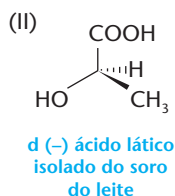
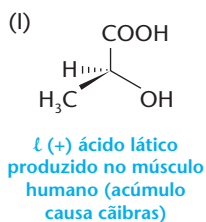
Para que esse composto adquira assimetria molecular, os dois radicais R podem ser substituídos por:

- dois radicais metil.
 - dois radicais etil.
 - um radical metil e outro etil.
 - um radical metil e outro n -propil.
 - um radical etil e outro n -propil.
- 46 (Unifor-CE) A molécula de anfetamina



apresenta isomeria óptica, possuindo portanto um carbono com quatro diferentes substituintes. Na anfetamina, esse átomo de carbono está representado pelo:

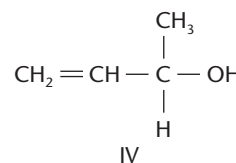
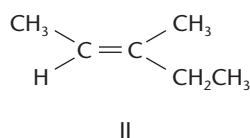
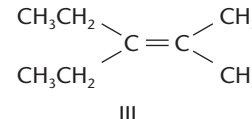
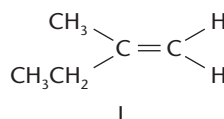
- C_1
 - C_6
 - C_7
 - C_8
 - C_9
- 47 (UFMS-RS) Compostos orgânicos, mesmo tendo a fórmula estrutural igual, podem apresentar propriedades diferentes (isômeros) ou podem ser isolados de fontes diferentes, o que ocorre com o ácido láctico, representado a seguir.



É correto afirmar que as estruturas I e II são:

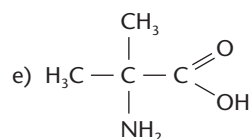
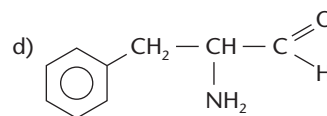
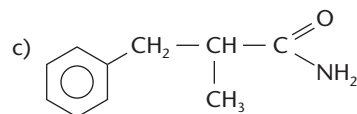
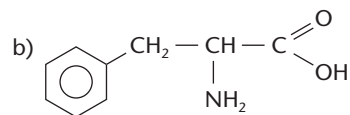
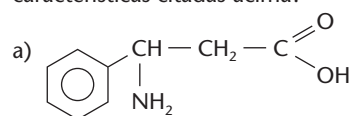
- enantiômeras.
 - diastereoisômeras.
 - tautômeras.
 - mesoisômeras.
 - o mesmo composto.
- 48 (PUC-MG) O composto abaixo que se apresenta como molécula quiral é:
- $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$
 - $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$
 - CHOCOOH
 - HOCH_2COOH

- 49 (UFRGS-RS) Dados os seguintes compostos orgânicos,



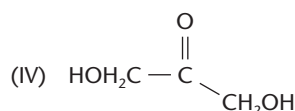
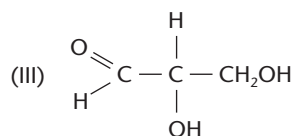
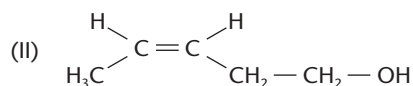
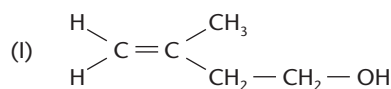
identifique a afirmativa correta:

- O composto II apresenta isomeria geométrica e o composto IV, isomeria óptica.
 - Apenas os compostos I e III apresentam isomeria geométrica.
 - Apenas o composto IV apresenta isomeria geométrica.
 - Todos os compostos apresentam isomeria geométrica.
 - Os compostos I e IV apresentam isomeria óptica.
- 50 (UCDB-MS) Os α -aminoácidos são moléculas naturais que contêm um grupo amino e um grupo carboxílico ligados ao mesmo átomo de carbono. Na grande maioria dos aminoácidos esse átomo de carbono é quiral. Qual das estruturas abaixo representa um α -aminoácido com as características citadas acima?

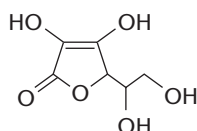




- 51 (Unirio-RJ) A partir das estruturas dos compostos de I a IV abaixo, identifique a afirmativa correta:



- a) I e II não possuem isômero geométrico.
b) I e II são isômeros de função.
c) II e III possuem tautômeros.
d) III possui um isômero ótico.
e) III e IV são isômeros de cadeia.
- 52 (Fuvest-SP) A molécula da vitamina C (ácido L-ascórbico) tem a fórmula estrutural plana abaixo.

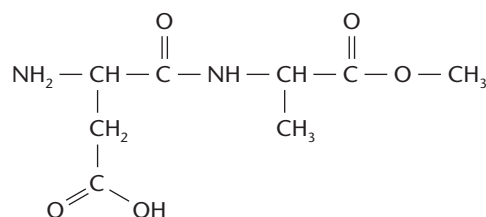


O número de grupos hidroxila ligados a carbono assimétrico é:

- a) 0 b) 1 c) 2 d) 3 e) 4
- 53 (PUC-MG) O composto $\text{HOOC} - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{COOH}$ apresenta isômeros opticamente ativos em número de:
- a) 2 b) 4 c) 6 d) 8 e) 10
- 54 (UFPA) $\text{HOOC} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} - \text{COOH}$
- O número de isômeros ópticos possíveis para o composto acima, sem contar as misturas racêmicas, é:
- a) 2 b) 4 c) 6 d) 8 e) 10

- 55 (UFJF-MG) A molécula da substância orgânica de fórmula $\text{H} - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \underset{\text{H}}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ tem a seguinte característica:

- a) possui cadeia carbônica ramificada e saturada;
b) só possui ligações sigma;
c) possui dois átomos de carbono terciários;
d) apresenta isomeria cis-trans;
e) apresenta um átomo de carbono assimétrico.
- 56 (UFSC) Observe a estrutura do composto abaixo:



Identifique a(s) proposição(ões) **correta(s)**.

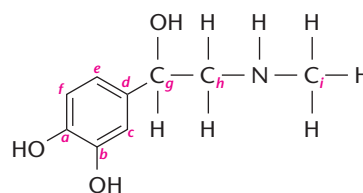
- (01) Possuem os grupos funcionais amina, amida, ácido carboxílico e éster.
(02) Sua fórmula apresenta três carbonos assimétricos.
(04) Apresenta isomeria óptica, com 4 isômeros ópticos ativos e 2 inativos.
(08) A análise da fórmula estrutural acima permite identificar cinco átomos de carbono com hibridização sp^3 e três, com hibridização sp^2 .
(16) Sua cadeia carbônica é classificada como aberta, ramificada, insaturada e heterogênea.
- 57 (UFSC) Os compostos orgânicos são conhecidos por apresentarem o fenômeno de isomeria. O que é **correto** afirmar?
- (01) O ácido láctico $\text{H}_3\text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COOH}$ apresenta dois isômeros ópticos ativos.
(02) O 3-cloro-2-metil-pentano apresenta apenas 2 isômeros ópticos ativos.
(04) O álcool primário, de *menor* peso molecular, que apresenta isomeria óptica é o $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{OH}$.
(08) O hidrocarboneto mais simples, que apresenta isomeria óptica, é o 3-metil-1,4-pentenino.
(16) O 3-cloro-2-metil-pentano pode formar 2 misturas racêmicas.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 58 (Uespi) A condição necessária para que um dado composto apresente atividade óptica é:
- a) apresentar carbono em sua estrutura.
b) apresentando ou não carbonos assimétricos, a molécula deve ser quiral para apresentar atividade óptica.
c) a molécula ser simétrica.
d) a molécula não ser quiral.
e) a molécula deve apenas apresentar carbonos assimétricos.
- 59 (UFPI) A sensação de "suor frio", sentida pelas pessoas que praticam certas atividades (alpinismo, pára-quedismo

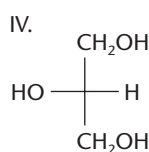
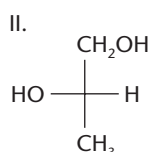
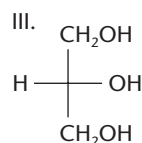
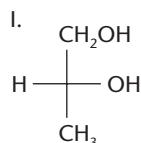
etc.) ou freqüentam parques de diversões, surge devido à liberação do hormônio adrenalina pelas glândulas supra-renais para o sangue. Considere a molécula da adrenalina representada abaixo:



De acordo com a estrutura, é correto afirmar que:

- os carbonos "d" e "g" são assimétricos.
- somente o carbono "g" é assimétrico.
- os carbonos "a", "b", e "d" são assimétricos.
- os carbonos "g" e "h" são assimétricos.
- não existem átomos assimétricos.

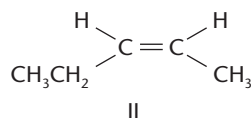
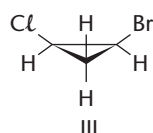
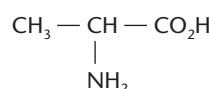
- 60 (UFF-RJ) Algumas substâncias têm a propriedade de desviar o plano de vibração da luz polarizada e são denominadas opticamente ativas. Essa propriedade caracteriza os compostos que apresentam isomeria ótica. A condição necessária para a ocorrência de isomeria ótica é que a substância apresente assimetria. Considere as representações espaciais (Fischer) das estruturas a seguir:



Em relação às estruturas I, II, III e IV afirma-se, corretamente, que:

- todas apresentam atividade ótica.
- somente a I e a II apresentam atividade ótica.
- somente a I e a III apresentam atividade ótica.
- somente a III e a IV apresentam atividade ótica.
- somente a II e a IV apresentam atividade ótica.

- 61 (PUC-RS) Dados os compostos



é(são) opticamente ativo(s):

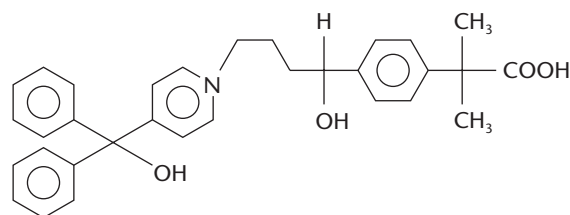
- somente I
- I e II
- I e III
- I, II e III
- II e III

- 62 (PUC-RS) Os alcanos apresentam entre si somente isomerias:
- de cadeia e ótica.
 - de cadeia e funcional.
 - de posição e geométrica.
 - geométrica e ótica.
 - funcional e ótica.

- 63 (PUC-PR) O número total de estereoisômeros (opticamente ativos e racêmicos) de uma molécula com 5 átomos de carbono assimétrico diferentes é:
- 16
 - 25
 - 48
 - 10
 - 41

- 64 (UFPE) Em seu livro *O homem que matou Getúlio Vargas*, Jô Soares afirma que "a naftalina, encontrada em qualquer lugar para matar traças, misturada em dose certa, pode ser tão tóxica e fulminante quanto o cianeto". O constituinte básico da naftalina é o naftaleno, C_{10}H_8 , sobre o qual podemos afirmar que é um hidrocarboneto:
- aromático, que apresenta atividade ótica.
 - aromático aquiral.
 - cíclico saturado.
 - acíclico.
 - cíclico insaturado quiral.

- 65 (UFPE) A fexofenadina é um anti-histamínico não sedativo que surgiu como um substituto para um outro medicamento que causava fortes efeitos colaterais. Esse composto apresenta a seguinte estrutura molecular:



Pode-se afirmar que esse composto possui:

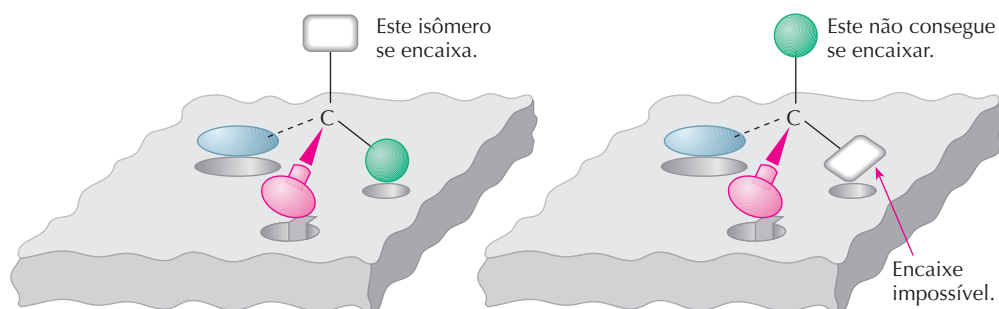
- dois carbonos quirais (assimétricos) e um grupo funcional ácido carboxílico.
- um carbono quiral (assimétrico) e um grupo funcional fenol.
- dois carbonos quirais (assimétricos) e dois grupos funcionais álcoois.
- um carbono quiral (assimétrico) e um grupo funcional amina.
- três carbonos quirais (assimétricos) e três grupos funcionais aromáticos.

LEITURA

A NATUREZA É QUIRAL

Os alimentos que ingerimos (pão, carne etc.), bem como a celulose dos tecidos e do papel que utilizamos, são formados por várias substâncias que contêm carbonos assimétricos (quirais). As proteínas que formam nossos tecidos e as enzimas e os hormônios que controlam nosso organismo são, quase sempre, substâncias quirais.

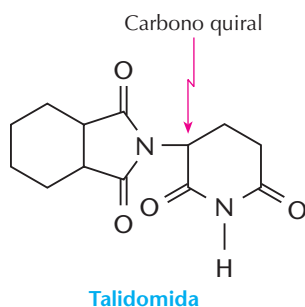
Em nosso organismo, ocorrem sucessões enormes de reações bioquímicas, nas quais cada substância deve se "encaixar", com precisão, na molécula (reagente) seguinte, dando origem a etapas bem definidas da reação global. No esquema a seguir, procuramos ilustrar essa idéia, mostrando como um isômero óptico consegue se "encaixar" em uma enzima, enquanto seu antípoda óptico não.



Um exemplo importante é o da “queima” dos alimentos em nosso organismo. Ao contrário da gasolina, que queima produzindo diretamente CO_2 e H_2O , os alimentos percorrem um longo caminho até a “queima completa”, isto é, até a produção de CO_2 e de H_2O . Uma das últimas etapas é a produção do ácido lático ($\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{COOH}$); lembramos porém que, tanto no sangue como nos músculos, está presente apenas o isômero dextrogiro, isto é, o ácido (+) lático (a propósito, é esse ácido que provoca fortes dores musculares quando um atleta executa um grande esforço em um tempo muito curto).

Do que acabamos de expor, uma consequência importante é que muitos medicamentos quirais devem conter apenas o antípoda adequado para ter efeitos benéficos em nosso organismo. Nos medicamentos naturais existe, em geral, somente um dos enantiomorfos. Nos medicamentos sintéticos, porém, a tendência é existir a mistura racêmica, pois são difíceis as reações estereosseletivas (isto é, as que nos levam a apenas um dos isômeros) e, além disso, a separação dos isômeros também é uma operação cara e complicada.

Um episódio muito doloroso envolvendo substâncias quirais foi o provocado pela talidomida. Esse medicamento foi lançado na Europa, na década de 1960, como tranqüilizante e sonífero. Infelizmente, várias gestantes que o utilizaram tiveram bebês com mãos, braços, pés e pernas atrofiadas (efeito teratogênico). Posteriormente, verificou-se que apenas a (-) talidomida é teratogênica, enquanto a (+) talidomida é a que tem efeito tranqüilizante. O uso desse medicamento, porém, continua sendo contra-indicado para gestantes, pois há o perigo de um isômero se transformar no outro, em nosso organismo.



Criança vitimada pela talidomida.

A partir de fatos como esse, a indústria farmacêutica passou a aprimorar a produção de medicamentos quirais. Atualmente, cerca de dois terços dos medicamentos em desenvolvimento são quirais, e os que já foram lançados são responsáveis por vendas da ordem de bilhões de dólares por ano, no mundo todo.

GARFIELD® Jim Davis



Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

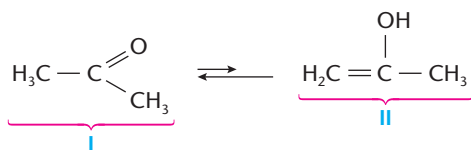
- 66 Qual é a vantagem de muitos de nossos alimentos serem formados por substâncias quirais?

- 67 O que pode acontecer devido à ingestão de isômeros ópticos não compatíveis com nosso organismo?

DESAFIOS

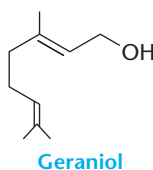
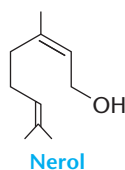
Registre as respostas em seu caderno

- 68 (UFSM-RS) Observe as estruturas:



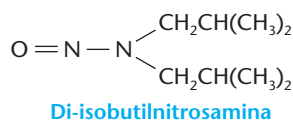
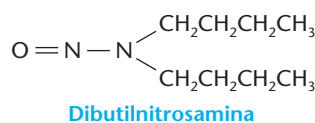
É correto afirmar que I e II são:

- a) tautômeros.
b) isômeros ópticos.
c) estruturas de ressonância.
d) isômeros geométricos.
e) isômeros de compensação.
- 69 (UFC-CE) O aroma dos perfumes, geralmente, resulta de misturas de compostos químicos. Moléculas com estruturas químicas semelhantes não possuem necessariamente aromas similares. Nerol e geraniol, por exemplo, cujas estruturas são representadas abaixo, são constituintes naturais de perfumes e exalam diferentes aromas.



Com relação às moléculas acima representadas, é correto afirmar que nerol e geraniol são isômeros:

- a) óticos.
b) de posição.
c) de compensação.
d) geométricos.
e) de função.
- 70 (Unirio-RJ) "Os nitritos são usados como conservantes químicos em alimentos enlatados e em presuntos, salsichas, salames, linguiças e frios em geral. Servem para manter a cor desses alimentos e proteger contra a contaminação bacteriana. O problema é que essas substâncias, no organismo, podem converter-se em perigosos agentes cancerígenos, as nitrosaminas..."
Revista *Veja* — Setembro de 1998



Considerando-se as estruturas acima, da dibutilnitrosamina e da di-isobutilnitrosamina, pode-se afirmar que representam isômeros:

- a) geométricos
b) de função
c) de cadeia
d) de posição
e) por metameria

- 71 (ITA-SP) Considere os seguintes compostos orgânicos:

- I. 2-cloro-butano
II. Bromo-cloro-metano
III. 3,4-dicloro-pentano
IV. 1,2,4-tricloro-pentano

Identifique a opção que apresenta as quantidades corretas de carbonos quirais nos respectivos compostos acima.

- a) 0 em I; 1 em II; 2 em III; 3 em IV.
b) 1 em I; 0 em II; 2 em III; 2 em IV.
c) 0 em I; 0 em II; 1 em III; 3 em IV.
d) 1 em I; 1 em II; 1 em III; 2 em IV.
e) 1 em I; 0 em II; 1 em III; 2 em IV.

- 72 (UFSM-RS) Correlacione as colunas.

Coluna I	Coluna II
1.	A) Isômeros de função
2.	B) Isômeros geométricos
3.	C) Isômeros óticos
4.	D) Compostos iguais
5.	E) Tautômeros
	F) Isômeros de posição

A associação correta é:

- a) 1D – 2C – 3F – 4A – 5B
b) 1B – 2E – 3A – 4C – 5F
c) 1E – 2D – 3C – 4F – 5A
d) 1E – 2B – 3F – 4D – 5C
e) 1F – 2A – 3E – 4C – 5D



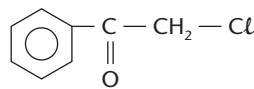
73 (UFMT) Sabemos que, pela simples transposição de letras de uma palavra, podemos formar outra ou outras de sentido diferente. Tais palavras são anagramas umas das outras. O fenômeno da isomeria é semelhante. Podemos escrever estruturas de várias substâncias com a mesma fórmula molecular. Sobre isomeria, julgue os itens abaixo.

- (0) Os hidrocarbonetos apresentam isômeros planos dos tipos posição e cadeia.
- (1) Acetato de isopropila é isômero de função do 2-metilpentanal.
- (2) Dois isômeros ópticos que desviam o plano de polarização da luz em ângulos iguais, mas sentidos contrários, são ditos enantiomorfos.
- (3) O alceno 2-butenos não apresenta isomeria geométrica.
- (4) Carbono assimétrico apresenta sempre uma ligação dupla.
- (5) O 2-pentanona e o 3-pentanona são isômeros planos de posição.

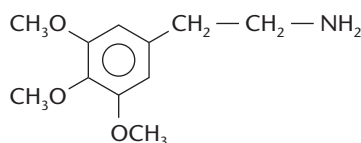
74 (Cesgranrio-RJ) Em 1848, Louis Pasteur estudou os sais de potássio e amônio obtidos do ácido racêmico (do latim *racemus*, que significa cacho de uva), o qual se depositava nos tonéis de vinho durante a sua fermentação. Após observar que esse ácido era uma mistura de dois outros com a mesma fórmula molecular do ácido tartárico, que, separados, desviavam a luz plano-polarizada e, juntos, em quantidades iguais, perdiam essa propriedade, nasceu o conceito de mistura racêmica. De acordo com o exposto, identifique a opção correta, com relação aos conceitos de isomeria espacial.

- a) Uma mistura racêmica é uma mistura equimolecular de dois compostos enantiomorfos entre si.
- b) O 1-butanol, por ser um álcool opticamente ativo, pode originar uma mistura racêmica.
- c) O 2-butenos apresenta dois isômeros ópticos, o cis-2-butenos e o trans-2-butenos.
- d) O 2-butanol apresenta três isômeros ópticos ativos denominados dextrogiro, levogiro e racêmico.
- e) Quando um composto desvia a luz plano-polarizada para a direita é chamado de levogiro.

75 (UFRRJ) Observe os seguintes compostos:



Mace (produz irritação nos olhos, utilizado para dispersar manifestantes)

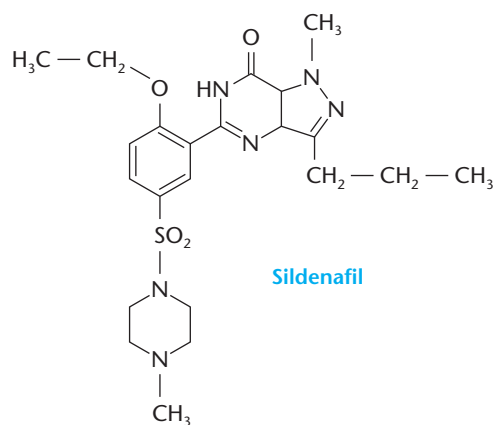


Mescalina (uma droga alucinógena)

Sobre os compostos descritos acima, é correto afirmar que:

- a) a mace possui isômeros geométricos.
- b) a mescalina possui dois isômeros ópticos.
- c) ambos os compostos são aromáticos polinucleares.
- d) ambos os compostos possuem grupamento carbonila.
- e) a mescalina possui um grupamento amina.

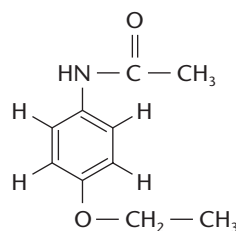
76 (Vunesp) O sildenafil, princípio ativo do medicamento Viagra, tem a fórmula estrutural:



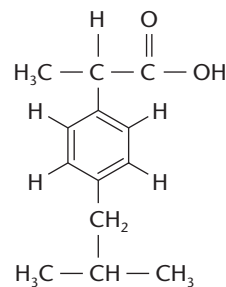
Sobre o sildenafil, é correto afirmar que apresenta:

- a) átomos de nitrogênio incorporados a todos os anéis.
- b) átomo de carbono assimétrico.
- c) somente anéis aromáticos.
- d) isomeria cis-trans.
- e) função éter.

77 (Vunesp) São dadas as fórmulas estruturais dos medicamentos:



Fenacetina (X)

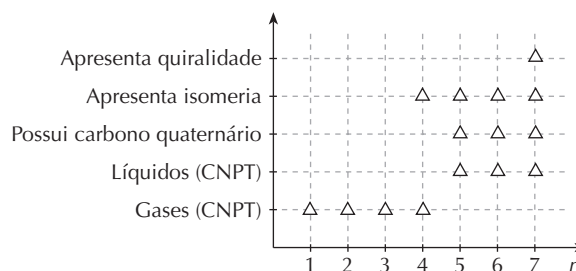


Ibuprofen (Y)

Sobre estes dois medicamentos, foram feitas as afirmações seguintes:

- I. X possui as funções éter e amida.
 - II. Y é um ácido carboxílico.
 - III. Os dois compostos possuem substituintes no benzeno na posição *para*.
 - IV. X e Y apresentam isomeria óptica.
- São verdadeiras as afirmações:
- a) I, II e III, apenas.
 - b) III e IV, apenas.
 - c) II e IV, apenas.
 - d) I e II, apenas.
 - e) I, II, III e IV.

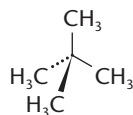
78 (UFPR) Considere substâncias de fórmula molecular C_nH_{2n+2} , em que n é um número inteiro, positivo e diferente de zero. O gráfico abaixo apresenta propriedades químicas e físicas desses compostos.



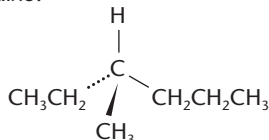


Com base nestas informações, é correto afirmar:

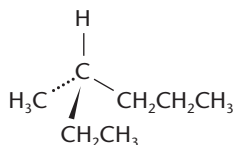
- a) Nas condições normais de temperatura e pressão, metano ($n = 1$), propano ($n = 3$) e pentano ($n = 5$) são gases.
- b) Para $n = 5$, existem várias substâncias de fórmula molecular C_5H_{12} , dentre as quais o composto abaixo é o único que contém carbono quaternário.



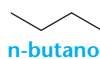
- c) As moléculas com $n = 7$ que apresentam centros assimétricos podem ser representadas pelas duas estruturas abaixo.



e

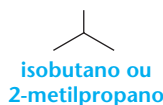


- d) Os compostos de fórmula C_4H_{10} ($n = 4$) podem ser representados por 2 (dois) isômeros, como



n-butano

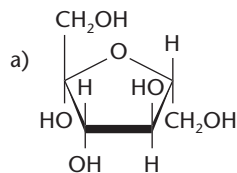
e



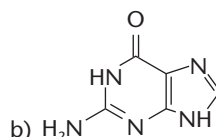
isobutano ou
2-metilpropano

- e) Todos os compostos com fórmula molecular C_nH_{2n+2} são hidrocarbonetos insaturados.

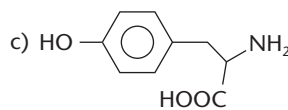
- 79 (UFPE) A origem da homociralidade da nossa biota é um dos grandes mistérios da ciência moderna. Das moléculas a seguir, de ocorrência comum nos seres vivos, qual **não** apresenta centro quiral (centro assimétrico ou centro estereogênico)?



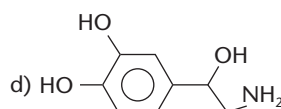
Frutose



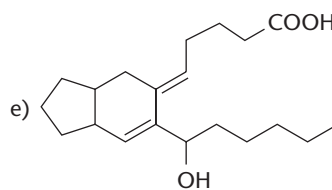
Guanina



Tirosina



Norepinefrina



Prostaglandina H₂

- 80 (UFRJ) Existem cinco compostos aromáticos diferentes, aqui representados pelas letras A, B, C, D e E, com a fórmula molecular C_7H_8O .

- a) A, B e C são isômeros de posição. Identifique a função química desses compostos.
- b) Escreva a fórmula estrutural do composto D, sabendo que seu ponto de ebulição é maior que o de E.

- 81 (UFMT) A, B, C têm a mesma fórmula molecular, C_3H_8O . A tem um hidrogênio secundário e é isômero de posição de B. Tanto A como B são isômeros de função de C. Escreva a fórmula estrutural e os nomes de A, B e C.



Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Conceito geral de reações de substituição
- 3 Reações de substituição nos alcanos
- 4 Reações de substituição nos hidrocarbonetos aromáticos
- 5 Reações de substituição nos haletos orgânicos

Leitura: *Uma síntese de sucesso — a aspirina*

Nos laboratórios de Bioquímica são realizadas inúmeras reações de substituição.

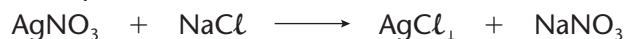
Apresentação do capítulo

Este e os próximos cinco capítulos serão dedicados ao estudo das reações orgânicas. Considerando que existem milhões de substâncias orgânicas, é fácil concluir que a quantidade de reações possíveis é também muito grande. Embora muito numerosas, as principais reações orgânicas seguem padrões bem definidos, o que facilita a previsão dessas reações. É oportuno também lembrar que as leis gerais da Química continuam valendo na Química Orgânica. Por exemplo: moléculas polares reagem, em geral, melhor que as apolares; ácidos reagem com bases; oxidantes reagem com redutores; e assim por diante. Grandezas como o comprimento das ligações, a energia das ligações e o ângulo formado por ligações vizinhas também nos ajudam a compreender melhor as reações orgânicas. Esse conhecimento básico da reatividade das substâncias orgânicas é muito importante, pois tem reflexos diretos na Bioquímica, na indústria de produtos orgânicos etc.

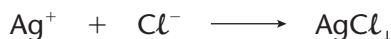
1 INTRODUÇÃO

Normalmente, as reações na Química Orgânica são **mais lentas** do que na Química Inorgânica. Isso ocorre porque, em geral, as reações orgânicas são **moleculares**, enquanto as reações inorgânicas são **iônicas**.

As **reações iônicas** (isto é, as que ocorrem entre íons) são, em geral, **rápidas**, pois os íons já estão “prontos” para reagir. Por exemplo:

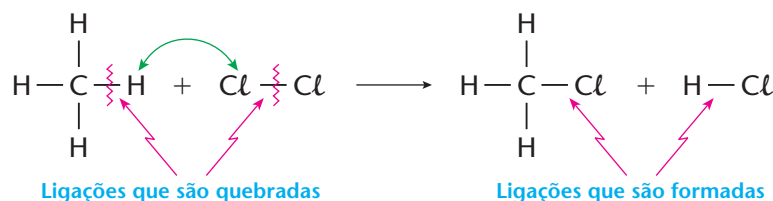


Essa reação é **espontânea** e **instantânea**, quando feita em solução aquosa em condições ambientes, pois ela se resume em:



Em outras palavras, resume-se simplesmente na união dos íons Ag^+ e Cl^- , que já estavam separados (dissociados) em suas respectivas soluções. Muitas reações da Química Inorgânica são rápidas justamente por serem reações iônicas.

As **reações moleculares** (isto é, as que ocorrem entre moléculas) são, em geral, **mais lentas** do que as reações iônicas — é o que acontece normalmente com as reações orgânicas. Nesses casos, a reação somente ocorre com a **quebra** de algumas ligações das moléculas iniciais e a **formação** de novas ligações, que irão constituir as moléculas finais. Por exemplo, a reação $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ pode ser assim esquematizada:



Como vemos, são quebradas duas ligações nas moléculas iniciais; os átomos de H e Cl trocam de posição; e, finalmente, esses átomos são “religados” em suas novas posições.

É evidente que, se a quebra das ligações iniciais for rápida e o reatamento das ligações finais for propício, a própria reação será rápida; caso contrário, a reação será lenta, demorada e somente irá ocorrer com ajuda externa, isto é, com o auxílio de temperaturas altas, pressões elevadas, catalisadores especiais etc. Conseqüentemente, torna-se muito importante saber de que maneira os átomos se ligam às moléculas orgânicas e como essas ligações podem ser quebradas e reatadas. Para alcançar esse objetivo, é necessário conhecer as principais características físico-químicas das **ligações covalentes**, a saber: a energia da ligação, o comprimento da ligação, o ângulo formado entre duas ligações vizinhas e a polaridade da ligação. Consideremos dois exemplos:

1º exemplo

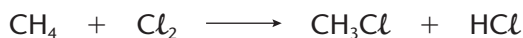
Vamos comparar as duas substâncias ao lado:



Pelos valores dados, concluímos que a quebra da ligação $\text{C}-\text{I}$ exige uma quantidade menor de energia (213,2 kJ/mol) do que a quebra da ligação $\text{C}-\text{Cl}$ (338,6 kJ/mol). Conseqüentemente, a quebra da ligação $\text{C}-\text{I}$ será **mais rápida** (ocorrendo, por exemplo, em uma temperatura menor) do que a quebra da ligação $\text{C}-\text{Cl}$.

2º exemplo

Consideremos a reação:

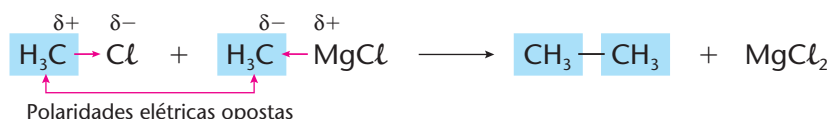


Trata-se de uma reação lenta, pois todas as ligações no CH_4 e no Cl_2 são **apolares**.

Vejamos agora esta outra:



Ao contrário da primeira, essa é uma reação rápida, pois as polaridades elétricas opostas (indicadas abaixo) facilitam a união dos dois grupos CH_3 .

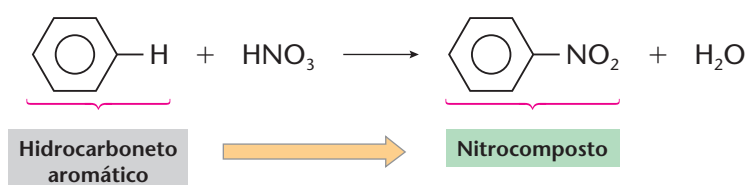


Por fim e antes de iniciarmos o estudo das principais reações envolvendo os compostos orgânicos, devemos lembrar que qualquer reação nos mostra dois aspectos fundamentais:

- no primeiro membro, a equação indica como reage o composto (ou compostos) de partida; fala-se, então, em **propriedades químicas do reagente**;
- no segundo membro, ela indica como está sendo produzido o composto (ou compostos) final; fala-se, então, em **preparação do produto final**.

Para chamar a atenção do leitor para essa **dupla utilidade** das reações, indicaremos com **fundo cinza** () o aspecto da **reatividade de um composto** e com **fundo verde** () o método de preparação de um outro composto. Veja o exemplo abaixo. Com esse esquema procuramos indicar que a reação citada nos mostra:

- um **tipo de reação** do hidrocarboneto aromático;
- e um **método de preparação** do nitrocomposto.

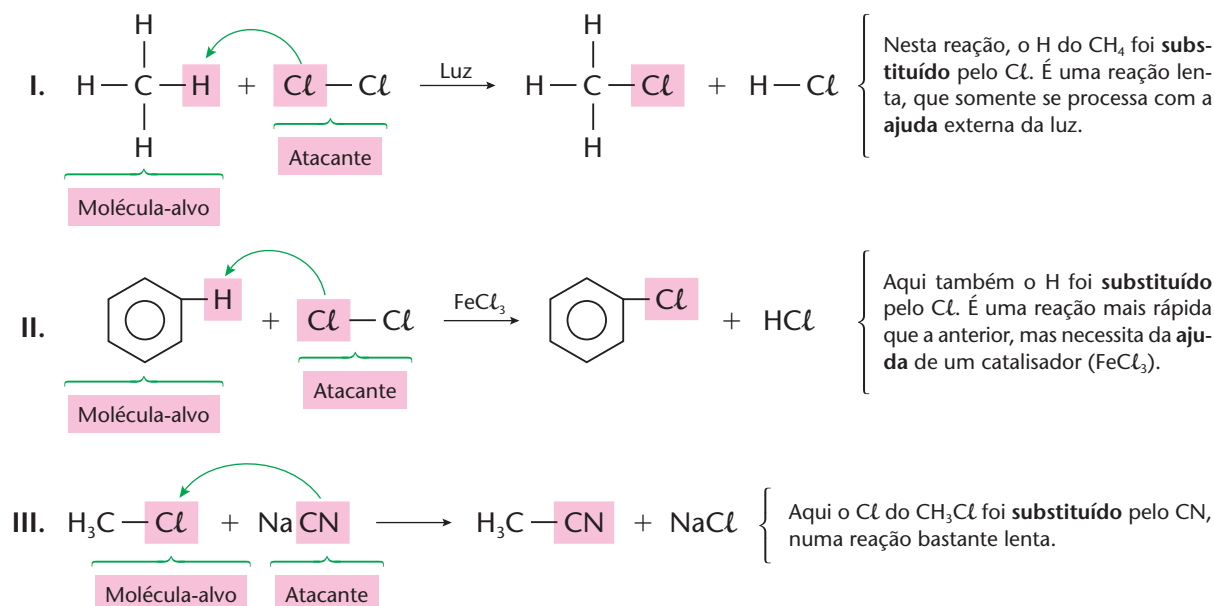


2 CONCEITO GERAL DE REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO

Como o próprio nome diz:

Reações de substituição são aquelas nas quais um átomo (ou grupo de átomos) da molécula orgânica é substituído por outro átomo (ou grupo de átomos).

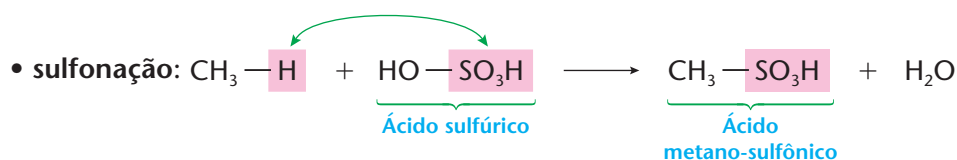
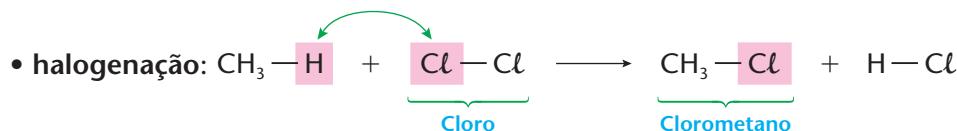
Acompanhe os três exemplos abaixo:



3 REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NOS ALCANOS

3.1. As substituições mais importantes

As reações de substituição mais importantes e comuns que ocorrem com os alcanos são:



De um modo geral, essas reações são lentas e somente ocorrem com aumento de temperatura, auxílio de luz ultravioleta etc. — e, mesmo assim, são reações lentas. Aliás, o próprio nome hidrocarboneto parafínico (do latim: *parum affinis*) significa pouca afinidade, pois os alcanos têm somente ligações C — C e C — H, pouquíssimo polarizadas, e relativamente fortes. Daí, se dizer, que os alcanos são poucos reativos. Essa baixa reatividade é mais uma decorrência do fato de as moléculas dos **alcanos** serem **apolares**; em consequência, o outro reagente (Cl_2 , HNO_3 , H_2SO_4 etc.) tem mais dificuldade de atacar o alcano.

No tocante às reações de halogenação, podemos ainda acrescentar que:

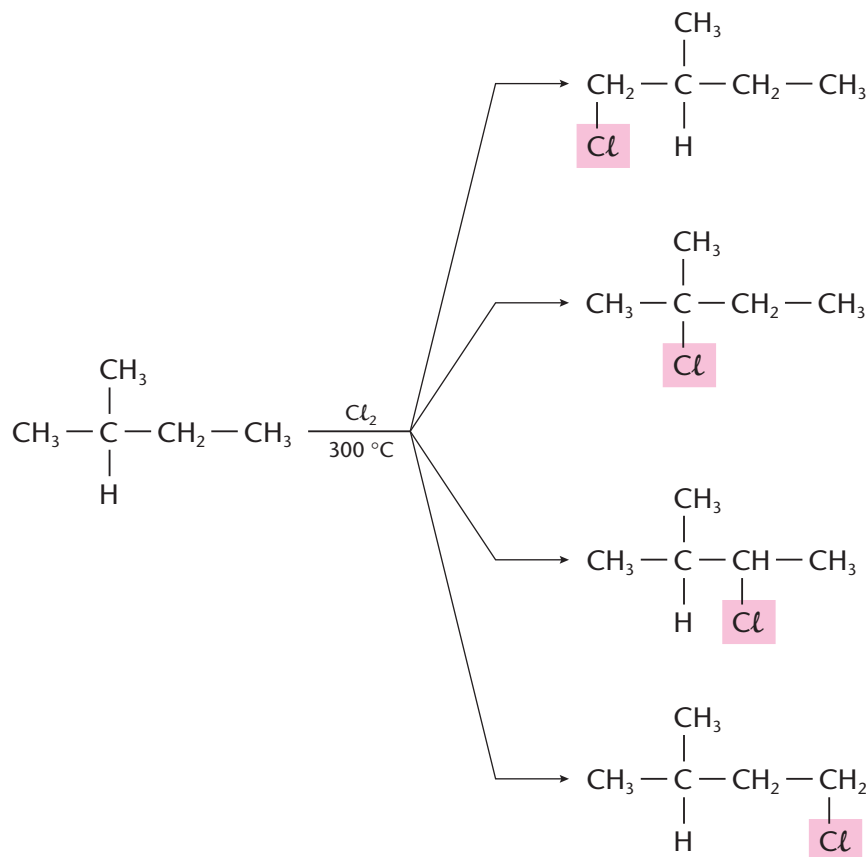
- o metano, com excesso de cloro e com o auxílio de calor e de luz ultravioleta, poderá sofrer a substituição dos demais hidrogênios, de modo a obtermos, sucessivamente:



Esses compostos clorados são muito utilizados como solventes **não-inflamáveis**, o que representa uma grande vantagem, nos laboratórios e nas indústrias, visto que a maioria dos solventes orgânicos são inflamáveis, podendo causar diversos tipos de acidentes;

- usando-se halogênios diferentes, nota-se que o F_2 é o mais reativo deles, e que a reatividade diminui na ordem Cl_2 , Br_2 , I_2 ; na verdade, o flúor reage tão violentamente que, em geral, destrói a substância orgânica (por exemplo: $\text{CH}_4 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{C} + 4 \text{HF}$); já o iodo nem chega a reagir; desse modo, a halogenação dos alcanos limita-se, via de regra, às **clorações** e às **bromações**;

- em alcanos mais complexos, o halogênio pode atacar a molécula em diferentes pontos. Por exemplo:

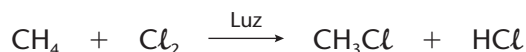


Várias experiências mostram que, em geral, a substituição mais rápida é a dos hidrogênios ligados a carbonos **terciários**, seguida pela dos **secundários** e, por fim, dos **primários**.

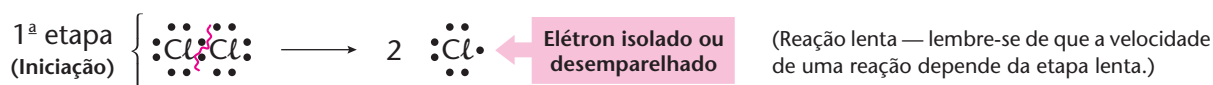
3.2. O mecanismo de radicais livres

À medida que a Química foi progredindo, os cientistas não se contentaram em apenas constatar a existência de reações como as mostradas anteriormente. O passo seguinte foi entender como as reações ocorrem; por que algumas são mais **rápidas** e outras mais lentas; como age a ajuda externa da luz, dos catalisadores; e assim por diante. Pois bem, a solução dessas questões está no chamado **mecanismo da reação**, que nos mostra as **etapas** que a reação percorre. Com ele poderemos controlar melhor a reação, facilitando seu andamento e conseguindo um melhor rendimento.

Como se processa, por exemplo, a reação seguinte?



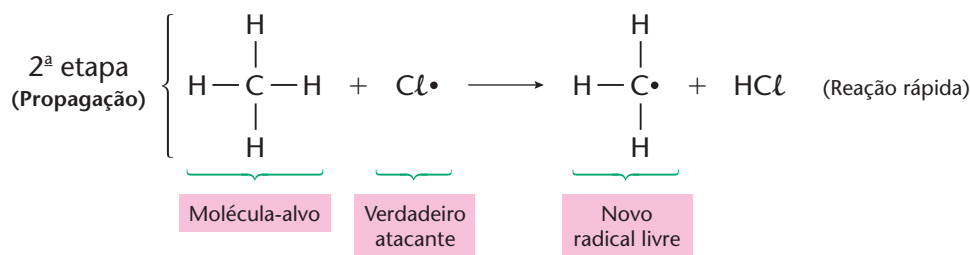
As moléculas das substâncias CH_4 e Cl_2 são apolares, bastante estáveis e resistem à quebra de suas ligações. A energia da luz, porém, promove a seguinte quebra:



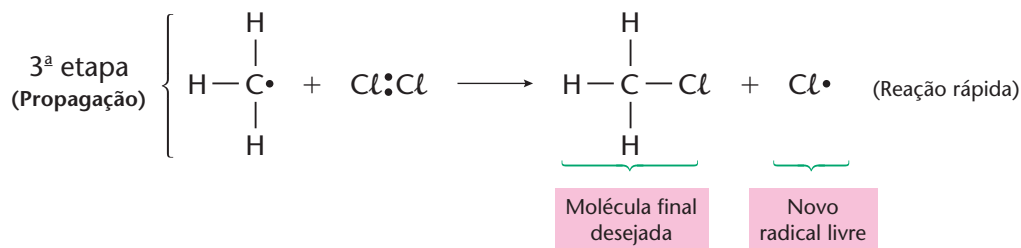
Note que, nessa quebra, houve uma repartição eqüitativa dos dois elétrons da ligação covalente. Em outras palavras, cada átomo de cloro acabou ficando com seu próprio elétron: é o que se denomina quebra, ruptura ou **cisão homolítica** — ou, simplesmente, **homólise** da ligação (do grego: *homos*, igual; *lysis*, quebra). Desse modo, formam-se dois $\cdot\text{Cl}$, que são entidades neutras, chamadas de **radicais livres**, nas quais existe um **elétron isolado ou desemparelhado** (por comodidade, sua representação é apenas $\text{Cl}\cdot$).



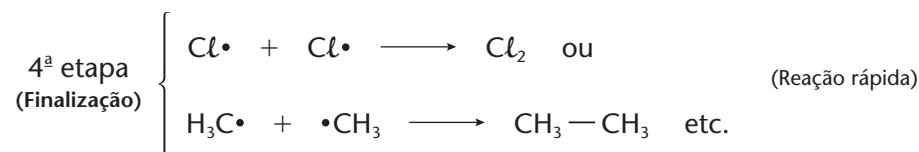
O processo, porém, não pára por aí. É bom lembrar que os elétrons procuram sempre se **agrupar aos pares**, seja nos orbitais dos átomos isolados, seja na formação de ligações covalentes. Sendo assim, os radicais livres são, em geral, **muito instáveis** (isto é, de **vida muito curta**), pois o elétron desemparelhado procura se agrupar a um parceiro. Por esse motivo, a reação continua:



Verifique que, na 2ª etapa da reação, o radical livre $\text{Cl}\cdot$ encontrou um parceiro, que é o $\text{H}\cdot$ retirado do CH_4 , formando o HCl . Em contrapartida, o CH_4 perdeu o $\text{H}\cdot$ e se transformou em um novo radical livre, o $\text{H}_3\text{C}\cdot$. Como consequência, o $\text{H}_3\text{C}\cdot$ parte para o ataque a uma nova molécula de Cl_2 , segundo:



O novo radical livre $\text{Cl}\cdot$, formado nesta etapa, volta à 2ª etapa, de modo que a 2ª e a 3ª se repetem milhares de vezes, para cada molécula de Cl_2 que é quebrada na 1ª etapa. É por esse motivo que a 1ª etapa é chamada de **etapa de iniciação**, enquanto a 2ª e a 3ª são denominadas **etapas de propagação** da reação global; e é essa repetição que dá o nome de **reação em cadeia** ao processo descrito. Não se deve imaginar, porém, que a reação prossiga **indefinidamente** — aos poucos, os radicais livres das 2ª e 3ª etapas vão sendo transformados por reações do tipo:



Essa finalização não é desejada, mas sempre ocorre e produz, inclusive, **produtos não-previstos** (subprodutos), como é o caso do CH_3-CH_3 .

O que acabamos de ver é um exemplo de reação que se processa pelo chamado **mecanismo de radicais livres**. Esse tipo de mecanismo aparece em muitas reações químicas e bioquímicas, sendo responsável, por exemplo, pela maior ou menor polimerização em certos plásticos, pelos processos de envelhecimento de nosso organismo etc.

Em condições fisiológicas, de todo o oxigênio molecular captado nas mitocôndrias e processado na cadeia respiratória, cerca de 1% a 5% podem escapar e formar oxirradicais. Nesta micrografia temos, colorizada artificialmente, uma mitocôndria no citoplasma de uma célula epitelial do intestino. Aumento aproximado de 48.000 ×.



PROFS. P. MOTA & T. NAGURO / SPL-Stock Photos



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Por que as reações orgânicas são, geralmente, lentas e difíceis?
- As reações mais difíceis ocorrem, normalmente, com moléculas polares ou apolares?
- Quando ocorrem reações de substituição?
- Quais são as reações de substituição mais importantes e mais comuns nos alcanos?
- Nas halogenações dos alcanos, qual é o halogênio mais reativo e o menos reativo?
- Em alcanos superiores, geralmente, qual é a substituição mais fácil e qual é a mais difícil?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- Dadas as energias de ligação C — C (83 kcal/mol), C — H (99 kcal/mol), C — Br (68 kcal/mol), preveja qual das ligações será quebrada em primeiro lugar, durante o aquecimento da substância CH₃ — CH₂Br.
- (Cesgranrio-RJ) Identifique o número de produtos monoclorados obtidos pela substituição de qualquer átomo de hidrogênio em 2,4-dimetil-pentano por um átomo de cloro.
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
 - 6
- (Fesp-SP) Quantos derivados monobromados se obtêm durante a bromação do 2-metil-pentano a 300 °C?
 - 2
 - 4
 - 3
 - 6
 - 5
- (PUC-MG) O produto principal da reação de substituição

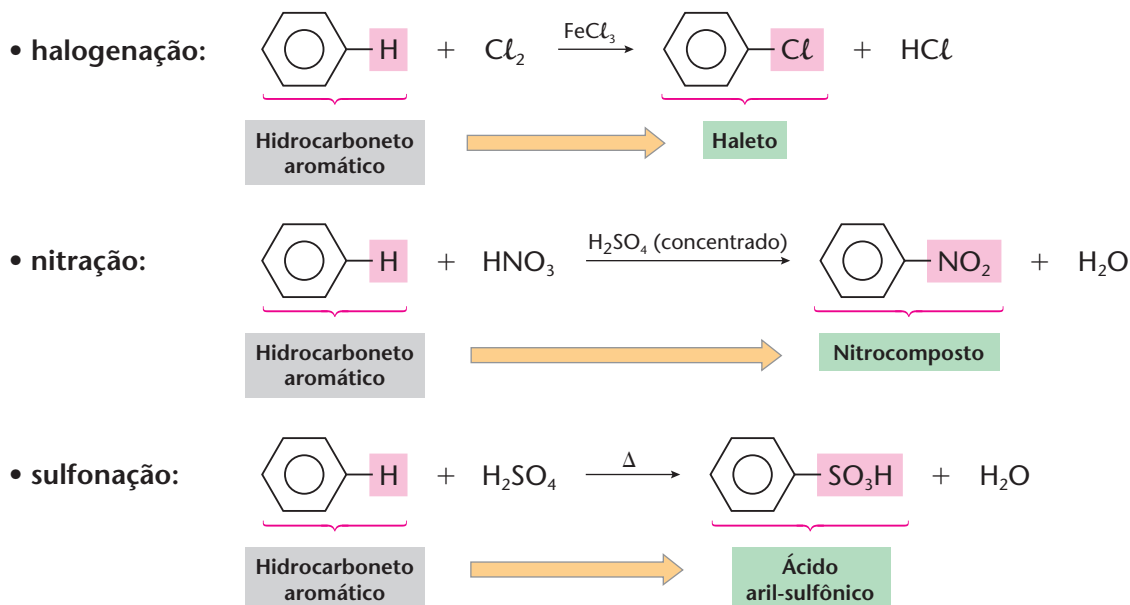
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{Cl}_2 \longrightarrow (?) \text{ é:}$$
 - cloreto de isopropila.
 - 1,1-dicloro-butano.
 - 1,2-dicloro-butano.
 - 2-metil-1-cloro-propano.
 - 2-metil-2-cloro-propano.
- (Fesp-PE) Na halogenação do composto 3-metil-pentano, em reação de substituição, o átomo de **hidrogênio** mais facilmente substituível pelo **halogênio** se situa no carbono:
 - 1
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5

4 REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

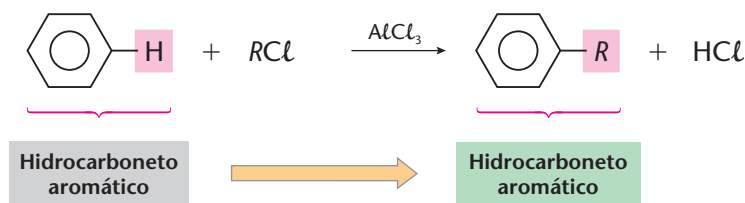
4.1. As substituições aromáticas mais importantes

As reações de substituição são mais fáceis nos hidrocarbonetos aromáticos do que as observadas nos alcanos, que vimos no item anterior.

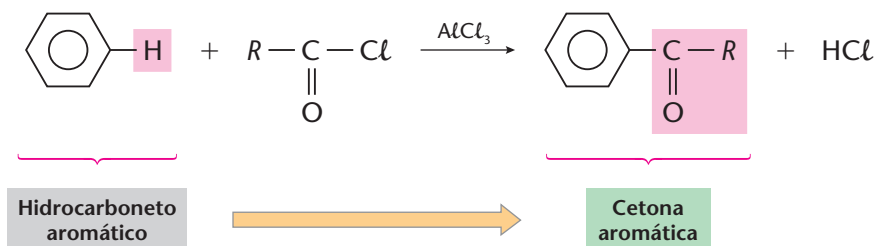
Nos hidrocarbonetos aromáticos, as reações mais comuns e importantes são:



• **alquilação de Friedel-Crafts:**

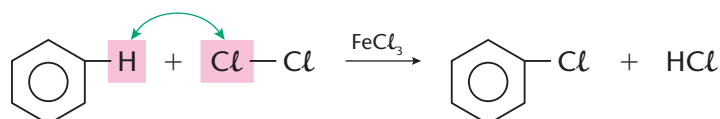


• **acilação de Friedel-Crafts:**

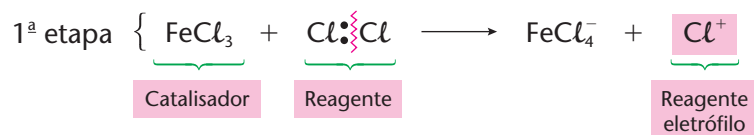


4.2. O mecanismo de substituição eletrófila (SE)

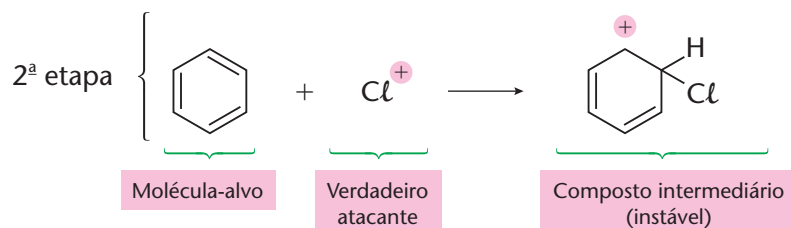
Vamos considerar a seguinte reação:



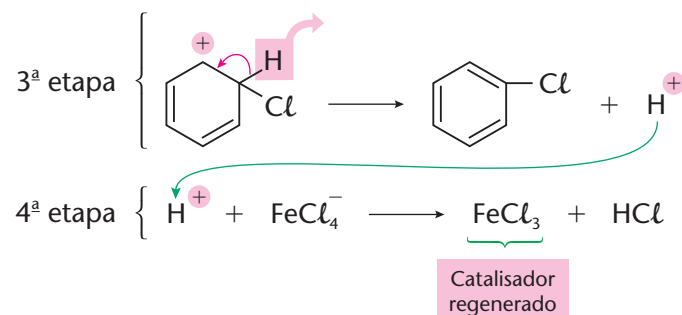
Seu mecanismo é bem diferente do que foi explicado nas substituições nos alcanos (mecanismo de radicais livres). De fato, temos agora:



Relembramos que o átomo de cloro tem sete elétrons na última camada eletrônica e procura sempre ganhar um elétron para adquirir a configuração estável, transformando-se no íon negativo Cl^- , que é bastante estável. Na reação acima, porém, o FeCl_3 forçou uma quebra anormal da molécula de cloro, dando origem ao **íon positivo Cl^+** . Uma quebra desse tipo é chamada de quebra, ruptura ou **cisão heterolítica** — ou, simplesmente, **heterólise** (do grego: *heteros*, diferente; *lysis*, quebra). O íon Cl^+ formado é **muito instável**, tem **vida muito curta** e procura reagir rapidamente; sendo positivo, a preferência do Cl^+ será a de atacar regiões negativas, sendo por esse motivo chamado de **atacante** ou **reagente eletrófilo** ou **reagente eletrofílico** (eletrófilo: “amigo de elétrons”). Desse modo, resultará a 2ª etapa da reação, que será o ataque do Cl^+ ao anel benzênico, que é rico em elétrons, pois dispõe de três pares de elétrons em ligações π em constante ressonância (ou seja, o anel benzênico tem uma auréola rica em elétrons π , como vimos no estudo da estrutura do benzeno à página 160).



Seguem-se então as 3ª e 4ª etapas, onde:



Nesse caso, ocorreu um **mecanismo iônico**, do tipo denominado **substituição eletrófila** ou **eletrofílica (SE)**, uma vez que a molécula-alvo foi atacada por um **reagente eletrófilo** (no caso, o Cl^+). Contando com o auxílio de um catalisador ($FeCl_3$) e ocorrendo por meio de **íons**, a substituição nos aromáticos é mais rápida e tem melhor rendimento do que a substituição nos alcanos.

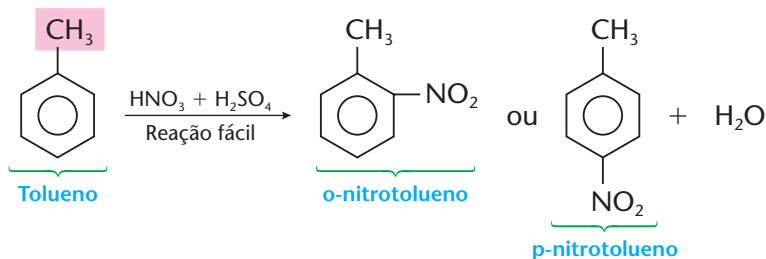
Generalizando, podemos dizer que cada uma das substituições aromáticas terá sua **1ª etapa diferenciada**, mas sempre com a formação de um **reagente eletrófilo**. É o que mostramos a seguir:

- na **halogenação**: $FeCl_3 + Cl_2 \longrightarrow FeCl_4^- + Cl^+$
- na **nitração**: $H_2SO_4 + HNO_3 \longrightarrow H_2O + HSO_4^- + NO_2^+$
- na **sulfonação**: $H_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow HSO_4^- + HSO_3^+$
- na **alquilação de Friedel-Crafts**: $AlCl_3 + RCl \longrightarrow AlCl_4^- + R^+$
- na **acilação de Friedel-Crafts**: $AlCl_3 + R-C(=O)Cl \longrightarrow AlCl_4^- + R-C(=O)^+$

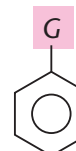
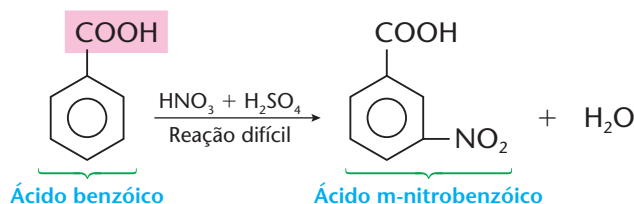
4.3. Influência de um grupo já presente no anel

Quando já existe um grupo (G) ligado ao anel benzênico, ele influi em todas as substituições aromáticas descritas anteriormente. Ocorrem, então, duas situações bem distintas.

- a) Certos grupos **facilitam** a reação e **orientam** a entrada de um segundo grupo para as posições **orto** e **para**. É o caso, por exemplo, do grupo CH_3 existente no tolueno:

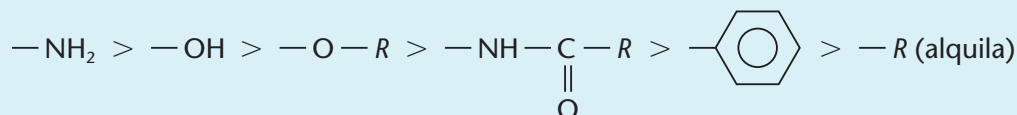


- b) Outros grupos **dificultam** a reação e **orientam** a entrada de um segundo grupo para a posição **meta**. É o caso, por exemplo, do grupo $COOH$ existente no ácido benzóico:

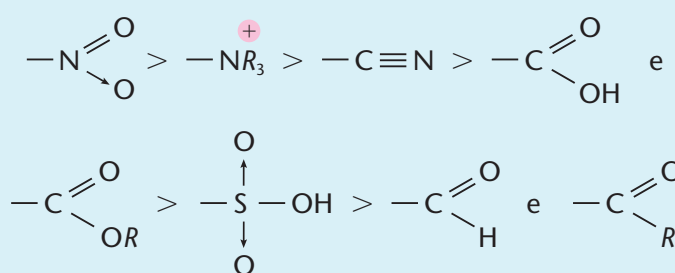


Os grupos da classe (a) são denominados **ativantes** e **orto-para-dirigentes**; os da classe (b) são **desativantes** e **meta-dirigentes**.

São grupos **ativantes** e **orto-para-dirigentes** em ordem decrescente de intensidade:



São grupos **desativantes** e **meta-dirigentes** em ordem decrescente de intensidade:



Note que, freqüentemente, esses grupos têm ligações duplas ou triplas ou dativas.

Um caso particular interessante é o dos halogênios (Cl, Br, I), que são **desativantes fracos**, porém **orto-para-dirigentes**.

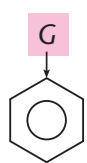
4.4. Os efeitos eletrônicos no anel benzênico

Vimos, no item anterior, que o grupo **G**, ligado ao anel benzênico, pode influir na **reatividade** do anel e na **direção** da reação de substituição. Isso ocorre devido aos chamados **efeitos eletrônicos** exercidos pelo grupo **G** sobre o anel. Esses efeitos são classificados em **efeito indutivo** e **efeito ressonante**. Vejamos cada um deles:

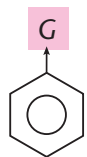
a) Efeito indutivo

Efeito indutivo é a atração ou repulsão de pares eletrônicos formadores de **ligações simples** (ligações σ), decorrente da diferença de eletronegatividade dos átomos formadores da ligação.

Há, então, dois casos a considerar:



Grupos **G** que são **elétron-doadores**, isto é, que empurram o par eletrônico para o anel. Aumentando a densidade eletrônica do anel, esses grupos agem como **ativantes** (lembre-se de que o **atacante eletrófilo**, que irá atacar o anel, é positivo e, portanto, ávido de elétrons).
Por exemplo: $\text{G} = \text{CH}_3$ ou outro grupo alquila (R).

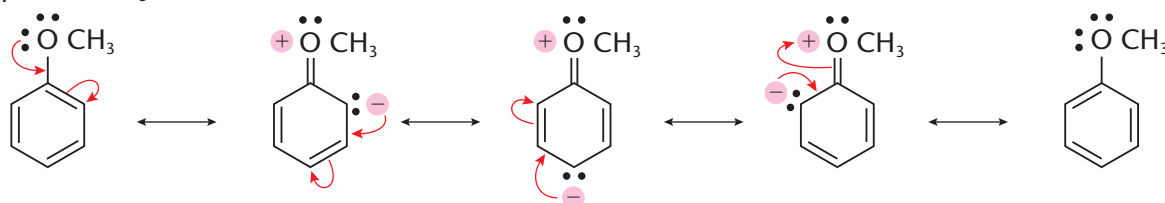


Grupos **G** que são **elétron-receptores**, isto é, que puxam o par eletrônico para si. Diminuindo a densidade eletrônica do anel, esses grupos agem como desativantes.
Por exemplo: $\text{G} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{NO}_2$

b) Efeito ressonante

Efeito ressonante é a atração ou repulsão dos elétrons em ligações π das **ligações duplas ou triplas**, quando eles entram em ressonância com o próprio anel benzênico.

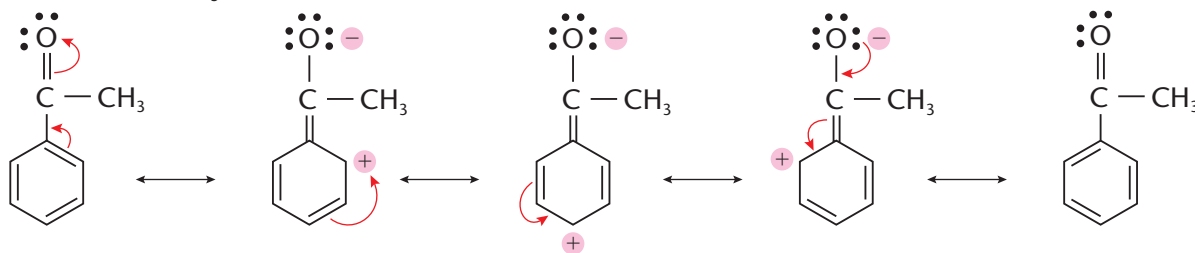
Aqui também existem grupos que são doadores de elétrons para o anel, como, por exemplo, o grupo $-\text{OCH}_3$:



Neste caso, o grupo OCH_3 está **ativando** o anel, pois lhe está fornecendo elétrons e aumentando sua densidade eletrônica. Além disso, está **dirigindo** a reação de substituição para **orto-para** onde se concentram as cargas negativas (continue lembrando-se de que o **atacante eletrófilo** é positivo).

Outros grupos, pelo contrário, atuam como receptores de elétrons do anel, como, por exemplo,

o grupo $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$



Neste caso, o grupo $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ está **desativando** o anel, pois lhe está retirando elétrons e diminuindo sua densidade eletrônica.

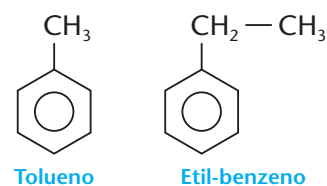
Além disso, o grupo atacante eletrófilo (que é positivo) prefere atacar as posições **meta**, já que as posições **orto-para** estão positivadas.

Em resumo:

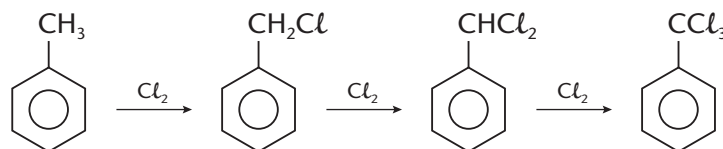
- quando o grupo G tem, **simultaneamente**, efeitos indutivo e ressonante como **elétron-doador**, ele será **ativante** e **orto-para-dirigente**;
- quando o grupo G tem, **simultaneamente**, efeitos indutivo e ressonante como **elétron-receptor**, ele será **desativante** e **meta-dirigente**;
- quando o grupo G tem efeitos indutivo e ressonante **opostos**, vencerá o efeito mais intenso.

4.5. Reações fora do anel benzênico

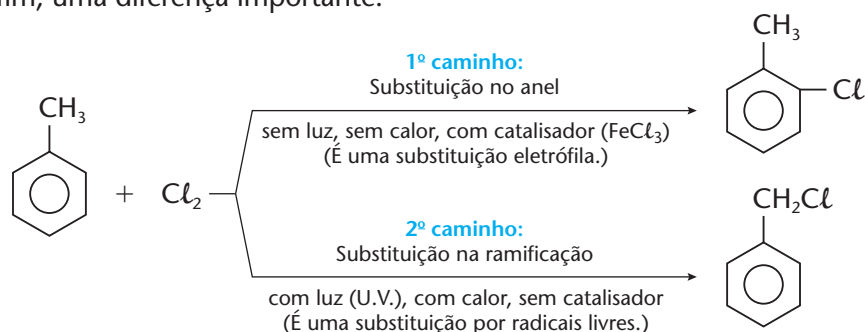
Um hidrocarboneto benzênico é formado pelo anel e por uma ou mais **ramificações acíclicas e saturadas** (alquilas), isto é, **ramificações semelhantes às dos alcanos** (veja ao lado os exemplos do tolueno e do etil-benzeno). As reações no anel foram vistas nos itens anteriores; agora, veremos que as **ramificações reagem como se fossem alcanos**. Veja abaixo:



Essa reação é idêntica à da cloração do metano, vista nas páginas 204 e 205. Como naquele caso, ela pode prosseguir em presença de excesso de cloro:



Note, por fim, uma diferença importante:



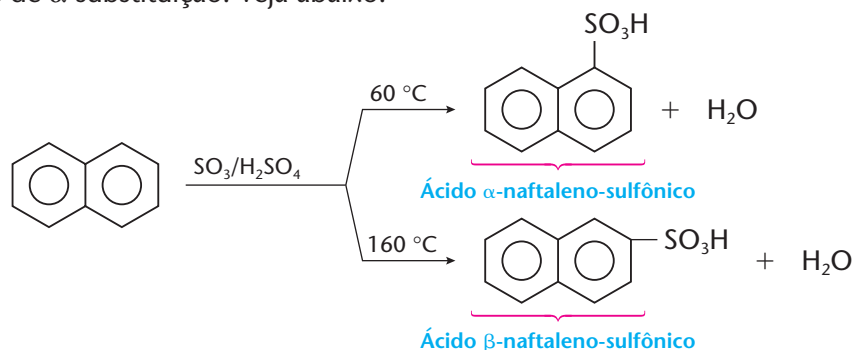
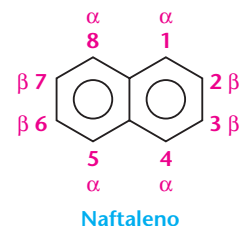
O caminho duplo visto acima é um fato muito comum na Química Orgânica: **mudando-se as condições da reação** (presença ou não de luz, calor ou catalisador), **muda também o produto formado**.

4.6. Reações em outros hidrocarbonetos aromáticos

Hidrocarbonetos polinucleares dão substituições aromáticas nos vários anéis. O naftaleno, por exemplo, como podemos verificar no desenho ao lado, apresenta dois tipos de hidrogênio:

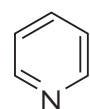
- nas posições α (alfa);
- nas posições β (beta).

As reações de substituição eletrofílicas ocorrem mais facilmente nas posições α do que nas posições β , mas os produtos de β -substituição são mais estáveis do que os produtos de α -substituição. Veja abaixo:



4.7. A generalização do caráter aromático

Existem outros anéis que apresentam o mesmo comportamento químico do anel benzênico: são resistentes às reações com quebra do anel, mas sofrem facilmente reações de substituição de seus hidrogênios. Por exemplo:



Piridina



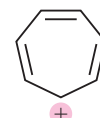
Furano



Tiofeno



Ânion ciclopentadienil



Cátion tropílio

É interessante notar que, além de compostos neutros, existem também íons (como os dois últimos exemplos) que são bastante estáveis — o que é raro na Química Orgânica.

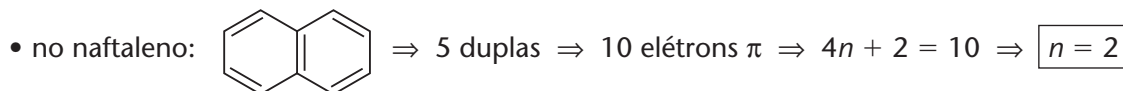
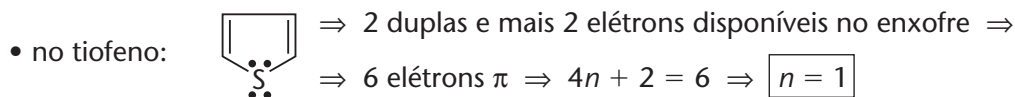
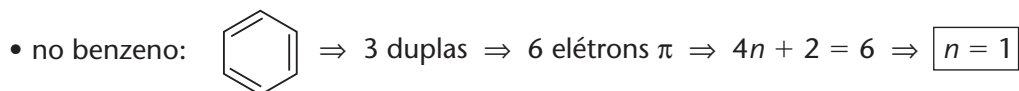
Todas essas estruturas são **anéis planos**, com pares de elétrons π , capazes de estabelecer a mesma ressonância que existe no anel benzênico.

Para generalizar a idéia de “aromaticidade”, existe a **regra de Hückel**, que diz:

“Têm caráter aromático todos os compostos cíclicos, de anéis planos, contendo $4n + 2$ elétrons π , sendo n um número inteiro”.



Por exemplo, considerando que cada ligação dupla é formada por dois elétrons π , temos:



REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são substituições aromáticas?
- Qual é o mecanismo de substituição no anel aromático? Explique.
- O que é grupo ativante e desativante de um anel aromático? Quando esses grupos são chamados de orto, para e meta-dirigentes?
- Quais são os dois efeitos eletrônicos importantes? Qual é a diferença entre eles?
- O que é a regra de Hückel?

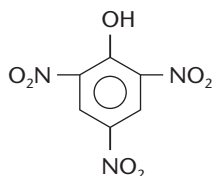


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 6 (Cesgranrio-RJ) O tetracloreto de carbono é um dos solventes orgânicos mais utilizados para lavagem de roupa "a seco". O tipo de cisão envolvida e os produtos formados na síntese do tetracloreto de carbono a partir de metano e cloro, em presença de luz ultravioleta, são, respectivamente:
- homolítica/HCl e CCl_4
 - homolítica/ H_2 , HCl e CCl_4
 - heterolítica/ H_2 e CCl_4
 - heterolítica/ CH_2Cl_2 e HCl
 - heterolítica/ CH_3Cl e HCl

- 7 (Mackenzie-SP) O ácido pícrico, ingrediente usado em pomadas para queimaduras, tem a seguinte fórmula estrutural plana:



A respeito dessa substância, fazem-se as afirmações:

- Apresenta radical nitro nas posições orto e para.
- Pode ser obtida por nitração do fenol.
- 2,4,6-trinitro-fenol é o seu nome oficial.

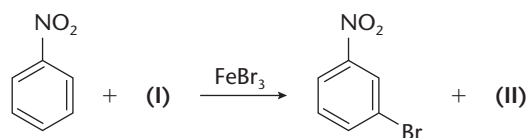
IV. Possui grupo hidróxi ligado a anel aromático.

V. Possui grupo amino em sua estrutura.

Das afirmações feitas, estão corretas:

- II, III e IV, somente.
- IV e V, somente.
- I e II, somente.
- III e IV, somente.
- I, II, III e IV, somente.

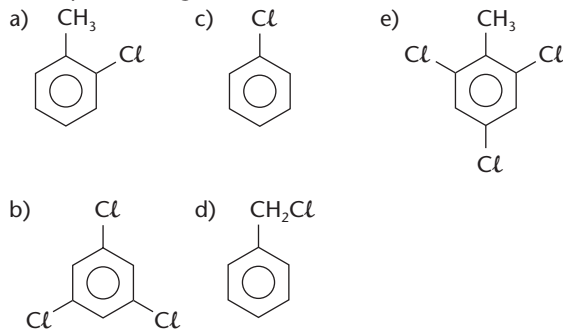
- 8 (UFV-MG) Substâncias que apresentam anéis benzênicos em suas estruturas podem sofrer reações de substituição eletrofílica, conforme o exemplo abaixo, onde o FeBr_3 atua como catalisador:



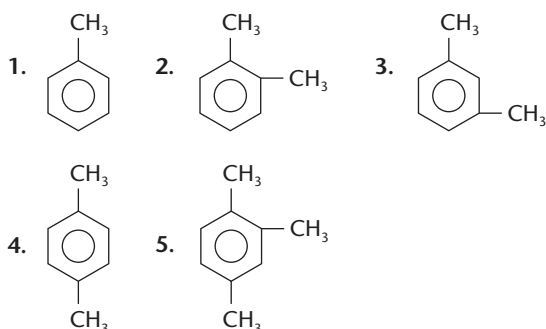
Dentre as opções abaixo, identifique aquela que corresponde aos compostos (I) e (II):

- (I) = Br_2 e (II) = FeBr_2
- (I) = NaBr e (II) = NaH
- (I) = HBr e (II) = H_2
- (I) = HBr e (II) = H^+
- (I) = Br_2 e (II) = HBr

- 9 (Cesgranrio-RJ) As reações de substituição do tolueno com Cl_2 podem gerar diferentes produtos, dependendo das condições em que ocorram. No caso em que essa substituição é realizada com aquecimento e na presença de luz, o produto orgânico formado é:

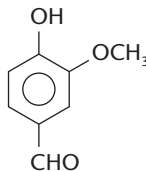


- 10 (UFPR) Dentre os hidrocarbonetos, cujas fórmulas são aqui apresentadas, qual daria somente um composto, se substituíssemos apenas um dos átomos de hidrogênio do anel?

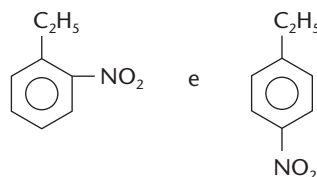


a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5

- 11 (UFSM-RS) A vanilina, cuja estrutura está representada ao lado, é uma substância responsável pelo odor característico da baunilha, sendo empregada como flavorizante na indústria de alimentos. Analisando a estrutura dessa substância, pode-se dizer que:
- a) há um grupo ativante e dois desativantes.
b) há um grupo desativante e dois ativantes.
c) há três grupos ativantes.
d) há três grupos desativantes.
e) os grupos $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ e $-\text{CHO}$ não exercem nenhum efeito sobre o anel aromático.



- 12 (FEQ-CE) Na reação de nitração do etil-benzeno obtém-se a mistura abaixo:

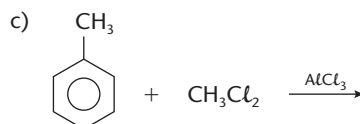
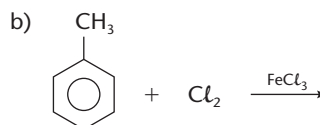


Pode-se, portanto, afirmar que o radical etil é:

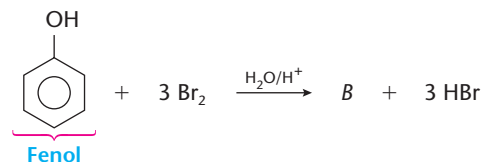
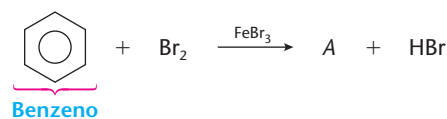
- a) meta-dirigente.
b) orto e meta-dirigente.
c) orto e para-dirigente.
d) meta e para-dirigente.
e) orto, meta e para-dirigente.

- 13 (PUC-RJ) O grupo NO_2 , quando ligado ao benzeno, orienta a entrada de outros radicais na posição:
- a) para. d) meta.
b) orto. e) nenhuma das alternativas anteriores.
c) orto e para.

- 14 Copie as equações a seguir que envolvem reações com hidrocarbonetos aromáticos no caderno e complete-as.



- 15 (UFSM-RS) Observe as equações de reações de substituição eletrofílica em compostos aromáticos:

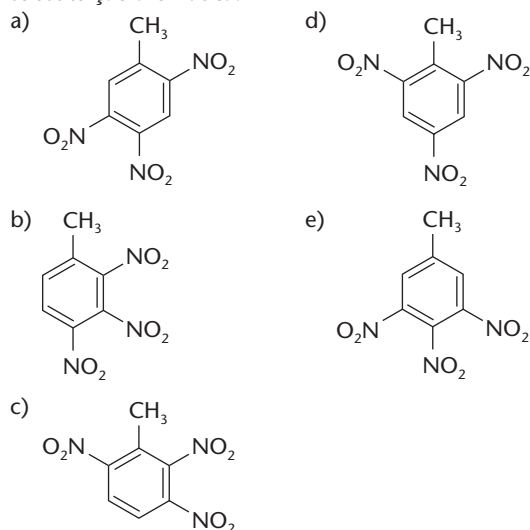


Os nomes corretos dos produtos A e B são, respectivamente:

- a) 1,4-dibromobenzeno e 4-bromofenol.
b) 1,2,3-tribromobenzeno e 2-bromofenol.
c) 5-bromobenzeno e 2,4-dibromofenol.
d) 1,2-dibromobenzeno e 1,1,3-tribromofenol.
e) bromobenzeno e 2,4,6-tribromofenol.

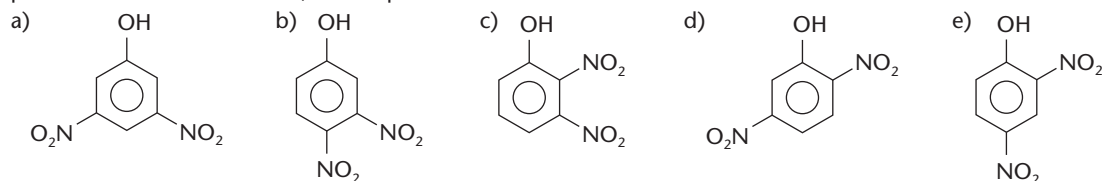
- 16 (UFF-RJ) O tolueno é muito usado na indústria tanto como solvente quanto como intermediário químico na fabricação de explosivos.

Identifique o composto formado, preferencialmente, pela trinitração do tolueno, considerando as regras usuais de substituição aromática.





- 17 (PUC-PR) O fenol reage com duas moléculas de ácido nítrico e fornece um dinitrocomposto. Dos produtos teoricamente possíveis abaixo relacionados, o mais provável é:



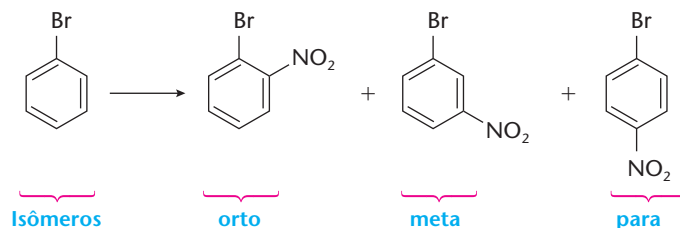
EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas
em seu caderno

- 18 (UFPR) Escreva as equações das reações de halogenação (cloração) do etil-benzeno e indique as condições para que a halogenação ocorra:

a) no anel benzênico; b) na cadeia lateral dessa molécula.

- 19 (Fuvest-SP) Quando se efetua a reação de nitração do bromobenzeno, são produzidos três compostos isoméricos mononitrados:



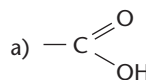
Efetuada-se a nitração do para-dibromobenzeno, em reação análoga, o número de compostos **mononitrados** sintetizados é igual a:

a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5

- 20 (Cesgranrio-RJ) A substituição de quatro átomos de H do benzeno por quatro átomos de cloro fornece um número de isômeros de posição igual a:

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

- 21 Identifique com (o/p) e com (m) os radicais orto-para e meta-dirigentes, respectivamente:

a)  b) NO₂ c) OH d) R e) NH₂ f) SO₃H

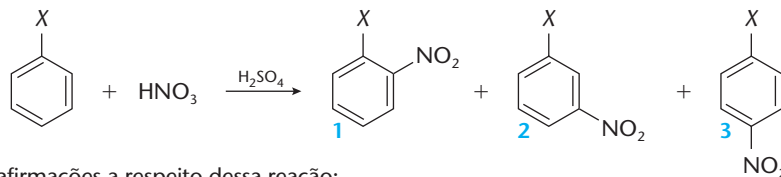
- 22 (EEM-SP) Sabendo-se que alguns monoderivados do benzeno dirigem o substituinte, principalmente, para as posições **orto** e **para**, e outros monoderivados do benzeno dirigem-no para a posição **meta**, indique os produtos das seguintes equações de reação:

a) Tolueno + Br₂ → b) Nitrobenzeno + Br₂ →

- 23 (PUC-PR) A monocloração do nitrobenzeno produz:

a) o-cloro-nitrobenzeno.
b) m-cloro-nitrobenzeno.
c) p-cloro-nitrobenzeno.
d) uma mistura equimolecular de o-cloro-nitrobenzeno e p-cloro-nitrobenzeno.
e) cloro-benzeno.

- 24 (UCDB-MS) Na nitração de benzeno com diferentes substituintes X, podem ser formados os produtos 1, 2 e 3, segundo a reação abaixo:



Considere as seguintes afirmações a respeito dessa reação:

- I. Trata-se de uma reação de substituição.
II. Quando X = Cl, 1 e 3 são os produtos principais.
III. Quando X = NO₂, 2 é o produto principal.
IV. Quando X = CH₃, 1 e 3 são os produtos principais.
V. Nas mesmas condições, a reação é mais rápida quando X = CH₃ do que quando X = Cl.

Identifique a alternativa correta:

a) Somente I está correta. c) Somente I, III e IV estão corretas. e) Todas estão corretas.
b) Somente III e IV estão corretas. d) Somente I, II, III e IV estão corretas.

5 REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NOS HALETOS ORGÂNICOS

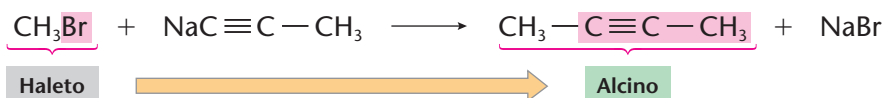
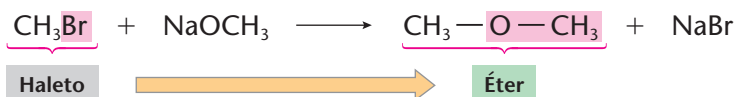
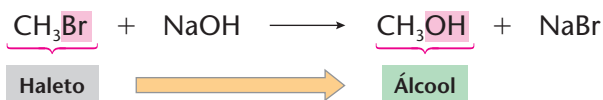
Os haletos alifáticos são muito reativos e, a partir deles, podemos sintetizar praticamente todas as demais funções orgânicas.

O maior inconveniente dessas reações reside no preço elevado dos haletos, que limita sua aplicação às reações de laboratório e a certos tipos de reações industriais, classificadas atualmente como sendo reações de “Química Fina”, pois se destinam à fabricação de produtos de preço elevado, como medicamentos (Foto A), corantes especiais (Foto B), cosméticos (Foto C) etc.



5.1. Principais reações dos haletos orgânicos

As reações mais comuns e importantes dos haletos orgânicos são:



Note que as reações acima se assemelham a reações de dupla troca, em que o halogênio (X) é substituído por diferentes grupos, resultando em inúmeras funções orgânicas diferentes. É importante também notar que a retirada de HX ou NaX, **compostos inorgânicos altamente estáveis**, força essas reações a caminhar para a direita, dando-lhes um **rendimento elevado**, fato que nem sempre é comum em reações orgânicas.

Nessas reações, a ordem de reatividade é:



A reatividade diminui dos iodetos para os fluoretos, porque do iodo para o flúor aumenta a energia da ligação C — X. Além disso, a reatividade também diminui na ordem:

Haleto terciários > Haleto secundários > Haleto primários > Haleto de metila

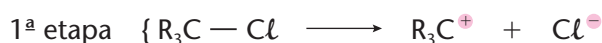
Os haleto de arila (aromáticos) são menos reativos que os haleto de alquila (alifáticos), devido à ressonância existente entre um par eletrônico livre do halogênio e o anel aromático.

5.2. O mecanismo de substituição nucleófila (SN)

Consideremos a reação de uma haleto terciário ($R_3C\text{Cl}$)



Nesse caso, a molécula-alvo já é polar por natureza: $R_3C^{\delta+} \longrightarrow Cl^{\delta-}$; e o atacante, por ser iônico, já está dissociado em Na^+ e CN^- . Sendo assim, ocorre:

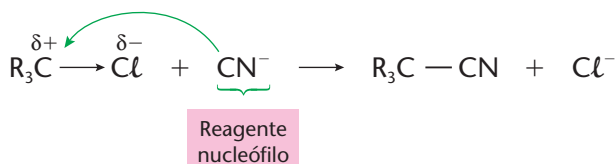


Essa etapa é relativamente lenta e representa a dissociação do $R_3C\text{Cl}$ (cisão heterolítica). O R_3C^+ formado é um íon, no qual o carbono está com carga positiva e, por isso, é chamado de **carbocátion** ou **íon de carbônio**. Lembrando que o carbono está situado na coluna 4A da Tabela Periódica, concluímos que ele **não tem tendência a se tornar íon**, nem positivo nem negativo. Consequentemente, o R_3C^+ é **instável** e procura se livrar da carga positiva o mais rapidamente possível. Em outras palavras, o R_3C^+ é **muito reativo**, resultando a 2ª etapa:



Sendo assim, podemos dizer que a reação $R_3C - Cl + NaCN \longrightarrow R_3C - CN + HCl$ é uma **reação iônica** e, portanto, **rápida**. Ela é denominada **substituição nucleofílica** ou **nucleófila (SN)**, uma vez que o alvo (R_3C^+) foi atacado por um **reagente nucleofílico** ou **nucleófilo** (nucleófilo: “amigo de núcleos”, ou seja, de regiões positivas) — no caso, o nucleófilo foi o atacante CN^- .

A reação considerada pode também ser resumida do seguinte modo:



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Nas reações dos haleto orgânicos, quem é substituído por outro átomo ou grupo de átomos de caráter eletronegativo?
- Qual é a ordem decrescente de reatividade dos halogênios?
- No que diz respeito à posição do halogênio na molécula, qual é a ordem decrescente de reatividade?
- Qual é o tipo usual de mecanismo de substituição de um halogênio? Explique.





EXERCÍCIOS

Registre as respostas
em seu caderno

- 25 Complete as seguintes equações envolvendo reações de haletos orgânicos:
a) $\text{CH}_3\text{Br} + \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{ONa} \longrightarrow$ b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{HC} \equiv \text{CNa} \longrightarrow$ c) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaCN} \longrightarrow$
- 26 (FEI-SP) A equação $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Br}^-$ representa uma reação de:
a) ionização b) condensação c) eliminação d) substituição e) adição
- 27 (PUC-SP) Das ligações abaixo, qual terá maior tendência para sofrer ruptura heterolítica?
a) $\text{CH}_3 - \text{H}$ b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ c) $\text{CH}_3 - \text{NO}_2$ d) $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ e) $\text{CH}_3 - \text{F}$
- 28 (UFSM-RS) O “gás mostarda” contido na equação a seguir é uma arma química, pois causa irritação na pele, olhos e pulmões; produz asfixia quando reage com H_2O (umidade do ar ou do organismo), liberando HCl , o qual reage com a pele, olhos e sistema respiratório.



Gás mostarda

No quadro, qual é a alternativa correta?

	Tipo de reação	Reagente
a)	Substituição	A água atua como eletrófilo.
b)	Substituição	A água atua como nucleófilo.
c)	Eliminação	A água atua como eletrófilo.
d)	Eliminação	O cloro atua como base.
e)	Hidrólise	O cloro atua como ácido.

- 29 (Fatec-SP) Ésteres podem ser preparados pela reação entre um haleto de alquila e um sal orgânico, como no exemplo seguinte:



Para se obter o propanoato de 1-benzeno-butila pelo mesmo método, os reagentes devem ser:

- a) propanoato de sódio e 1-cloro-1-benzeno-butano. d) 1-butil-fenolato de sódio e 2-cloro-propano.
b) propanoato de sódio e orto-cloro-butil-benzeno. e) 1-benzeno-butanoato de sódio e 2-cloro-propano.
c) 1-benzeno-butanoato de sódio e 1-cloro-propano.

LEITURA

UMA SÍNTESE DE SUCESSO — A ASPIRINA

A história da aspirina, que já tem mais de 100 anos, é um bonito exemplo do desenvolvimento da Química Orgânica. Em linhas gerais, essa história é a seguinte:

- No antigo Egito, combatiam-se inflamações com um extrato obtido da casca do salgueiro (árvore do gênero *Salix*).



TH FOTOWERBÜNG / SPL-Stock-Photos

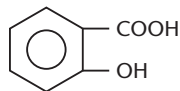


FABIO COLOMBINI

Assim como Hipócrates, Dioscórides, um dos mais notáveis médicos da Antiguidade, receitava emplastos feitos com cascas e folhas do salgueiro para o tratamento de dores reumáticas. À direita temos o salgueiro e à esquerda, cascas do seu tronco.

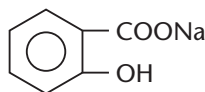


- 400 a.C. — Hipócrates (460-377 a.C.), considerado o pai da Medicina, recomendava o mesmo tratamento.
- 1763 — O reverendo inglês Edmund Stone sugere o uso da casca do salgueiro branco (*Salix alba*) para o tratamento da febre e de calafrios.
- 1826 — Os químicos italianos Brugnatelli e Fontana anunciam que o princípio ativo da casca do salgueiro era a **salicina** (composto de estrutura complexa).
- 1838 — O químico italiano Raffaele Piria obtém o **ácido salicílico** a partir da salicina.



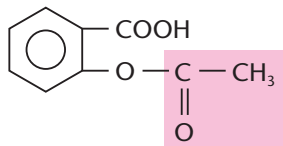
Ácido salicílico (função mista: ácido-fenol)

- 1859 — O químico alemão Hermann Kolbe determina a estrutura do ácido salicílico e, no ano seguinte, consegue uma síntese econômica do produto (veja, mais uma vez, a importância de **analisar** a substância para conhecer sua estrutura, para depois, com essa orientação, conseguir a **síntese** econômica do produto). A partir dessa época, o ácido salicílico passou a ser muito usado no combate à febre, às dores nas juntas, ao reumatismo e à artrite. No entanto, seu caráter ácido prejudicava o estômago, causando dores, sangramento e até úlceras.
- 1877 — O farmacêutico alemão Senator passa a indicar o sal de sódio do ácido salicílico (salicilato de sódio), que é menos irritante ao estômago, mas tem um gosto muito desagradável.



Salicilato de sódio (sal e fenol)

- 1897 — O químico alemão Felix Hoffmann, trabalhando num laboratório químico e preocupado com a artrite de seu próprio pai, sintetizou o ácido acetil-salicílico, que se revelou bem menos irritante para a mucosa estomacal, embora mantendo as propriedades medicinais do ácido salicílico — veja que, às vezes, basta mudar uma parte da molécula (que está assinalada na fórmula abaixo) para melhorar as qualidades do medicamento (essa é uma das formas de trabalho da Química Farmacêutica, até hoje).



Ácido acetil-salicílico (ácido e éster), cujo nome comercial é aspirina.

- 1899 — A Bayer patenteia a **aspirina** para o combate às dores (analgésico), à febre (antipirético) e às inflamações (antiinflamatório). Esse foi o primeiro medicamento a ser testado clinicamente, antes de seu lançamento. Seu nome veio da reunião da letra **a** (de acetil) com o nome *acidum spiricum*, antigo nome do ácido salicílico.



CORTESIA DA BAYER S.A. / AD PROPAGANDA

Anúncio da Aspirina.

Questões sobre a leitura

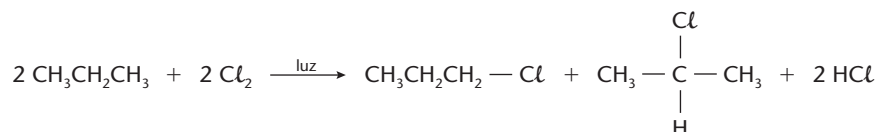
Responda em seu caderno

- 30 Na natureza, onde foi encontrado o material que deu origem à aspirina?
- 31 Qual é a fórmula e nome do composto orgânico, separado da salicina, e que responde pelos efeitos medicamentosos da casca do salgueiro?
- 32 Como o ácido salicílico foi transformado para produzir o medicamento denominado aspirina?

DESAFIOS

Registre as respostas em seu caderno

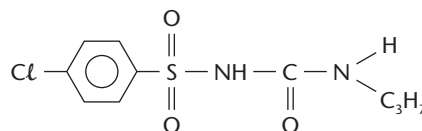
- 33 (Unicap-PE) Aponte as alternativas corretas.
- Os alcanos, de uma maneira geral, são pouco reativos, por conta do seu caráter apolar.
 - As reações típicas dos alcanos são reações de substituição por radicais livres.
 - Na cloração do metano, obtém-se o cloro-metano, que é um excelente solvente orgânico não-inflamável.
 - O nitro-metano é uma substância utilizada para melhorar a qualidade de alguns combustíveis. O nitro-metano pode ser obtido por nitração do metano.
 - A sulfonação de um alcano é um processo no qual o ácido empregado é o ácido cloroso.
- 34 (Fuvest-SP) A reação do propano com cloro gasoso, em presença de luz, produz dois compostos monoclorados.



Na reação do cloro gasoso com 2,2-dimetilbutano, em presença de luz, o número de compostos monoclorados que podem ser formados e que não possuem, em sua molécula, carbono assimétrico é:

- 1
 - 2
 - 3
 - 4
 - 5
- 35 (FMTM-MG) Quanto à obtenção de um dos possíveis produtos nas reações de substituição de compostos orgânicos, em condições experimentais adequadas, é correto afirmar que a:
- monocloração do nitro-benzeno produz o orto-cloro-nitro-benzeno.
 - monocloração do nitro-benzeno produz o cloro-benzeno.
 - nitração do ácido benzóico produz o ácido meta-nitrobenzóico.
 - nitração do tolueno produz o meta-nitro-tolueno.
 - nitração do etil-benzeno produz o meta-nitro-etil-benzeno.

- 36 (UFSM-RS)

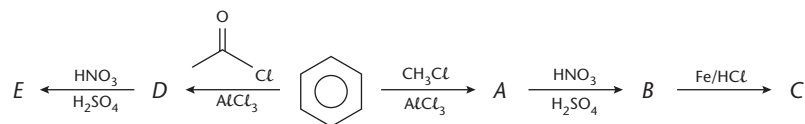


Diabinese

Diabinese é um dos compostos utilizados por pacientes diabéticos, pois reduz o nível de açúcar no sangue.

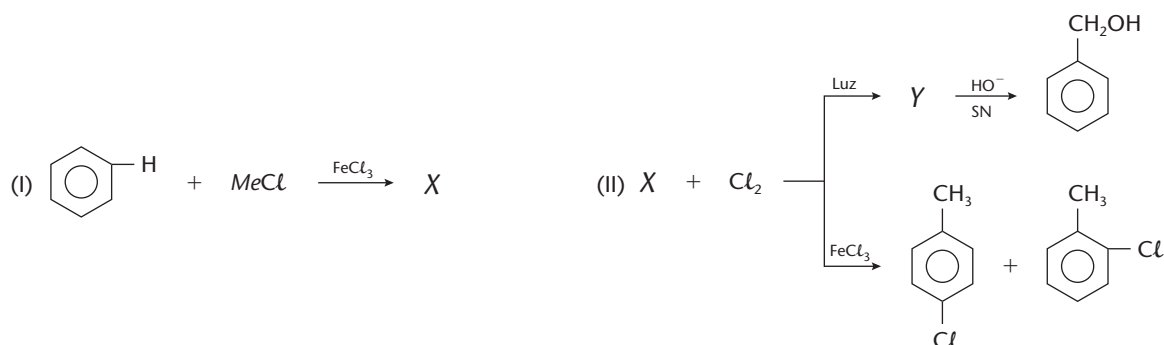
A matéria-prima para sua obtenção é o ácido p-cloro sulfônico, $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$, o qual pode ser obtido pela reação de:

- sulfonação do cloro benzeno, pois o cloro é ativante.
 - sulfonação do cloro benzeno, pois o cloro orienta orto/para.
 - cloração do ácido benzeno sulfônico, pois o SO_3 é ativante.
 - cloração do ácido benzeno sulfônico, pois o SO_3 orienta orto/para.
 - cloração do ácido benzeno sulfônico, pois o cloro orienta orto/para.
- 37 (UFG-GO) Considere o esquema de reações de monossustituição, a seguir, onde o benzeno é o reagente de partida para a preparação das substâncias C e E.

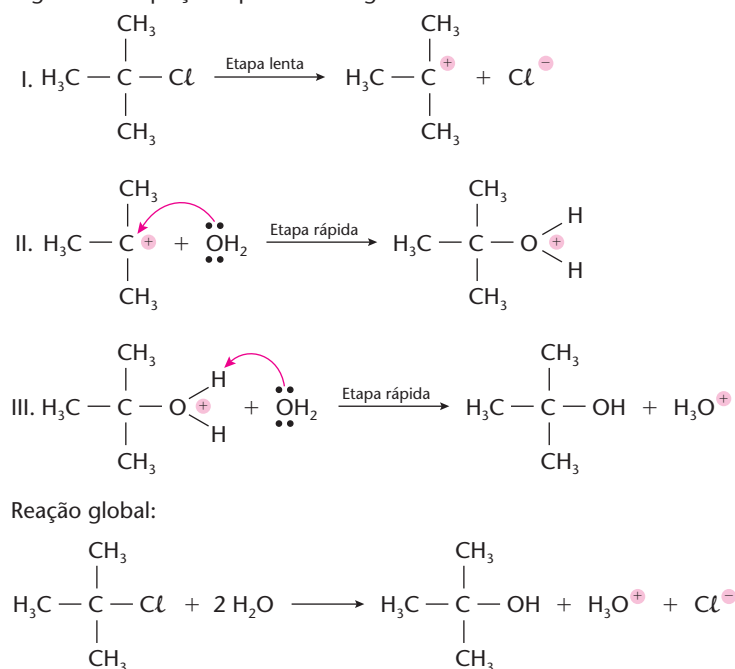


- Escreva as fórmulas estruturais planas das substâncias de A a E.
 - Indique o(s) isômero(s) que predomina(m) na síntese das substâncias B e E. Justifique.
- 38 A reação de benzeno com cloreto de metila, em presença de AlCl_3 , como catalisador, produz tolueno. Num processo semelhante, que composto será produzido ao se reagir benzeno com dicloro-metano?
- 39 (ITA-SP) Qual é a opção que contém a espécie, no estado gasoso, com **maior** momento de dipolo elétrico?
- o-fluortolueno
 - m-fluortolueno
 - p-fluortolueno
 - tolueno
 - p-xileno
- 40 (UFPE) O metilbenzeno (tolueno) é um solvente industrial importante e sofre reação com cloro na presença de catalisador, fornecendo produtos monoclorados, isto é, monoclorotoluenos. Sobre esses produtos, podemos afirmar que:
- são formados cinco produtos monoclorados.
 - o isômero o-clorotolueno (1-cloro-2-metil-benzeno) forma ligação de hidrogênio intramolecular.
 - um dos produtos monoclorados formados é o p-clorotolueno (1-cloro-4-metil-benzeno).
 - os isômeros do clorotolueno formados possuem o mesmo valor de momento dipolar.
 - os isômeros monoclorados formados são apolares.

41 (Uepa) Na sequência de reações abaixo, identifique a única alternativa **falsa**.



- a) os compostos X e Y são, respectivamente, C₆H₅ — CH₃ e C₆H₅ — CH₂Cl.
 b) o —CH₃ no tolueno funciona como um grupo “ativador”.
 c) a presença do FeCl₃ nas reações provoca aumento do rendimento do processo, aumentando a concentração do(s) produto(s).
 d) a primeira etapa da reação de obtenção de X é: MeCl + FeCl₃ $\longrightarrow$ FeCl₄[−] + Me⁺.
 e) a reação de obtenção de Y é de substituição via “radical livre”.
- 42 (Cesgranrio-RJ) Observe a proposta mecanística para a obtenção do metil-2-propanol por hidrólise do 2-cloro-metil-propano, segundo as equações químicas a seguir:



A respeito do que ocorre na proposta acima, identifique a única afirmação verdadeira.

- a) O mecanismo global é caracterizado por se tratar de uma reação de substituição eletrofílica.
 b) Na equação química I, encontra-se representada a etapa determinante da velocidade da reação global.
 c) Na equação química II, a água é o agente eletrofílico (eletrófilo).
 d) Na equação química III, a água atua como ácido de Lewis.
 e) Ao final do processo, o meio reacional torna-se básico, em virtude da formação da base cloreto (Cl[−]).



Aparelhagem utilizada para executar reações exotérmicas.

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Adições à ligação dupla $C = C$
- 3 Adições a ligações duplas conjugadas
- 4 Adições à ligação tripla $C \equiv C$
- 5 Adições aos ciclanos
- 6 Adições à carbonila $C = O$

Leitura: O uso prático das reações de adição

Apresentação do capítulo

As reações de adição formam outro grande grupo de reações orgânicas. Como o próprio nome diz, são aquelas nas quais um átomo ou grupo de átomos (orgânico ou inorgânico) se **adiciona** à molécula orgânica. Evidentemente essa adição só será possível se a molécula orgânica tiver “lugares vagos” em sua estrutura, como os representados pelas ligações duplas e triplas. Podemos então dizer que reações de adição são reações típicas das insaturações presentes nos **hidrocarbonetos insaturados**, como alcenos, dienos, alcinos etc., e também nos compostos com grupos **funcionais insaturados**, como aldeídos, cetonas, nitrilas, isonitrilas, nitrocompostos etc.

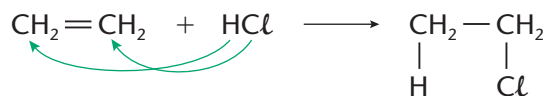
Essas reações são também importantes do ponto de vista industrial, destacando-se, nesse caso, vários processos de hidrogenação de hidrocarbonetos (na indústria petroquímica), de hidrogenação de óleos vegetais (na fabricação da margarina), etc.

1 INTRODUÇÃO

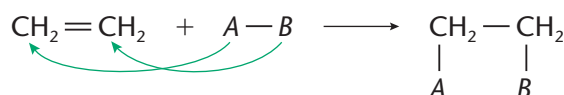
Dizemos que:

Reações de adição ocorrem quando se adiciona um reagente a uma molécula orgânica.

Os casos mais comuns são as adições às ligações $C = C$, $C \equiv C$ e $C = O$. Por exemplo:



Generalizando a idéia acima, temos:



em que A e B são denominados **adendos** e podem ser iguais ou diferentes um do outro.

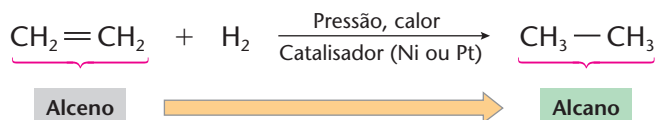
Esse tipo de reação pode ser explicado lembrando-se que a ligação dupla é formada por uma ligação σ e uma ligação π . A ligação π é a mais fraca — isto é, pode ser quebrada com mais facilidade, permitindo, assim, a adição de átomos (ou grupos de átomos) aos carbonos que antes formavam a ligação dupla.

As **adições** à ligação dupla são as reações mais características dos **alcenos**. Como essas reações são fáceis, podemos dizer que os alcenos são bem mais reativos que os alcanos, vistos no capítulo anterior.

2 ADIÇÕES À LIGAÇÃO DUPLA $C = C$

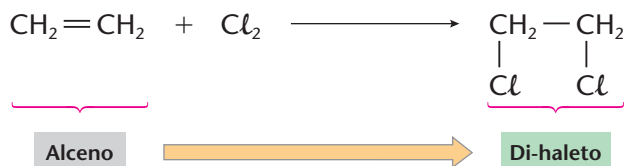
2.1. Adições mais comuns

a) Adição de hidrogênio (hidrogenação)



Essa reação é chamada de **reação de Sabatier-Senderens**, que serve de base para a produção, por exemplo, de margarinas a partir de óleos vegetais. (Não é usual preparar alcanos por esse caminho, pois os alcenos são mais caros e mais raros que os alcanos.)

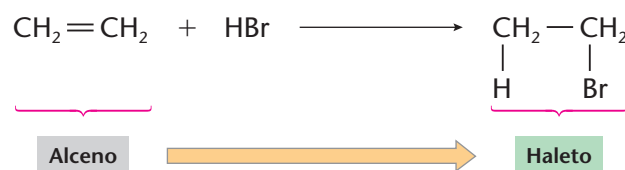
b) Adição de halogênios (halogenação)



Essa reação é espontânea e o 1,2-dicloro-etano (ou cloreto de etileno) formado é um líquido **oleoso** — o que deu origem ao nome de **olefina**, também dado aos alcenos (do latim: *oleum faciens*, “formador de óleo”). Dos vários halogênios, a ordem de reatividade é $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$. (Não falamos no F_2 , pois sua alta reatividade provoca, em geral, a destruição do composto orgânico.)

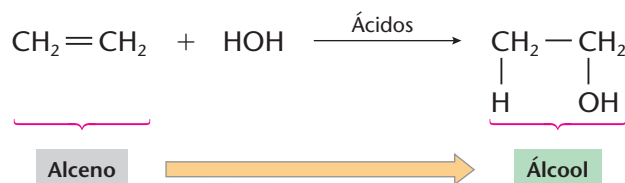
Em particular, o bromo (na forma de água de bromo ou de solução em CCl_4) é muito usado para **testar a presença de ligações duplas**. De fato, havendo reação, desaparece o vermelho-castanho — cor característica do bromo.

c) Adição de halogenidretos, HCl, HBr, HI (hidro-halogenação)



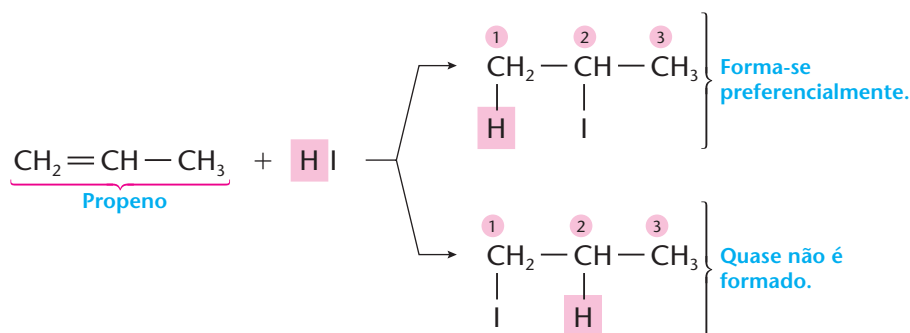
A ordem de reatividade é: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$, que é a própria ordem de força dos ácidos (capacidade para doar prótons).

d) Adição de água (hidratação)

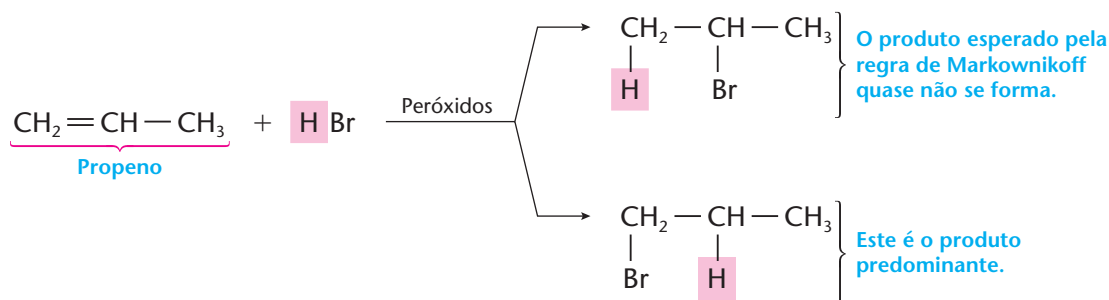


2.2. A adição em alcenos superiores

Em todas as reações de adição apresentadas até agora, usamos o $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ como exemplo de alceno. Em alcenos superiores, vamos notar um comportamento interessante; por exemplo:



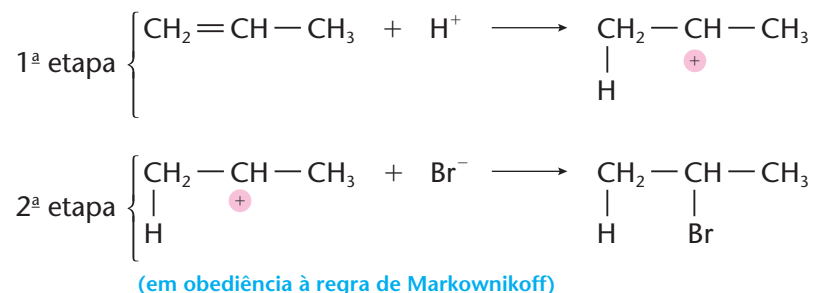
Veja que, das duas opções mostradas no exemplo dado, o **H** preferencialmente se liga ao carbono **1**, quase não se ligando ao carbono **2**. Essa preferência é expressa pela **regra de Markownikoff**, segundo a qual “o hidrogênio (ou o grupo mais eletropositivo) se adiciona ao carbono que já está **mais hidrogenado**”. Esse fato vale para as outras reações de adição, como a da água ($\text{H}-\text{O}-\text{H}$), a do ácido sulfúrico ($\text{H}-\text{HSO}_4$) etc. A única exceção é a da **adição de HBr em presença de peróxidos**, em que temos:



Em casos como este último, dizemos que houve uma **adição anti-Markownikoff**, ou que ocorreu um **efeito peróxido** (ou **efeito Kharasch**).

2.3. O mecanismo da adição à ligação dupla C = C

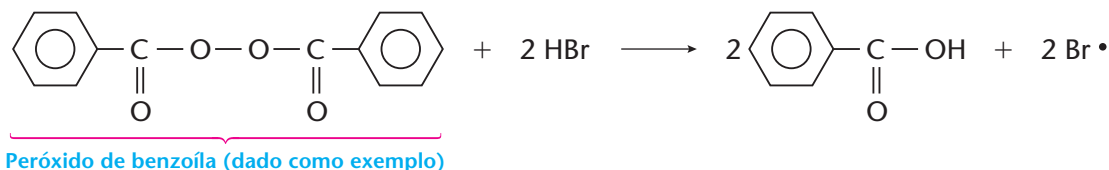
O mecanismo normal de adição à ligação dupla C = C pode ser explicado da seguinte maneira: a dupla ligação é um local rico em elétrons, isto é, a região da molécula onde predominam elétrons π . Ora, isso atrai os íons positivos H^+ dos reagentes HCl, HBr, HI, H_2O etc. Desse modo, o mecanismo da reação do propeno com o HBr, **na ausência de peróxidos**, será:



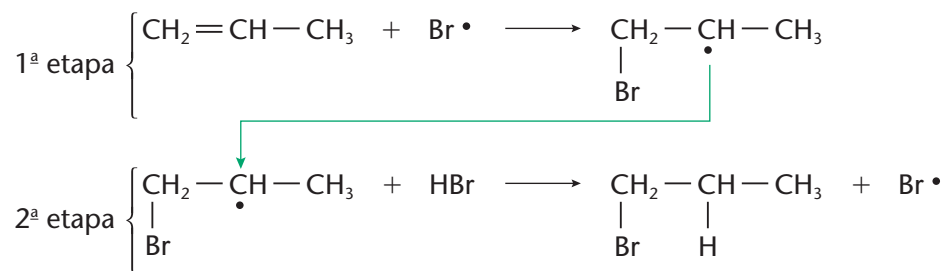
Na 1ª etapa, o **ataque eletrófilo** do H^+ à molécula $CH_2=CH-CH_3$ produz o carbocátion (ou íon de carbônio) $\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_3 \\ | \quad \quad \quad + \\ H \end{array}$ instável, muito reativo e que passa imediatamente a reagir na 2ª etapa

(as duas etapas são rápidas). Dizemos então que houve, na 1ª etapa, uma **adição eletrófila** do $H^+ + CH_2=CH-CH_3$.

No caso particular de a reação do HBr ocorrer **em presença de um peróxido**, o **caminho ou mecanismo da reação será diferente**. Inicialmente, o HBr e o peróxido reagem, segundo:



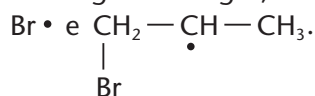
O $\text{Br}^\bullet$ formado não é um íon, mas sim um átomo **neutro e isolado** de bromo, que é classificado na Química Orgânica como **radical livre** (ou simplesmente **radical**). O ponto que aparece ao lado do símbolo Br indica um **elétron livre** ou **desemparelhado** (correspondendo à camada de valência do bromo $:\ddot{\text{Br}}^\bullet$). Esses elétrons livres tornam os radicais livres muito reativos. No caso, teremos:



O $\text{Br}^\bullet$ formado na 2ª etapa volta à 1ª etapa e o ciclo continua, por centenas ou milhares de vezes, sempre contrariando a regra de Markownikoff.

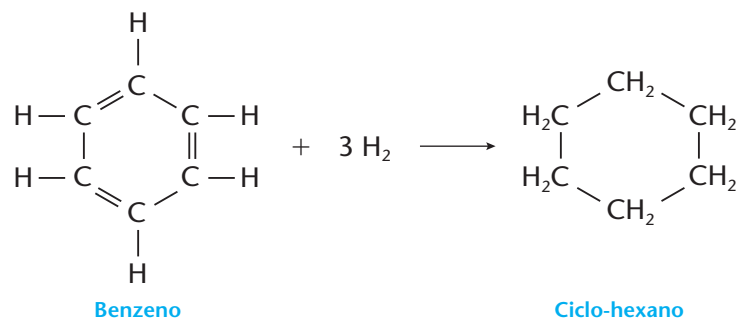
Acabamos de ver os dois mecanismos mais comuns da Química Orgânica:

- em primeiro lugar, o chamado **mecanismo iônico**, pois aparecem os íons H^+ e Br^- ;
- em segundo lugar, o **mecanismo por radicais livres**, no qual aparecem os radicais

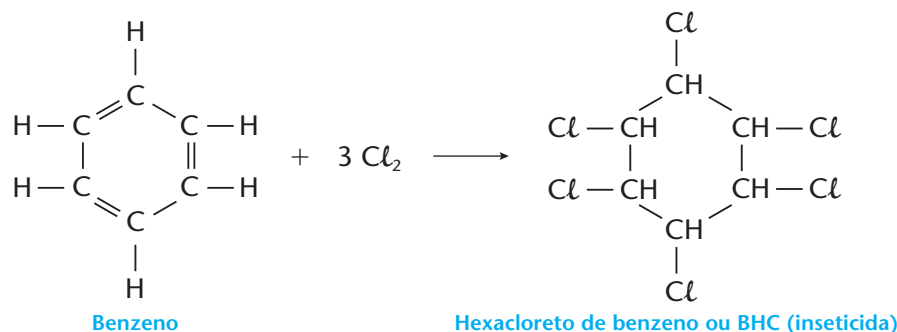


2.4. As adições ao núcleo benzênico

As ligações duplas existentes no anel benzênico nos dão a primeira impressão de que deveriam ser fáceis as reações de adição, tal como acontece com os alcenos. Exemplos:



Ou então:

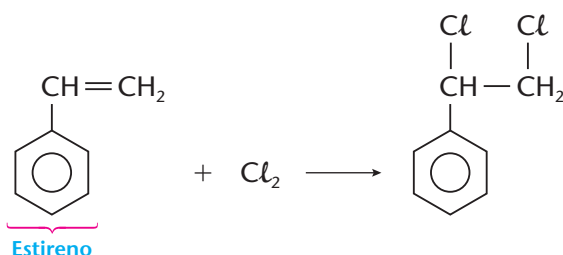


Isso, porém, **não é verdade**, porque:

- a primeira reação só ocorre com catalisadores (Ni ou Pt) e em condições drásticas (300 °C e 200 atm de pressão);
- a segunda reação só ocorre com auxílio de luz ultravioleta e calor.

Tudo isso indica que o anel benzênico é muito estável e resiste às reações de quebra de suas duplas ligações (ver página 159).

Em hidrocarbonetos aromáticos ramificados, as ramificações seguem os padrões normais de reatividade. Assim, por exemplo, no estireno, a ligação dupla da ramificação sofre adições semelhantes às dos alcenos:



Muitos brinquedos são feitos à base de poliestireno.

REVISÃO

Responda em seu caderno

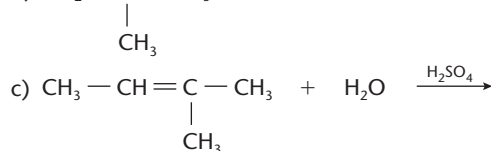
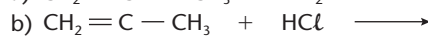
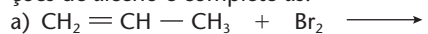
- Quando e onde ocorrem as reações de adição em uma molécula?
- Quais são as adições mais comuns às ligações duplas?
- O que estabelece a regra de Markownikoff na adição a uma ligação dupla assimétrica?
- Como se verifica a adição anti-Markownikoff nas adições a uma ligação dupla assimétrica?
- As adições ao anel benzênico são fáceis ou difíceis de ocorrer? Como devem ser a temperatura e a pressão nessas relações?



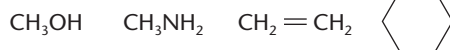
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

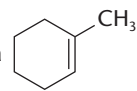
- 1 Copie no caderno as seguintes equações envolvendo reações de alceno e complete-as:



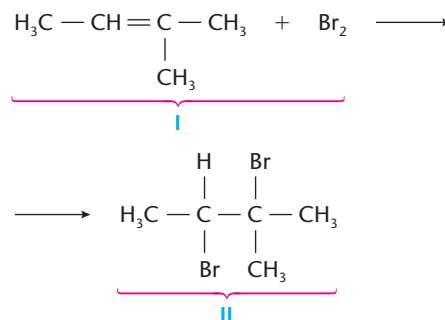
- 2 (UF-CE) São apresentados, abaixo, quatro compostos pertencentes a várias funções orgânicas:



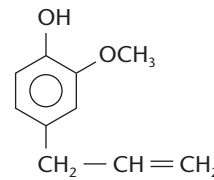
Qual a alternativa que corresponde a dois compostos capazes de sofrer reação de adição?

- a) Metanol e metilamina.
b) Metilamina e eteno.
c) Ciclo-hexeno e metilamina.
d) Ciclo-hexeno e metanol.
e) Eteno e ciclo-hexeno.
- 3 (Fuvest-SP) Hidrocarbonetos que apresentam ligação dupla podem sofrer reação de adição. Quando a reação é feita com um haleto de hidrogênio, o átomo de halogênio se adiciona ao carbono insaturado que tiver menor número de hidrogênios, conforme observou Markownikoff. Usando essa regra, dê a fórmula e o nome do produto que se forma na adição de:
- a) HI a $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$
- b) HCl a 
- 4 (PUC-MG) Na reação do metilpropeno com HCl , há formação de:
- a) 1-buteno.
b) isobutano.
c) 2-cloro-metilpropano.
d) 1-cloro-metilpropano.
e) 1-cloro-metilpropeno.
- 5 (UFRN) A adição de brometo de hidrogênio a 3,4-dimetil-penteno-2 produz o seguinte composto:
- a) 2-bromo-3,4-dimetil-pentano.
b) 2-bromo-3,4-metil-penteno-2.
c) 2,3-dibromo-3,4-dimetil-pentano.
d) 3-bromo-2,3-dimetil-pentano.
e) 4-bromo-3,4-dimetil-penteno-2.

- 6 (UFRGS-RS) Uma reação típica dos alcenos é a adição de halogênios à ligação dupla, formando compostos dihalogenados vicinais, conforme exemplificado abaixo:



Em relação a essa equação, podemos afirmar que:

- a) o composto II apresenta dois carbonos assimétricos.
b) o nome do produto formado é 2,3-dibromo-3-metil-butano.
c) o nome do composto I é 2-metil-buteno-2.
d) o alceno pode apresentar isomeria geométrica.
e) o nome do produto formado é 2,3-dibromo-2-metil-propano.
- 7 (Cesgranrio-RJ) Dois alcenos de fórmula molecular C_5H_{10} sofrem reações de hidratação em meio ácido. Os produtos principais gerados, respectivamente, são: 3-metil-2-butanol e 2-metil-2-butanol. O tipo de isomeria existente entre os alcenos reagentes e o tipo de isomeria encontrado entre os produtos acima citados são, respectivamente:
- a) cadeia e posição. d) posição e posição.
b) cadeia e cadeia. e) função e posição.
c) cadeia e função.
- 8 (UFMS-RS) O eugenol tem a fórmula estrutural ao lado. Com relação a esse composto, não é correto afirmar que:
- 
- a) decora a solução de bromo em CCl_4 .
b) é uma substância insaturada.
c) apresenta função fenol.
d) apresenta função éter.
e) apresenta função álcool.
- 9 (Unifor-CE) A cloração do benzeno, por adição, produz:
- a) C_6Cl_{12} c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ e) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$
b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_5$ d) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2$

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

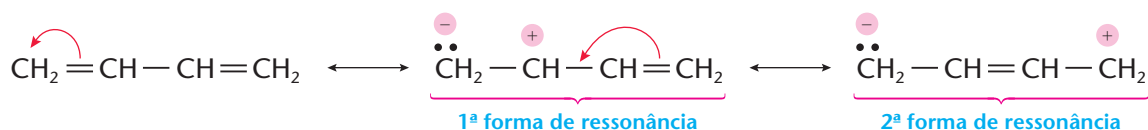
- 10 (Mackenzie-SP) $\text{Propeno} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{Catalisador}]{\text{H}^+} \text{X}$

Na equação acima, X corresponde a:

- a) propano
b) 1-propanol
c) 2-propanol
d) propanal
e) propanona
- 11 (FMIT-MG) O produto resultante da reação do metil-buteno-2 com ácido clorídrico é:
- a) 2-cloro-3-metil-butano
b) 1-cloro-2-metil-butano
c) 3-cloro-2-metil-butano
d) 2-cloro-2-metil-butano
e) 2-cloro-metil-buteno-2



A adição 1,4 é uma consequência direta do **fenômeno de ressonância** existente em ligações duplas conjugadas. De fato, o buta-1,3-dieno apresenta as seguintes formas de ressonância:



Como a adição do Br₂ se processa por um **mecanismo iônico**, as posições a serem atacadas são:

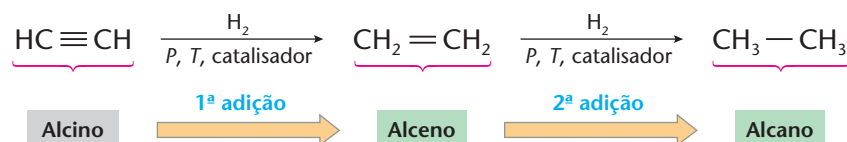
- 1 e 2 na 1ª forma de ressonância → resultando em adição 1,2.
- 1 e 4 na 2ª forma de ressonância → resultando em adição 1,4.

4 ADIÇÕES À LIGAÇÃO TRIPLA C ≡ C

4.1. Adições mais comuns

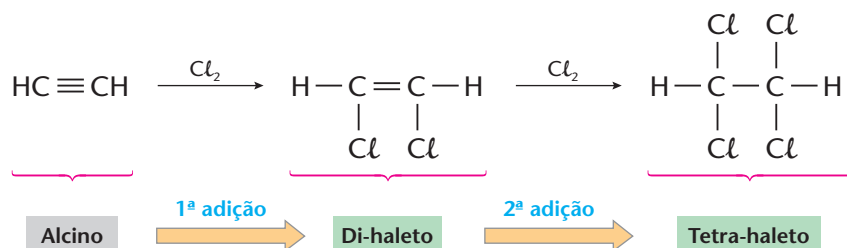
O ponto vulnerável dos alcinos é a **ligação tripla**. Embora sejam menos reativas do que as ligações duplas, as triplas quebradas duas vezes darão em dobro as mesmas **reações de adição** que foram vistas para os alcenos.

a) Adição de hidrogênio (hidrogenação)

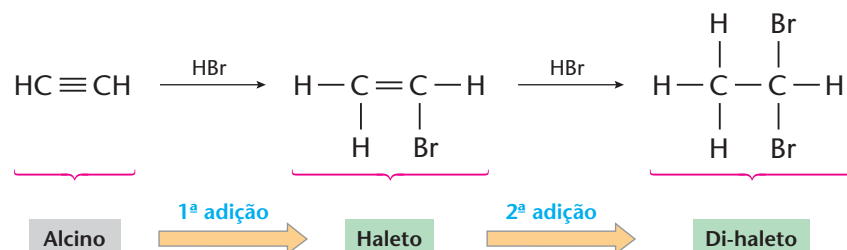


Nesse processo, a 2ª adição é mais lenta que a 1ª. Se for empregado um catalisador forte (Ni ou Pt), a reação produzirá diretamente o alcano; por outro lado, se for usado um catalisador mais fraco (Pd misturado com BaSO₄), a reação parará no alceno.

b) Adição de halogênios (halogenação)

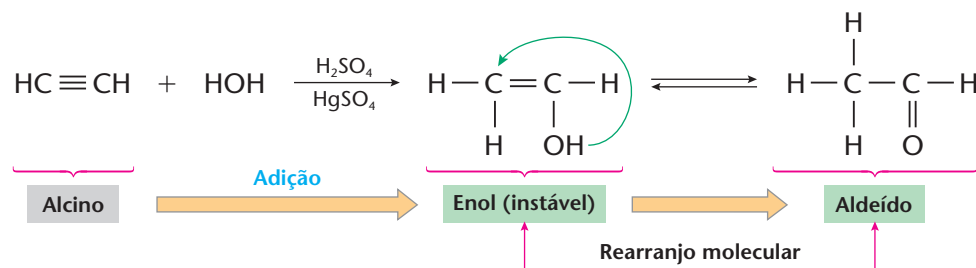


c) Adição de halogenidretos (hidro-halogenação)



Note que, na 2ª adição dessa reação, o **hidrogênio ligou-se ao carbono mais hidrogenado**, ainda em obediência à regra de Markownikoff, vista na página 225.

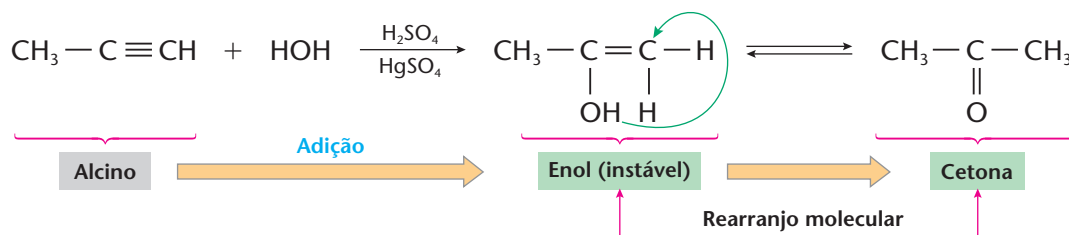
d) Adição de água (hidratação)



Nessa reação forma-se, de início, um composto que tem o nome genérico de **enol** — **en** (eno), para lembrar a dupla ligação (alceno), e **ol**, lembrando a terminação dos nomes dos álcoois. De um modo geral, os **enóis são instáveis**: espontaneamente, um átomo de hidrogênio se desloca, no sentido indicado pela seta verde (veja na equação dada), e o enol se transforma no aldeído; dizemos então que houve um **rearranjo molecular**. A transformação, porém, não é total, de modo que o enol e o aldeído permanecem em equilíbrio dinâmico (com predominância do aldeído).

Veja que o enol e o aldeído, no exemplo dado, são **isômeros**. Esse é um caso especial de isomeria chamado **tautomeria**; por isso, dizemos que o enol e o aldeído são **tautômeros**.

As reações de hidratação de alcinos maiores que o acetileno são análogas à que apresentamos. Nesses casos, porém, não são produzidos aldeídos, mas sim **cetonas**, em decorrência da regra de Markownikoff:

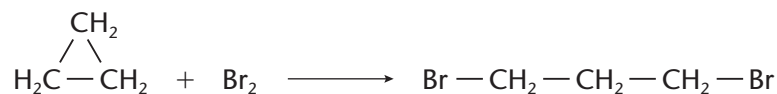


5 REAÇÕES NOS CICLANOS

Já vimos que os alcanos sofrem **reações de substituição**, porque suas cadeias já estão saturadas. Vimos também que os alcenos sofrem **reações de adição** em suas ligações duplas. O que deve acontecer então com os ciclanos? Note que os ciclanos possuem:

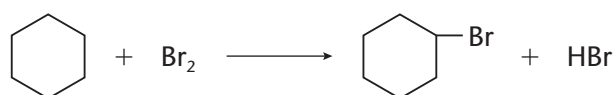
- por um lado, cadeias saturadas como a dos alcanos;
- por outro, fórmula geral (C_nH_{2n}), que lembra a “insaturação” dos alcenos.

Na verdade, podem ocorrer as duas hipóteses. Por exemplo:



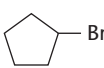
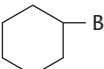
Nesse caso, houve **quebra do anel** e a **adição** relativamente fácil do bromo.

Num segundo exemplo, temos:



Aqui **não há quebra do anel**, mas apenas a **substituição** de um átomo de hidrogênio por um átomo de bromo, auxiliado pela ação da luz.

A tabela a seguir nos dá um resumo das reações dos quatro primeiros ciclanos com reagentes já usados nos alcanos e alcenos — a saber, H_2 , Br_2 (ou halogênios em geral) e HBr (ou halogenidretos em geral):

Reagente Ciclano	H_2	Br_2	HBr
	$CH_3 - CH_2 - CH_3$ Adição (Ni; 120 °C)	$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ \quad \quad \\ Br \quad \quad Br \end{array}$ Adição	$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ \quad \quad \\ H \quad \quad Br \end{array}$ Adição
	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ Adição (Ni; 200 °C)	$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ \quad \quad \quad \\ Br \quad \quad \quad Br \end{array}$ Adição	$\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \\ \quad \quad \quad \\ H \quad \quad \quad Br \end{array}$ Adição
	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ Adição (Pt; 300 °C)	 + HBr Substituição	Não há reação.
	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ Adição muito difícil	 + HBr Substituição	Não há reação.

Chega-se, então, à conclusão de que os **anéis de três e quatro carbonos** quebram mais facilmente, dando **reações de adição**, enquanto os **anéis de cinco e seis carbonos** resistem melhor a uma eventual quebra do anel. Nesses anéis ocorrem preferencialmente as **reações de substituição**.

Isso está de acordo com a **teoria das tensões nos anéis**, proposta por Baeyer e já vista na página 158. Nos anéis de 3 e 4 átomos, as valências do carbono (normalmente com ângulos de $109^\circ 28'$) estão flexionadas, criando-se uma tensão que facilita a ruptura (quebra) do anel e a conseqüente **reação de adição**. Isso já não acontece nos anéis de 5 e 6 átomos de carbono que são estáveis, resultando então em maior probabilidade de uma **reação de substituição**.

REVISÃO

Responda em seu caderno

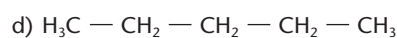
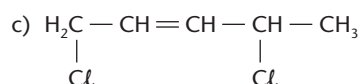
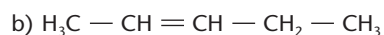
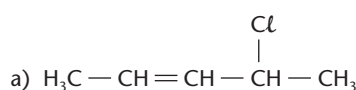
- Quais os tipos de adição que podem ocorrer em dienos conjugados? Como fica a posição da ligação dupla formada?
- Como ocorrem as adições às ligações triplas? Em qual etapa é seguida a regra de Markownikoff?
- O que ocorre na reação de hidratação de um alcino?
- Em condições apropriadas, quais são os ciclanos que sofrem reações de adição e de substituição?



EXERCÍCIOS

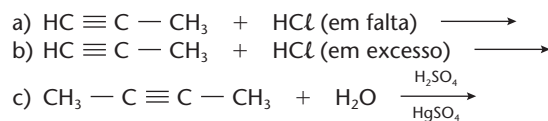
Registre as respostas em seu caderno

- 15 (Mackenzie-SP) A adição 1-4 é uma reação característica de alcadienos conjugados, na qual se forma um composto insaturado. A fórmula do composto obtido na reação de 1,3-pentadieno com cloreto de hidrogênio é:

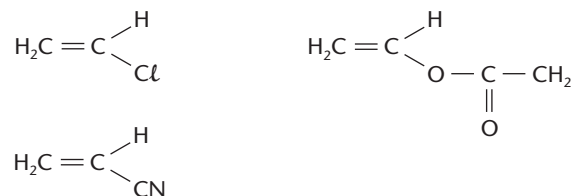




- 16 (Mackenzie-SP) Sobre um alcadieno, sabe-se que:
I. sofre adição 1,4;
II. quando hidrogenado parcialmente, produz, em maior quantidade, o hexeno-3.
O nome desse dieno é:
a) hexadieno-1,2 d) hexadieno-1,4
b) hexadieno-1,3 e) hexadieno-2,4
c) hexadieno-2,3
- 17 (UFRN) O produto da reação entre 2 mols de HBr e 1 mol de 1-butino em meio aquoso é:
a) 2-bromo-1-buteno
b) 1-bromo-1-buteno
c) 1,1-dibromo-buteno
d) 2,2-dibromo-buteno
e) 1,2-dibromo-buteno
- 18 (Uespi) A adição de uma molécula de água a um alcino forma sempre um enol e um outro composto que, dependendo da posição da insaturação na cadeia, pode ser:
a) Aldeído ou cetona
b) Álcool ou cetona
c) Álcool ou aldeído
d) Álcool ou alceno
e) Álcool ou um ácido carboxílico
- 19 (FEI-SP) Qual das substâncias abaixo é produzida pela hidratação do acetileno?
a) etileno c) acetona e) ácido acético
b) etanol d) acetaldeído
- 20 Copie no caderno as seguintes equações envolvendo reações de alcinos e complete-as.



- 21 (Fuvest-SP)



Os compostos representados acima podem ser obtidos por reações de adição de substâncias adequadas ao:

- a) metano c) etino e) 2-butino
b) eteno d) propeno
- 22 Copie no caderno as seguintes equações e complete-as.
a) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow$
b) $\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow$
- 23 (PUC-SP) Identifique entre os processos abaixo o que não é uma reação de adição:
a) Ciclobuteno + Cloreto de hidrogênio.
b) Metilpropeno + Água.
c) Pentano + Cloro.
d) Etino + Brometo de hidrogênio.
e) Butadieno-1,3 + Cloro.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 24 (Unirio-RJ) O etino, sob o ponto de vista industrial, constitui uma das mais importantes matérias-primas. A partir dele pode-se obter o cloro-eteno ou cloreto de vinila, precursor para a fabricação de canos e tubulações de plástico, cortinas para box, couro artificial etc.

EDUARDO SANTALIESTRA



A preparação do cloro-eteno a partir do etino e do ácido clorídrico é uma reação de:

- a) adição.
b) eliminação.
c) oxidação.
d) sulfonação.
e) saponificação.

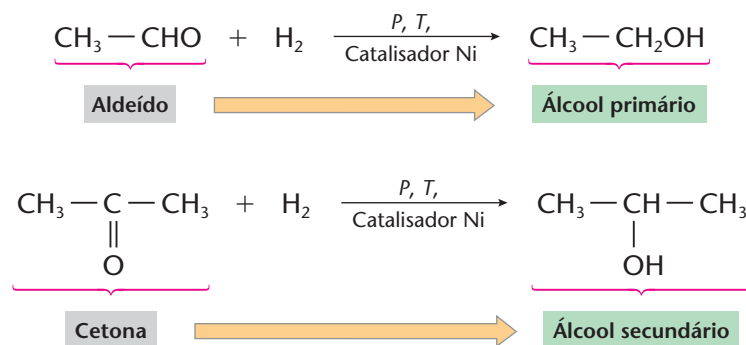
- 25 (UEPG-PR) O composto propino sofreu hidratação em meio ácido. O principal produto dessa reação é:
a) ácido acético. d) 2-propanol.
b) 2,2-propanodiol. e) propanona.
c) propanaldeído.
- 26 (Fuvest-SP) Dois hidrocarbonetos insaturados, que são isômeros, foram submetidos, separadamente, à hidrogenação catalítica. Cada um deles reagiu com H_2 na proporção, em mols, de 1 : 1, obtendo-se, em cada caso, um hidrocarboneto de fórmula C_4H_{10} . Os hidrocarbonetos que foram hidrogenados poderiam ser:
a) 1-butino e 1-buteno.
b) 1,3-butadieno e ciclo-butano.
c) 2-buteno e 2-metil-propeno
d) 2-butino e 1-buteno.
e) 2-buteno e 2-metil-propano.
- 27 (PUC-RJ) O brometo de ciclo-pentila pode ser obtido pela reação de:
a) pentano + HBr.
b) ciclo-pentano + Br_2 .
c) ciclo-pentano + HBr.
d) brometo de ciclo-propila + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$.
e) brometo de ciclo-butila + CH_3Br .
- 28 (ITA-SP) Explique por que a temperatura de hidrogenação de ciclo-alcenos, catalisada por níquel metálico, aumenta com o aumento da qualidade de átomos de carbono presentes nos ciclo-alcenos.

6 ADIÇÕES À CARBONILA C = O

A carbonila (grupo $>C=O$) está presente nos aldeídos, nas cetonas e nos ácidos carboxílicos e seus derivados (ésteres, anidridos e cloretos de ácidos). No entanto, as reações que serão vistas a seguir aplicam-se **apenas aos aldeídos e cetonas**. Esses compostos orgânicos são muito reativos, sendo que os **aldeídos são mais reativos do que as cetonas**.

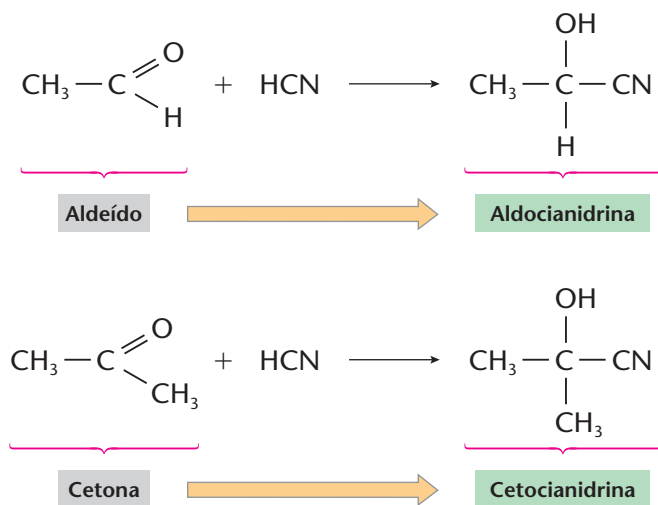
6.1. Adições mais comuns

a) Adição de hidrogênio (H_2)

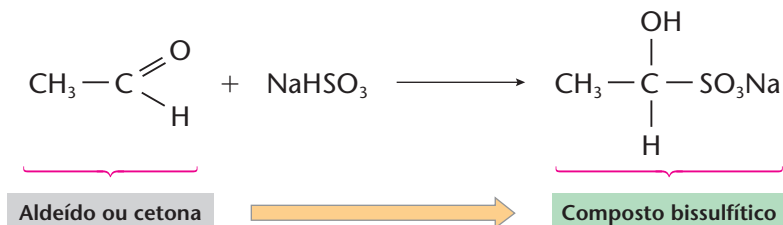


Essa reação é considerada, na verdade, uma **reação de redução**. Com redutores mais fortes, o álcool final pode ser transformado no **alcano** correspondente.

b) Adição de cianidreto (HCN)

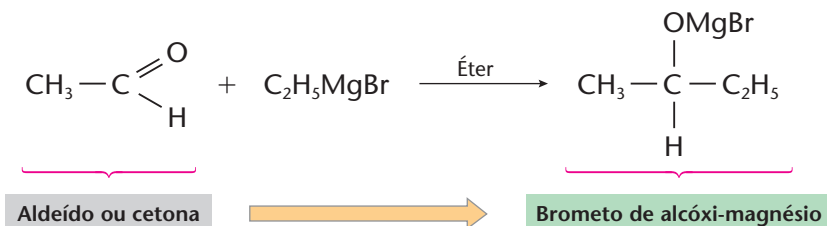


c) Adição de bissulfito de sódio (NaHSO_3)

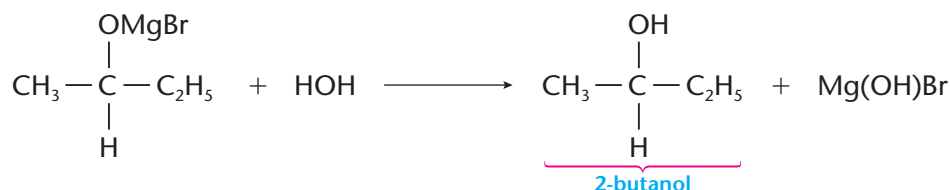


Tanto as cianidrinhas quanto os compostos bissulfíticos são importantes na identificação dos aldeídos e das cetonas.

d) Adição de compostos de Grignard ($RMgX$)



Compostos do tipo desse brometo final são importantes, pois **reagem com a água** (isto é, sofrem **hidrólise**), produzindo álcoois:

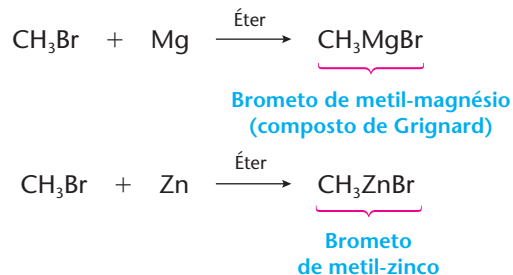


É fácil perceber que, de acordo com a sequência apresentada pelas duas últimas equações químicas, teremos:

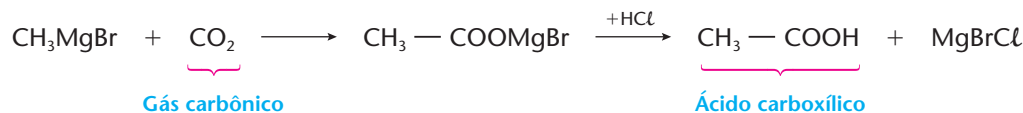
- a partir de **aldeído fórmico** → álcool primário;
- a partir de um **aldeído qualquer** → álcool secundário;
- a partir de uma **cetona** → álcool terciário.

COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Um tipo curioso de reação é a de adição de certos metais (Mg, Zn etc.) aos haletos orgânicos, como exemplificamos abaixo:



Os compostos formados, chamados de **organometálicos**, são largamente empregados em sínteses orgânicas por apresentarem alta reatividade química. Por exemplo:



Na Química dos compostos organometálicos um nome muito importante é o de François Auguste Victor Grignard (1871-1935).

Grignard trabalhou intensamente na síntese de muitos compostos orgânicos. Sua descoberta principal foi a preparação, em 1900, dos chamados **compostos de Grignard** ($RMgX$), um dos mais úteis e versáteis reagentes da Química Orgânica. Além disso, os compostos de Grignard serviram como exemplo para a preparação de vários outros compostos organometálicos de enorme utilidade na Química Orgânica.



François Auguste Victor Grignard.



Para entendermos a importância dos compostos de Grignard, devemos lembrar que, em geral, os compostos orgânicos são pouco reativos por serem apolares. Nos casos dos haletos e dos compostos de Grignard, a situação é totalmente diferente. Observe, por exemplo, uma das sínteses de Grignard.

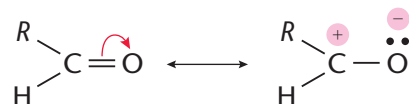


Vemos, então, que, no haleto, o grupo orgânico é mais **positivo**, enquanto, nos compostos de Grignard, a parte orgânica é mais **negativa** — é essa polaridade que facilita enormemente a reação.

Pela descoberta de um reagente totalmente novo Grignard recebeu o Prêmio Nobel de Química de 1912, que foi dividido com seu compatriota Paul Sabatier (1854-1941), este por seus trabalhos de hidrogenação de compostos orgânicos, como já vimos na página 224 (ver também leitura na página seguinte).

6.2. Mecanismo das adições à carbonila

O ponto reativo da molécula de um aldeído ou cetona é, sem dúvida, a **carbonila**, altamente polarizada, devido à ressonância:

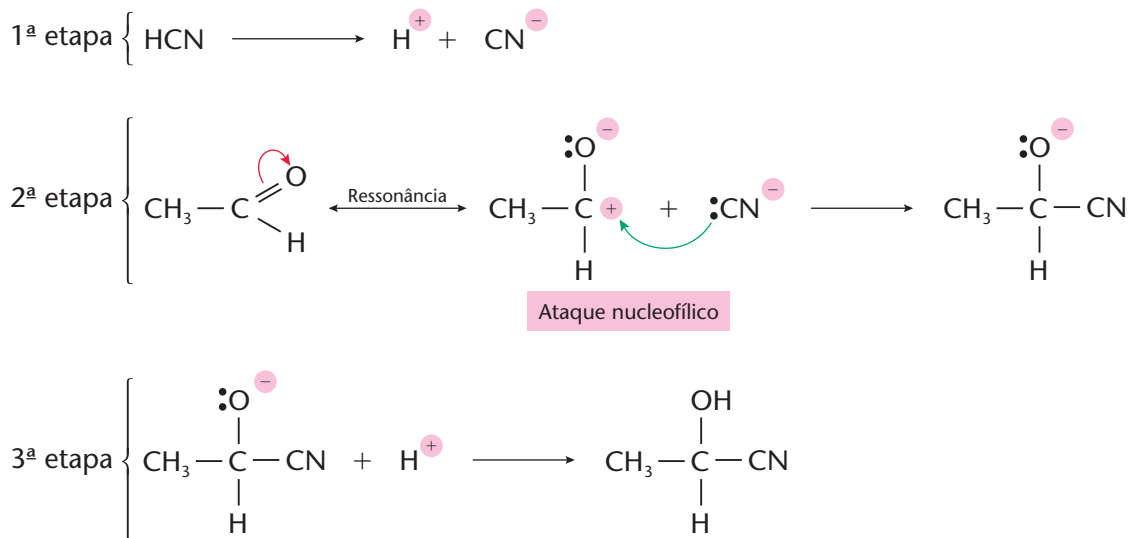


O fato de o carbono ter carga positiva torna-o suscetível aos **ataques nucleofílicos**, isto é, aos “ataques” por reagentes negativos (ou neutros, mas com pares de elétrons livres), que são os chamados **reagentes nucleofílicos**, como, por exemplo, CN^- , HSO_3^- etc.

Seja, por exemplo, a reação:



Esta reação terá início com o ataque do **reagente nucleofílico** CN^- à molécula do aldeído, prosseguindo, depois, de uma forma totalmente previsível, conforme vemos no esquema seguinte:





REVISÃO

Responda em seu caderno

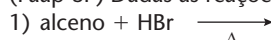
- Qual é o grupo reativo de um aldeído ou cetona?
- Quais são as adições mais comuns à carbonila?
- O que são compostos de Grignard?
- Qual é o mecanismo das adições à carbonila?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

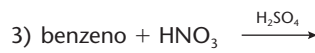
29 (Faap-SP) Dadas as reações incompletas:



são reações de adição:

a) 1 e 2

b) 1, 2 e 4

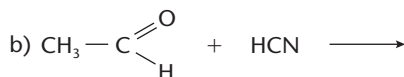
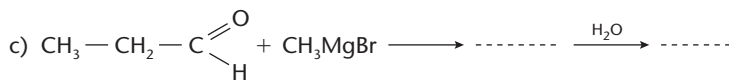
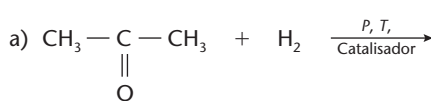


c) 3 e 4

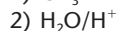
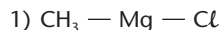
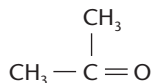
d) 1 e 4

e) 2 e 4

30 Copie no caderno as seguintes adições à carbonila e complete as equações.



31 (UFRO) Identifique, entre as alternativas, o produto principal da sequência de reações abaixo:



a) n-butanol

b) sec-butanol

c) iso-butanol

d) terc-butanol

e) neo-butanol

32 (UFF-RJ) Por meio da reação de butanona com cloreto de metilmagnésio ($H_3C - MgCl$), obtém-se o composto X que, por sua vez, em reação com a água, origina o composto denominado:

a) 2-metil-2-butanol

b) 2-pentanona

c) pentanal

d) 3-metil-2-butanol

e) 2-pentanol

33 (PUC-MG) Compostos de Grignard podem-se adicionar ao anidrido carbônico formando composto intermediário que, tratado com HX ($X = Cl, Br, I$), dá origem a composto da função:

a) cetona

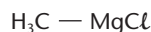
b) aldeído

c) éter

d) álcool

e) ácido carboxílico

34 (Mackenzie-SP)



Dados: H (Z = 1), C (Z = 6), Mg (Z = 12), Cl (Z = 17)

Sobre as ligações existentes no cloreto de metilmagnésio, cuja fórmula é dada acima, é correto afirmar que:

- todas as ligações são predominantemente covalentes.
- a ligação entre o Mg e o C é predominantemente iônica.
- somente as ligações entre os hidrogênios e o carbono são iônicas.
- a ligação entre o Mg e o Cl é predominantemente iônica.
- somente a ligação entre o Mg e o Cl é 100% covalente.

LEITURA

O USO PRÁTICO DAS REAÇÕES DE ADIÇÃO

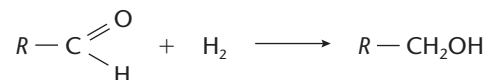
Se a reação de Sabatier-Senderens (vista à página 224) fosse apenas a transformação de um alceno num alceno, não teria importância prática. Realmente, os alcanos já são muito abundantes na natureza, e o processo seria antieconômico. No entanto, a **idéia geral** dessa reação é importantíssima: consiste em **adicionar hidrogênio** às ligações duplas (e também às triplas), transformando compostos **insaturados**



em **saturados** — daí o nome **hidrogenação**, que também é dado a esse tipo de reação. Esse trabalho foi realizado, durante muitos anos, por Paul Sabatier (1854-1941) e seu discípulo Jean Baptiste Senderens (1856-1936).

Por meio de reações de hidrogenação (que representa um fenômeno de redução), Sabatier conseguiu:

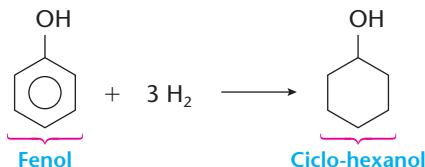
- transformar aldeídos e cetonas em álcoois:



- transformar nitrilas em aminas:



- transformar compostos aromáticos em cíclicos saturados:



- transformar óleos vegetais (líquidos) em gorduras sólidas, que são empregadas na fabricação da **margarina** (que estudaremos mais adiante), sendo esta a transformação que teve a maior repercussão econômica.

Essas reações não são fáceis de realizar, e um grande mérito de Sabatier foi o estudo aprofundado dos catalisadores usados nessas reações (além do emprego do calor e de pressões elevadas). Sabatier criou também novas técnicas para produzir metais (Ni, Pd, Pt etc.) já finamente divididos, que funcionam muito bem nas reações de hidrogenação e em várias outras. Com o uso de óxidos (SiO₂, Al₂O₃ etc.), conseguiu, ainda, reações “inversas”, ou seja, a desidrogenação (retirada de hidrogênio) de muitos compostos orgânicos.

Por suas inovações no ramo das **sínteses** orgânicas, Paul Sabatier recebeu o Prêmio Nobel de Química de 1912.



Paul Sabatier

NOBEL FOUNDATION

Questões sobre a leitura

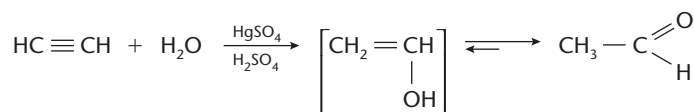
Responda em seu caderno

- 35 Qual é a idéia geral da reação de Sabatier-Senderens?
- 36 O que ocorre na produção de margarinas?
- 37 O que auxiliou Sabatier e Senderens na execução de suas reações de hidrogenação?

DESAFIO

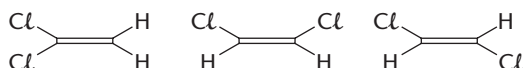
Registre as respostas em seu caderno

- 38 (PUC-RS) O exame da equação a seguir



permite afirmar que:

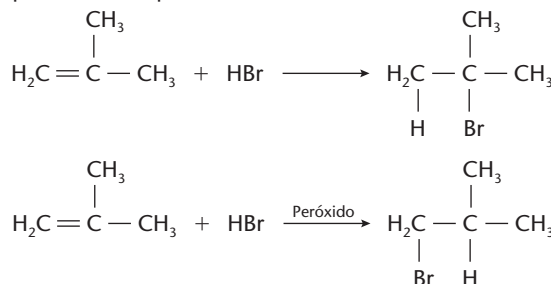
- a) representa a reação de hidratação de um alceno. d) há formação de um composto de menor massa molecular.
- b) a água é adicionada a um composto saturado. e) há formação de tautômeros.
- c) há formação de um enol e um ácido carboxílico.
- 39 (UFMG) Considere os três compostos químicos diferentes com a fórmula molecular C₂H₂Cl₂:

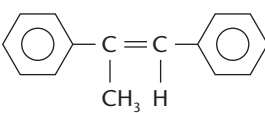


Em relação a esses três isômeros, todas as afirmativas abaixo estão corretas, exceto:

- a) Possuem a mesma massa molar. c) Apresentam o mesmo número de ligações químicas.
- b) Possuem estrutura plana. d) Formam, por adição de H₂, três compostos distintos.

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



- a) O 1-metilciclopenteno reage com HBr de forma análoga. Escreva, empregando fórmulas estruturais, as equações que representam a adição de HBr a esse composto na presença e na ausência de peróxido.
- b) Dê as fórmulas estruturais dos metilciclopentenos isoméricos (isômeros de posição).
- c) Indique o metilciclopenteno do item **b** que forma, ao reagir com HBr, quer na presença, quer na ausência de peróxido, uma mistura de metilciclopentanos monobromados que são isômeros de posição. Justifique.
- 41 (UFSC) Identifique qual(ais) composto(s) a seguir formaria(m), por hidrogenação, um *hidrocarboneto opticamente ativo*.
- (01) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- (02) $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{O}$
 $| \quad |$
 $\text{CH}_3 \quad \text{H}$
- (04) $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 $| \quad |$
 $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$
- (08) $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C}$
 $| \quad | \quad |$
 $\text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \quad \text{H}$
- (16) $\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$
 $| \quad |$
 $\text{H} \quad \text{C}_2\text{H}_5$
- (32) 
- 42 (Unicamp-SP) A reação do propino ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) com bromo (Br_2) pode produzir dois isômeros cis-trans que contêm uma ligação dupla e dois átomos de bromo nas respectivas moléculas.
- a) Escreva a equação dessa reação química entre propino e bromo.
- b) Escreva a fórmula estrutural de cada um dos isômeros cis-trans.
- 43 (Vunesp) Em países de clima desfavorável ao cultivo de cana-de-açúcar, o etanol é sintetizado através da reação de eteno com vapor de água, a alta temperatura e a alta pressão. No Brasil, por outro lado, estima-se que 42 bilhões de litros de etanol ($4,2 \cdot 10^{10}$ L) poderiam ser produzidos anualmente a partir da cana-de-açúcar.

- a) Determine quantas toneladas de eteno seriam necessárias para sintetizar igual volume de etanol, supondo 100% de eficiência.

(Dados: massa molares, em g/mol: eteno = 28, etanol = 46; densidade do etanol = 800 g/L.)

- b) Para percorrer uma distância de 100 km, um automóvel consome 12,5 L de etanol (217,4 mols). Supondo combustão completa, calcule o número de mols de dióxido de carbono liberado para a atmosfera nesse percurso.

- 44 (UFMG) Um composto orgânico A, de fórmula molecular C_4H_6 , produz, por hidrogenação catalítica, um composto B, *não-ramificado*, de fórmula molecular C_4H_{10} .

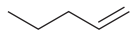
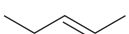
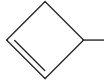
1. Represente as estruturas dos compostos A e B.
2. Represente a estrutura de um composto C, que é um isômero de A, mas consome, na reação de hidrogenação completa, apenas 1 mol de hidrogênio por mol de C.
3. Calcule a massa de hidrogênio que é consumida na reação de 2,7 g do composto A, considerando a sua total transformação em B.

(Deixe seus cálculos registrados, explicitando, assim, seu raciocínio.)

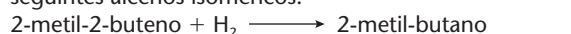
(Dados: Massa molar (g/mol): H = 1; C = 12.)

- 45 (UFMG) Uma certa massa de um hidrocarboneto consumiu 2 mol de H_2 em uma reação de hidrogenação catalisada.

Qual é a alternativa que apresenta a associação correta entre a massa que reagiu e uma possível estrutura desse hidrocarboneto?

- a) 140 g de  c) 68 g de 
- b) 70 g de  d) 68 g de 

- 46 (Fuvest-SP) O 2-metil-butano pode ser obtido pela hidrogenação catalítica, em fase gasosa, de qualquer dos seguintes alcenos isoméricos:



$$\Delta H_1 = -113 \text{ kJ/mol}$$

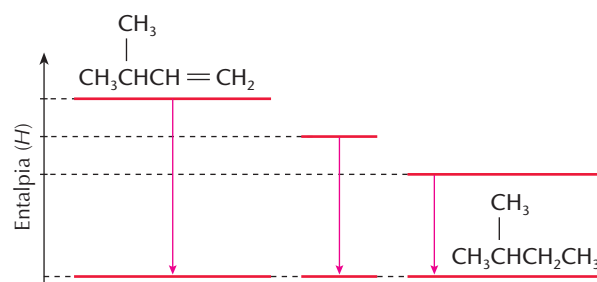


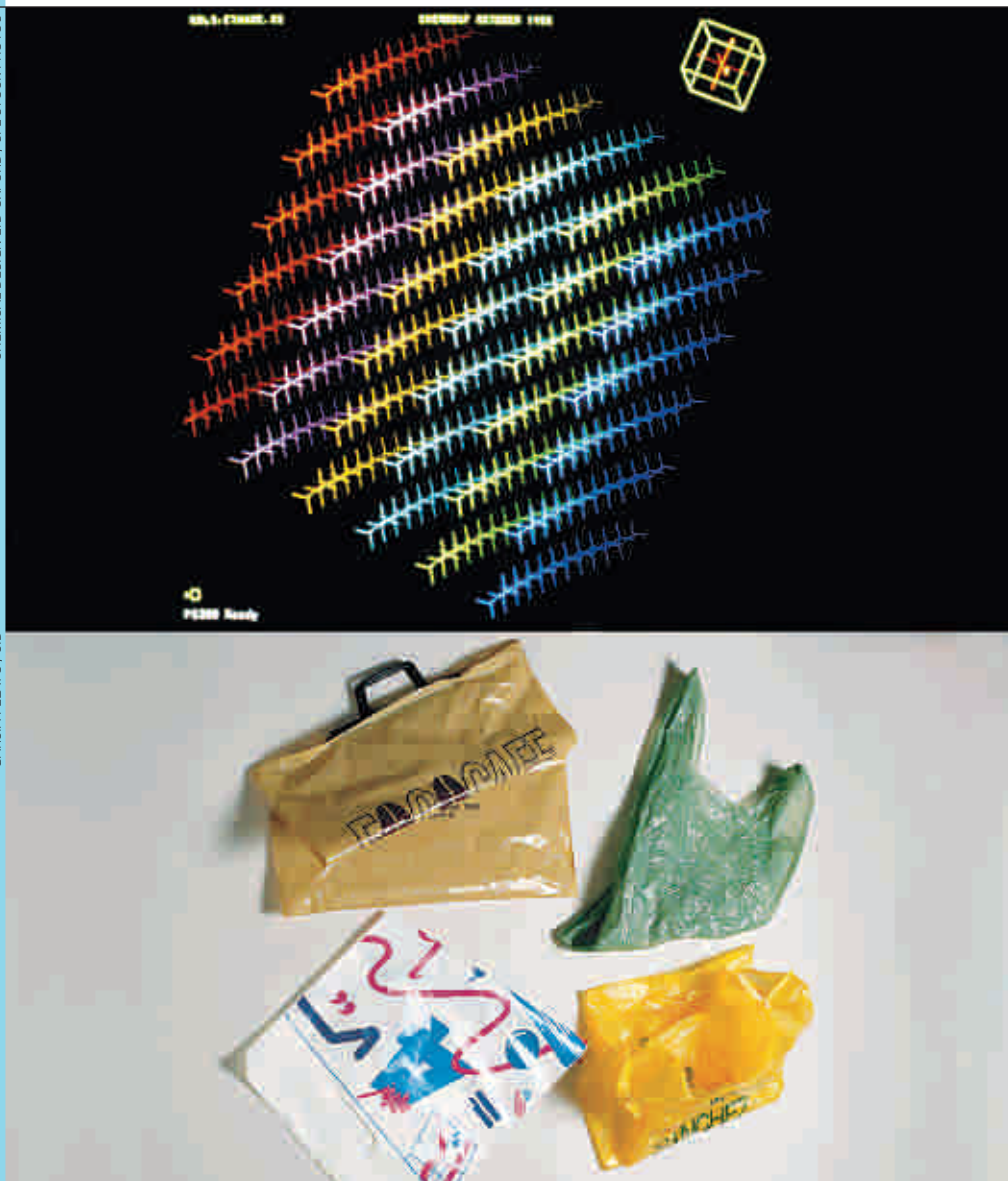
$$\Delta H_2 = -119 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H_3 = -127 \text{ kJ/mol}$$

- a) Copie no caderno e complete o esquema com a fórmula estrutural de cada um dos alcenos que faltam. Além disso, ao lado de cada seta, coloque o respectivo ΔH de hidrogenação.
- b) Represente, em uma única equação e usando fórmulas moleculares, as reações de combustão completa dos três alcenos isoméricos.
- c) A combustão total de cada um desses alcenos também leva a uma variação negativa de entalpia. Essa variação é igual para esses três alcenos? Explique.





Sacolas plásticas de polietileno, cuja estrutura molecular está representada na foto de cima.

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Eliminação de átomos ou grupos vizinhos
- 3 Eliminações múltiplas
- 4 Eliminação de átomos ou grupos afastados

Leitura: *A tragédia de Minamata*

Apresentação do capítulo

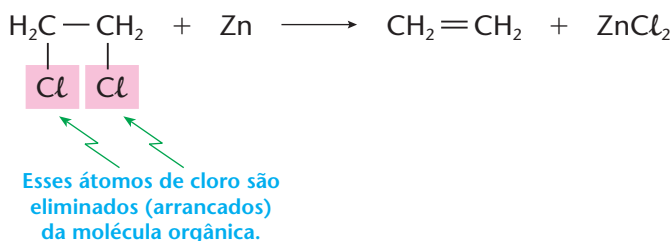
As reações de eliminação constituem mais um grande grupo de reações na Química Orgânica. De certa forma, elas representam o caminho inverso das reações de adição, vistas no capítulo anterior. Átomos ou grupos de átomos são **eliminados** (retirados) da molécula orgânica, criando-se ligações duplas ou ligações triplas, ou fechando-se a cadeia carbônica com a formação de cadeias cíclicas ou anéis. Esse fechamento de cadeias cíclicas ou anéis, por exemplo, mostra como as reações da Química Orgânica são interessantes, seguindo caminhos não imaginados à primeira vista.

A importância industrial das reações de eliminação é também muito grande, destacando-se, por exemplo, a produção de alcenos (matéria-prima para plásticos, como o polietileno) pela desidratação dos alcanos encontrados, abundantemente, no petróleo.

1 INTRODUÇÃO

Reações de eliminação são aquelas nas quais alguns átomos ou grupos de átomos são eliminados da molécula orgânica.

Por exemplo:

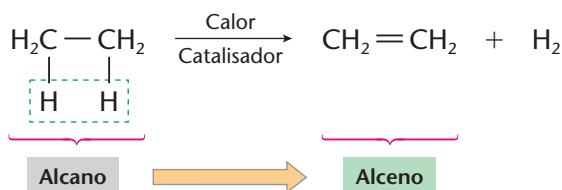


Note que a **eliminação** é a reação inversa à de **adição**, que vimos no capítulo anterior.

2 ELIMINAÇÃO DE ÁTOMOS OU GRUPOS VIZINHOS

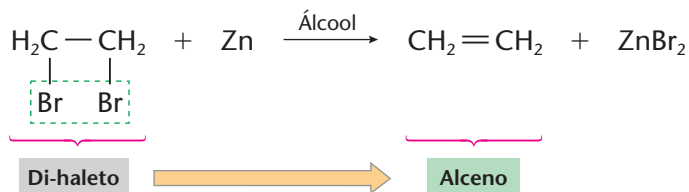
As reações de eliminação mais comuns consistem na saída de dois átomos ou grupos vizinhos com a formação de uma ligação dupla.

a) Eliminação de hidrogênio (desidrogenação)



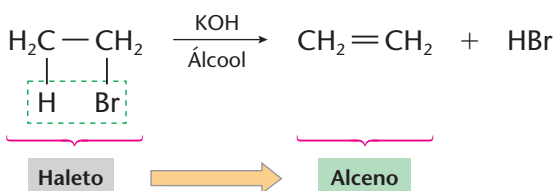
Essa reação tem grande importância na indústria petroquímica, pois a partir dos **alcanos** (existentes no petróleo) obtemos **alcenos** (compostos que têm muitas aplicações industriais).

b) Eliminação de halogênios (de-halogenação)



Veja que a eliminação dos halogênios (que são **eletronegativos**) é facilitada pela ação de um metal, no caso o zinco, que é **eletropositivo**.

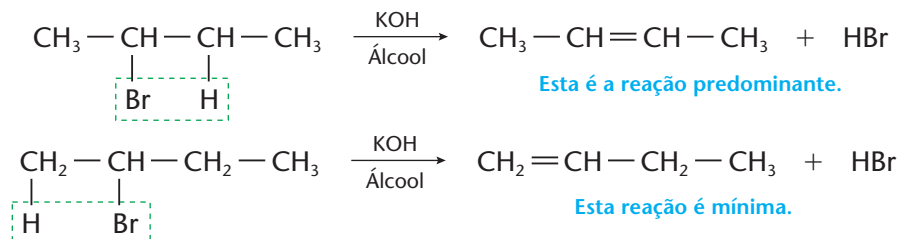
c) Eliminação de halogenidretos, HCl, HBr, HI (desidro-halogenação)





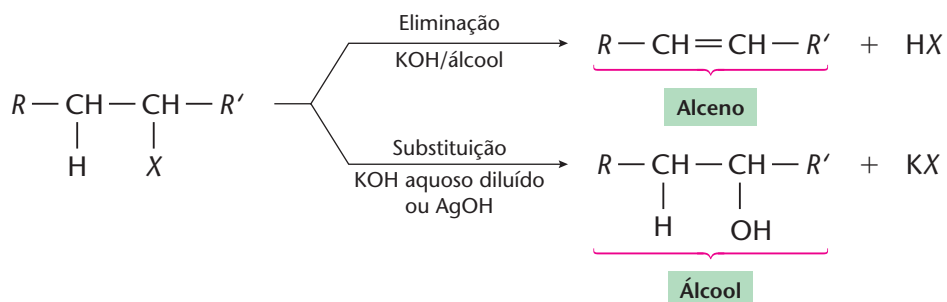
Essa eliminação é obtida por meio de KOH em solução alcoólica, o que é perfeitamente lógico, pois nada melhor que uma base (KOH) para arrancar um ácido (HBr) de uma molécula orgânica.

Partindo-se de haletos de cadeias maiores, haverá maior tendência de o **hidrogênio sair do carbono menos hidrogenado**. Esta é a **regra de Saytzeff**, que é, de certa forma, o inverso da **regra de Markownikoff**. Por exemplo, no haleto $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ teremos duas possibilidades de eliminação:



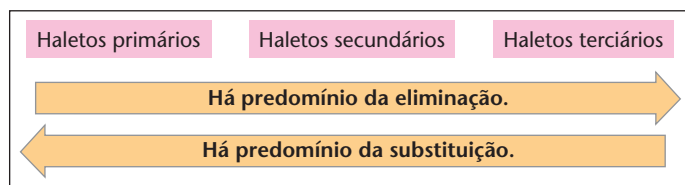
A competição entre a substituição e a eliminação

Na química dos haletos é interessante notar a **competição entre as reações de eliminação e de substituição**, como esquematizamos abaixo:

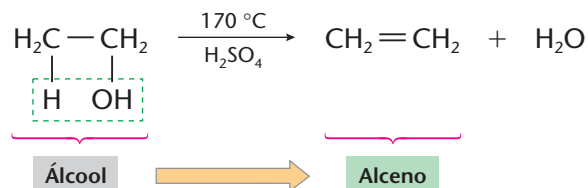


De um modo geral, verifica-se que a eliminação é facilitada pelo uso de bases fortes (KOH, NaOH etc.) em solução alcoólica, enquanto a substituição é facilitada por bases fracas (AgOH) ou bases fortes, porém em soluções aquosas e diluídas.

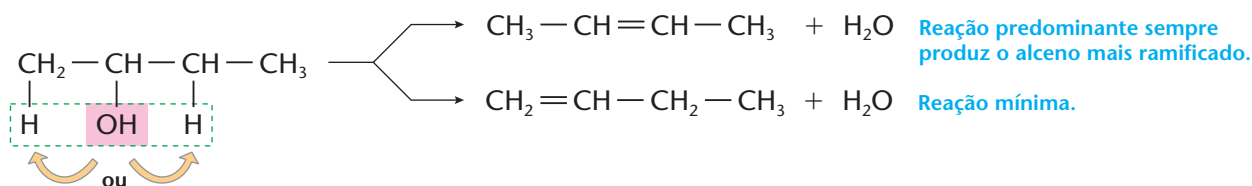
Além disso, para os haletos alifáticos, verifica-se também que:



d) Eliminação de água (desidratação)

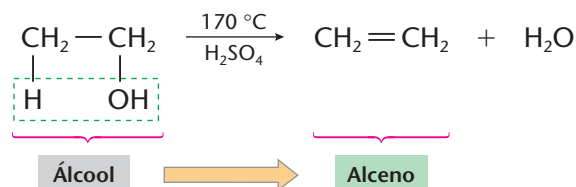


Partindo-se de álcoois de cadeias maiores, haverá também obediência à **regra de Saytzeff**, como vemos no exemplo abaixo:

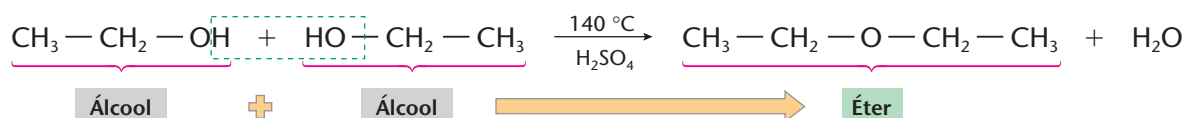


Na desidratação dos álcoois, é interessante ainda notar duas possibilidades:

- a chamada **desidratação intramolecular**, quando a reação ocorre na **própria molécula de álcool**, como, por exemplo:



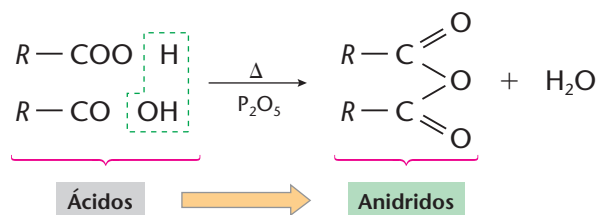
- e a chamada **desidratação intermolecular**, quando a reação se dá entre **duas moléculas de álcool** (e que é importante para a produção de éteres); por exemplo:



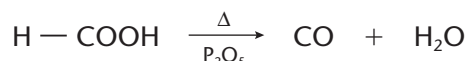
A última reação é comum para álcoois primários. Álcoois secundários e principalmente terciários tendem a desidratar-se intramolecularmente, dando os alcenos correspondentes.

Desidratação de ácidos carboxílicos

Neste caso, há formação do anidrido do ácido correspondente:

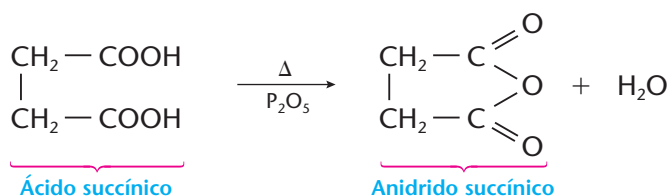


Apenas o ácido fórmico não dá anidrido:



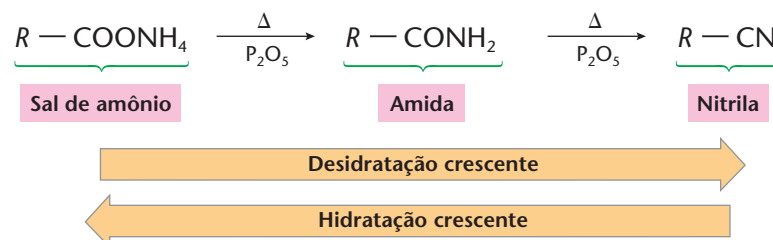
A reação acima serve como processo de laboratório para a produção do CO.

Diácidos podem formar anidridos cíclicos:



Os anidridos cíclicos mais estáveis são aqueles com 5 e 6 átomos de carbono, de acordo com a **teoria das tensões de Baeyer** (página 158).

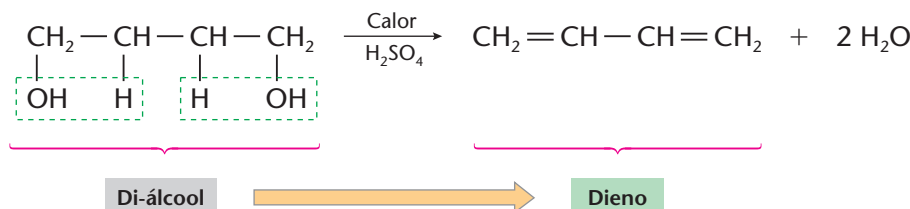
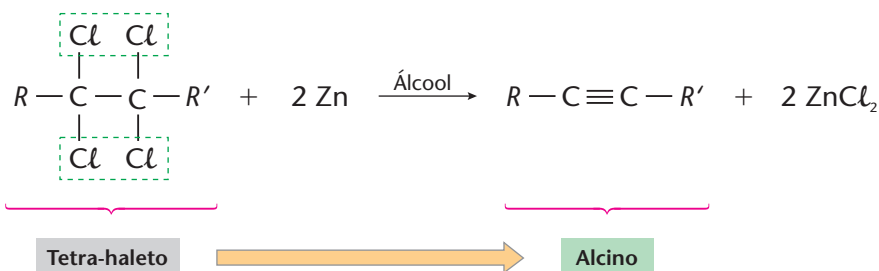
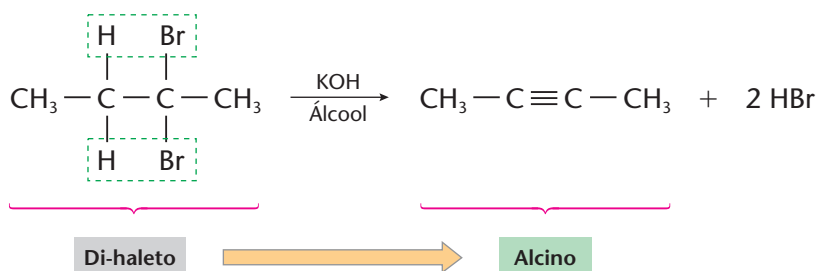
Desidratação de sais de amônio de ácidos carboxílicos



Lembrando que a **desidratação** e a **hidratação** são reações inversas, mostramos na página anterior dois caminhos que podem ser considerados propriedades químicas ou métodos de preparação dos sais de amônio, das amidas e das nitrilas.

3 ELIMINAÇÕES MÚLTIPLAS

Se a reação de eliminação ocorrer **duas vezes** na mesma molécula, teremos a formação de uma **ligação tripla** ou de **duas ligações duplas**, como vemos abaixo:

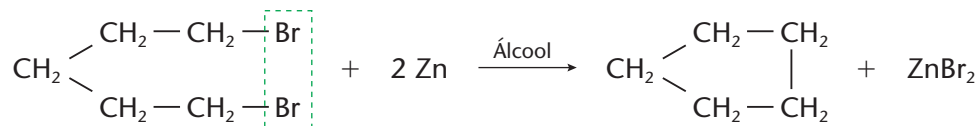


Fato semelhante ocorre na **desidrogenação**, feita nas indústrias petroquímicas:



4 ELIMINAÇÃO DE ÁTOMOS OU GRUPOS AFASTADOS

Até agora falamos na eliminação de átomos ou **grupos vizinhos**. Se, no entanto, eles estiverem **afastados** um do outro na cadeia carbônica, teremos a formação de um composto cíclico:



Neste caso, é mais fácil também a formação de anéis com 5 ou 6 átomos de carbono, que são os mais estáveis, de acordo com a **teoria das tensões de Baeyer** (página 158).



REVISÃO

Responda em seu caderno

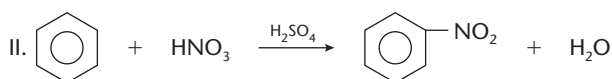
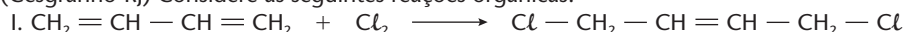
- O que ocorre nas reações de eliminação?
- Quais são as eliminações mais comuns?
- Qual é o produto da desidratação de um ácido carboxílico?
- Quais são os produtos sucessivos da desidratação de um sal de amônio proveniente de um ácido carboxílico?
- Quais são os prováveis produtos das eliminações múltiplas?
- Quando as eliminações produzem compostos cíclicos?



EXERCÍCIOS

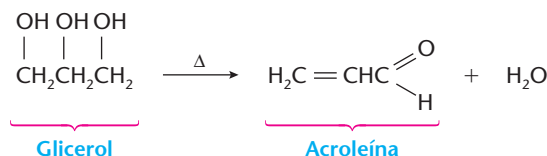
Registre as respostas em seu caderno

- 1 (Cesgranrio-RJ) Considere as seguintes reações orgânicas:



Podemos classificá-las, respectivamente, como:

- adição, substituição, eliminação.
 - adição, eliminação, substituição.
 - eliminação, adição, substituição.
 - eliminação, substituição, adição.
 - substituição, adição, eliminação.
- 2 (Unicamp-SP) Quando vapores de etanol passam sobre argila aquecida, que atua como catalisador, há produção de um hidrocarboneto insaturado gasoso e vapor de água. Esse hidrocarboneto reage com bromo (Br_2), dando um único produto. Escreva as equações:
- da reação de formação do hidrocarboneto, indicando o nome deste;
 - da reação do hidrocarboneto com o bromo.
- 3 Copie no caderno as seguintes equações e complete-as.
- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{Calor}]{\text{H}_2\text{SO}_4}$ Desidratação intramolecular
 - $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{Calor}]{\text{H}_2\text{SO}_4}$ Desidratação intermolecular
 - $2 \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \longrightarrow$ Desidratação
 - $\text{CH}_3 - \text{CN} \xrightarrow[\text{Ácido}]{\text{H}_2\text{O}}$ Hidratação múltipla
- 4 (UFPE) Álcoois não são utilizados somente como combustíveis, mas também na produção de derivados do petróleo, como, por exemplo, alquenos. Qual dos álcoois abaixo produzirá propeno a partir da desidratação em meio ácido?
- 2-metil-2-propanol.
 - etanol.
 - 2-propanol.
 - 2-butanol.
 - 2-metil-1-propanol.
- 5 (UFRRJ) Uma substância A foi submetida à desidratação intramolecular, resultando em uma substância B. Essa substância B sofre adição de cloreto de hidrogênio, formando o cloro-etano. Pedem-se:
- as fórmulas estruturais das substâncias A e B;
 - os nomes oficiais (IUPAC) das substâncias A e B.
- 6 (UFRRJ) A desidratação do 2-butanol é conseguida com o aquecimento do álcool a 170°C e na presença do ácido sulfúrico concentrado, formando, principalmente, uma substância que possui isomeria geométrica.
- Escreva a equação que representa a reação completa da desidratação do 2-butanol.
 - Dê a fórmula estrutural da forma cis da substância produzida.
- 7 (UFV-MG) Ao se fazer um churrasco de carne vermelha, percebe-se, à distância, um aroma característico. Isto se deve, em parte, à reação de decomposição do glicerol, com formação de acroleína, um líquido de forte odor.



Identifique a opção incorreta:

- A acroleína é um aldeído.
- A acroleína é uma substância insaturada.
- A formação de acroleína necessita de aquecimento.
- A acroleína tem temperatura de ebulição maior que a do glicerol.
- O glicerol é um triol.

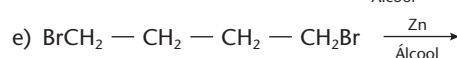
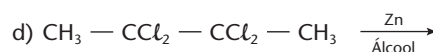
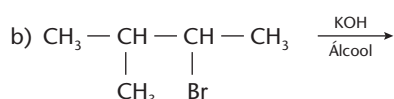
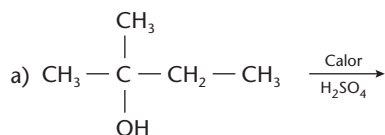
8 Na reação



temos que A, B e C são, respectivamente:

- a) propanonitrila, propilamina, propanoato de amônio. c) propanoato de amônio, propanonitrila, propilamina.
b) propilamina, propanoato de amônio, propanóico. d) propanamida, propanoato de amônio, propanóico.

9 Copie no caderno as seguintes equações e complete-as.



10 (UFJF-MG) Identifique a alternativa correta para os compostos orgânicos A e B envolvidos nas reações representadas no esquema abaixo.

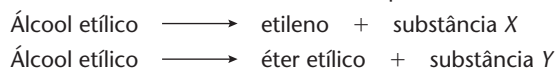


- a) A apresenta ligação hidrogênio (ponte de hidrogênio) intermolecular.
b) A apresenta cadeia carbônica insaturada.
c) B apresenta cadeia carbônica ramificada.
d) B apresenta cadeia carbônica insaturada.
e) A e B podem ser o mesmo composto.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

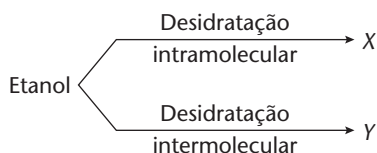
11 (FEI-SP) É possível preparar etileno e éter etílico, a partir do álcool etílico, de acordo com o esquema:



As substâncias X e Y representam, respectivamente:

- a) água e água.
b) hidrogênio e hidrogênio.
c) água e hidrogênio.
d) oxigênio e hidrogênio.
e) oxigênio e água.

12 (Unifor-CE) Considere o esquema abaixo, que representa reações químicas de desidratação.



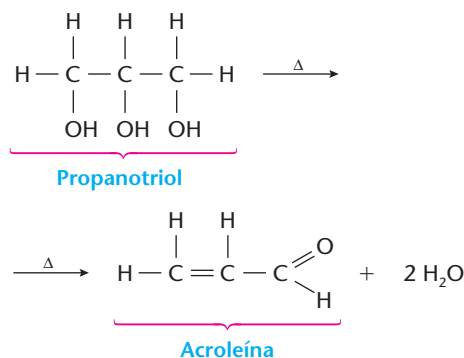
Os produtos X e Y devem ser, respectivamente:

- a) etano e éter dietílico.
b) eteno e éter dimetílico.
c) eteno e éter dietílico.
d) éter dietílico e etano.
e) éter dimetílico e eteno.

13 (PUC-SP) O monocloro-etano produz etileno em um processo conhecido como de "eliminação" de HCl. Relativamente a tais reações de "eliminação", pedem-se:

- a) a equação da transformação sofrida pelo monocloro-etano;
b) a explicação para o fato de a reação de "eliminação" de uma molécula de HCl, na substância 1,1,2-tricloro-etano, produzir dois isômeros.

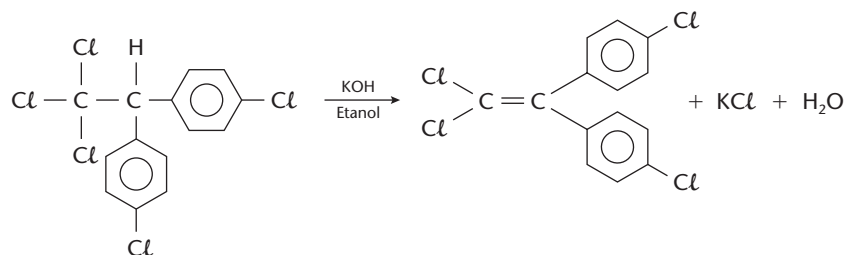
14 (UFRRJ) O propanotriol, quando submetido a um aquecimento rápido, desidrata-se, formando a acroleína, que apresenta um cheiro forte e picante. Essa propriedade constitui um meio fácil e seguro de se diferenciarem as gorduras verdadeiras dos óleos essenciais e minerais, pois, quando a gordura é gotejada sobre uma chapa superaquecida, também desprende acroleína. Observe o que acontece com o propanotriol:



- a) Quais as respectivas funções químicas existentes no propanotriol e na acroleína?
b) Indique, segundo a IUPAC, a nomenclatura da acroleína.
- 15 (UFF-RJ) Em amostras coletadas, recentemente, no rio Guandu, constatou-se a presença do inseticida DDT (dicloro difenil tricloroetano). Essa substância, quando utilizada na agricultura sem os devidos cuidados, pode causar problemas ao homem e ao meio ambiente. Há insetos resistentes ao DDT, pois são capazes de transformá-lo em uma nova substância sem efeito inseticida — o DDE (dicloro difenil dicloroetileno).



Em laboratório, obtém-se o DDE partindo-se do DDT, por meio da reação:



Essa é uma reação específica classificada como:

- a) redução
b) substituição nucleofílica
c) substituição eletrofílica
d) eliminação
e) adição

16 (UFJF-MG) Observe as reações de I a V, listadas abaixo, e identifique a alternativa que completa os espaços, respectivamente:

- I. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow$ 1,2-dicloroetano
II. $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCl} \longrightarrow$ cloroeteno
III. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$
IV. $1,4\text{-dibromobutano} + \text{Zn}^0 \longrightarrow \text{butano} + \text{ZnBr}_2$
V. $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{Br}_2 \longrightarrow$ 1,3-dibromopropano

- a) HCl , C_2H_2 , HBr , ciclobutano, ciclopropano.
b) Cl_2 , C_2H_4 , Br_2 , ciclopentano, propano.
c) CH_2Cl_2 , C_2H_2 , Br_2 , butano, ciclopropano.
d) Cl_2 , C_2H_2 , HBr , ciclobutano, ciclopropano.
e) Cl_2 , C_2H_4 , HBr , bromobutano, propano.

LEITURA

A TRAGÉDIA DE MINAMATA

Em 1908, uma indústria química foi construída próximo a uma vila de pescadores na Baía de Minamata, no Japão. Em 1935, essa fábrica já era responsável por 50% de toda a produção japonesa de acetaldeído e, em 1941, iniciou-se ali a produção de cloreto de vinila. Na fabricação desses dois compostos, eram utilizados, como catalisadores, o sulfato e o cloreto de mercúrio, respectivamente.

Em 1950, começaram a aparecer no mar os primeiros peixes mortos; as vítimas seguintes foram os pássaros; depois, os gatos do vilarejo. Nesse mesmo ano, uma menina foi levada ao hospital sem poder andar e dizendo frases sem sentido, com danos cerebrais. Em seguida, centenas de pessoas adoeceram gravemente, todas com problemas no sistema nervoso. Com a propagação da anomalia, ela passou a ser chamada de "mal de Minamata".

Inicialmente confundida com uma moléstia infecto-contagiosa, a doença levou vizinhos a desconfiarem uns dos outros e muitas casas foram desinfetadas. A despeito dessa providência, porém, a doença continuou se alastrando, atingindo milhares de pessoas e provocando o nascimento de muitas crianças portadoras de deficiências. Esse quadro perdurou até 1968, quando a verdadeira causa da tragédia foi finalmente identificada: era o composto organometálico **cloreto de etil-mercúrio** ($\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$), lançado pela fábrica em um riacho que deságua na baía. O composto contaminou peixes e moluscos, bases da alimentação das famílias dos pescadores que, desse modo, acabaram também contaminadas. Aos poucos, instituiu-se uma verdadeira batalha judicial entre a população e a indústria química, e somente em 1997 os últimos prejudicados foram habilitados a receber indenizações.

O mercúrio é altamente tóxico, e acumula-se nos tecidos animais. Percorre lentamente a cadeia alimentar, passando do organismo das presas para o dos predadores. Nesse processo, torna-se fácil perceber como a quantidade de mercúrio no organismo humano pode aumentar a ponto de causar um envenenamento letal.

Apesar do conhecimento que hoje temos sobre as consequências funestas do envenenamento por mercúrio, o garimpo do ouro, no Brasil, continua a utilizá-lo sem a menor preocupação ambiental, comprometendo seriamente ecossistemas riquíssimos, como os dos rios Madeira e Tapajós, na Amazônia.



Portador da desordem neuromuscular debilitante fazendo fisioterapia.

MICHAEL YAMASHITA / CORBIS-STOCK PHOTOS

Questões sobre a leitura

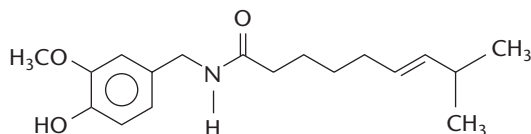
Responda em seu caderno

- 17 Por que tragédias como a de Minamata demoram para serem controladas?
- 18 Qual é o paralelo da tragédia de Minamata no Brasil?

DESAFIO

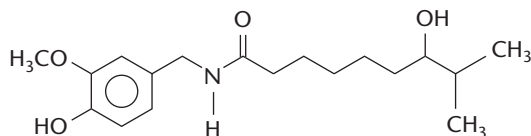
Registre as respostas em seu caderno

- 19 (Cesgranrio-RJ) Da mistura de etanol, 2-propanol e ácido sulfúrico aquecida podem ser destilados:
- éter etílico, éter etil-isopropílico, éter di-isopropílico.
 - ácido acético, ácido propanóico.
 - propanoato de etila, pentanona.
 - butano, pentano, hexano.
 - etanal, propanal.
- 20 (UFG-GO) A capsaicina é o componente ativo das pimentas, sendo responsável pelo efeito picante. Sua fórmula estrutural plana é representada a seguir:

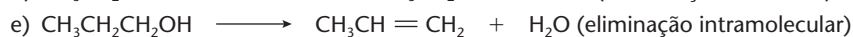
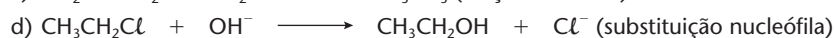
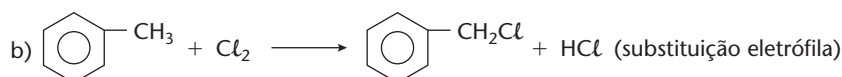
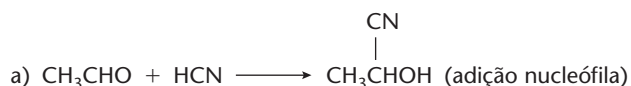


Sobre a capsaicina, o que **não é correto** afirmar?

- a) É o produto principal da desidratação do

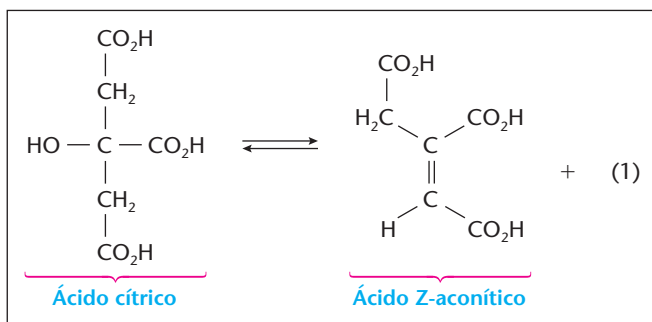


- b) Possui as funções alceno, amida e éter.
- c) É uma substância aromática, formada por cadeia carbônica heterogênea e saturada.
- d) Apresenta carbonos com hibridização sp^2 e sp^3 e reage com solução de bromo em CCl_4 .
- 21 (UFC-CE) As reações orgânicas podem ser classificadas como sendo de adição, substituição e eliminação. Analise as equações químicas apresentadas abaixo:
- I. $CH_3Cl + KOH \longrightarrow CH_3OH + KCl$
- II. $CH_2 = CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} BrCH_2 - CH_2Br + CCl_4$
- III. $CH_3CH_2CH_2 - OH \xrightarrow{HCl} CH_3CH = CH_2 + H_2O + HCl$
- Identifique a opção correta.
- I caracteriza uma reação de adição eletrofílica.
 - III caracteriza uma reação de eliminação.
 - III caracteriza uma reação de substituição nucleofílica.
 - I caracteriza uma reação de hidrogenação.
 - II caracteriza uma reação de substituição eletrofílica.
- 22 (PUC-MG) A reação indicada nos parênteses não corresponde à equação em:





- 23 (UFPE) No ciclo de Krebs, o ácido cítrico é convertido no ácido isocítrico tendo como intermediário o ácido Z-aconítico:



Sobre essa reação, podemos afirmar que:

- a) o composto (1) é H_2 .
b) é uma reação de desidratação.
c) o ácido Z-aconítico apresenta isomeria óptica.
d) é uma reação de substituição.
e) o composto (1) é O_2 .
- 24 (UFPE) A reação de 1 mol de 3-etil-3-pentanol com ácido sulfúrico sob aquecimento leva à formação de um único produto com 50% de rendimento. Podemos afirmar com relação a essa reação:
a) ocorre formação de água.
b) o produto gerado não apresenta isomeria cis/trans.
c) o produto formado é o 3-etil-2-penteno.
d) o produto formado nessas condições será uma cetona.
e) 49 g de produto é formado.
- 25 (UFSC) Um álcool secundário, de fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, quando aquecido na presença de alumina (Al_2O_3) sofre desidratação, dando origem ao composto orgânico A que, por sua vez, é tratado com um ácido halogenídrico (HX), produzindo o composto orgânico B. Considere que os produtos A e B são aqueles que se formam em maior quantidade. Como as informações acima são verdadeiras, identifique a(s) proposição(ões) correta(s):
(01) a estrutura do álcool secundário admite isomeria ótica.
(02) o álcool secundário é denominado oficialmente 2-butanol.
(04) o composto A formado admite isomeria geométrica ou cis-trans.
(08) o composto A formado é o 1-buteno.
(16) o composto B formado admite simultaneamente isomeria geométrica e isomeria ótica.
(32) o composto B formado admite isomeria ótica.
- 26 Copie no caderno e complete as seguintes equações, dando os nomes dos produtos orgânicos formados.
a) $\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{aquec.}]{\text{H}^+}$
b) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \xrightarrow[\text{álcool}]{\text{KOH}}$
- 27 (UFPA) Segundo a regra de Saytzeff, estão na ordem decrescente de estabilidade:
a) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 > (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$
b) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3) > \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$
c) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
d) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 > \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 > \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
e) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 > (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 > (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Ácidos e bases de Arrhenius
- 3 Ácidos e bases de Brønsted-Lowry
- 4 O caráter ácido na Química Orgânica
- 5 O caráter básico na Química Orgânica
- 6 Ácidos e bases de Lewis

Leitura: *Os doze princípios da Química Verde*

Apresentação do capítulo

Neste capítulo, vamos estudar as reações do tipo ácido-base na Química Orgânica. Sem dúvida, o caráter ácido ou básico das substâncias é muito importante, pois possibilita uma série de reações usadas nos laboratórios e indústrias químicas.

Na Química Inorgânica, as reações do tipo ácido-base são relativamente simples e suficientemente explicadas pela teoria de Arrhenius. Na Química Orgânica, porém, o caráter ácido-básico das substâncias se reveste de características muito especiais e variadas. Isso deu origem a idéias mais amplas sobre as reações do tipo ácido-base e resultou na necessidade de novas teorias, que foram a de Brønsted-Lowry e a de Lewis.

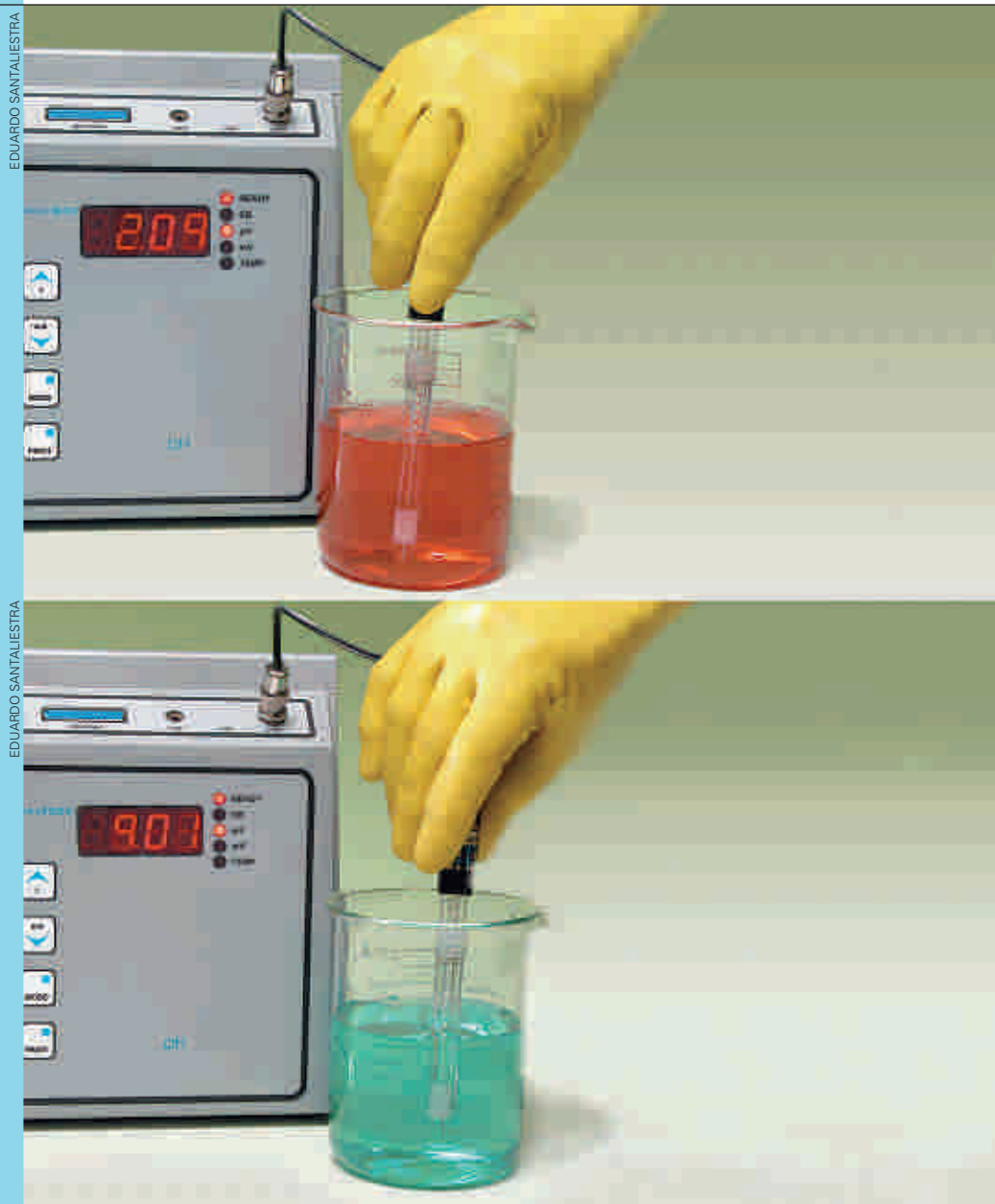


Foto de cima: medida do pH de uma solução contendo ácido acético.
Foto de baixo: medida do pH de uma solução contendo anilina.

1 INTRODUÇÃO

O caráter ácido ou básico das substâncias é muito importante, pois acaba provocando inúmeras reações, tanto na Química Inorgânica como na Química Orgânica. Os ácidos e as bases são substâncias que formam soluções aquosas condutoras de eletricidade, como, por exemplo, o ácido acético existente no vinagre e o hidróxido de magnésio do leite de magnésia. Ácidos e bases são substâncias que reagem facilmente entre si e têm características opostas; essa oposição é constatada pela mudança de cor dos indicadores — “o que o ácido faz, a base desfaz”.



EDUARDO SANTALIESTRA

2 ÁCIDOS E BASES DE ARRHENIUS

A primeira conceituação mais precisa de **ácidos** e **bases** foi dada por Svante August Arrhenius (1859-1927). Tal conceituação foi um dos motivos pelos quais ele recebeu o Prêmio Nobel de Química de 1903.

Ácidos de Arrhenius é todo composto que, em solução aquosa, se ioniza, produzindo como íon positivo apenas o cátion hidrogênio (H^+).

É o que acontece no exemplo:



Bases de Arrhenius é todo composto que, por dissociação iônica, libera como íon negativo apenas a hidroxila (OH^-).

É o que acontece no exemplo:



Para medir a **força** dos ácidos e bases, podemos usar o grau de ionização (α), a constante de ionização (K_a e K_b) e ainda o pK_a , o pK_b e a escala do pH. Recapitulando:

- grau de ionização: $\alpha = \frac{\text{Quantidade de mols ionizados}}{\text{Quantidade inicial de mols}}$
- para o ácido: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ temos $K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$ e $pK_a = -\log K_a$
- para a base: $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$ temos $K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]}$ e $pK_b = -\log K_b$
- $pH = -\log[H^+]$

Observamos também que, **quanto maiores forem os valores de α e de K (ou menores os valores de pK), mais fortes serão os ácidos e as bases correspondentes**. Todas essas grandezas são de grande valor prático, pois nos permitem medir coisas tão diversas quanto a acidez de uma chuva poluente e o pH de nosso sangue (que não deve sair de limites bem estreitos, sob risco de morte).

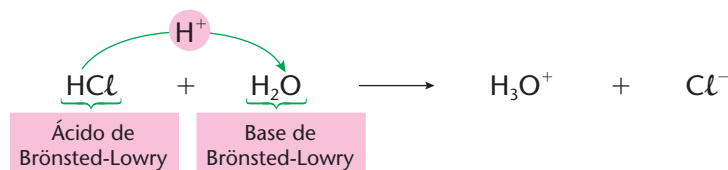
3 ÁCIDOS E BASES DE BRÖNSTED-LOWRY

Em 1923, Johannes Nicolaus Brönsted (1879-1947) e Thomas Martin Lowry (1874-1936) propuseram definições para ácidos e bases mais amplas do que as de Arrhenius, dizendo que:

Ácido de Brönsted-Lowry é toda espécie química (molécula ou íon) capaz de **ceder** prótons (H^+).

Base de Brönsted-Lowry é toda espécie química (molécula ou íon) capaz de **receber** prótons (H^+).

Por exemplo:

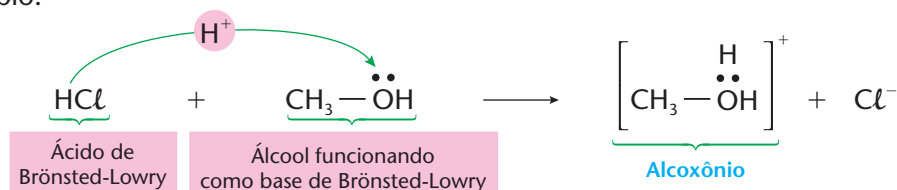


Eletronicamente:



Observe que há quebra de uma ligação covalente e transferência do H^+ de uma molécula para outra. Por isso, a reação entre o ácido e a base é chamada também de **protólise** (*próton* = " H^+ "; *lise* = "quebra").

Esse conceito é muito importante na Química Orgânica, pois se aplica a muitos compostos orgânicos. Por exemplo:

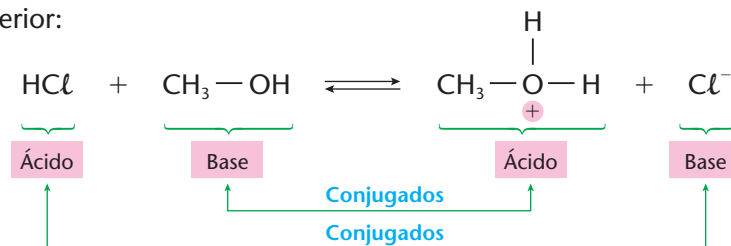


O íon positivo formado pelo álcool (íon alcoxônio) é bastante reativo. Lembre-se de que as moléculas orgânicas são, em geral, covalentes e pouco reativas. Conseqüentemente, a formação de um íon (seja positivo ou negativo) é sempre bem-vinda, pois coloca à nossa disposição um reagente bem mais reativo.

Do fato de as reações desse tipo serem reversíveis, surgiu uma definição importante:

Ácidos e bases conjugados são os que diferem entre si por um H^+ .

No exemplo anterior:



Johannes Nicolaus Brönsted

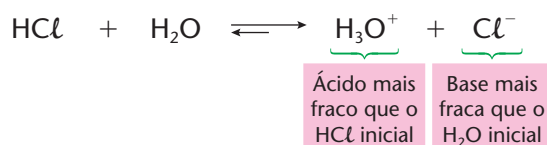
Químico dinamarquês, nasceu em Varde, em 1879, e faleceu em Copenhaga, em 1947. Brönsted desenvolveu importantes trabalhos sobre calor específico, afinidade química, solubilidade e separação de isótopos (como os de mercúrio e os de cloro). Em 1923 apresentou uma nova teoria sobre ácidos e bases (teoria protônica), que foi desenvolvida juntamente com o químico Thomas Martin Lowry.



SPL / STOCK PHOTOS

Thomas Martin Lowry

Químico inglês, nasceu em Bradford, em 1874, e faleceu em Cambridge, em 1936. Lowry desenvolveu trabalhos sobre a atividade óptica de vários compostos como a nitro-cânfora, por exemplo. Em 1920 se tornou o primeiro professor de Físico-Química na Universidade de Copenhaga. Desenvolveu em conjunto com Brönsted uma nova teoria sobre ácidos e bases (teoria protônica).



Ácido	Base conjugada
HClO_4	ClO_4^-
HCl	Cl^-
H_2SO_4	SO_4^{2-}
HNO_3	NO_3^-
H_3O^+	H_2O
H_3PO_4	$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$
H_2CO_3	HCO_3^-
HCN	CN^-
NH_4^+	NH_3
H_2O	OH^-

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são ácidos e bases de Arrhenius?
- O que são ácidos e bases de Brønsted-Lowry?
- O que são ácidos e bases conjugados? A base conjugada de um ácido será forte ou fraca?

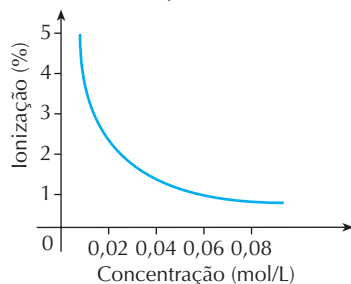


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 1** (UFRGS-RS) Para a reação $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HF} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{F}^-$, quais as espécies que podem ser consideradas bases, segundo o conceito de Brønsted-Lowry?
- a) Apenas CH_3COO^- b) Apenas F^- c) CH_3COO^- e CH_3COOH d) CH_3COO^- e F^- e) F^- e HF
- 2** Aponte os ácidos e as bases de Brønsted-Lowry, nos exemplos abaixo:
- a) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \underset{\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{H} \end{array}}{\text{C}_2\text{H}_5 - \overset{+}{\text{O}} - \text{C}_2\text{H}_5} + \text{HSO}_4^-$
- b) $\text{CH}_3 - \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \overset{+}{\text{CH}_3\text{NH}_3} + \text{OH}^-$
- 3** (UFF-RJ) Sabe-se que, em água, alguns ácidos são melhores doadores de prótons que outros e algumas bases são melhores receptoras de prótons que outras. Segundo Brønsted, por exemplo, o HCl é um bom doador de prótons e considerado um ácido forte.
- De acordo com Brønsted, pode-se afirmar:
- a) Quanto mais forte a base, mais forte é seu ácido conjugado.
b) Quanto mais forte o ácido, mais fraca é sua base conjugada.
c) Quanto mais fraco o ácido, mais fraca é sua base conjugada.
d) Quanto mais forte a base, mais fraca é sua base conjugada.
e) Quanto mais forte o ácido, mais fraco é seu ácido conjugado.
- 4** (UERJ) O etanóico é uma substância de largo emprego na indústria de alimentos, seja como conservante, seja para consumo na forma de vinagre. Uma solução de etanóico $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ apresenta um pH de, aproximadamente, 3. Considerando as condições ambientais, calcule o valor do grau de ionização do etanóico e a concentração de íons etanoato no estado de equilíbrio, em $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- (Dados: massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16.)
- 5** (UFF-RJ) O princípio ativo da aspirina é o ácido acetilsalicílico (AAS, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$), que é um ácido fraco monocarboxílico, de K_a igual a $2,0 \cdot 10^{-5}$ a 27°C . Considere uma solução aquosa de aspirina que apresenta concentração de $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e determine:
- a) a concentração de cada espécie presente; b) o pH; c) o grau de ionização (α).

- 6 (Fatec-SP) O ácido nicotínico, ou niacina ($C_6H_4NO_2H$), é um ácido fraco. O gráfico a seguir mostra como seu grau de ionização varia de acordo com a concentração de suas soluções aquosas (medidas à temperatura ambiente):



Sobre esse gráfico, foram feitas as seguintes afirmações:

- A ionização do ácido nicotínico aumenta à medida que a concentração da solução aumenta.
- O pH de uma solução de ácido nicotínico não depende da concentração da solução.
- Quanto maior a concentração da solução, menor a porcentagem de íons $C_6H_4NO_2^-$ em relação às moléculas $C_6H_4NO_2H$.

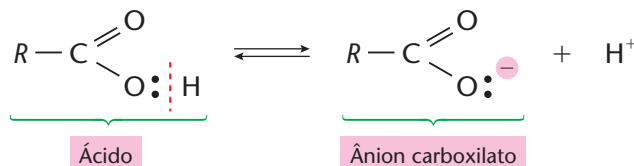
Dessas afirmações, somente:

- I é correta.
- II é correta.
- III é correta.
- I e II são corretas.
- II e III são corretas.

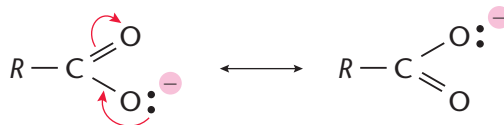
4 O CARÁTER ÁCIDO NA QUÍMICA ORGÂNICA

4.1. Ácidos carboxílicos

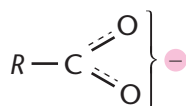
Os ácidos carboxílicos apresentam **caráter ácido** devido à ionização da carboxila:



A estabilidade do ânion carboxilato é garantida pela ressonância:



O par de **formas canônicas de ressonância** acima é chamado de **híbrido de ressonância** e é mais bem representado por:



Se, por um lado, essa ressonância facilita a saída do H^+ e confere caráter ácido aos compostos, por outro, a ressonância descaracteriza a dupla carbonílica ($>C=O$) e faz com que os ácidos percam as propriedades químicas dos aldeídos e das cetonas.

O caráter ácido dos ácidos carboxílicos é, no entanto, **fraco**. Lembramos que a força de um ácido pode ser medida por sua **constante de ionização** (K_a), e pelo correspondente pK_a (quanto maior o K_a e menor o pK_a , mais forte é o ácido).

Vejamos então alguns exemplos:

- ácido fórmico ($H - COOH$) $\longrightarrow K_a = 1,77 \cdot 10^{-4}$; $pK_a = 3,75$
- ácido acético ($CH_3 - COOH$) $\longrightarrow K_a = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $pK_a = 4,75$
- ácido propiônico ($CH_3 - CH_2 - COOH$) $\longrightarrow K_a = 1,34 \cdot 10^{-5}$; $pK_a = 4,87$

É interessante notar que a força do ácido diminui com o aumento da cadeia carbônica. Isso acontece porque a cadeia empurra elétrons para a carboxila, aumentando sua densidade eletrônica e dificultando, em consequência, a saída (ionização) do H^+ , como ilustramos abaixo:





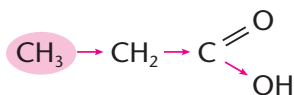
Dizemos, então, que a cadeia carbônica tem um efeito eletrônico do tipo **elétron-doador**, também chamado de **efeito indutivo positivo (+I)**, como já vimos à página 211.

Pelo contrário, a presença, na cadeia carbônica, de grupos que atraíam elétrons da carboxila para si irá reverter a situação e aumentar a força do ácido. Por exemplo:



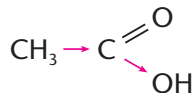
Neste caso, dizemos que o cloro tem efeito indutivo do tipo **elétron-receptor** ou **efeito indutivo negativo (-I)**. É o que constatamos nos valores de K_a dados a seguir:

O grupo CH_3 tem efeito elétron-doador, que se propaga pela cadeia carbônica, aumentando a densidade eletrônica do oxigênio do grupo OH e dificultando, em consequência, a saída do H^+ .



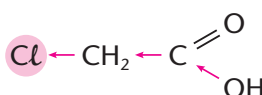
$$K_a = 1,3 \cdot 10^{-5}$$

Num composto com cadeia carbônica menor, o efeito elétron-doador do grupo CH_3 diminui.



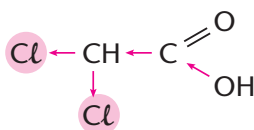
$$K_a = 1,7 \cdot 10^{-5}$$

O Cl tem efeito elétron-receptor, que diminui a densidade eletrônica do oxigênio do grupo OH e facilita a saída do H^+ .



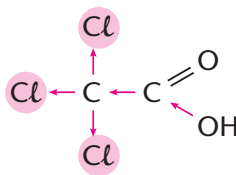
$$K_a = 1,4 \cdot 10^{-3}$$

Neste caso, temos 2 átomos de cloro, o que reforça o caráter ácido.



$$K_a = 3,3 \cdot 10^{-2}$$

Neste último exemplo, temos 3 átomos de cloro, que tornam o ácido tricloroacético tão forte quanto um ácido inorgânico.



$$K_a = 2,3 \cdot 10^{-1}$$

Aumento do valor de K_a e, portanto, aumento do caráter ácido



EDUARDO SANTALIESTRA



EDUARDO SANTALIESTRA



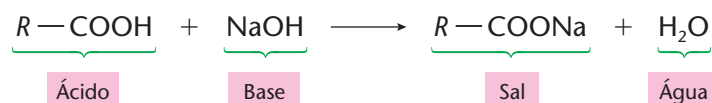
EDUARDO SANTALIESTRA



EDUARDO SANTALIESTRA

Nesta sequência de fotos é possível observar que o **cloro** tem efeito indutivo do tipo **elétron-receptor**. Em todas essas fotos temos os mesmos béqueres com as mesmas soluções, da esquerda para a direita: ácido acético, ácido monoclóro acético, ácido dicloro acético e ácido tricloro acético, todos com concentração 0,1 M. Com o auxílio de um peagâmetro, constata-se que, quanto maior o número de átomos de cloro na molécula, maior o caráter ácido, ou seja, menor o pH. É importante destacar que entre uma medição e outra, a ponta do peagâmetro foi lavada com água destilada.

Para finalizar, os ácidos carboxílicos têm comportamento semelhante ao dos ácidos. Assim, por exemplo, reagem com bases, formando sais e água, numa típica **reação de salificação**.

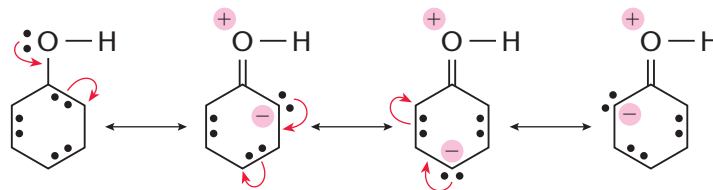


Os sais obtidos têm todas as características dos sais inorgânicos. Os nomes desses sais são derivados dos ácidos, trocando-se a terminação **ICO** por **ATO**. Por exemplo:

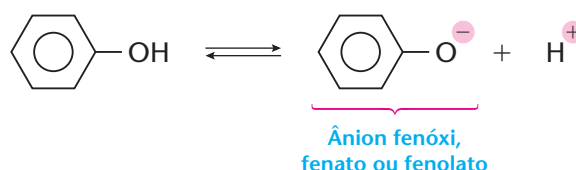


4.2. O caráter ácido dos fenóis

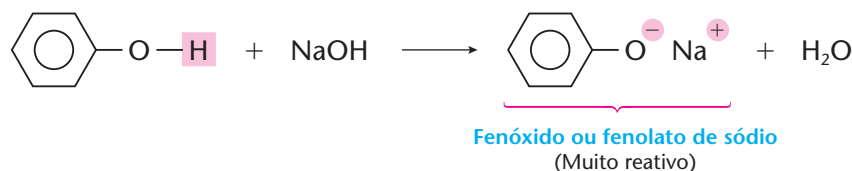
O fenol comum tem **caráter ácido fraco**, daí seus nomes antigos **ácido fênico** ou **ácido carbólico**. O caráter ácido é explicado pela ressonância de um par de elétrons livres do oxigênio com o anel benzênico, como mostramos a seguir:



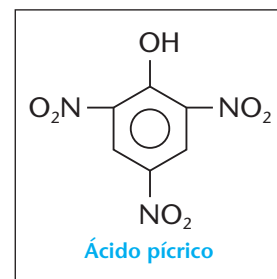
O oxigênio, que fica parcialmente positivo, procura repelir o hidrogênio, que também é positivo, ocorrendo então a seguinte ionização:



O caráter ácido dos fenóis é mais fraco que o dos ácidos carboxílicos. De fato, enquanto o K_a dos ácidos carboxílicos é da ordem de 10^{-5} , o dos fenóis é da ordem de 10^{-10} . Mesmo assim, o fenol comum reage com bases fortes, como o NaOH:

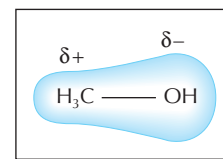


É interessante notar que o caráter ácido dos fenóis torna-se mais forte ou mais fraco quando há, no anel, outros grupos. Assim, por exemplo, o 2,4,6-trinitro-fenol tem caráter ácido tão forte quanto os ácidos minerais, daí seu nome comum **ácido pícrico**. Isso acontece porque os grupos NO_2 (que são grupos elétron-receptores) atraem elétrons para si, diminuindo a densidade eletrônica do anel benzênico e, por conseqüência, a densidade eletrônica do oxigênio do grupo OH, que liberará então mais facilmente o H^+ . Ao contrário, grupos que repelem elétrons para o anel (elétron-doadores) tornam mais fraco o caráter ácido dos fenóis correspondentes. É por isso que os cresóis (metil-fenóis) são ácidos mais fracos que o fenol comum.

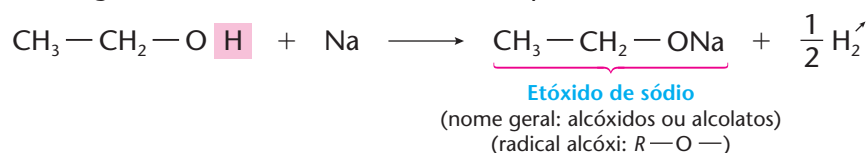


4.3. O caráter ácido dos álcoois

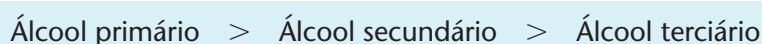
Os álcoois são reativos devido à polaridade provocada pelo oxigênio em suas moléculas. A eletronegatividade elevada do oxigênio acarreta um aumento da densidade eletrônica na oxidrila, como mostramos ao lado. Por esse motivo, a **oxidrila é a parte mais reativa do álcool**.



Um tipo de reação possível nos álcoois corresponde à cisão $R-O-H$, mostrando que os álcoois possuem um caráter ácido. Esse caráter ácido é, porém, ainda mais fraco que o dos fenóis. Por esse motivo, os álcoois não reagem nem com bases fortes, como o NaOH. Reagem, porém, com o sódio metálico, que é um reagente básico muito forte. Por exemplo:



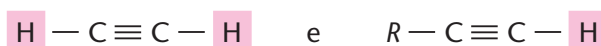
Normalmente, temos nessas reações a seguinte ordem de reatividade:



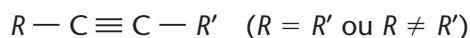
4.4. O caráter ácido dos alcinos

Costuma-se classificar os alcinos em:

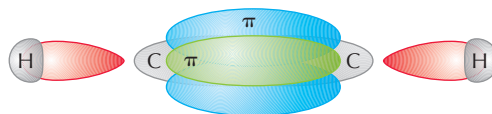
- **alcinos terminais**, quando têm hidrogênio ligado ao carbono da ligação tripla:



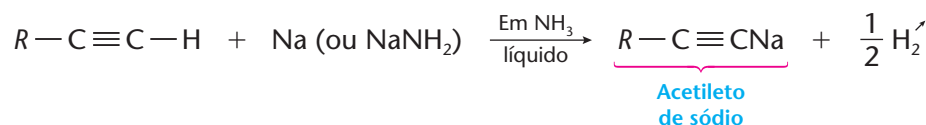
- **alcinos não-terminais** (esse é o caso contrário ao anterior):



Nos alcinos terminais, o átomo de hidrogênio, que está ligado **diretamente** a um carbono da ligação tripla, adquire polaridade positiva ($\delta+$), porque a ligação tripla torna-se mais negativa ($\delta-$), em virtude do acúmulo de elétrons em ligações π . Em outras palavras, esse hidrogênio tem um **ligeiro caráter ácido**, podendo, portanto, ser substituído por metais, dando origem aos **acetiletos**.

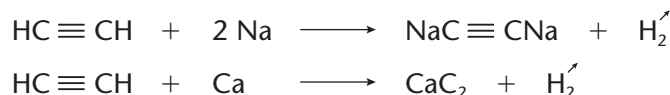


Por exemplo:



(A propósito, é mais correto escrever a fórmula do acetileto de sódio da seguinte maneira: $R-C \equiv C^-Na^+$, porque a ligação do sódio com o carbono é eminentemente iônica.)

Evidentemente, o $HC \equiv CH$ poderá formar acetiletos em dobro, já que possui **dois** hidrogênios com caráter ácido. Por exemplo:

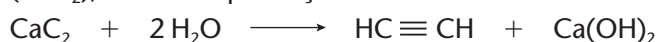


É também importante lembrar que os acetiletos dos metais alcalinos e alcalino-terrosos hidrolisam-se facilmente:





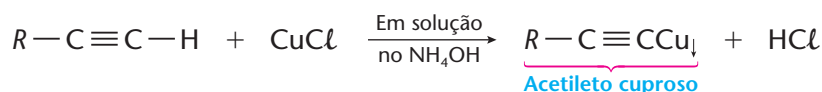
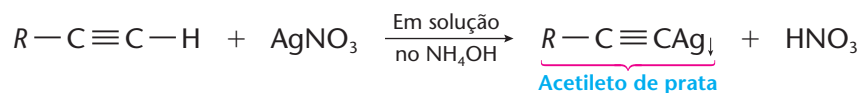
O exemplo mais importante é o do acetileno (ou carbeto) de cálcio, ou simplesmente **carbureto** (CaC_2), usado na produção do acetileno:



Esta última reação ocorre em lanternas a carbureto e nos aparelhos de solda oxiacetilênica, nos quais o acetileno queima com chama muito quente e luminosa, segundo a reação:



Acrescentamos também que são importantes os acetiletos dos metais pesados, como, por exemplo:



ANDRÉ LAMBERT / PHOTOGRAPHY / SPL-Stock Photos

A chama produzida pela queima do acetileno é utilizada na soldagem de peças metálicas.

Os acetiletos dos metais pesados (Ag, Cu etc.) precipitam em soluções aquosas e a reação serve para diferenciar os alcinos terminais dos alcinos não-terminais, pois estes últimos não podem dar a reação e, conseqüentemente, não formam precipitado. Os acetiletos dos metais pesados, quando secos, são explosivos violentos, sendo usados em detonadores.

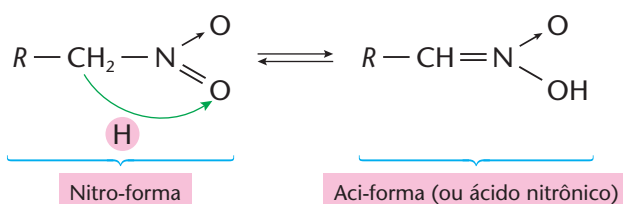
Por fim, é oportuno fazer uma comparação entre os caracteres ácidos estudados até agora, a saber: dos ácidos carboxílicos, dos fenóis, dos álcoois e dos alcinos terminais. Para tanto, basta seguir os valores aproximados dos K_a dessas funções, dados a seguir:

Ácidos inorgânicos fortes (como HCl)	>	Ácidos carboxílicos	>	Fenóis	>	Água	>	Álcoois	>	Alcinos	>	Alcanos
($K_a \approx 10^5$)		($K_a \approx 10^{-5}$)		($K_a \approx 10^{-10}$)		($K_a \approx 10^{-16}$)		($K_a \approx 10^{-18}$)		($K_a \approx 10^{-25}$)		($K_a \approx 10^{-40}$)

O último valor (10^{-40}) é tão pequeno que praticamente não haverá possibilidade de o hidrogênio ser liberado de um alcano, o que equivale a dizer que os alcanos não são ácidos.

4.5. O caráter ácido dos nitroalcanos

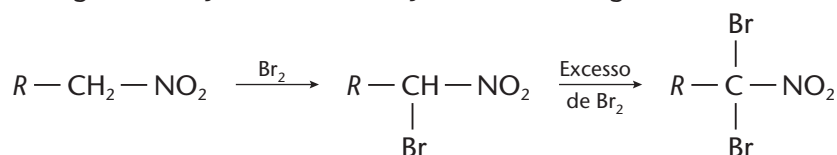
Os hidrogênios em posição α com relação ao grupo nitro são bastante reativos. Isso possibilita o seguinte equilíbrio:



Esse equilíbrio é semelhante ao que ocorre nos aldeídos (equilíbrio aldoenólico) e nas cetonas (equilíbrio cetoenólico). Nos nitroalcanos, entretanto, a acidez da aci-forma é mais pronunciada que a dos enóis. Isso possibilita a formação de sais:

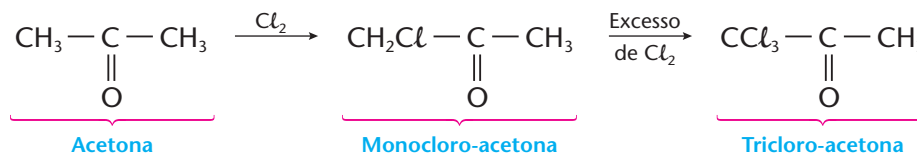


E possibilita também algumas reações de substituição desses hidrogênios α :



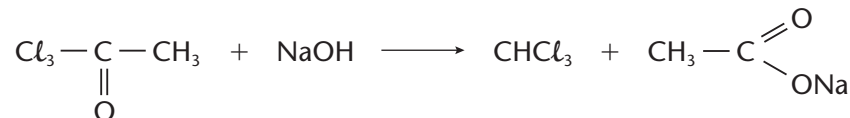
OBSERVAÇÕES

- A idéia é, na verdade, bem mais geral. Enquanto os hidrogênios dos alcanos são difíceis de serem substituídos, em outras cadeias carbônicas, a presença de um grupo funcional pode facilitar esse tipo de substituição. Por exemplo, na cloração de acetona temos:



Essa reação é muito mais fácil do que a cloração dos alcanos, mostrando que os hidrogênios em posição α são realmente mais reativos.

- Um emprego importante do composto triclorado é a obtenção do clorofórmio (CHCl_3):



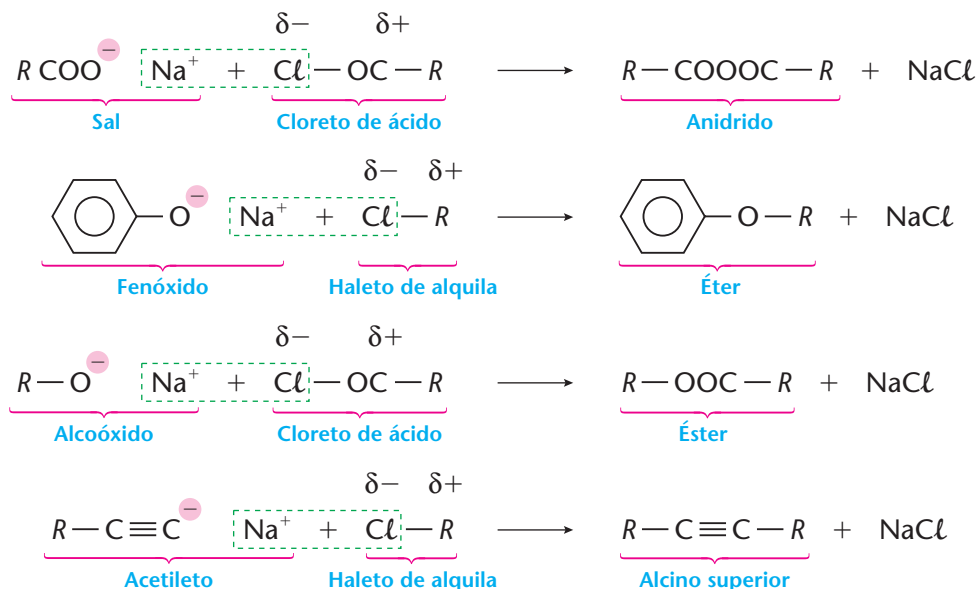
Reações idênticas produzem o **bromofórmio** (CHBr_3) e o **iodofórmio** (CHI_3). Por isso elas são chamadas de **reações do halofórmio**. Só ocorrem em metil-cetonas.

4.6. Reatividade dos “sais” orgânicos

As substâncias covalentes e apolares reagem, em geral, com dificuldade, enquanto as covalentes e polares, mais facilmente. As substâncias iônicas, por sua vez, reagem, geralmente, com facilidade ainda maior. Pois bem, vimos nos últimos itens a formação de sais e compostos semelhantes a sais, como:

- sais de ácidos carboxílicos: $\text{R} - \text{COO}^- \text{Na}^+$
- fenóxidos ou fenolatos: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O}^- \text{Na}^+$
- alcoóxidos ou alcoolatos: $\text{R} - \text{O}^- \text{Na}^+$
- acetiletos: $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C}^- \text{Na}^+$

As substâncias mencionadas acima são **iônicas** e **bastante reativas**, possibilitando reações fáceis, principalmente quando postas para reagir com outros reagentes polares. Por exemplo:





REVISÃO

Responda em seu caderno

- Os ácidos carboxílicos são, geralmente, mais fortes ou mais fracos que os ácidos inorgânicos? A presença de quais grupos, na molécula, pode alterar essa situação?
- Os fenóis têm caráter mais ou menos ácido que os ácidos carboxílicos? Os fenóis reagem com que tipo de base inorgânica?
- Os álcoois têm caráter mais ou menos ácido que os fenóis? Os álcoois reagem com bases inorgânicas fortes? Com quais metais eles reagem?
- Nos alcinos, quais hidrogênios apresentam caráter levemente ácido, possibilitando a formação de acetiletos?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 7 (UFSM-RS) O ácido acético CH_3COOH é um dos principais componentes do vinagre. Em relação a esse ácido, pode-se afirmar que:

I. tem quatro hidrogênios ionizáveis.
II. tem coloração rósea em presença de fenolftaleína.
III. apresenta moléculas não-ionizadas em solução aquosa.
Que afirmativa(s) está(ão) correta(s)?

- Apenas I.
- Apenas II.
- Apenas III.
- Apenas I e II.
- Apenas II e III.

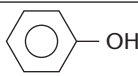
- 8 (UFSM-RS) Considerando que, nos ácidos carboxílicos, o efeito indutivo positivo diminui a força do ácido, enquanto o efeito indutivo negativo aumenta essa força, o ácido de maior acidez é o:

- acético.
- dicloroacético.
- pentanóico.
- fórmico.
- propanóico.

- 9 (PUC-MG) Considerando os ácidos CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH , CCl_3COOH , CH_3COOH , CF_3COOH , o mais fraco e o mais forte são, respectivamente:

- CH_2ClCOOH e CH_3COOH .
- CH_3COOH e CCl_3COOH .
- CCl_3COOH e CHCl_2COOH .
- CH_3COOH e CF_3COOH .
- CCl_3COOH e CF_3COOH .

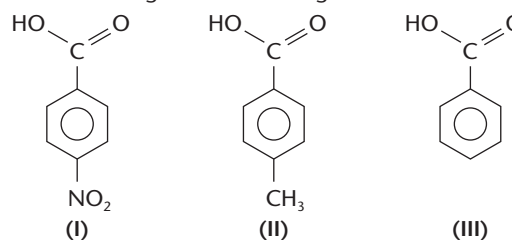
- 10 (Cesgranrio-RJ) Considere a tabela de valores de K_a das substâncias abaixo:

Substância	K_a
$\text{CH}_3 - \text{COOH}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
	$1,3 \cdot 10^{-10}$
H_2O	$1,0 \cdot 10^{-14}$
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$	$1,0 \cdot 10^{-16}$

Com base nesses valores, a ordem correta de acidez é:

- água < álcool < fenol < ácido carboxílico.
- álcool < ácido carboxílico < água < fenol.
- álcool < água < fenol < ácido carboxílico.
- fenol > ácido carboxílico > água > álcool.
- fenol > álcool > água > ácido carboxílico.

- 11 (UFPE) Ácidos orgânicos são utilizados na indústria química e de alimentos como conservantes, por exemplo. Considere os seguintes ácidos orgânicos:



A ordem crescente de acidez destes compostos em água é:

- $\text{I} < \text{II} < \text{III}$.
- $\text{II} < \text{I} < \text{III}$.
- $\text{III} < \text{II} < \text{I}$.
- $\text{II} < \text{III} < \text{I}$.
- $\text{I} < \text{III} < \text{II}$.

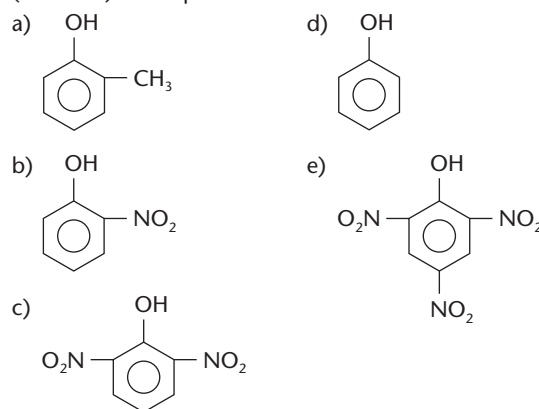
- 12 (FMTM-MG) Considere os seguintes compostos:

I. ácido etanóico	IV. fenol
II. água	V. metano
III. etanol	

A ordem crescente de acidez desses compostos é:

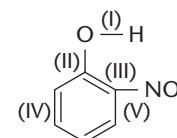
- $\text{V} < \text{III} < \text{II} < \text{IV} < \text{I}$.
- $\text{V} < \text{IV} < \text{III} < \text{II} < \text{I}$.
- $\text{II} < \text{IV} < \text{V} < \text{III} < \text{I}$.
- $\text{II} < \text{V} < \text{III} < \text{IV} < \text{I}$.
- $\text{I} < \text{II} < \text{III} < \text{IV} < \text{V}$.

- 13 (PUC-MG) O composto de caráter ácido mais acentuado é:



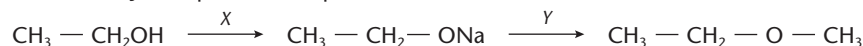
- 14 (FCMSCSP-SP) "O ortonitrofenol é um ácido mais forte do que o fenol." Com base nessa informação, conclui-se que a introdução do agrupamento nitro facilita a ruptura da ligação:

- I.
- II.
- III.
- IV.
- V.





- 15 (Vunesp) Na sequência de reações representadas por:



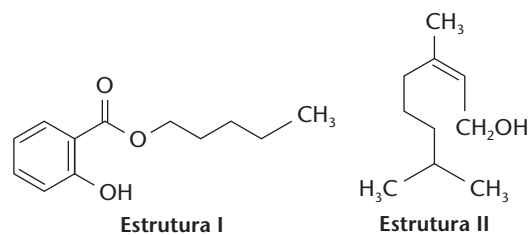
X e Y estão representando:

- a) sódio e metanol. c) hidróxido de sódio e metanol. e) sódio e cloro-metano.
b) hidróxido de sódio e cloro-metano. d) hidróxido de sódio e ácido fórmico.

- 16 (UFV-MG) As estruturas apresentadas ao lado representam substâncias que são utilizadas em perfumaria por apresentarem odores de flores:

Com relação às estruturas I e II, identifique a alternativa correta.

- a) A substância I apresenta maior acidez que a substância II.
b) A massa molar de I é menor que a massa molar de II.
c) I e II representam substâncias saturadas.
d) I e II representam substâncias classificadas como compostos aromáticos.
e) I e II apresentam a função álcool.



- 17 (FEI-SP) Um composto oxigenado orgânico reage com solução de hidróxido de sódio a 10% em peso. O composto poderá ser:
- a) um álcool ou um aldeído. c) um fenol ou um ácido carboxílico. e) apenas um ácido carboxílico.
b) apenas um fenol. d) um ácido carboxílico ou um álcool.

- 18 (UFRGS-RS) Em uma determinada amostra contendo ácido palmítico gastaram-se 40,0 mL de NaOH 0,250 mol/L para neutralizá-lo.

Dados: ácido palmítico = $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
massa molecular = 256,00 u

A quantidade, em gramas, de ácido encontrada é de:

- a) 0,13. b) 0,26. c) 1,28. d) 2,56. e) 6,40.
- 19 (Cesgranrio-RJ) Identifique, entre as equações abaixo, aquela que representa os reagentes de uma reação para obtenção do 2-pentino.
- a) $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2$ d) $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_3 + \text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
b) $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2$ e) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{CH}_3$
c) $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

- 20 (UEL-PR) Alguns produtos de uso doméstico contêm substâncias que, se ingeridas, podem levar uma pessoa à morte. É o caso de um produto utilizado para tirar "ferrugem" de roupas, que contém solução aquosa de ácido oxálico (ácido etanodióico), altamente tóxico. Se ingerido, "remove" íons cálcio do sangue, precipitando-os sob forma de oxalato de cálcio. A equação iônica que representa essa precipitação é:

- a) $2\text{Ca}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s})$ d) $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{s})$
b) $\text{Ca}^+(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$ e) $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$
c) $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2(\text{s})$

- 21 (Unicamp-SP) Uma das substâncias responsáveis pelo odor característico do suor humano é o ácido capríco ou hexanóico, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$. Seu sal de sódio é praticamente inodoro por ser menos volátil. Em consequência dessa propriedade, em algumas formulações de talco adiciona-se "bicarbonato de sódio" (hidrogeniocarbonato de sódio, NaHCO_3), para combater os odores da transpiração.

- a) Escreva a equação química representativa da reação do ácido capríco com o NaHCO_3 .
b) Qual é o gás que se desprende da reação?

- 22 (UFC-CE) Insetos mordem, picam e ferroam, injetando pequenas quantidades de produtos químicos na pele. Ferroadas de abelhas e mordidas de formigas injetam ácidos, enquanto ferroadas de vespas injetam substâncias alcalinas. Identifique a opção que indica o processo de neutralização que poderá aliviar a irritação localizada.

- a) Ferroadas de vespas podem ser tratadas com solução diluída de leite de magnésia, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.
b) Ferroadas de abelhas podem ser tratadas com solução de bicarbonato de sódio, NaHCO_3 .
c) Ferroadas e mordidas de insetos podem ser tratadas aplicando-se uma compressa de cloreto de sódio, NaCl .
d) A mordedura de formiga pode ser tratada com vinagre, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$.
e) Ferroadas e mordidas de insetos podem ser tratadas com suco puro de frutas cítricas, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{COH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, como limão.

- 23 (UFPE) O sal propanoato de cálcio é usado na preservação de pães, bolos e queijos, pois impede o crescimento de bactérias e fungos ("bolor" ou "mofo"). Identifique a alternativa que descreve esse sal e o pH de sua solução aquosa obtida pela dissolução de 100 g do mesmo em 500 mL de água destilada.

	Fórmula molecular	pH da solução aquosa
a)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$	básico
b)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$	ácido
c)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})\text{Ca}$	básico
d)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$	básico
e)	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ca}$	neutro

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 24 (Fesp-SP) Seja um ácido orgânico de fórmula geral XCH_2COOH , onde X poderá ser substituído por H, F, Cl, Br ou I. Pergunta-se: em qual dos casos o ácido será mais fortemente dissociado em solução aquosa?

a) $X = H$ b) $X = F$ c) $X = Cl$ d) $X = Br$ e) $X = I$

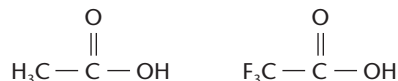
- 25 (ITA-SP) Considere os seguintes ácidos:

I. CH_3COOH
II. CH_3CH_2COOH
III. CH_2ClCH_2COOH
IV. $CHCl_2CH_2COOH$
V. CCl_3CH_2COOH

Identifique a opção que contém a sequência correta para a ordem crescente de caráter ácido:

a) $I < II < III < IV < V$
b) $II < I < III < IV < V$
c) $II < I < V < IV < III$
d) $III < IV < V < II < I$
e) $V < IV < III < II < I$

- 26 (UFPE) Ácido acético e ácido trifluoroacético apresentam as seguintes fórmulas estruturais

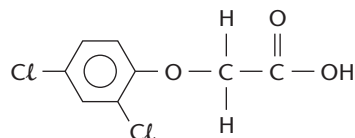


Ambos os ácidos carboxílicos são solúveis em água.

Sobre esses compostos podemos afirmar:

- a) Os dois ácidos liberam íons em solução aquosa.
b) O grau de dissociação iônica do ácido acético é 100%.
c) O ácido acético é mais forte que o ácido trifluoroacético.
d) O grupo CF_3 influencia na acidez do grupo carboxílico.
e) O ácido trifluoroacético tem massa molar superior à do ácido acético.

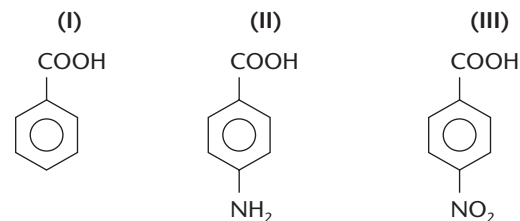
- 27 (UnB-DF) O ácido 2,4-diclorofenoxiacético que, misturado a outras substâncias, foi usado como agente desfolhante na Guerra do Vietnã, é um dos herbicidas mais amplamente utilizados na agricultura. Sua estrutura é apresentada abaixo.



A respeito dessa substância, julgue os itens seguintes.

- (1) Verifica-se a existência da função éter.
(2) A presença de um grupo OH permite identificar a função álcool.
(3) Soluções aquosas dessa substância terão pH maior do que 7.

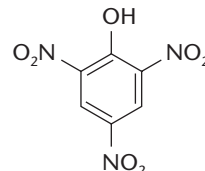
- 28 (UFSM-RS) Os compostos orgânicos aromáticos com caráter ácido fazem parte do dia-a-dia. São exemplos:



Sabendo-se que a solução aquosa do ácido benzóico (I) apresenta $pH = 4$, pode-se afirmar que, nas mesmas condições, a(s) solução(ões):

- a) II tem $pH < 4$. d) III tem $pH = 4$.
b) II tem $pH = 4$. e) II e III têm $pH > 4$.
c) III tem $pH < 4$.

- 29 (UFU-MG) O ácido pícrico, esquematizado abaixo, é utilizado na fabricação de explosivos e medicamentos empregados no tratamento de queimaduras.



A respeito dessa substância, analise as afirmativas abaixo:

- I. Seu nome oficial é ácido 2,4,6-trinitro-benzóico.
II. Sua solubilidade em n-hexano é muito baixa.
III. Pode ser preparado, reagindo o fenol com ácido nítrico, em excesso.
IV. Apresenta, na sua cadeia hidrocarbônica, três ligações pi (π) fixas.

Que afirmativas estão corretas?

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

- 30 (UFV-MG) A seguir são apresentadas algumas informações sobre duas substâncias desconhecidas A e B.

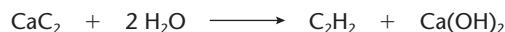
Substância	Fórmula molecular	Reação com sódio metálico
A	$C_6H_{14}O$	Desprende H_2
B	$C_6H_{14}O$	Não reage

- a) Represente uma possível estrutura para a substância A.
b) Represente uma possível estrutura para a substância B.
c) Quais são as funções orgânicas presentes em A e B?

- 31 (FMIt-MG) Os aldeídos e as cetonas, mesmo não sendo ácidos, reagem com sódio ou potássio. Por quê?

- a) São muito reativos.
b) São pouco reativos.
c) Por causa da tautomeria.
d) Por causa da metameria.
e) Nenhuma das respostas anteriores.

- 32 (Ceeteps-SP) O carbeto de cálcio pode ser empregado como gerador de gás acetileno ao reagir com água. A equação da reação é:



A quantidade mínima de carbeto de cálcio, em gramas, necessária para produzir 5,6 metros cúbicos de gás acetileno, medidos nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), é:

(Dados: volume molar (nas CNTP) = $22,4 \text{ dm}^3/\text{mol}$; massas molares (em g/mol): Ca = 40,0; O = 16,0; H = 1,0; C = 12,0.)

- a) 1.600 c) 6.400 e) 32.000
b) 3.200 d) 16.000

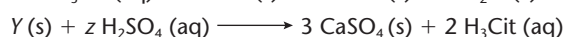
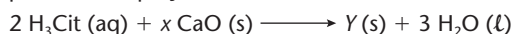


- 33 (EEM-SP) Dois alcinos foram tratados, separadamente, com solução de nitrato de prata amoniacal e apenas um deles reagiu. Dê fórmulas estruturais dos dois alcinos, admitindo que tenham o menor número possível de átomos de carbono.

- 34 (Fuvest-SP) Do livro de Antoine Laurent Lavoisier, *Traité élémentaire de Chimie*, traduziu-se o seguinte trecho:

“Ácido cítrico é mais facilmente obtido saturando-se suco de limão com cal suficiente para formar citrato de cálcio, que é insolúvel em água. Lava-se esse sal e acrescenta-se quantidade apropriada de ácido sulfúrico. Forma-se sulfato de cálcio, que precipita, deixando o ácido cítrico livre na parte líquida.”

Representando-se o ácido cítrico por H_3Cit , o procedimento descrito por Lavoisier pode ser esquematizado pela sequência de equações:



Em tal sequência, x , Y e z correspondem, respectivamente, a:

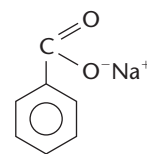
- a) 3, $\text{Ca}_3 (\text{Cit})_2$ e 3.
b) 2, $\text{Ca}_2 (\text{Cit})_3$ e 3.
c) 3, $\text{Ca}_3 (\text{Cit})_2$ e 2.
d) 3, $\text{Ca}_2 (\text{Cit})_3$ e 3.
e) 2, $\text{Ca}_3 (\text{Cit})_2$ e 2.
- 35 (Uece) O ácido valérico, nome usual do ácido pentanóico, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$, recebe esse nome devido à sua ocorrência em uma planta chamada valeriana, cujo extrato tem forte efeito sedativo.



Se você é contaminado por esse ácido, a substância que usaria para atenuar o seu efeito sedativo é:

- a) MgCl_2 c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$
b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ d) H_3PO_4

- 36 (PUC-Campinas-SP) O conservante benzoato de sódio é utilizado em certos sucos de frutas engarrafados.



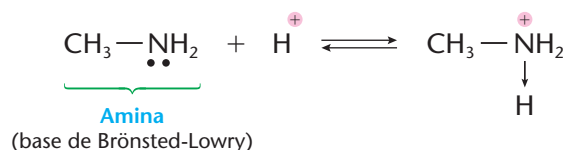
Tal conservante, em presença do ácido clorídrico do estômago, deve produzir:

- a) benzeno, cloreto de sódio e ácido fórmico.
b) orto-clorobenzoato de sódio e meta-clorobenzoato de sódio.
c) formiato de sódio e benzeno.
d) ácido benzóico e cloreto de sódio.
e) ácido benzóico e formiato de sódio.
- 37 (Enem-MEC) O botulismo, intoxicação alimentar que pode levar à morte, é causado por toxinas produzidas por certas bactérias, cuja reprodução ocorre nas seguintes condições: é inibida por pH inferior a 4,5 (meio ácido), temperaturas próximas a 100°C , concentrações de sal superiores a 10% e presença de nitritos e nitratos como aditivos. A ocorrência de casos recentes de botulismo em consumidores de palmito em conserva levou a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) a implementar normas para a fabricação e comercialização do produto. No rótulo de uma determinada marca de palmito em conserva, encontram-se as seguintes informações:
- I. Ingredientes: Palmito açaí, sal diluído a 12% em água, ácido cítrico;
II. Produto fabricado conforme as normas da ANVISA;
III. Ecologicamente correto.
- As informações do rótulo que têm relação com as medidas contra o botulismo estão contidas em:
- a) II, apenas. d) II e III, apenas.
b) III, apenas. e) I, II e III.
c) I e II, apenas.
- 38 (Enem-MEC) Levando-se em conta os fatores que favorecem a reprodução das bactérias responsáveis pelo botulismo, mencionadas no exercício anterior, conclui-se que as toxinas que o causam têm maior chance de ser encontradas:
- a) em conservas com concentração de 2 g de sal em 100 g de água.
b) nas linguiças fabricadas com nitrito e nitrato de sódio.
c) nos alimentos logo após terem sido fervidos.
d) no suco de limão, cujo pH varia de 2,5 a 3,6.
e) no charque (carne salgada e seca ao sol).

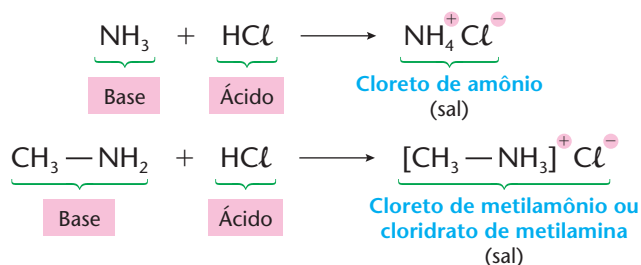
5 O CARÁTER BÁSICO NA QUÍMICA ORGÂNICA

5.1. O caráter básico das aminas

As principais bases da Química Orgânica são as **aminas**, pois seu grupo funcional pode **receber prótons**:

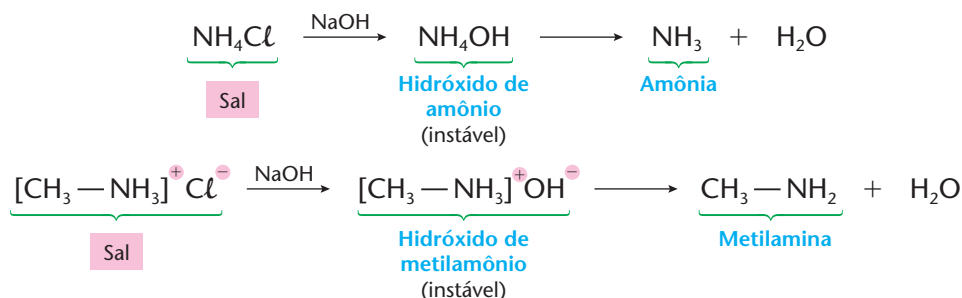


As aminas apresentam caráter básico fraco, idêntico ao do amoníaco (NH₃). Compare os dois exemplos seguintes:

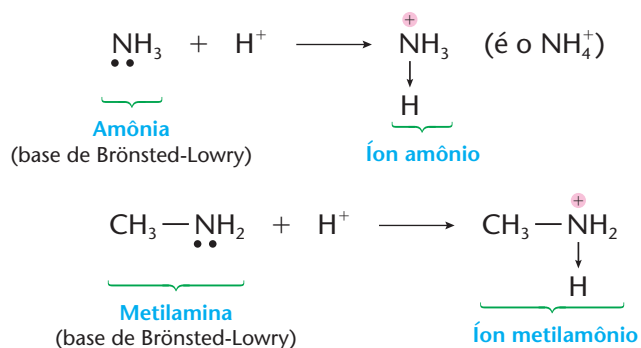


É interessante observar, neste ponto, que muitas aminas têm cheiro de peixe podre, que desaparece com a adição de vinagre. Isso acontece porque o vinagre contém ácido acético, que reage com a amina, de caráter básico, transformando-a no sal correspondente, que é inodoro.

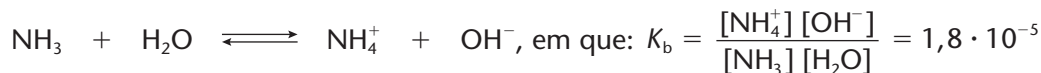
Prosseguindo, diremos que os sais apresentados acima são decompostos por bases fortes, pois os hidróxidos das aminas são instáveis, exatamente como o NH₄OH. Compare novamente:



O caráter básico das aminas é devido ao **par eletrônico livre** que existe no nitrogênio, exatamente como na amônia (•NH₃). Compare mais uma vez:



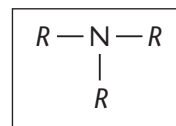
A amônia é uma base fraca. De fato:



As **aminas alifáticas primárias** são bases um pouco mais fortes do que a amônia, pois o grupo alquila empurra elétrons para o grupo amino (R — NH₂), aumentando a densidade eletrônica no nitrogênio e facilitando a captura do H⁺, para formar o R — NH₃⁺ (por exemplo, a metilamina tem K_b = 4,4 · 10⁻⁴).

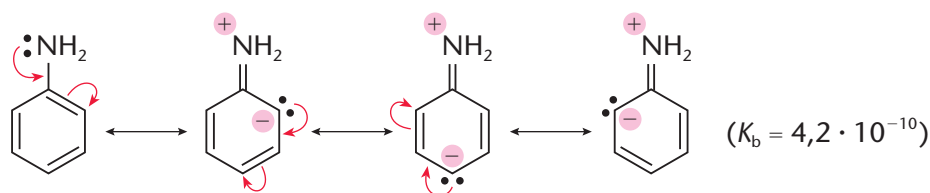
As **aminas alifáticas secundárias**, tendo dois grupos alquila (R — NH — R'), são bases mais fortes que as aminas primárias (por exemplo, a dimetilamina tem K_b = 5,2 · 10⁻⁴).

Seguindo esse raciocínio, as **aminas terciárias** deveriam ser ainda mais fortes; no entanto, elas são mais fracas do que as primárias (por exemplo, a trimetilamina tem K_b = 6 · 10⁻⁵). Isso se explica pela existência de três grupos alquila ao redor do nitrogênio, como podemos observar ao lado. Essa disposição deixa pouco espaço para a fixação do H⁺ e formação do R₃NH⁺. Esse fenômeno é conhecido, em Química Orgânica, pelo nome de **impedimento estérico** ou **espacial**.

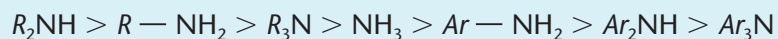




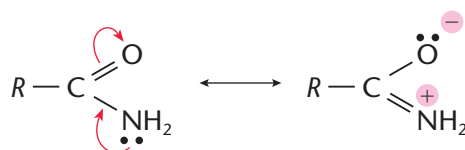
As **aminas aromáticas** são **bases fraquíssimas**, pois o par eletrônico do nitrogênio migra para o anel (fenômeno de ressonância), de modo que o H^+ dificilmente poderá protoná-lo:



Generalizando, podemos dizer que qualquer grupo que empurre elétrons (grupos doadores de elétrons) para o nitrogênio aumenta a basicidade da amina; caso contrário, a basicidade diminui. Em ordem decrescente de basicidade, temos, então:



As **amidas** **não têm caráter básico**, podendo-se considerá-las como **substâncias neutras**. Esse fato decorre da seguinte ressonância:



Em virtude dessa fuga do par eletrônico do nitrogênio, as amidas perdem sua basicidade.

MEDICAMENTOS NA FORMA DE SAIS

Muitos medicamentos são aminas complexas, pouco solúveis nos fluidos de nosso organismo, os quais são aquosos. Para melhorar a absorção dessas aminas, promove-se sua reação com ácidos, como ácido clorídrico, sulfúrico, nítrico, benzóico, salicílico etc., resultando nos respectivos sais — que são mais estáveis e mais bem absorvidos pelo organismo. O anestésico novocaína, por exemplo, é o cloridrato de procaína ($C_{13}H_{20}O_2N_2$):

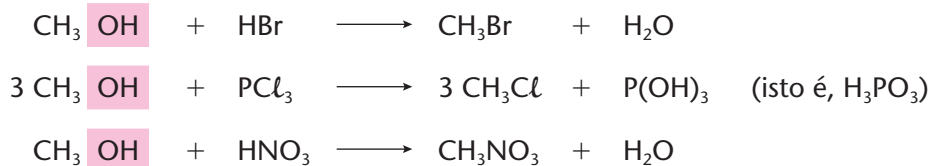


5.2. Reações de substituição do grupo OH

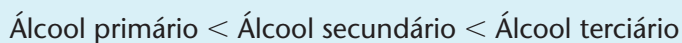
Na Química Inorgânica, o grupo OH é muito importante, pois é o grupo funcional das bases (de Arrhenius) e, portanto, o responsável pela reatividade das bases inorgânicas.

Na Química Orgânica, o grupo OH aparece nos álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos. **Nesses compostos, o grupo OH não tem caráter básico** nem a reatividade que caracteriza as bases inorgânicas. No entanto, substâncias muito reativas podem substituir o OH dos álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos, dando origem a compostos orgânicos importantes.

No caso dos álcoois, temos, por exemplo:

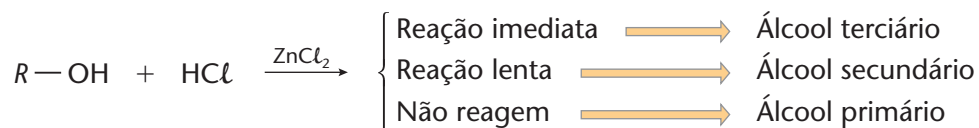


Normalmente, temos, nessas reações, a seguinte ordem de reatividade:





Note que esta ordem é a inversa daquela vista à página 257, relativa à de reatividade na eliminação do hidrogênio do grupo OH dos álcoois. A ordem de reatividade dos halogenidretos, porém, permanece a mesma: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$. Dessas observações resulta a reação usada na identificação de álcoois, com o nome de **teste de Lucas**, fazendo o álcool reagir com HCl em presença de ZnCl_2 :



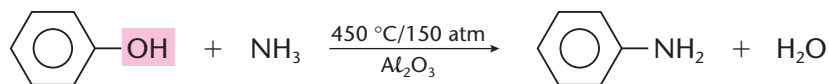
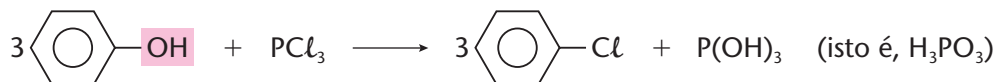
EDUARDO SANTALIESTRA



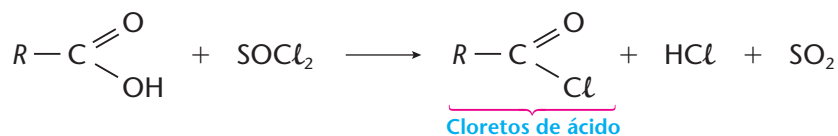
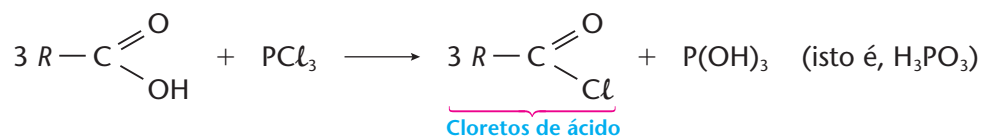
EDUARDO SANTALIESTRA

Teste de Lucas: em **A** o reagente de Lucas (HCl na presença de ZnCl_2) é gotejado nas três amostras de álcoois. Após algum tempo é possível identificar na foto **B** que, da esquerda para a direita, temos o álcool primário, o secundário e o terciário.

A substituição do grupo OH dos **fenóis** é mais difícil que no caso dos álcoois. Essas substituições só ocorrem com as substâncias muito reativas ou em condições drásticas. Por exemplo:



Por fim, diremos que a substituição do grupo OH da carboxila é ainda mais difícil que no caso dos álcoois e dos fenóis. Neste caso, a reação só é obtida com PCl_3 , PCl_5 ou SOCl_2 . Por exemplo:



REVISÃO

Responda em seu caderno

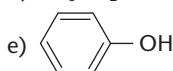
- Quais são as principais bases na Química Orgânica? O comportamento dessas bases se assemelha a qual composto?
- As aminas alifáticas e as aminas aromáticas são mais fortes ou mais fracas que o NH_3 ?
- Os grupos OH dos álcoois, dos fenóis e dos ácidos carboxílicos têm caráter básico? Esses grupos podem ser substituídos por quais reagentes?



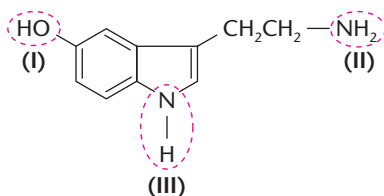
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 39 (UFMG) Que alternativa apresenta uma substância orgânica de comportamento básico em água?
- HCOOH
 - CH_4
 - CH_3OH
 - CH_3NH_2

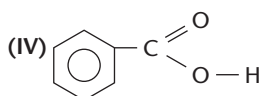
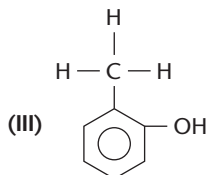
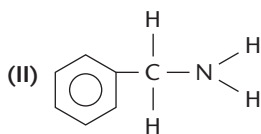
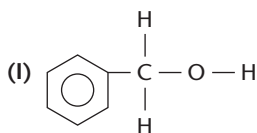


- 40 (UFSM-RS) A serotonina, substância que atua no sistema nervoso e é responsável pelo controle da temperatura corporal e pelo sono, tem a fórmula estrutural:



Quanto aos grupos funcionais assinalados na estrutura, pode-se afirmar que:

- I, II e III são básicos.
 - I é ácido, II e III são básicos.
 - I é básico, II e III são ácidos.
 - I e II são básicos, III é ácido.
 - I, II e III são ácidos.
- 41 (Cesgranrio-RJ)



De acordo com a teoria ácido-base de Brönsted-Lowry, "ácido é toda substância capaz de ceder prótons (H^+)". Assim, nessa série de compostos orgânicos, a sequência correta em ordem decrescente de acidez é:

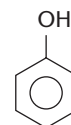
- $\text{I} > \text{II} > \text{III} > \text{IV}$.
- $\text{II} > \text{I} > \text{IV} > \text{III}$.
- $\text{III} > \text{IV} > \text{I} > \text{II}$.
- $\text{IV} > \text{III} > \text{I} > \text{II}$.
- $\text{IV} > \text{III} > \text{II} > \text{I}$.

- 42 (UFRGS-RS) Uma substância orgânica, quando em solução aquosa, pode ou não alterar o pH dessa solução. Assim, quando cada uma das substâncias mencionadas nas alternativas estiver em solução aquosa, quais as que têm o pH da solução indicado corretamente?

Solução aquosa com		
pH < 7	pH = 7	pH > 7
a) Etanóico	Etanal	Etanol
b) Éter etílico	Propanona	Etilamina
c) Acetato de etila	Propanóico	Acetamida
d) Fenol	Etanol	Anilina
e) Octano	Benzeno	Metilamina

- 43 (PUC-SP) Os frascos A, B, C e D apresentam soluções aquosas das seguintes substâncias:

Frasco A



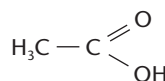
Fenol

Frasco B



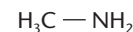
Etanol

Frasco C



Ácido acético

Frasco D



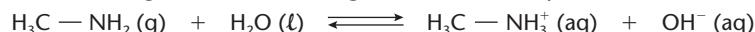
Metilamina

Identifique a alternativa que apresenta corretamente o pH dessas soluções.

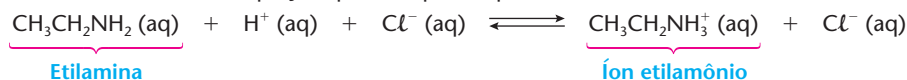
	Frasco A	Frasco B	Frasco C	Frasco D
a)	pH = 7	pH = 7	pH = 7	pH = 7
b)	pH > 7	pH > 7	pH < 7	pH > 7
c)	pH > 7	pH > 7	pH > 7	pH = 7
d)	pH < 7	pH = 7	pH < 7	pH > 7
e)	pH < 7	pH < 7	pH < 7	pH < 7



- 44 (Unicamp-SP) A metilamina, $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$, proveniente da decomposição de certas proteínas, responsável pelo desagradável cheiro de peixe, é uma substância gasosa, solúvel em água. Em soluções aquosas de metilamina ocorre o equilíbrio:



- a) O pH de uma solução aquosa de metilamina será maior, menor ou igual a 7? Explique.
b) Por que o limão ou o vinagre (soluções ácidas) diminuem o cheiro de peixe?
- 45 (Fatec-SP) A seguir estão descritas observações sobre a transformação química envolvendo a etilamina $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{aq})$ e solução diluída de HCl e, também, a equação química que a representa.

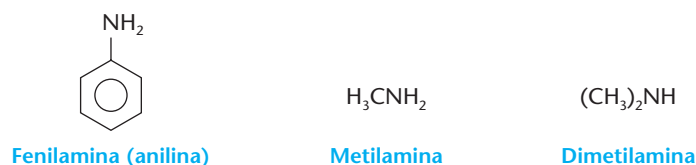


Sobre a transformação ilustrada são feitas as afirmações:

- I. O produto formado é o cloreto de etilamônio, um sal inodoro e não volátil.
II. A transformação ilustrada na figura é endotérmica.
III. O odor de peixe reaparece com a adição de excesso de uma base, como o NaOH .

Dessas afirmações, apenas:

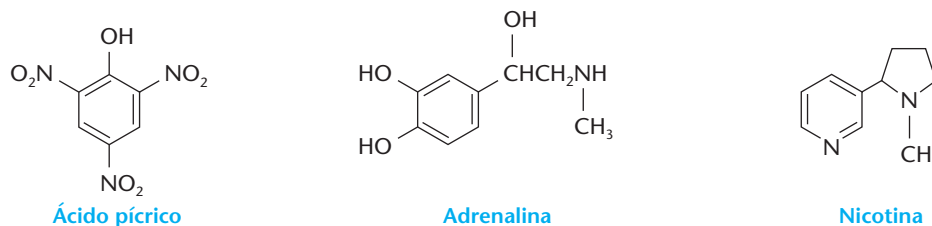
- a) a I e a II são corretas. c) a II é correta. e) a I e a III são corretas.
b) a I é correta. d) a II e a III são corretas.
- 46 (UFU-MG) Dados os seguintes compostos orgânicos derivados da amônia:



A metilamina e a dietilamina são gases provenientes da decomposição de certas proteínas e são responsáveis pelo desagradável cheiro de peixe podre. A fenilamina ou anilina é uma amina aromática largamente empregada na síntese de corantes e medicamentos.

Pede-se:

- a) Explique por que esses compostos são denominados bases orgânicas.
b) Dê a ordem de basicidade dos compostos acima e justifique.
- 47 (UFC-CE) Escreva a equação iônica balanceada para a neutralização de iguais quantidades de ácido nítrico (HNO_3) e metilamina (CH_3NH_2). Indique se o valor de pH, após neutralização, será maior ou menor do que 7,0. Justifique.
- 48 (UFSM-RS) Considerando as fórmulas moleculares das substâncias



é correto afirmar que:

- a) as três substâncias possuem nitrogênio, portanto têm caráter alcalino.
b) o próton da hidroxila do álcool na adrenalina é mais ácido do que o próton do fenol no ácido pícrico.
c) a nicotina é a única substância que contém uma amina terciária.
d) a adrenalina é uma amina aromática secundária mais básica do que a amina terciária da nicotina.
e) o ácido pícrico é um ácido carboxílico monoprótico muito forte.
- 49 (Uece) A reação de CH_3COOH com SOCl_2 sob ação do calor (Δ) fornece como produto principal:
- a) CCl_3COOH b) CH_3COCl c) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ d) CH_2ClCOOH

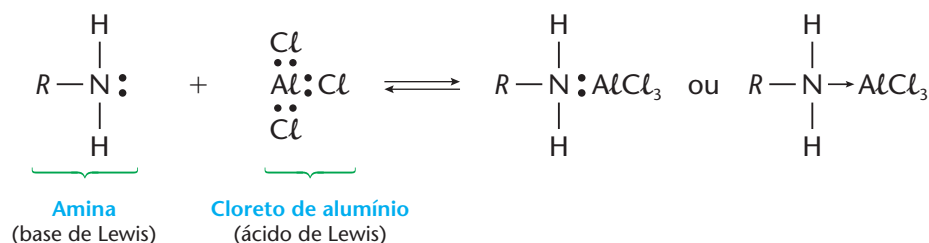
6 ÁCIDOS E BASES DE LEWIS

Em 1923, Gilbert Newton Lewis (1875-1946) propôs novos conceitos para ácidos e bases, ainda mais gerais do que os de Arrhenius e os de Brønsted-Lowry:

Base de Lewis é toda espécie química (molécula ou íon) capaz de **ceder** pares eletrônicos para formar ligações dativas.

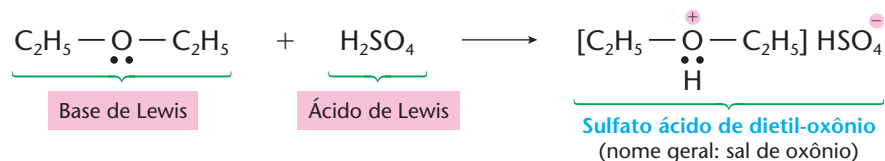
Ácido de Lewis é toda espécie química (molécula ou íon) capaz de **receber** pares eletrônicos em ligações dativas.

Por exemplo:



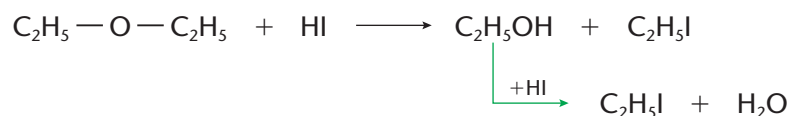
Veja que no RNH_2 há um par de elétrons livres, enquanto no AlCl_3 falta um par de elétrons para completar o seu octeto. É isso que possibilita uma reação do tipo ácido-base de Lewis.

Outro exemplo interessante é o dos **éteres que se comportam como base de Lewis**. Por exemplo:



Por isso os éteres são solúveis em H_2SO_4 concentrado e frio. Isso diferencia os éteres dos hidrocarbonetos e dos haletos.

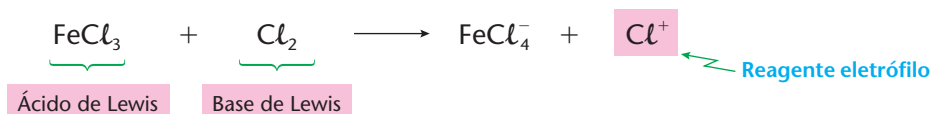
A molécula de um éter se rompe, porém, quando aquecida com H_2SO_4 , ácidos halogenídricos (a reatividade é $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$) e até mesmo com certos ácidos de Lewis, como o AlCl_3 :



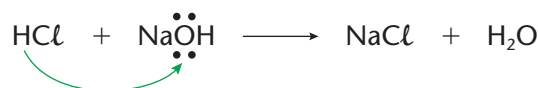
Podemos também dizer que uma **base de Lewis é tanto mais forte quanto maior for sua tendência a ceder pares eletrônicos**; um **ácido de Lewis, por sua vez, fica mais forte à medida que aumenta sua capacidade de receber pares eletrônicos**.

Considerando que muitos compostos orgânicos têm carência ou excesso de elétrons, concluímos que o conceito de ácidos e bases de Lewis é muito importante em Química Orgânica. Por exemplo, onde há ligações duplas e triplas, há elétrons nas ligações π mais ou menos soltos, que podem ser atacados por ácidos de Lewis — note que, com essa observação, nós já começamos a ficar aptos a saber como e por que são atacadas as ligações duplas e triplas das moléculas orgânicas.

Por fim, diremos que as reações entre ácidos e bases de Lewis explicam a formação de muitos reagentes, eletrófilos ou nucleófilos. Assim, por exemplo, já vimos que as reações de substituição no anel aromático se iniciam pela formação de um atacante eletrófilo, como foi explicado na página 209.



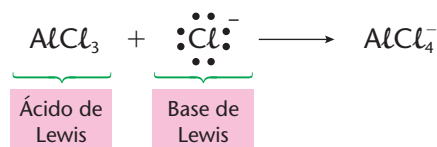
É importante notar que os conceitos de ácidos e bases de Arrhenius, de Brønsted-Lowry e de Lewis não são contraditórios nem se excluem. Pelo contrário, eles se completam, pois as idéias de ácidos e bases de Lewis englobam os conceitos de ácidos e bases de Arrhenius, como podemos ver pelo exemplo:



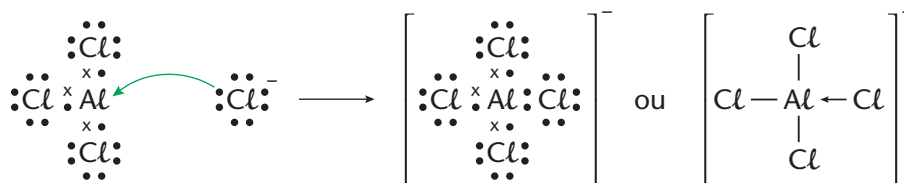
E englobam também os conceitos de ácidos e bases de Brønsted-Lowry, como acontece no exemplo:



No entanto, a idéia de Lewis estende o conceito de ácidos e bases e muitas outras reações. Por exemplo:



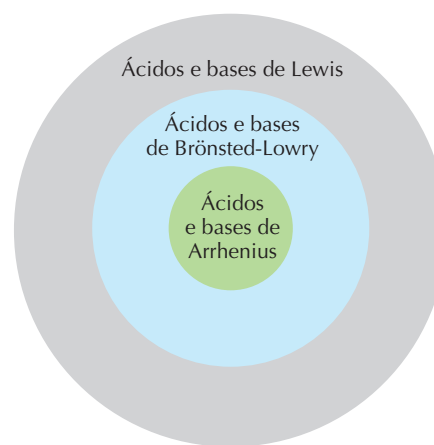
Ou, eletronicamente:



Podemos também dizer que o conceito de Arrhenius é muito importante para soluções aquosas, como acontece frequentemente na Química Inorgânica. Já os conceitos de Brønsted-Lowry e de Lewis são mais importantes na Química Orgânica, onde usamos solventes diferentes da água (solventes não-aquosos) ou, então, não usamos solventes, uma vez que muitos reagentes orgânicos já se apresentam na forma líquida.

Finalizando, é importante reafirmar que o **conceito de ácidos e bases de Lewis** é o mais amplo e engloba o **conceito de ácidos e bases de Brønsted-Lowry**; este, por sua vez, engloba o **conceito de ácidos e bases de Arrhenius**, como é mostrado no esquema ao lado.

Mais uma vez podemos notar como a Ciência caminha. Os conceitos vão se ampliando e abrangendo maior número de fenômenos.



REVISÃO

Responda em seu caderno

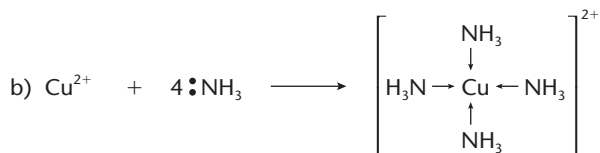
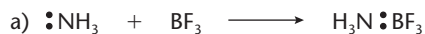
- O que são ácidos e bases de Lewis?
- Quando um ácido e uma base de Lewis são considerados fortes?
- Qual é o conceito mais amplo de ácidos e bases? Por quê?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas
em seu caderno

50 Aponte os ácidos e as bases de Lewis nas seguintes reações:



51 (UFMA) Considerando os conceitos de ácido e base, tomamos como exemplo a reação:



a) Arrhenius e Lewis

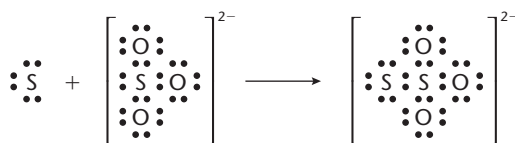
c) Lewis

e) Brønsted e Lewis

b) Arrhenius e Brønsted-Lowry

d) Brønsted-Lowry

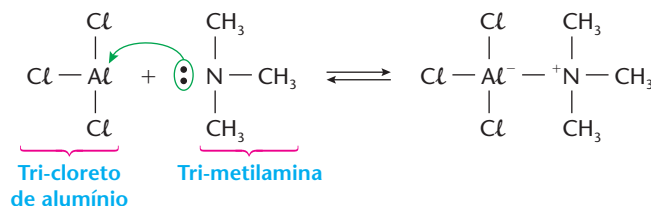
52 (UMC-SP) O enxofre reage com o sulfito de sódio em solução aquosa, a quente:



Em que conceito essa equação é uma reação do tipo ácido-base? Por quê? Que espécie atua como ácido? Por quê?

53 (Unicenp-PR) A definição mais geral para ácidos e bases é a proposta por Lewis:

Ácido é uma “substância” que aceita um par de elétrons. Base é uma “substância” que doa um par de elétrons. De acordo com esta definição e com a equação abaixo, identifique a proposição correta.



a) A tri-metilamina é um ácido de Lewis.

d) O tri-cloreto de alumínio não participa da reação.

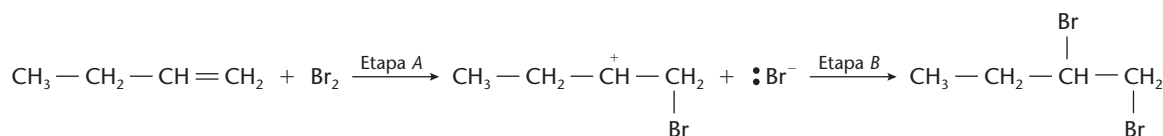
b) O tri-cloreto de alumínio é uma base de Lewis.

e) Não é uma reação ácido-base de Lewis.

c) A tri-metilamina é o doador de par de elétrons.

54 Ao contrário dos hidrocarbonetos e dos haletos, os éteres são solúveis em H_2SO_4 concentrado e a frio. Por quê?

55 (UFRGS-RS) A reação entre o buteno-1 e o bromo pode ser representada pelo esquema abaixo:



Na etapa A, o buteno-1 se comportou como:

a) base de Brønsted.

c) ácido de Arrhenius.

e) base de Lewis.

b) ácido de Lewis.

d) base de Arrhenius.

LEITURA

OS DOZE PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE

Em nossos dias, a preocupação com a poluição ambiental é cada vez maior. As reações orgânicas, em particular, além do **produto principal** (aquele que desejamos), produzem habitualmente **subprodutos indesejados**, que são rejeitados, podendo então poluir o ambiente.

Conscientes desse problema, os químicos estão, cada vez mais, procurando estabelecer normas e princípios para implementar processos químicos mais “limpos” a serem seguidos pelos laboratórios e indústrias. É a chamada **Química Verde**, que procura reduzir ou eliminar o uso ou geração de



substâncias nocivas à saúde humana e ao ambiente. Daí surgiram os “Doze princípios da Química Verde”, que reproduzimos a seguir:

- 1. Prevenção.** Evitar a produção do resíduo é melhor do que tratá-lo ou “limpá-lo” após sua geração.
- 2. Economia de átomos.** Deve-se procurar desenhar metodologias sintéticas que possam maximizar a incorporação de todos os materiais de partida no produto final.
- 3. Síntese de produtos menos perigosos.** Sempre que praticável, a síntese de um produto químico deve utilizar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.
- 4. Desenho de produtos seguros.** Os produtos químicos devem ser desenhados de tal modo que realizem a função desejada e ao mesmo tempo não sejam tóxicos.
- 5. Solventes e auxiliares mais seguros.** O uso de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes etc.) precisa, sempre que possível, tornar-se desnecessário e, quando utilizadas, estas substâncias devem ser inócuas.
- 6. Busca pela eficiência de energia.** A utilização de energia pelos processos químicos precisa ser reconhecida pelos seus impactos ambientais e econômicos e deve ser minimizada. Se possível, os processos químicos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambientes.
- 7. Uso de fontes renováveis de matéria-prima.** Sempre que técnica e economicamente viável,

a utilização de matérias-primas renováveis deve ser escolhida em detrimento de fontes não-renováveis.

- 8. Evitar a formação de derivados.** A derivatização desnecessária (uso de grupos bloqueadores, proteção/desproteção, modificação temporária por processos físicos e químicos) deve ser minimizada ou, se possível, evitada, porque estas etapas requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.
- 9. Catálise.** Reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são melhores que reagentes estequiométricos.
- 10. Desenho para a degradação.** Os produtos químicos precisam ser desenhados de tal modo que, ao final de sua função, se fragmentem em produtos de degradação inócuos e não persistam no ambiente.
- 11. Análise em tempo real para a prevenção da poluição.** Será necessário o desenvolvimento futuro de metodologias analíticas que viabilizem um monitoramento e controle dentro do processo, em tempo real, antes da formação de substâncias nocivas.
- 12. Química intrinsecamente segura para a prevenção de acidentes.** As substâncias, bem como a maneira pela qual uma substância é utilizada em um processo químico, devem ser escolhidas a fim de minimizar o potencial para acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.”

Trecho de artigo publicado na revista *Química Nova*, v. 26, nº 1, p. 123-129, 2003.

Questões sobre a leitura

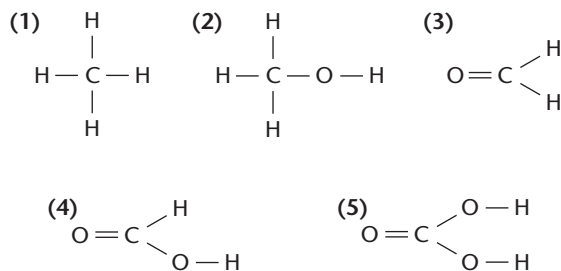
Responda em seu caderno

- 56 Como uma reação orgânica pode contribuir para a poluição do ambiente?
- 57 O que é Química Verde?
- 58 Cite três princípios da Química Verde.

DESAFIO

Registre as respostas em seu caderno

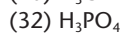
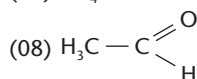
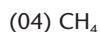
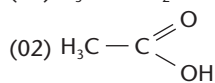
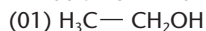
- 59 (UFU-MG) Na figura abaixo encontram-se representantes de várias funções químicas.



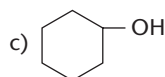
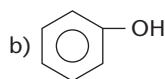
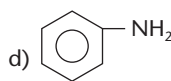
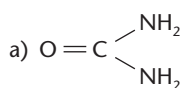
Julgue as alternativas como verdadeiras ou falsas.

1. Os nomes dos compostos 1, 2, 3, 4 e 5 são metano, metanol, formaldeído, ácido fórmico e ácido difórmico, respectivamente.
2. O constituinte principal do gás natural é o metano.
3. Dos compostos considerados, o que forma mais ponte de hidrogênio é o metano.
4. O ponto de ebulição do metanol é maior que o do formaldeído.
5. Os compostos 2, 4 e 5 liberam H^+ em solução aquosa.

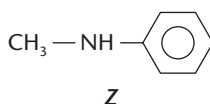
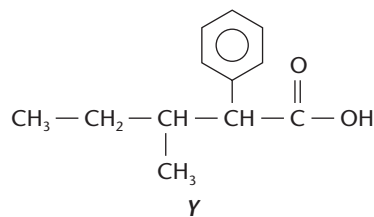
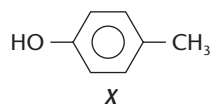
- 60 (UFSC) Identifique qual(is) dos compostos abaixo é(são) capaz(es) de:
- neutralizar o hidróxido de amônio;
 - reagir com o sódio metálico, liberando hidrogênio;
 - liberar íon H^+ em solução aquosa.



- 61 (PUC-MG) Considere as propriedades químicas:
- 1) muda a cor do tornassol azul para vermelho;
 - 2) neutraliza solução de hidróxido de sódio;
 - 3) em mistura com solução aquosa de Na_2CO_3 , não se observa liberação de gás carbônico (efervescência).
- As propriedades consideradas devem ser do composto:



- 62 (UFPA) As substâncias X, Y e Z pertencem a diferentes funções orgânicas e estão representadas por suas estruturas a seguir:

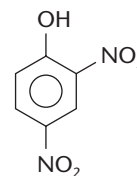
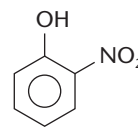
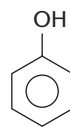


Escreva a nomenclatura IUPAC para X e para Y, coloque as três substâncias em ordem crescente de acidez e cite quantos isômeros planos são possíveis para Z, mantendo, em suas estruturas, o anel aromático.

- 63 (UFRRJ) A alquilação de Friedel-Crafts é um processo típico de compostos aromáticos, que permite introduzir radicais alquila em anéis benzênicos, através da substituição de H do anel por esse grupo. Um dos métodos usados na obtenção do etil-benzeno é a alquilação do benzeno com cloro-etano.
- a) Escreva a equação química que representa a reação de alquilação para obtenção do etil-benzeno.

- b) Qual é a influência no equilíbrio da reação pela adição de uma pequena quantidade de metilamina? Justifique baseando-se no princípio de Le Chatelier.

- 64 (UFSC-RS) Considere os seguintes compostos:



Fenol

2-nitrofenol

2,4-dinitrofenol

Análise as afirmações:

- I. As três substâncias representadas são ácidos, segundo a teoria de Lewis.
- II. O fenol e o 2-nitrofenol são ácidos, segundo a teoria de Brønsted-Lowry.
- III. O 2,4-dinitrofenol não é um ácido, segundo a teoria de Arrhenius.

Está(ão) correta(s):

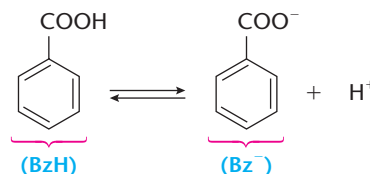
- a) apenas I. c) apenas III. e) I, II e III.
b) apenas I e II. d) apenas II e III.

- 65 (UFRGS-RS) Um frasco contém uma solução orgânica constituída de uma mistura de dietilamina, pentanol, ácido benzóico e hexano. Essa mistura foi tratada primeiramente com solução aquosa de ácido clorídrico, separando-se a fração aquosa no frasco 1. A seguir a mistura remanescente foi tratada com solução aquosa de hidróxido de sódio, separando-se essa fração aquosa no frasco 2. As substâncias separadas nos frascos 1 e 2 são, respectivamente:

- a) dietilamina e ácido benzóico.
b) pentanol e ácido benzóico.
c) hexano e pentanol.
d) pentanol e ácido benzóico.
e) dietilamina e pentanol.

- 66 (Vunesp) Para evitar o desenvolvimento de bactérias em alimentos, utiliza-se ácido benzóico como conservante. Sabe-se que:

- I. Em solução aquosa, ocorre o equilíbrio:



- II. A ação bactericida é devida exclusivamente à forma não dissociada do ácido (BzH).
III. Quando $[BzH] = [Bz^-]$, o pH da solução é 4,2.

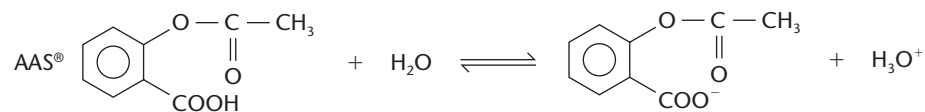
Com base nestas informações, e considerando a tabela seguinte,

Alimento	pH
Refrigerante	3,0
Picles	3,2
Leite	6,5

pode-se afirmar que é possível utilizar ácido benzóico como conservante do:

- a) refrigerante, apenas.
b) leite, apenas.
c) refrigerante e picles, apenas.
d) refrigerante e leite, apenas.
e) picles e leite, apenas.

- 67 (UFSM-RS) O ácido acetilsalicílico (AAS[®]) é uma substância com caráter ácido que, em água, ioniza-se de acordo com o equilíbrio



Sabendo que somente a espécie não-ionizada atravessa a mucosa estomacal para ser convenientemente absorvida e desconsiderando o efeito do pH estomacal e outros efeitos bioquímicos, indique, entre as bebidas apresentadas a seguir, aquela(s) que, quando ingerida(s) com o AAS[®], favorece(m) a absorção desse medicamento.

- I. Suco de laranja a pH $\approx$ 3,0
- II. Refrigerante a pH $\approx$ 4,0
- III. Café a pH $\approx$ 5,0
- IV. Água pura a pH $\approx$ 7,0
- V. Leite de magnésia a pH $\approx$ 10,5

Está(ão) correta(s):

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

- 68 (UFJF-MG) A descoberta do fenômeno da isomeria, na primeira metade do século XIX, mostrou que as propriedades das substâncias químicas não dependem somente de sua composição, mas também do arranjo espacial dos átomos dentro da molécula. A tabela abaixo apresenta algumas propriedades físico-químicas de dois isômeros A e B.

	A	B
Temperatura de ebulição	78,5 °C	− 24,9 °C
Temperatura de fusão	− 117,3 °C	− 138,0 °C
Fórmula molecular	C ₂ H ₆ O	C ₂ H ₆ O
Reação com Na	Libera H ₂	Não reage

Com relação aos compostos A e B, qual a afirmativa **correta**?

- a) Na temperatura ambiente (25 °C), o composto A é um sólido e o composto B é um gás.
- b) Analisando as temperaturas de ebulição e fusão, pode-se afirmar que as forças intermoleculares presentes entre as moléculas do composto B são mais intensas do que aquelas existentes entre as moléculas do composto A.
- c) A e B são isômeros de função.
- d) O composto B reage com ácidos a temperaturas elevadas levando à formação de alcenos.
- e) O composto A possui atividade óptica.

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Oxi-redução em ligações duplas
- 3 Oxi-redução em ligações triplas
- 4 Oxidação dos ciclanos
- 5 Oxidação dos hidrocarbonetos aromáticos
- 6 Oxi-redução dos álcoois
- 7 Oxi-redução dos fenóis
- 8 Oxidação dos éteres
- 9 Oxi-redução dos aldeídos e cetonas
- 10 Oxi-redução dos ácidos carboxílicos
- 11 Oxi-redução dos compostos nitrogenados
- 12 Oxidação extrema — combustão

Leitura: *Oxigênio: amigo ou inimigo?*



Para eliminar o mau cheiro e os compostos tóxicos, os gases produzidos nos lixões são queimados.

Apresentação do capítulo

No capítulo anterior, falamos em ácidos e bases e, agora, neste capítulo, estudaremos as principais reações de oxi-redução da Química Orgânica. Esse tipo de reação aparece praticamente em todas as funções orgânicas e representa boa parte das propriedades químicas e dos métodos de preparação dos compostos orgânicos. Daí sua importância tanto em laboratório como na indústria da Química Orgânica.

Além disso, os princípios da oxi-redução são de grande importância biológica. De fato, eles participam do processo respiratório de todos os seres aeróbicos e dos anaeróbicos, sendo fundamentais no funcionamento das células vegetais e animais.

1 INTRODUÇÃO

As reações de oxi-redução são importantes em toda a Química. Essas reações são responsáveis pelo funcionamento de pilhas e acumuladores, aparecem nos processos de eletrólise e dão origem à corrosão dos metais. Na Química Orgânica e na Bioquímica, ocorrem fatos semelhantes: oxidação na degradação da borracha, na rancificação de óleos e gorduras, na deterioração de frutas, legumes e alimentos enlatados etc. Os fenômenos de oxidação são responsáveis, em parte, por várias doenças e pelo processo de envelhecimento de nosso organismo.

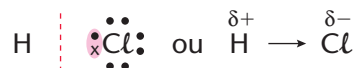
Dizemos que **oxidação é a perda de elétrons** e **redução é o ganho de elétrons**, por parte dos átomos. Por exemplo:



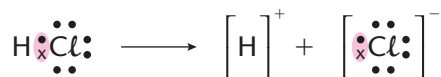
Nesse exemplo, o cloro é chamado de **oxidante**, porque provocou a oxidação do sódio (note que o próprio cloro se reduziu); pelo contrário, o sódio é chamado de **redutor**, pois reduziu o cloro (e o próprio sódio se oxidou).

Para medir o grau de oxidação ou de redução dos elementos químicos, usa-se o chamado **número de oxidação** ($N_{\text{ox.}}$). No caso de compostos iônicos, como no último exemplo, o $N_{\text{ox.}}$ indica o número de elétrons ganhos ou perdidos pelo elemento químico, que corresponde à própria carga elétrica dos íons formados — no exemplo dado, temos: $N_{\text{ox.}} = +1$ para o sódio e $N_{\text{ox.}} = -1$ para o cloro.

E no caso dos compostos covalentes? Nesse caso, não há um átomo que perca e outro que ganhe elétrons, já que os átomos estão apenas compartilhando elétrons. Entretanto, podemos estender o conceito de número de oxidação também para os compostos covalentes, dizendo que seria **a carga elétrica teórica que o átomo iria adquirir se houvesse quebra da ligação covalente, ficando os elétrons com o átomo mais eletronegativo**. Por exemplo, já sabemos que no HCl o cloro é mais eletronegativo que o hidrogênio e, em consequência, atrai o par eletrônico covalente para o seu lado:



Se, por influência de alguma força externa, houver uma ruptura dessa ligação, é evidente que o par eletrônico ficará com o cloro, ou seja:



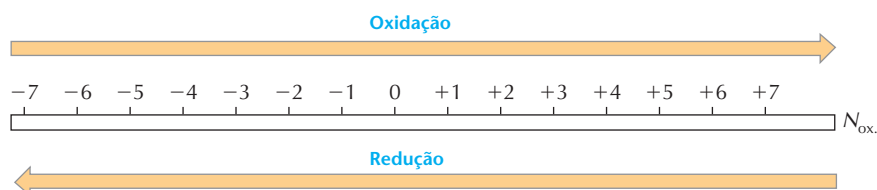
Em vista dessa possibilidade, dizemos que, no HCl:

$$\begin{cases} \text{para o hidrogênio: } N_{\text{ox.}} = +1 \\ \text{para o cloro: } N_{\text{ox.}} = -1 \end{cases}$$

De forma mais ampla, podemos dizer que:

Oxidação é perda de elétrons ou aumento do número de oxidação de um elemento.
Redução é ganho de elétrons ou diminuição do número de oxidação de um elemento.

Esquemáticamente:





É importante, também, lembrar que:

a) os números de oxidação usuais dos elementos químicos que aparecem com mais frequência nos compostos orgânicos são:

- hidrogênio: $N_{\text{ox.}} = +1$;
- halogênios (F, Cl, Br, I): $N_{\text{ox.}} = -1$;
- oxigênio e enxofre: $N_{\text{ox.}} = -2$;
- nitrogênio e fósforo: $N_{\text{ox.}} = -3$;

b) a soma dos números de oxidação de todos os átomos num composto é igual a **zero**.

Pois bem, consideremos então alguns exemplos de cálculos que mostram o número de oxidação do carbono, representado abaixo pela letra x :

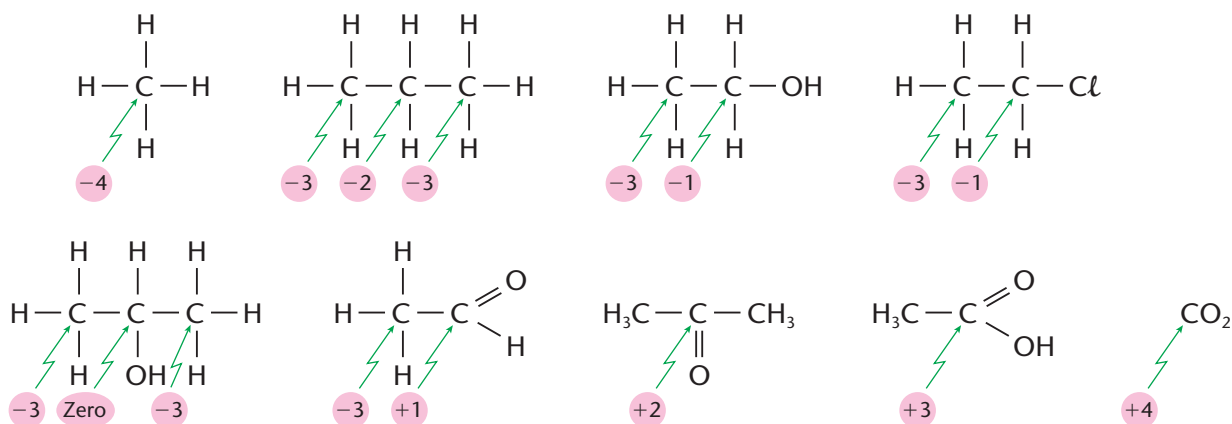
- no CH_4 temos: $x + (+1) \cdot 4 = 0 \Rightarrow x = -4$
- no C_2H_6 temos: $2x + (+1) \cdot 6 = 0 \Rightarrow x = -3$
- no C_2H_4 temos: $2x + (+1) \cdot 4 = 0 \Rightarrow x = -2$
- no C_2H_2 temos: $2x + (+1) \cdot 2 = 0 \Rightarrow x = -1$
- no CH_2Cl_2 temos: $x + (+1) \cdot 2 + (-1) \cdot 2 = 0 \Rightarrow x = \text{zero}$
- no CHCl_3 temos: $x + (+1) + (-1) \cdot 3 = 0 \Rightarrow x = +2$
- no CCl_4 temos: $x + (-1) \cdot 4 = 0 \Rightarrow x = +4$

Note que o número de oxidação do carbono varia de -4 a $+4$, mostrando que ele se comporta ora como elemento eletronegativo, ora como elemento eletropositivo.

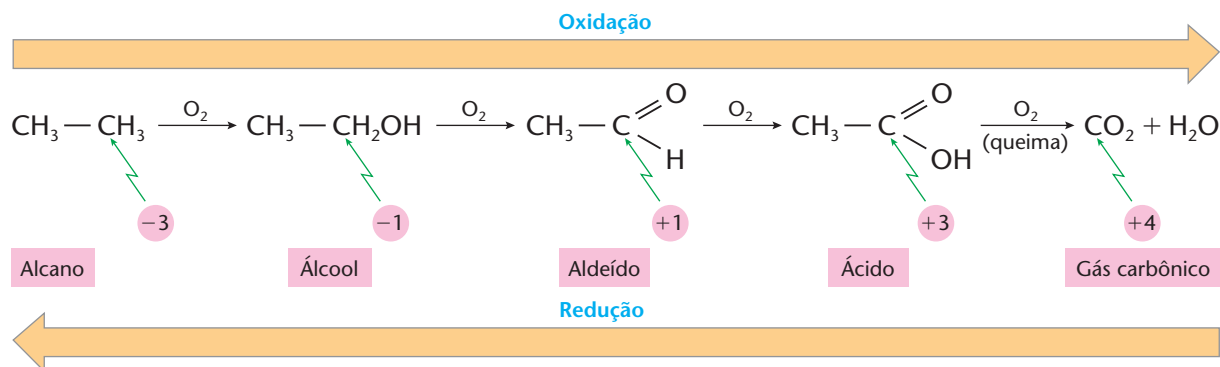
O tipo de cálculo que acabamos de apresentar nos leva ao **número de oxidação global** do carbono no composto. Muitas vezes, porém, interessa conhecer o número de oxidação de um determinado átomo de carbono, **isoladamente**, dentro de uma cadeia carbônica. Isso é conseguido atribuindo-se os seguintes valores a cada uma das quatro ligações que partem do átomo do carbono considerado:

- **zero** às ligações com outros átomos de carbono (pois na covalência $\text{C} - \text{C}$, o par eletrônico é repartido por igual);
- **-1** às ligações com o hidrogênio (pois o $N_{\text{ox.}}$ do hidrogênio é $+1$);
- **+1** a cada ligação com elementos eletronegativos (halogênio, oxigênio, enxofre, nitrogênio etc.), pois são elementos mais eletronegativos que o carbono.

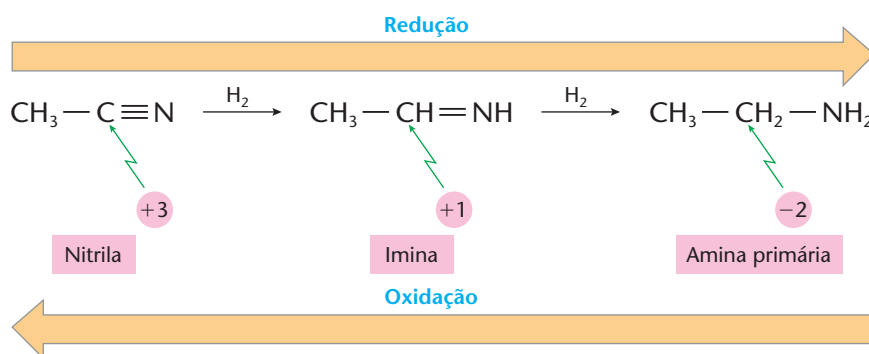
Damos, a seguir, alguns exemplos, apontando o número de oxidação de cada carbono individualmente:



Por fim, vale ressaltar que, na Química Orgânica, a **oxidação** corresponde normalmente à **entrada de oxigênio** (ou outro elemento eletronegativo) na molécula orgânica ou, ainda, à **saída de hidrogênio** (ou outro elemento eletropositivo). A **redução** será, evidentemente, o caminho contrário. Siga, por exemplo, o caminho abaixo:



Ou, ainda, o caminho de compostos nitrogenados:



Dentro das idéias expostas acima, enquadram-se as principais reações de oxi-redução da Química Orgânica, que estudaremos a seguir.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Qual é a diferença entre oxidação e redução?
- Qual é o resultado da soma dos números de oxidação de todos os átomos em um composto?
- Quais são os possíveis valores de N_{ox} do carbono nos compostos orgânicos?
- Ao que corresponde a oxidação na Química Orgânica? E a redução?



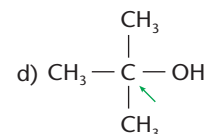
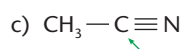
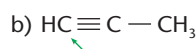
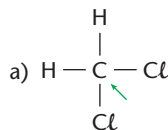
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

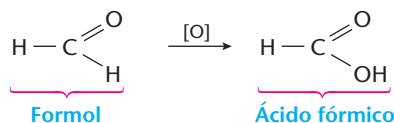
- Calcule os números de oxidação do carbono nos seguintes compostos:
 - CH_3Br
 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
 - $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
- (UEL-PR) Os números de oxidação do carbono nas substâncias $\text{Cl}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{Cl}$, $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ e $\text{H}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}$ são, respectivamente:

- 4, zero e -4.
 - +4, zero e +2.
 - 3, +2 e -2.
 - zero, zero e +1.
 - +3, -2 e +2.
- (PUC-MG) Nos compostos CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3Cl e CH_4 , os números de oxidação dos carbonos são, respectivamente:
 - +4, +2, 0, -2, -4.
 - 4, -2, 0, +2, +4.
 - +4, +2, +1, -2, +4.
 - 2, +4, 0, +2, +4.
 - 2, -4, -2, +2, -4.

- 4 Calcule os números de oxidação dos átomos de carbono apontados nos seguintes compostos:

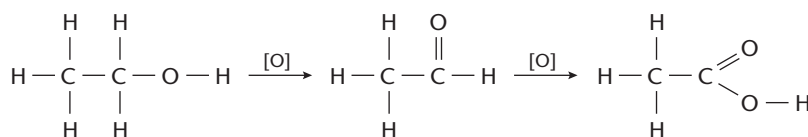


- 5 (Uerj) O formol ou formalina é uma solução aquosa de metanal, utilizada na conservação dos tecidos de animais e cadáveres humanos para estudos em Biologia e Medicina. Ele é oxidado a ácido fórmico, segundo a equação abaixo, para evitar que os tecidos animais sofram deterioração ou oxidação.



Nessa transformação, o número de oxidação do carbono sofreu uma variação de:

- a) -4 para +4 b) -3 para -2 c) -2 para -1 d) 0 para +2
- 6 (Cesgranrio-RJ) Considere a sequência seguinte:



Os números de oxidação dos átomos de carbono pertencentes aos grupamentos funcionais nos compostos acima são, respectivamente:

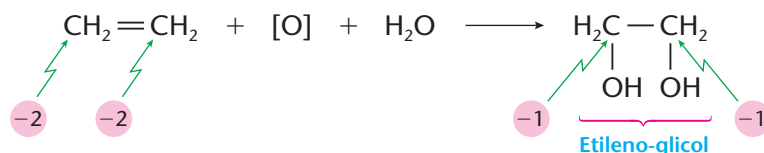
- a) -2, -1, 0. b) +3, +1, -1. c) -1, +1, +2. d) +1, -1, +3. e) -1, +1, +3.
- 7 (UFPE) Em qual das reações abaixo ocorre maior variação do estado de oxidação do carbono?
- a) $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ d) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- b) $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CaO}$ e) $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$
- c) $\text{C}_2\text{H}_2 + \frac{5}{2}\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2 OXI-REDUÇÃO EM LIGAÇÕES DUPLAS

2.1. Oxidação branda

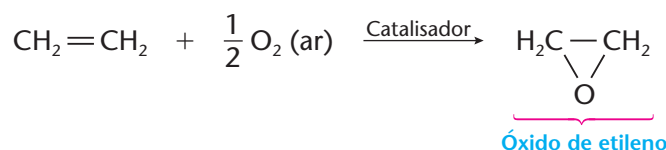
É conseguida usando-se como oxidante uma solução aquosa diluída, neutra ou levemente alcalina, de permanganato de potássio.

Indicando o agente oxidante por [O] teremos a formação de um **diálcool** (ou **diol** ou **glicol**):



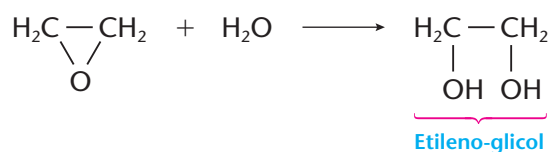
Durante a reação, desaparece a cor violeta da solução de KMnO_4 . **O descoramento de KMnO_4 acusa a presença de um alceno**; por esse motivo, a reação é denominada **reação de identificação de Baeyer** (ou **teste de Baeyer**).

Outro tipo de oxidação branda se consegue, industrialmente, pela ação do ar, na presença de catalisadores. Por exemplo:





Por esta última reação, são obtidos os **óxidos dos alcenos** — que, por hidrólise, produzem diálcoois (glicóis):

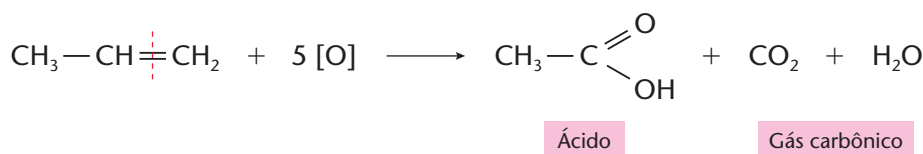
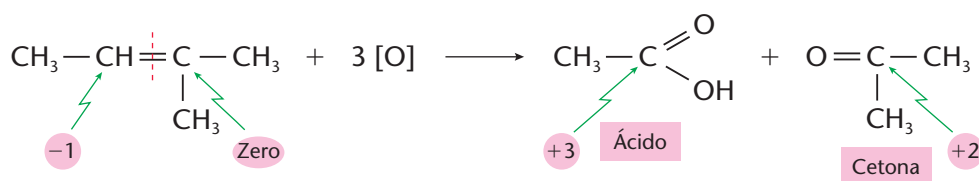


Esses glicóis são importantes na fabricação de fibras sintéticas do tipo poliéster.

2.2. Oxidação enérgica

É conseguida usando-se, como oxidante, uma solução aquosa, concentrada e ácida (em geral H_2SO_4), de permanganato ou dicromato de potássio:

O agente oxidante formado atacará o alceno, quebrando a molécula na altura da ligação dupla e produzindo ácido carboxílico e/ou cetona e/ou gás carbônico (CO_2):

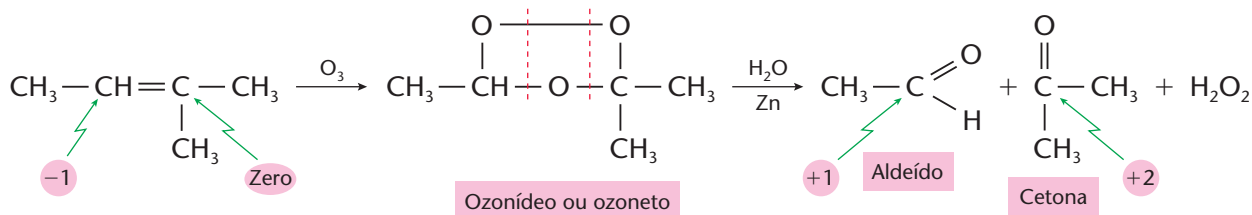


É fácil perceber que o tipo de produto obtido depende da posição da ligação dupla:

- carbono primário produz CO_2 e H_2O ;
- carbono secundário produz ácido carboxílico;
- carbono terciário produz cetona.

Essa reação é muito importante, pois há a quebra da molécula do alceno em moléculas menores, as quais, sendo identificadas, permitem a identificação do alceno inicial.

2.3. Oxidação pelo ozônio seguida de hidratação (ozonólise)



Nessa reação, deve-se adicionar zinco em pó, que destrói a H_2O_2 formada, impedindo que ela oxide o aldeído para ácido carboxílico.

Essa reação também permite a identificação do alceno inicial, pelo estudo das moléculas finais produzidas. Também percebemos que:

- carbono primário ou secundário da ligação dupla produz aldeídos;
- carbono terciário produz cetona.



REVISÃO

Responda em seu caderno

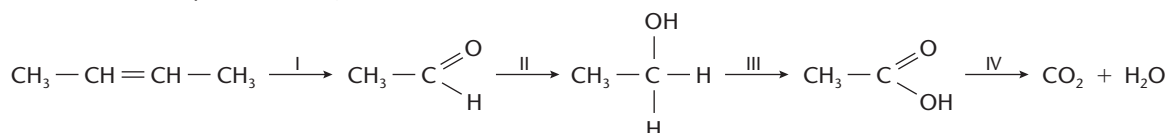
- Em uma oxidação branda, pelo KMnO_4 , em que é transformada a ligação dupla e porque essa transformação é chamada de teste de Baeyer?
- Quando uma oxidação enérgica ocorre e quais os tipos de produtos formados nessa oxidação?
- O que é um ozonídeo ou ozoneto?



EXERCÍCIOS

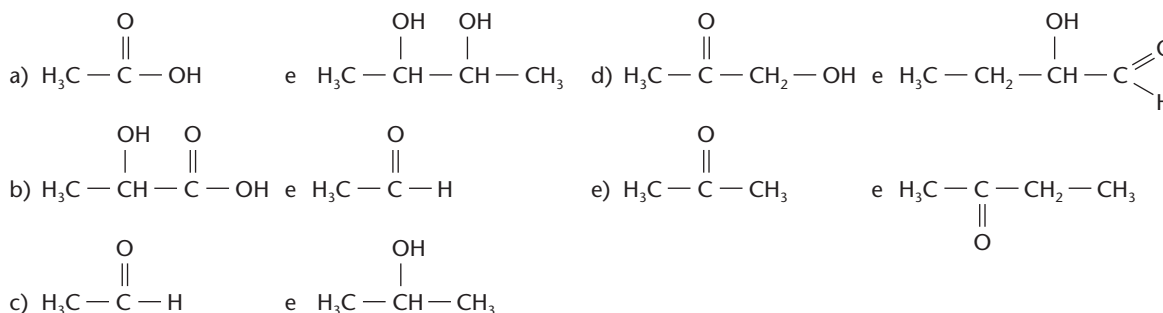
Registre as respostas em seu caderno

- 8 (PUC-MG) Dada a sequência de reações:



São etapas em que há ocorrência de reação de oxidação:

- a) I e II apenas b) II e III apenas c) III e IV apenas d) I e IV apenas e) I, III e IV
- 9 (UFSM-RS) Os principais produtos obtidos pela oxidação do buteno-2 com KMnO_4 em meio ácido e em meio básico são, respectivamente:

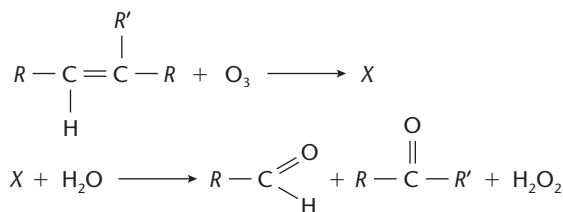


- 10 (PUC-PR) A reação de ozonólise dos alcenos produzirá moléculas de:

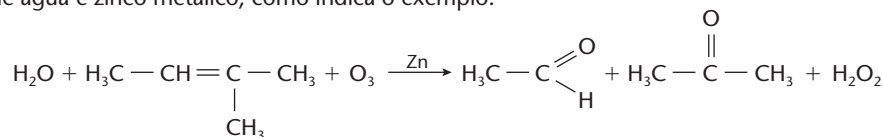
- a) álcoois ou fenóis. c) cetonas ou ácidos carboxílicos. e) diálcoois ou ácidos carboxílicos.
b) cetonas ou aldeídos. d) álcoois ou ácidos carboxílicos.

- 11 (Vunesp) O ozônio (O_3) reage com um alceno formando um composto X, que por sua vez reage com água, resultando em dois produtos orgânicos, segundo as reações ao lado.

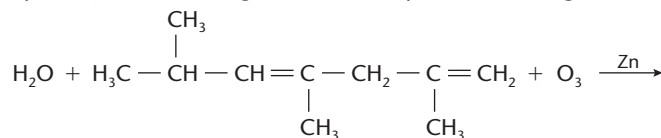
- a) Escreva as fórmulas estruturais dos dois produtos orgânicos finais quando o alceno é 2-metil-buteno.
b) Identifique as funções orgânicas dos dois produtos finais da reação.



- 12 (PUC-SP) A ozonólise é uma reação de oxidação de alcenos, em que o agente oxidante é o gás ozônio. Essa reação ocorre na presença de água e zinco metálico, como indica o exemplo:



Considere a ozonólise, em presença de zinco e água, do dieno representado a seguir:



Identifique a alternativa que apresenta os compostos orgânicos formados durante essa reação:

- a) Metilpropanal, metanal, propanona e etanal d) Metilpropanal, ácido metanóico e 2,4-pentanodiol
b) Metilpropanona, metano e 2,4-pentanodiona e) Metilpropanal, metanal e 2,4-pentanodiona
c) Metilpropanol, metanol e ácido 2,4-pentanodióico



- 13 (PUC-MG) Na oxidação exaustiva (KMnO_4 (aq)/ H^+) de um composto, foram obtidos ácido propanóico e propanona. O composto considerado tem nome:
- a) 2-penteno d) 3-metil-2-penteno
b) 2-metil-2-penteno e) 3-hexeno
c) 2-metil-3-penteno

- 14 (UEMG) O tratamento de certo alceno com ozônio (ozonólise) e a posterior hidrólise do ozoneto assim obtido chegam na propanona e na etanal como produtos finais. Identifique o alceno em questão:

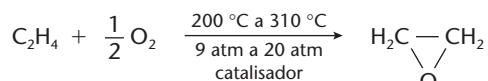
- a) 2,3-di-metil buteno-2
b) penteno-2
c) metil buteno-2
d) buteno-2
e) butadieno-1,2

- 15 (Mackenzie-SP) O menor alceno que, por oxidação energética (KMnO_4/H^+ a quente), fornece um ácido carboxílico e uma cetona é:
- a) Propeno d) 2-metil, 1-buteno
b) 3-metil-2-penteno e) Metil-2-buteno
c) Dimetil, 2-buteno

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

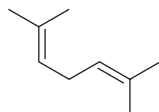
- 16 (PUC-Campinas-SP) A fabricação do óxido de etileno, a partir do eteno, é representada pela equação:



Em um processo industrial, cada 28 kg de eteno produziram 22 kg de óxido de etileno. Logo, o rendimento desse processo (% em massa) foi cerca de:

(Dados: massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16.)
a) 50% b) 40% c) 30% d) 20% e) 10%

- 17 (Ufes) A reação de adição de O_3 a alquenos, seguida de hidrólise, é denominada ozonólise. No passado, essa reação foi empregada como uma forma de se determinar a estrutura de um alqueno a partir da análise dos produtos formados. Quantos compostos diferentes a ozonólise do hidrocarboneto ao lado vai produzir?



- a) 1 c) 3 e) 5
b) 2 d) 4

- 18 (Cesgranrio-RJ) Um alceno X foi oxidado energicamente pela mistura sulfomangânica ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$). Os produtos da reação foram butanona e ácido metilpropanóico. Logo, o alceno X é:

- a) 2-metil 3-hexeno
b) 3-metil 3-hexeno
c) 2,4 dimetil 3-hexeno
d) 2,5 dimetil 3-hexeno
e) 3,5 dimetil 3-hexeno

- 19 (Fesp-PE) Um composto orgânico tipo olefinas (com dupla insaturação na sua estrutura) apresenta:

- I. isomeria geométrica (cis-trans);
II. após ozonólise seguida de hidrólise na presença de Zn (em pó) fornece $\text{R}-\text{COH}$ e $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$.

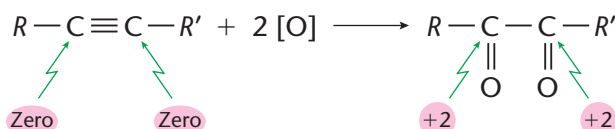
Esse composto é o:

- a) 2-metil-hexeno-2 d) 3-metil-penteno-2
b) 2,3-dimetil-buteno-2 e) 4-metil-penteno-1
c) 2-metil-penteno-1

3 OXI-REDUÇÃO EM LIGAÇÕES TRIPLAS

3.1. Oxidação branda

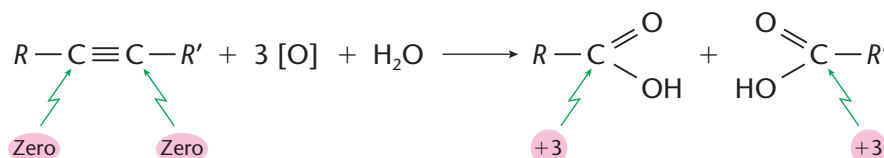
Com KMnO_4 em solução aquosa neutra ou levemente alcalina, os alcinos produzem **dicetonas**:



Evidentemente, se R ou R' for o hidrogênio, teremos, nessa extremidade, a formação de um aldeído.

3.2. Oxidação enérgica

Com KMnO_4 em solução ácida a quente, há ruptura da cadeia, no lugar da ligação tripla, com formação de **ácidos**:



Se R ou R' for o hidrogênio, em lugar da molécula do ácido correspondente, teremos CO_2 e H_2O .

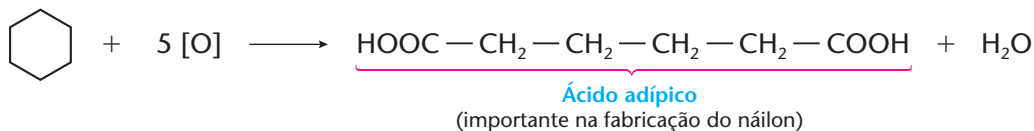
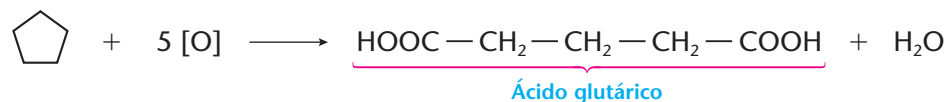
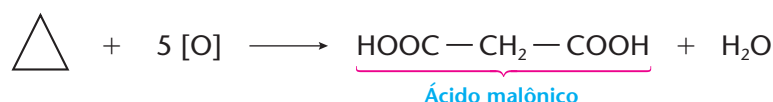
OBSERVAÇÃO

Essas duas últimas reações servem para a identificação dos alcinos: a primeira, devido ao descolorimento da solução violeta de KMnO_4 ; a segunda, porque permite a identificação do alcino inicial pelo reconhecimento das moléculas dos dois ácidos formados.

A ozonólise dos alcinos é mais difícil que a dos alcenos e, por isso, menos empregada.

4 OXIDAÇÃO DOS CICLANOS

Vimos, pela teoria das tensões de Baeyer (página 158), que os anéis de 3 e 4 carbonos são quebrados com maior facilidade. Compostos mais reativos, porém, conseguem quebrar também os anéis de 5 e 6 carbonos. É o que acontece com os oxidantes fortes como HNO_3 concentrado, KMnO_4 em solução ácida etc. Na quebra desses anéis, são produzidos ácidos dicarboxílicos (diácidos), como mostramos abaixo:

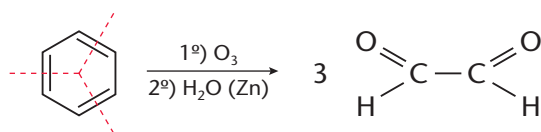


OBSERVAÇÃO

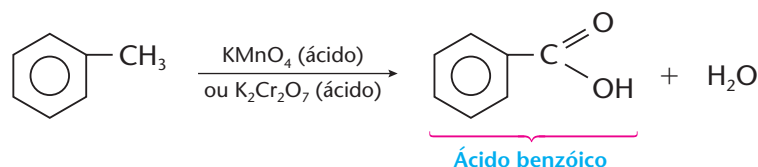
O KMnO_4 , em solução aquosa neutra, não reage com os ciclanos. Essa é uma diferenciação importante em relação aos alcenos.

5 OXIDAÇÃO DOS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

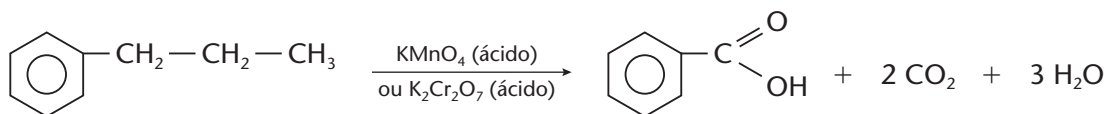
O anel benzênico é bastante resistente às oxidações. Apenas o ozônio consegue quebrar o anel, dando uma reação de ozonólise semelhante aos alcenos:



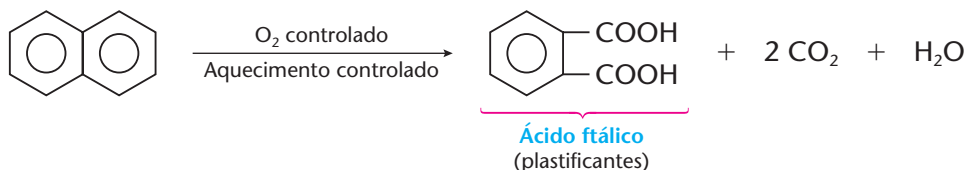
Por outro lado, a oxidação das ramificações é bem mais fácil:



Mesmo ramificações mais longas acabam produzindo o ácido benzóico:



É interessante notar que, em hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, uma oxidação mais controlada pode quebrar apenas um dos anéis, como vemos no exemplo abaixo:



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Quais os produtos de uma oxidação branda e uma oxidação enérgica em uma ligação tripla?
- Qual o produto formado na oxidação de ciclanos?
- A oxidação no anel aromático é fácil ou difícil de ocorrer? Qual é o produto da oxidação das ramificações do anel aromático?



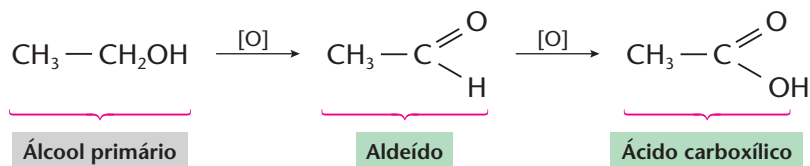
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

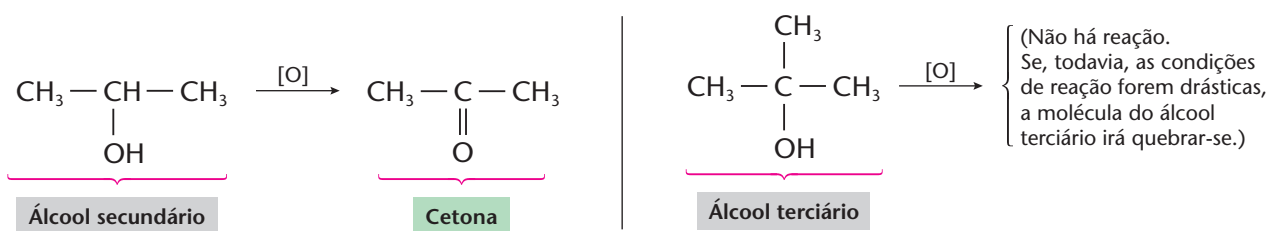
- Exemplifique a reação de oxidação enérgica (com KMnO_4 em solução ácida e a quente) de um alcino do tipo $R\text{—C}\equiv\text{C—H}$.
- (UPE) O alcino que, por oxidação enérgica em meio sulfúrico, origina um único produto, o **ácido acético**, é:
 - propino
 - 1-pentino
 - acetileno
 - 2-butino
 - 1-butino
- (PUC-SP) Qual dos compostos abaixo, oxidado por KMnO_4 em meio sulfúrico, irá produzir apenas a acetona comum?
 - Buteno-2
 - 2-metil-buteno-2
 - Butino-2
 - 2,3-dimetil-buteno-2
 - Butadieno-1,3
- (Ufes) A reação do tolueno com permanganato de potássio em meio ácido leva à formação do ácido benzóico. Essa transformação envolve uma reação de:
 - acilação.
 - hidrogenação.
 - sulfonação.
 - substituição na cadeia lateral.
 - oxidação.
- (Unicamp-SP) Um mol de um hidrocarboneto cíclico de fórmula C_6H_{10} reage com um mol de bromo, Br_2 , produzindo um mol de um composto com dois átomos de bromo em sua molécula. Esse mesmo hidrocarboneto, C_6H_{10} , em determinadas condições, pode ser oxidado a ácido adípico, $\text{HOOC—(CH}_2)_4\text{—COOH}$.
 - Qual a fórmula estrutural do hidrocarboneto C_6H_{10} ?
 - Escreva a equação química da reação desse hidrocarboneto com bromo.

6 OXI-REDUÇÃO DOS ÁLCOOIS

Diante dos oxidantes enérgicos, como KMnO_4 ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio sulfúrico, os álcoois se oxidam e os produtos obtidos serão diferentes conforme o álcool reagente seja **primário**, **secundário** ou **terciário**:

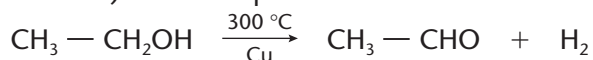


(Essa reação é a responsável pelo fato de o vinho azedar. O sabor azedo é devido ao ácido acético.)

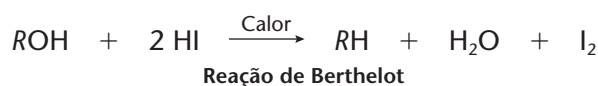


As três reações acima dão resultados tão diferentes que servem para identificar os álcoois, mostrando-nos se um álcool desconhecido é **primário**, **secundário** ou **terciário**.

Note que a obtenção do aldeído, na primeira reação, e da cetona, na segunda, correspondem à retirada de hidrogênio. Isso possibilita as desidrogenações catalíticas, usadas na indústria (a 300 °C e utilizando o cobre como catalisador). Por exemplo:



Por fim, devemos acrescentar que, diante de redutores muito reativos, os álcoois são reduzidos a hidrocarbonetos.



ATIVIDADES PRÁTICAS

1ª

Materiais

- meio copo de suco (fresco e natural) de maçã
- 1 colher de sopa de açúcar
- 1 ponta de espátula de fermento biológico
- 1 pedaço de pano

Procedimento

- Em meio copo de suco de maçã, coloque o açúcar e o fermento.
- Cubra o copo com um pano e deixe o conjunto fermentando, em repouso, por vários dias.
- Ao longo dos dias, observe o que ocorre e anote no caderno.

Pergunta

- 1) Quais os aspectos observáveis do conjunto inicial e final? O que ocorreu?

2ª

Materiais

ATENÇÃO: O material marcado com asterisco (*) deve ser preparado PELO PROFESSOR em solução adequadamente diluída. Não cheire nem experimente substância alguma utilizada nesta atividade.

- 1 conta-gotas
- vinagre incolor ("branco")
- solução 0,1 mol/L de NaOH*
- solução alcoólica de fenolftaleína
- água
- 1 proveta de 10 mL
- 1 béquer de 100 mL
- 1 folha de papel liso e branco

Procedimento

Obs.: 20 gotas correspondem a, aproximadamente, 1 mL.

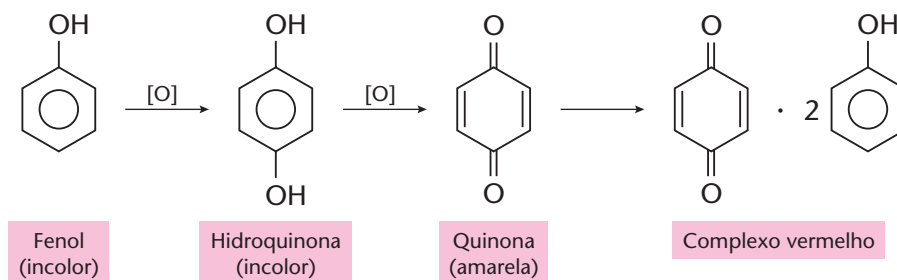
- Coloque 20 gotas de vinagre em um béquer e dilua, com água, a 10 mL de solução.
- Coloque o conjunto sobre a folha de papel liso e branco e adicione 2 gotas de fenolftaleína.
- Agite para a completa homogeneização.
- Adicione, gota a gota, sob constante agitação, a solução de hidróxido de sódio.
- Quando ocorrer a viragem da fenolftaleína, anote o número de gotas gasto da solução de hidróxido de sódio em seu caderno.

Perguntas

- 1) Escreva a equação química que representa a reação ocorrida.
- 2) Qual é a massa do ácido acético por litro do vinagre inicial?

7 OXI-REDUÇÃO DOS FENÓIS

Os fenóis são facilmente oxidados pelo próprio oxigênio do ar, mesmo em temperatura ambiente. As reações são complicadas e produzem misturas complexas. Por exemplo:



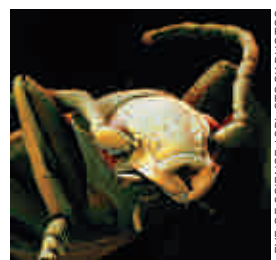
É por isso que o fenol comum vai avermelhando-se com o tempo.



O BESOURO BOMBARDEIRO

Um emprego interessante da oxidação dos fenóis ocorre no besouro bombardeiro. Quando esse inseto se sente em perigo, lança, sobre os seus predadores, um jato quente de quinona, obtida em seu organismo pela oxidação da hidroquinona, por ação de água oxigenada e catalisada por uma mistura de enzimas.

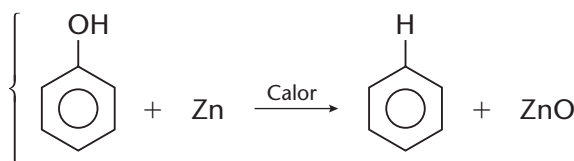
O besouro bombardeiro expele um fluido malcheiroso, quente e irritante que, ao sair dele, emite um ruído como se ocorresse uma pequena explosão.



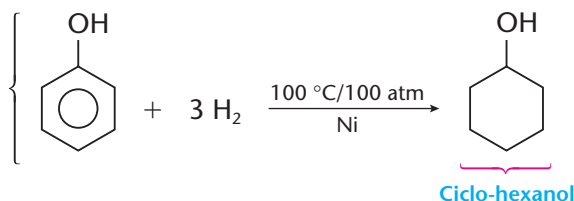
EYE OF SCIENCE / SPL-Stock Photos

Nos fenóis ocorrem também reações de redução:

Redução do grupo OH
(mais fácil que nos álcoois)



Redução do anel
(difícil, pois o anel é aromático)



OBSERVAÇÃO

Os fenóis produzem cores variadas com o cloreto férrico (FeCl_3). Isso constitui um importante teste analítico de reconhecimento dos fenóis. Por exemplo:

- fenol comum $\longrightarrow$ cor púrpura
- β -naftol $\longrightarrow$ cor verde

8

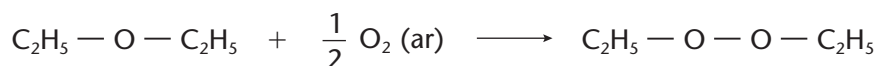
OXIDAÇÃO DOS ÉTERES

O éter comum é muito inflamável e até explosivo. Sua combustão completa segue o esquema geral das combustões orgânicas, produzindo CO_2 e H_2O :



O uso do éter comum representa um dos maiores perigos em um laboratório de Química. Ele é muito volátil (P.E. = $34,6^\circ\text{C}$) e seus vapores são mais densos que o ar. Por esses motivos, nunca devemos abrir um vidro de éter sobre uma mesa, pois seus vapores escapam do frasco e se “esparrramam” sobre ela, havendo então perigo de incêndio se houver um bico de gás aceso nas proximidades.

Os éteres (especialmente o éter etílico) são oxidados, lentamente, pelo oxigênio do ar, dando origem a peróxidos:



Esse peróxido é ainda mais explosivo que o éter inicial. Pode acontecer, por exemplo, de, ao se destilar o éter (com aquecimento elétrico e **nunca** com chama de gás), o peróxido (que é menos volátil) ir se acumulando no balão de destilação e, no final, causar uma explosão. Por esse motivo, antes de se destilar um “éter velho”, deve-se destruir os peróxidos com auxílio de redutores, como, por exemplo, o sulfato ferroso.



REVISÃO

Responda em seu caderno

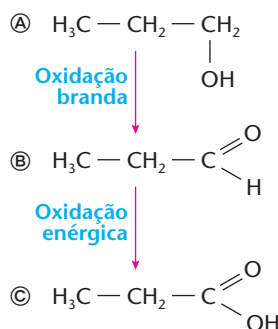
- Os produtos das oxidações de álcoois primário, secundário e terciário serão iguais? Por quê?
- Qual é o produto da oxidação dos fenóis? A redução do grupo OH dos fenóis é mais fácil ou mais difícil que a dos álcoois?
- Qual é o produto da oxidação lenta do éter comum?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

25 (Mackenzie-SP) Os compostos A, B e C pertencem, respectivamente, às funções orgânicas:



- álcool, aldeído e ácido carboxílico
 - aldeído, cetona e éster
 - ácido carboxílico, cetona e aldeído
 - álcool, aldeído e éter
 - aldeído, cetona e álcool
- 26 (FMTM-MG) Uma maneira de identificar álcoois primários, secundários e terciários é a oxidação com solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) na presença de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Na reação de oxidação, além da produção de outros compostos orgânicos, são produzidos água, sulfato de potássio (K_2SO_4) e sulfato de crômio (III) [$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$]. Quanto ao teste mencionado, é correto afirmar que a oxidação do:
- metil-2-propanol pode produzir uma cetona.
 - 2-propanol pode produzir um ácido carboxílico.
 - 2-propanol pode produzir um aldeído.
 - 1-propanol pode produzir uma cetona.
 - 1-propanol pode produzir um aldeído.
- 27 (UFRGS-RS) Considere as seguintes reações:
- I. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
- II. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
- III. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$
- As reações I, II e III podem ser classificadas, respectivamente, como:
- eliminação, oxidação e condensação.
 - adição, oxidação e hidrólise.
 - eliminação, oxidação e adição.
 - eliminação, redução e hidrólise.
 - adição, redução e adição.
- 28 (PUC-Campinas-SP) O rótulo de um frasco que contém um líquido incolor indica apenas a fórmula $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Dentre os seguintes reagentes:
- solução aquosa de KMnO_4 em meio ácido,
 - sódio metálico,
 - solução aquosa de NaOH ,
 - benzeno,
- quais permitem verificar se o composto é álcool ou éter?
- I e II
 - I e III
 - II e III
 - II e IV
 - III e IV
- 29 (FEI-SP) O etileno sofre uma hidratação em meio ácido e posterior oxidação enérgica total. As fórmulas moleculares dos produtos formados são, respectivamente:
- CO_2 e CH_2O_2
 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ e CH_2O_2
 - CH_2O e CH_2O_2
 - $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
 - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ e $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
- 30 (Uepa) Os compostos A (C_5H_{10}) e B ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$) possuem carbono terciário e produzem, respectivamente, por oxidação com KMnO_4/H^+ :
- A $\rightarrow \text{CO}_2$ e Ácido carboxílico
- B $\rightarrow$ Cetona
- Pedem-se as fórmulas estruturais condensadas dos compostos A e B.

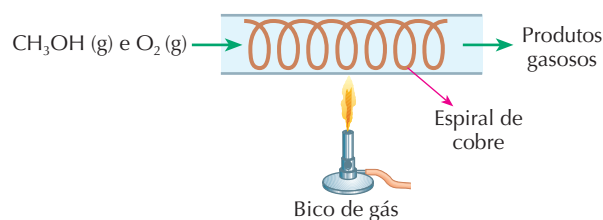


- 31 (UFRN) Nas operações de policiamento (blitze) em rodovias, o “bafômetro” — tubo contendo uma mistura de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e sílica umedecida com ácido sulfúrico (H_2SO_4) — é usado para medir a quantidade de etanol (C_2H_5OH) presente no ar exalado por uma pessoa que ingeriu bebida alcoólica. A reação do álcool com os reagentes mencionados é expressa pela equação descrita abaixo:



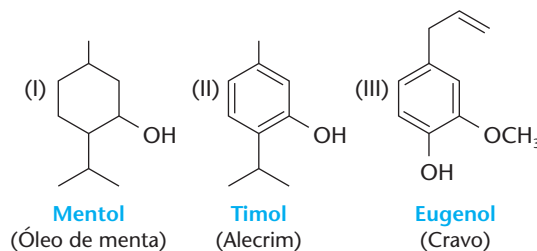
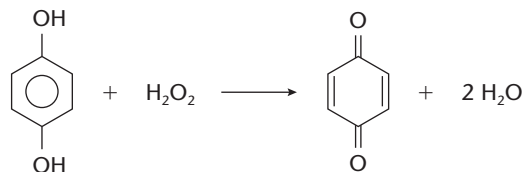
De acordo com a equação, pode-se afirmar que o etanol sofre um processo de:

- a) oxidação pelo $K_2Cr_2O_7$. b) oxidação pelo H_2SO_4 . c) redução pelo $K_2Cr_2O_7$. d) redução pelo H_2SO_4 .
- 32 (Unicamp-SP) Em um jantar de Natal oferecido a amigos, o anfitrião abriu duas garrafas de um mesmo vinho. O conteúdo de uma delas permaneceu intacto, enquanto o da outra foi consumido em cerca de 90%. As duas garrafas foram tampadas. A cheia foi guardada na geladeira e a outra num armário da cozinha. Uma semana mais tarde, na ceia de Ano Novo, o conteúdo dessa última garrafa foi usado para temperar a salada.
- a) O que aconteceu com este vinho para poder ser usado como tempero de salada? Justifique usando uma equação química.
- b) Cite dois fatores físicos e/ou químicos que favoreceram a transformação no conteúdo de uma garrafa, e não no da outra.
- 33 (Vunesp) Considere o seguinte arranjo experimental:



Após forte aquecimento inicial, a espiral de cobre permanece incandescente, mesmo após a interrupção do aquecimento. A mistura de gases formados na reação contém vapor de água e um composto de cheiro penetrante.

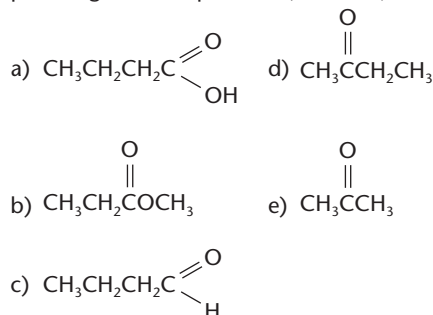
- a) Escreva a fórmula estrutural e o nome do produto de cheiro penetrante, formado na oxidação parcial do metanol pelo oxigênio do ar.
- b) Explique o papel do cobre metálico e a necessidade do seu aquecimento para iniciar a reação.
- 34 (Vunesp) A tintura preta para cabelo é obtida através da reação ao lado.
- a) Que grupos funcionais estão presentes no reagente e no produto orgânicos?
- b) Identifique o agente oxidante e o agente redutor da reação.
- 35 (UFSM-RS) O aroma que se identifica em determinados produtos naturais é devido à presença de compostos orgânicos, como o mentol, o timol e o eugenol. Pode-se afirmar que, na presença de uma solução de $K_2Cr_2O_7/H^+$ a frio, formará(ão) cetona:



EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

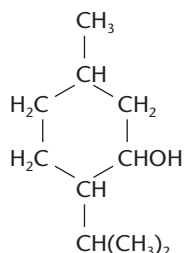
- 36 (Esal-MG) Tratando o butanol-2 com uma solução de permanganato de potássio (oxidante), obtemos:



- 37 (UnB-DF) Nas lojas de informática, é possível comprar frascos contendo um líquido para limpeza dos CDs dos kits de multimídia. Julgue os itens seguintes, relativos a esse líquido, que é o 2-propanol (isopropanol).

- (0) O 2-propanol é mais volátil que o metanol.
- (1) O 1-propanol e o 2-propanol são isômeros geométricos.
- (2) O 2-propanol é mais solúvel em água que o metanol.
- (3) A oxidação do 2-propanol no ambiente produz a 2-propanona.

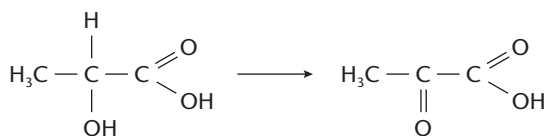
- 38 (PUC-MG) O mentol, encontrado na essência de menta (hortelã), é empregado como inalante, em dentifrícios, creme de barbear, balas e refrescos. Observando sua fórmula:



é correto afirmar em relação ao mentol:

- não dá reação com HCl concentrado mais ZnCl_2 .
- ao oxidar-se, forma cetona.
- só se oxida com quebra da cadeia cíclica.
- ao oxidar-se, dá origem a outra essência, um éster.
- o produto da oxidação (KMnO_4/H^+) é um ácido carboxílico.

- 39 (UEL-PR) Na transformação do ácido láctico em ácido pirúvico:



o reagente:

- perde sua atividade óptica.
- sofre redução.
- origina produto que é seu isômero funcional.

Dessas afirmações, somente:

- I é correta.
- II é correta.
- III é correta.
- I e II são corretas.
- II e III são corretas.

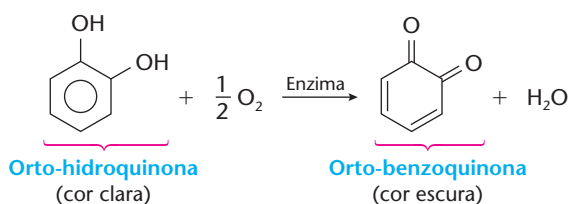
- 40 (Fatec-SP) Determinado vinho tem teor alcoólico de 10% em volume. Considere que esse vinho foi transformado em vinagre, pela oxidação de todo seu álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) em ácido acético ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$).

A massa de ácido acético contida em 1,0 L desse vinagre será, aproximadamente, de:

(Dados: densidade do álcool etílico = 0,8 g/mL; massas molares (g/mol): H = 1,0; C = 12; O = 16.)

- 10 g
- 52 g
- 83 g
- 104 g
- 208 g

- 41 (UFRJ) A banana e a maçã escurecem quando são descascadas e guardadas por algum tempo. A laranja e o tomate não escurecem, por não possuírem a substância orto-hidroquinona. Para evitar o escurecimento, a saboria popular manda colocar gotas de limão sobre as bananas e maçãs cortadas, pois o ácido cítrico, contido no limão, inibe a ação da enzima, diminuindo a velocidade da seguinte reação:

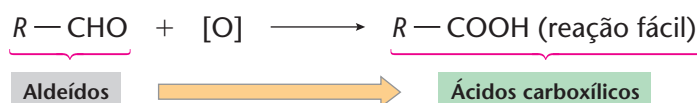


- Explique por que a salada de frutas não escurece quando contém laranja.
- Diga a que função química pertence a orto-hidroquinona.

9 OXI-REDUÇÃO DOS ALDEÍDOS E CETONAS

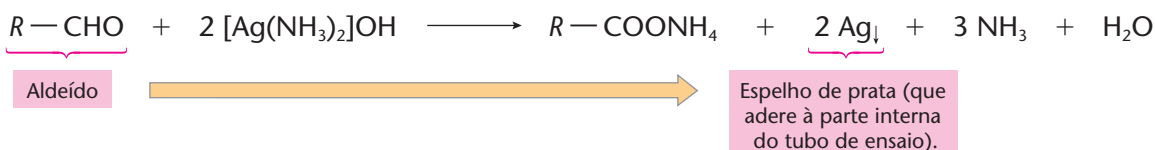
9.1. Reações de oxidação

Diante de **oxidantes fracos**, os aldeídos são oxidados e as cetonas não reagem.



Isso equivale a dizer que os **aldeídos são redutores**; as **cetonas, não**. Tal idéia é utilizada para diferenciar os aldeídos das cetonas, em laboratório, com o uso de **oxidantes fracos**. Por exemplo, **só os aldeídos reagem com os reativos de Tollens e de Fehling**.

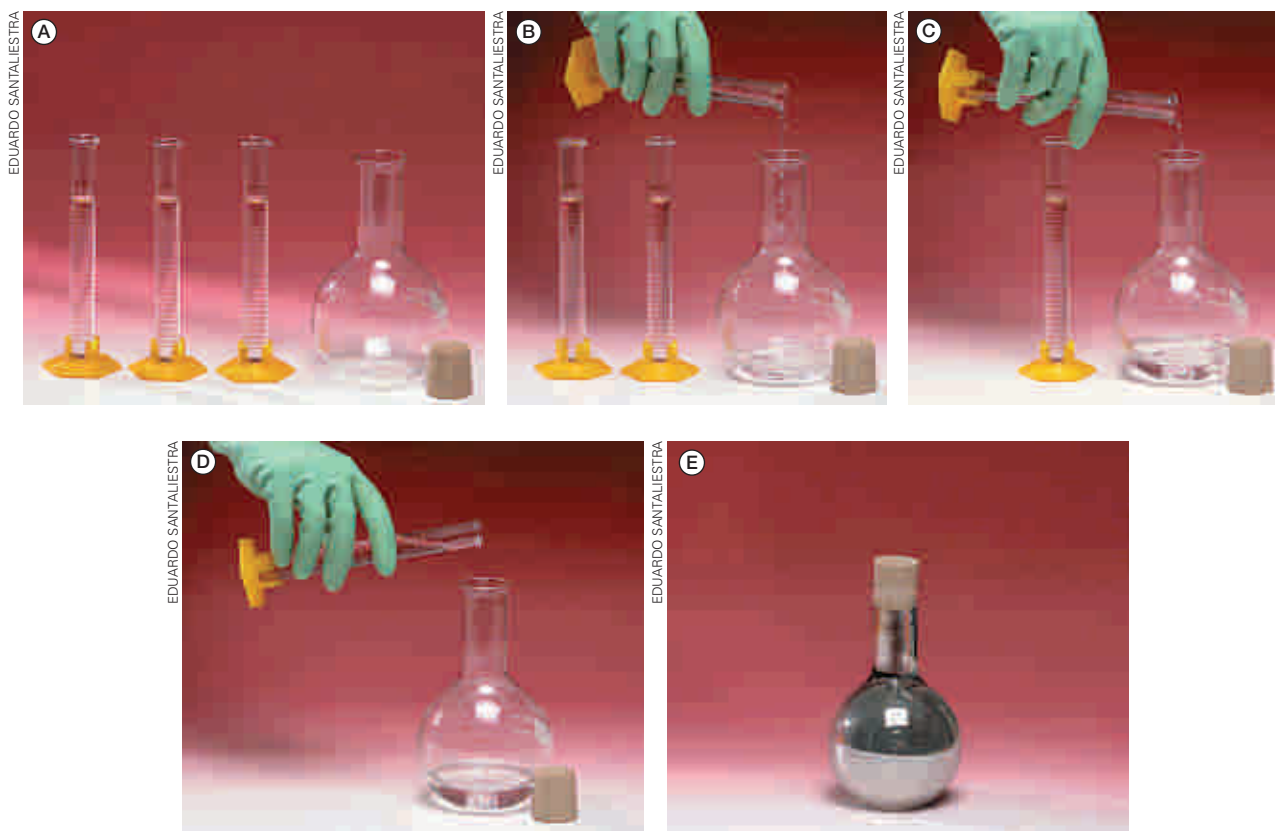
O reativo de Tollens é uma solução de nitrato de prata amoniacal:



(Esta reação é usada na fabricação industrial de espelhos comuns.)

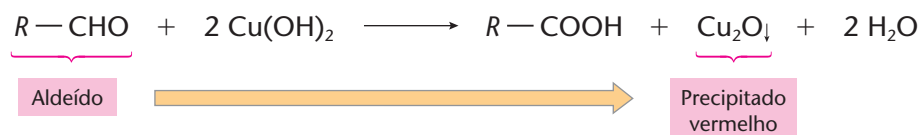


Na sequência de fotos a seguir, temos uma demonstração de como é formado o espelho de prata.

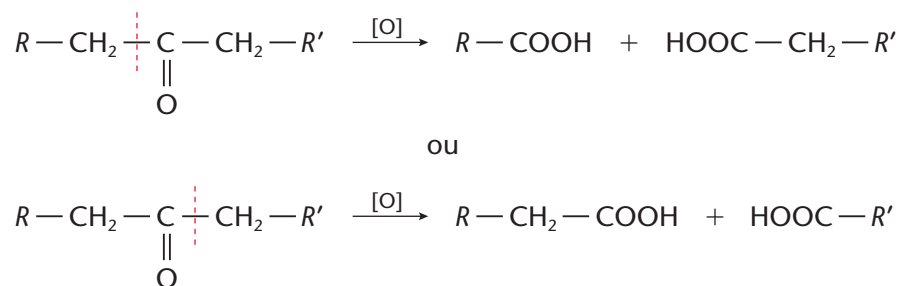


Formação do espelho de prata: apresenta-se em (A) balão volumétrico, rolha e 3 provetas contendo, da esquerda para direita, soluções de glicose, nitrato de prata e nitrato de amônio + hidróxido de sódio. Em (B), (C) e (D) as soluções são misturadas no balão volumétrico. Em seguida, o conteúdo do balão é agitado vagarosamente e de forma contínua. Ocorre uma reação em que o íon prata é reduzido a prata metálica. Em (E) pode-se visualizar a prata que fica aderida nas paredes internas do balão volumétrico.

Já o reativo de Fehling é preparado, no instante da reação, misturando-se uma solução de sulfato cúprico com outra de NaOH e tartarato de sódio e potássio ($\text{NaOOC} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{COOK}$), chamado sal de Seignette, o qual evita a precipitação do $\text{Cu}(\text{OH})_2$:

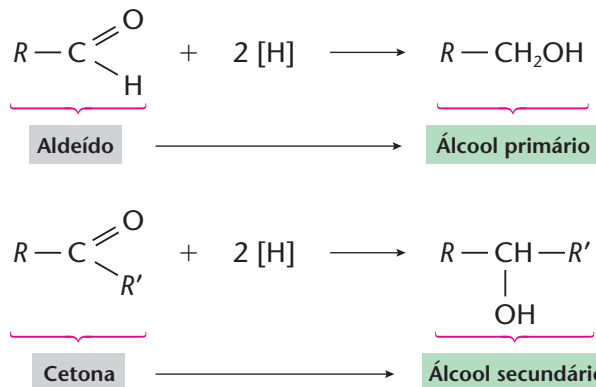


Embora, na página anterior, tenha sido mencionado que cetonas não são redutoras, elas podem ser oxidadas por **oxidantes enérgicos** (como o KMnO_4 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio sulfúrico), ocorrendo, então, quebra da cadeia carbônica e formação de uma mistura de ácidos:



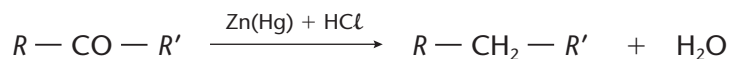
9.2. Reações de redução

As reações de redução são obtidas, em geral, pela intervenção do hidrogênio.

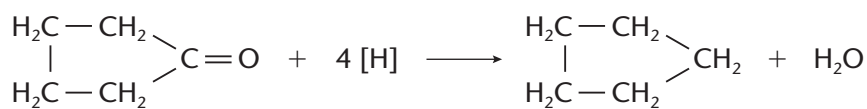


O [H] pode ser fornecido por vários agentes redutores como, por exemplo, $\text{Zn} + \text{HCl}$ (aq) ou hidreto de lítio e alumínio (LiAlH_4) em solução no éter etc.

Pode-se efetuar uma redução mais energética, com amálgama de zinco, obtendo-se então o **hidrocarboneto** correspondente (redução de Clemmensen):



Essa reação é importante também para cetonas cíclicas.



ATIVIDADES PRÁTICAS — PESQUISA

ATENÇÃO: RECOMENDAMOS QUE O EXPERIMENTO SEJA REALIZADO EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR DE MODO DEMONSTRATIVO, porque haverá a necessidade de manipular objetos quentes.

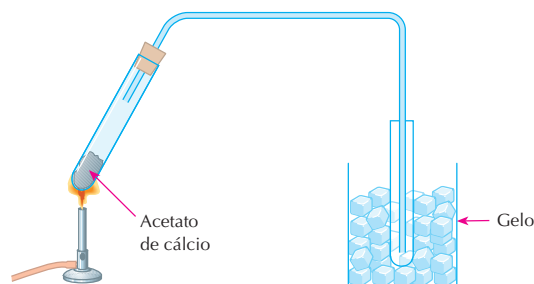
1ª

Materiais

- Acetato de sódio $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (s)
- gelo
- 1 bico de Bunsen
- 1 suporte com haste
- 1 garra com mufla para tubo de ensaio
- 1 tubo de vidro (formato da figura)
- 2 tubos de ensaio
- 1 rolha com furo
- fósforos

Procedimento

- Pese 2 g de acetato de cálcio sólido e transfira para um tubo de ensaio.
- Monte um sistema como o da figura a seguir.



- Observe o que ocorre após o aquecimento e anote em seu caderno.

Perguntas

- 1) Escreva a equação química que representa a reação ocorrida.
- 2) Qual é a característica observável do produto da reação?

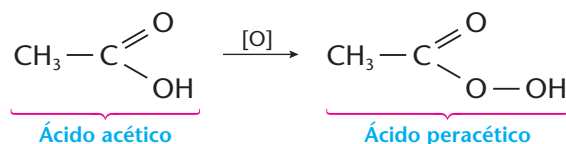
2ª

Pesquisa

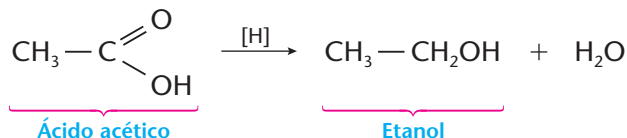
- Procure obter, consultando livros, rótulos de alimentos industrializados etc., os “antioxidantes” utilizados.
- Faça uma relação contendo o tipo de alimento e o antioxidante empregado.

10 OXI-REDUÇÃO DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

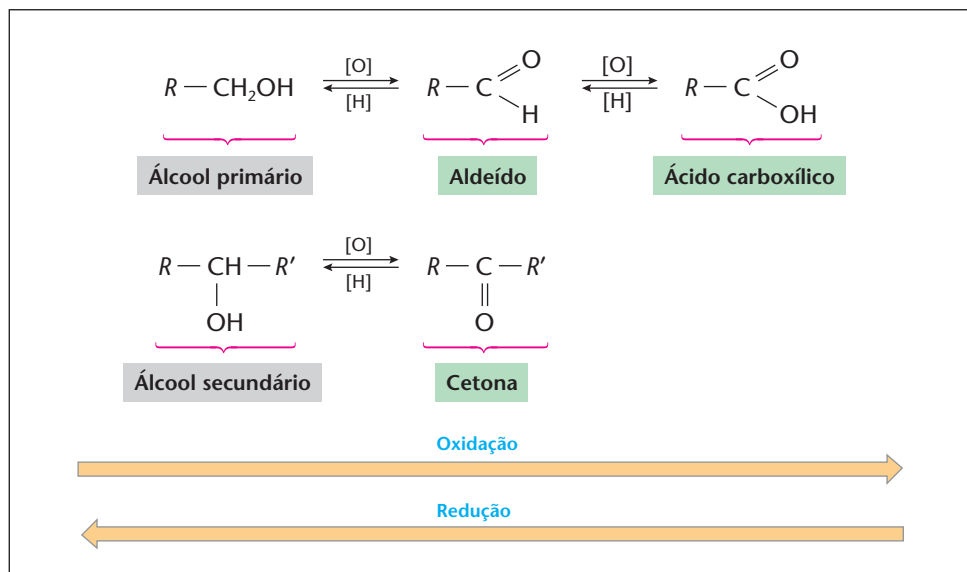
Os ácidos carboxílicos não têm tendência de sofrer nem oxidação nem redução. Oxidantes muito energéticos (como H_2O_2 concentrado) podem, porém, oxidá-los a **perácidos**:



Redutores especiais (como, por exemplo, o hidreto de lítio e alumínio – LiAlH_4) podem reduzir os ácidos carboxílicos a **álcoois primários**:



Finalizando os processos de oxi-redução dos compostos orgânicos **oxigenados**, podemos resumirlos em dois caminhos principais, a saber:



REVISÃO

Responda em seu caderno

- Que produtos são formados quando aldeídos são colocados na presença de oxidantes fracos e quando cetonas são colocadas na presença de oxidantes fracos?
- Quais os produtos das reações de redução de um aldeído e de uma cetona, separadamente?
- Quando os ácidos carboxílicos podem ser oxidados a perácidos ou, então, reduzidos a álcoois primários?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 42 (UFRRJ) A propanona é a principal cetona, também conhecida por acetona e muito utilizada como solvente de tintas, vernizes e esmaltes. Sua comercialização é controlada pelo Departamento de Entorpecentes da Polícia Federal. Essa cetona pode ser obtida por oxidação:
- do 1-propanol.
 - do 2-propanol.
 - do propanal.
 - do ácido propanóico.
 - da propanamida.

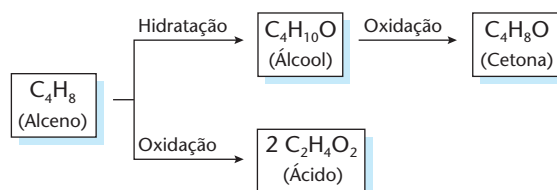


- 43 (ITA-SP) Qual das opções apresenta uma substância que, ao reagir com um agente oxidante ([O]), em excesso, produz um ácido carboxílico?
- a) 2-propanol b) 2-metil-2-propanol c) ciclobutano d) propanona e) etanol
- 44 (Unisinos-RS) O propanol-2 pode ser obtido por:
- a) oxidação do propanal. c) redução do ácido propanóico. e) redução do propanal.
b) desidratação do ácido propanóico. d) redução da propanona.
- 45 (Vunesp) Sabendo que os aldeídos são reduzidos a álcoois primários e as cetonas a álcoois secundários, escreva as fórmulas estruturais e os nomes dos compostos utilizados na preparação de 1-butanol e de 2-butanol por processos de redução.
- 46 (Mackenzie-SP) Sabe-se que, enquanto os aldeídos são oxidados a ácidos, as cetonas não o são. Pode-se, assim, diferenciá-los destas, usando-se uma solução de nitrato de prata amoniacal ($\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$), chamada de reativo de Tollens. O cátion do metal é reduzido, formando um espelho nas paredes do tubo de ensaio em que se realizou a experiência. Baseadas nos dados acima, são feitas as afirmações:
- I. Tanto aldeídos quanto cetonas são oxidados pelo reativo de Tollens.
II. O reativo de Tollens provoca somente a oxidação de aldeídos.
III. O íon Ag^+ recebe um elétron.
IV. O espelho formado é constituído pelo depósito de Ag^0 .
- Das afirmações acima, estão corretas somente:
- a) I e II. b) I e III. c) II e III. d) II, III e IV. e) II e IV.
- 47 (UFU-MG) O metanal pode ser decomposto pelo $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio ácido, de acordo com a equação química abaixo:

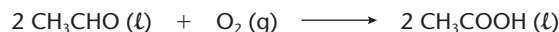


A respeito dessa reação, pode-se afirmar que:

- a) na reação, o ácido sulfúrico atua como agente oxidante.
b) o $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e o HCHO agem, respectivamente, como redutor e oxidante.
c) íons dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) são reduzidos a Cr^{3+} , envolvendo 5 elétrons.
d) o átomo de carbono no reagente HCHO perdeu 4 elétrons.
- 48 (PUC-SP) Em dois balões distintos, as substâncias A e B foram colocadas em contato com dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em meio ácido, à temperatura ambiente. Nessas condições, o dicromato é um oxidante brando. No balão contendo a substância A, foi observada a formação do ácido propiônico (ácido propanóico), enquanto, no balão que continha a substância B, formou-se acetona (propanona). As substâncias A e B são, respectivamente:
- a) ácido acético e etanal. c) butano e metil-propano. e) propano e propanal.
b) propanal e 2-propanol. d) propanal e 1-propanol.
- 49 (PUC-MG) A oxidação do ácido láctico (ácido 2-hidróxi-propanóico) dá origem ao seguinte composto de função mista:
- a) álcool e ácido. b) aldeído e cetona. c) fenol e álcool. d) cetona e ácido. e) éster e ácido.
- 50 (UFRJ) O esquema a seguir mostra compostos que podem ser obtidos a partir de um alceno de fórmula molecular C_4H_8 .



- a) Dê o nome do álcool $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
b) Calcule a massa, em gramas, de alceno C_4H_8 necessária para produzir 30 g do ácido $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.
(Dados: massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16.)
- 51 (UFRGS-RS) Num processo de produção de ácido acético, borbulha-se oxigênio no acetaldeído (CH_3CHO), a 60 °C, na presença de acetato de manganês (II) como catalisador:



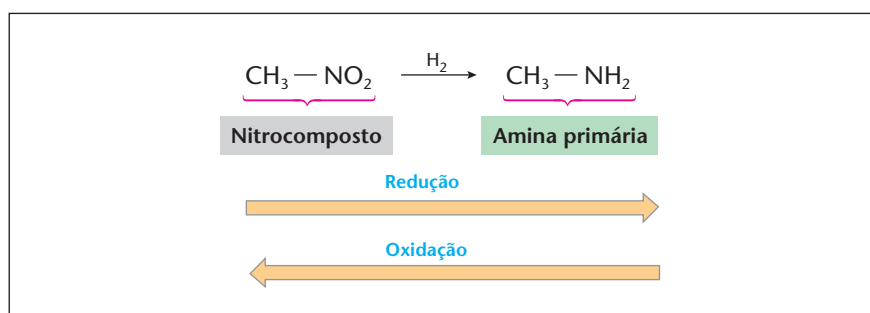
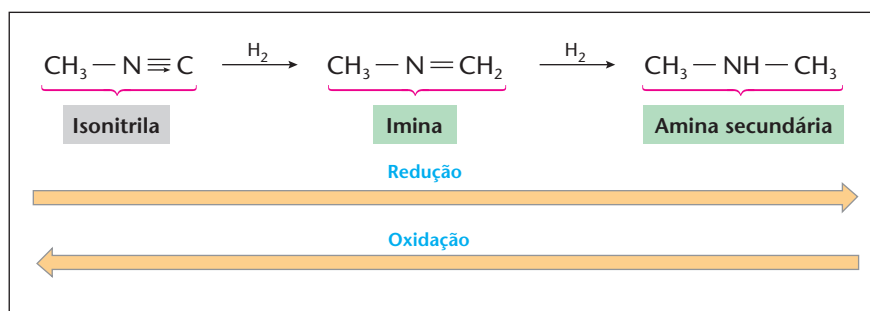
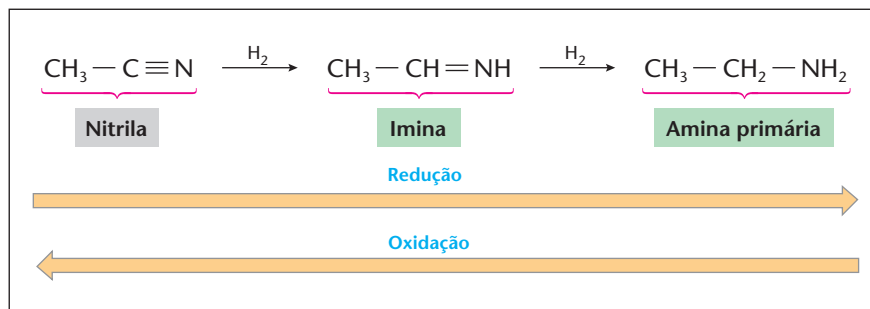
Num ensaio de laboratório para essa reação, opera-se no vaso de reação com 22,0 gramas de CH_3CHO e 16,0 gramas de O_2 . Quantos gramas de ácido acético são obtidos nessa reação, a partir dessas massas de reagentes, e qual o reagente limitante, ou seja, o reagente que é completamente consumido?

	Massa de CH_3COOH obtida	Reagente limitante
a)	15,0 g	CH_3CHO
b)	30,0 g	O_2
c)	30,0 g	CH_3CHO
d)	60,0 g	O_2
e)	120,0 g	CH_3CHO

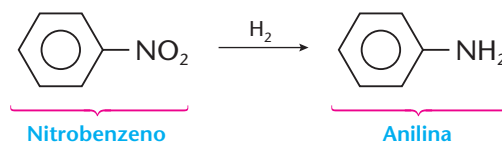
(Dados: massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16.)

11 OXI-REDUÇÃO DOS COMPOSTOS NITROGENADOS

Nesse caso, os três caminhos mais importantes de oxi-redução são:



Esta última redução tem importância maior dentre os compostos aromáticos:



A produção de anilinas é muito importante na indústria dos corantes.

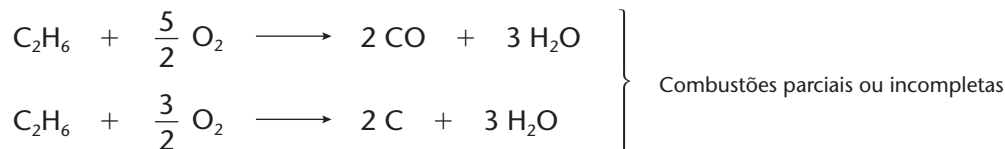
12 OXIDAÇÃO EXTREMA — COMBUSTÃO

Em geral, os compostos orgânicos sofrem combustão, isto é, queimam-se ou pegam fogo com facilidade. Essa reação é uma **oxidação extrema**, ocorrendo o rompimento da cadeia carbônica e a transformação de seus átomos em outros compostos:

- o carbono produz C, CO ou CO₂;
- o hidrogênio produz H₂O;
- o nitrogênio produz NO ou NO₂; e assim por diante.



Exemplos:



A combustão é uma reação de oxi-redução, em que o composto orgânico é o **redutor** e se denomina **combustível**, e o oxigênio (ou o ar) é o **oxidante** e se denomina **comburente**.

Quando há **oxigênio em excesso** a combustão é total e completa e sempre produz CO_2 e H_2O (é a primeira reação vista acima). Quando o oxigênio começa a faltar, a reação é **parcial ou incompleta**, produzindo, então, CO ou C (o próprio carbono).

Nas reações acima, partimos de um **alcano**. Considerando que os alcanos estão presentes nos derivados do petróleo, essas reações são importantes, pois representam a queima do gás de cozinha nos fogões, da gasolina nos automóveis, do óleo diesel nos trens e caminhões etc. Outras funções orgânicas (álcoois, éteres, aldeídos, cetonas etc.) também se queimam, produzindo H_2O e CO_2 (ou CO ou C). Só compostos com pouco ou nenhum hidrogênio e vários átomos de halogênios como, por exemplo, CCl_4 , C_2HCl_5 etc. não são inflamáveis.

REVISÃO

Responda em seu caderno

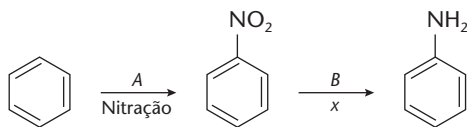
- Que produtos são formados na redução de uma nitrila, de uma isonitrila e de um nitrocomposto, separadamente?
- Quais os produtos da queima de um composto orgânico?
- Compostos com pouco ou nenhum hidrogênio e vários átomos de halogênios são inflamáveis?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 52 (Fuvest-SP) Considere o esquema simplificado de produção da anilina a partir do benzeno:



Nesse esquema, A, B e x correspondem, respectivamente, a:

- HNO_2 , H_2 e redução.
 - HNO_3 , H_2 e redução.
 - HNO_3 , H_2 e oxidação.
 - NO_2 , H_2O e hidrólise.
 - HNO_2 , H_2O e hidrólise.
- 53 (UFJF-MG) Considere as reações abaixo, onde A e B representam compostos orgânicos:
- I. Cloreto de etila + NaCN $\longrightarrow$ A
- II. A + 2 H_2 $\xrightarrow{\text{Ni}}$ B
- Pede-se:
- a fórmula estrutural do composto B;
 - o tipo da reação I.

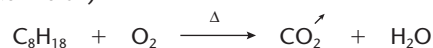
- 54 (F. Cásper Líbero-SP) O gás metano (CH_4), presente no gás de rua, apresenta na combustão total as seguintes substâncias:

- CO, CO_2 e H_2O
- C, CO_2 e H_2O
- CO_2 e H_2O
- CO e H_2O

- 55 (Efoa-MG)

- Escreva a equação química balanceada da combustão completa do propano.
- Quantos mols de cada um dos produtos da combustão são produzidos, quando se queimam completamente 5 mols de propano?

- 56 (Mackenzie-SP)

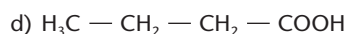
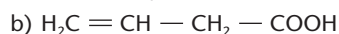
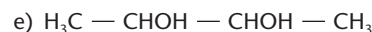
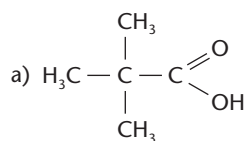


Da equação não-balanceada acima, conclui-se que:

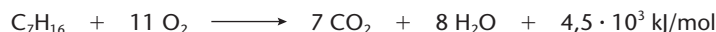
- representa uma reação de combustão.
- o produto gasoso é uma substância pura simples.
- representa uma reação de eliminação.
- na reação de 1 mol de C_8H_{18} , obtêm-se 8 mols de H_2O .
- representa uma reação de substituição.



- 57 (UFU-MG) A reação de combustão completa, do monoácido carboxílico A, está devidamente equilibrada, como segue:
 $A + 5 O_2 \longrightarrow 4 CO_2 + 4 H_2O$. A fórmula de A deve ser:



- 58 (Fatec-SP) As reações de combustão do etanol e do heptano podem ser representadas pelas seguintes equações:



Queima-se uma quantidade suficiente de etanol para obter a mesma energia que se obtém na queima de um mol de heptano.

Nessas condições, na queima do etanol, a quantidade de mols de CO_2 formado é:

- a) 2 b) 3 c) 5 d) 6 e) 9
- 59 (Vunesp) No Brasil, adiciona-se álcool etílico anidro à gasolina, para reproduzir a combustão incompleta nos motores. Em agosto de 2000, o Ministério da Agricultura anunciou: "Mistura de álcool anidro na gasolina será reduzida de 24% para 20%. O objetivo é economizar 450 milhões de litros de álcool este ano". Em consequência dessa medida, os motores dos veículos movidos a gasolina aumentarão a emissão no ar do poluente:
- a) acetona c) dióxido de carbono e) monóxido de carbono
b) etanol d) álcool metílico

- 60 (Unifor-CE) Na combustão do acetileno ocorre a formação de gás carbônico e água, como representado pela equação:



A mistura de 8 L de acetileno com 10 L de oxigênio, ambos à mesma temperatura e pressão, após combustão, produzirá um volume de CO_2 , medido nas mesmas condições dos reagentes, igual a:

- a) 2 L b) 4 L c) 8 L d) 12 L e) 16 L
- 61 (Fatec-SP) A metanfemina, uma substância usada como medicamento, é eliminada do organismo por meio de uma série de reações. O processo global pode ser representado pela reação com O_2 , conforme mostra a equação:



A quantidade de oxigênio, em miligramas, necessária para reagir completamente com 12 mg desse medicamento é, aproximadamente:

(Dados: massa molar (g/mol): $C_{10}H_{15}N = 149$; $O_2 = 32$.)

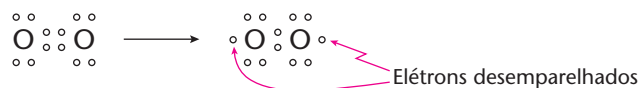
- a) 440 b) 165 c) 110 d) 55 e) 35

LEITURA

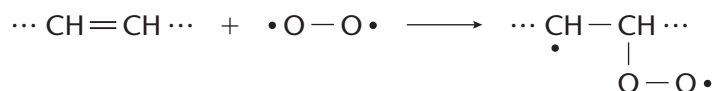
OXIGÊNIO: AMIGO OU INIMIGO?

O oxigênio é indispensável à vida de todos os seres aeróbicos — de um micróbio ao ser humano. No entanto, o oxigênio do ar acaba produzindo oxidações muitas vezes indesejáveis. É o que acontece, por exemplo, em compostos naturais contendo cadeias carbônicas com ligações duplas: devido a oxidações, a borracha natural apresenta aspecto melado e, às vezes, torna-se quebradiça; a manteiga fica rançosa; o suco de frutas escurece; etc. O que acontece, do ponto de vista químico, nessas ocasiões?

Na molécula do oxigênio existe uma ligação dupla, que pode dar origem a um **radical livre** segundo a equação:



Um radical livre é muito reativo, pois seus elétrons desemparelhados procuram se agrupar rapidamente a um parceiro. Surge, desse modo, a possibilidade de ataque a uma ligação dupla, por um mecanismo de radicais livres, como mostramos abaixo:

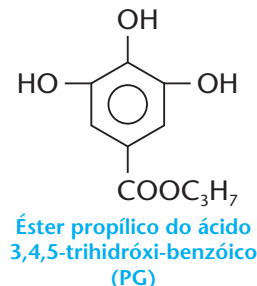
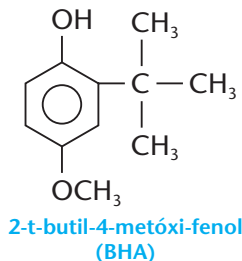


O novo radical livre formado entra num processo de reação em cadeia, podendo **quebrar** ou **unir-se** a outras moléculas. De qualquer modo, estabelece-se uma perturbação química no sistema inicial.



Assim, por exemplo, na manteiga (como nos óleos e gorduras, em geral), pode ocorrer a quebra da molécula no lugar da ligação dupla (como ocorre nos alcenos), com formação de ácidos que rancificam o produto. Por esse motivo, costuma-se adicionar **antioxidantes** a certos alimentos.

É muito antiga, por exemplo, a prática da defumação de carnes. Na fumaça da queima da madeira existem formaldeído e compostos fenólicos, que agem como antioxidantes. Com a mesma finalidade, usam-se certas especiarias — como o alecrim, o cravo etc. Atualmente são usados, em conservas, antioxidantes sintéticos, como o BHA e o PG.



Os radicais livres do oxigênio participam também dos processos metabólicos de nosso organismo, sendo necessários aos processos oxidativos de nossas células. A medicina atual considera, porém, que um excesso de radicais livres — provocado por vida agitada, alimentação inadequada, abuso de álcool e de cigarro etc. — pode causar envelhecimento precoce, infarto, certos tipos de câncer, mal de Parkinson etc. (nesses casos, diz-se que o organismo está enfrentando um **estresse oxidativo**).

Daí a recomendação do consumo de alimentos (e suplementos vitamínicos) que contenham substâncias de caráter antioxidante, como vitaminas A e C, betacaroteno, zinco, selênio etc.

FRANK & ERNEST® Bob Thaves



2004 UNITED MEDIA /
INTERCONTINENTAL PRESS

Questões sobre a leitura

Responda em
seu caderno

- 62 Quando o oxigênio é amigo ou inimigo de nosso organismo?
- 63 Como o oxigênio se revela inimigo de nossos alimentos e materiais de uso diário?
- 64 Como são minimizados os malefícios da oxidação atmosférica?

DESAFIO

Registre as respostas
em seu caderno

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



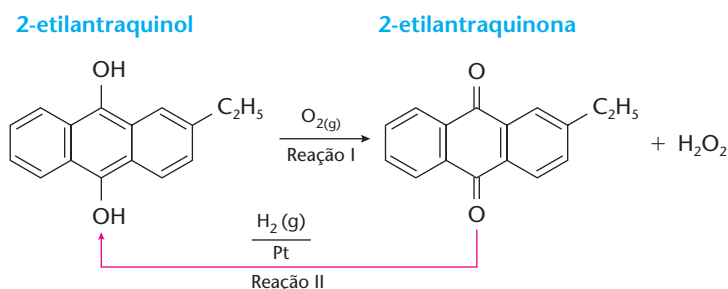
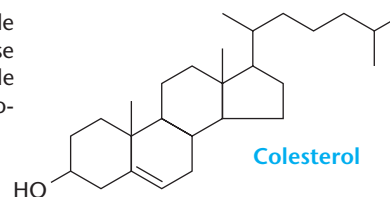
Determinado hidrocarboneto insaturado foi submetido ao tratamento descrito, formando-se os produtos abaixo, na proporção, em mols, de 1 para 1 para 1:

$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; CO_2 ; ácido propanóico

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

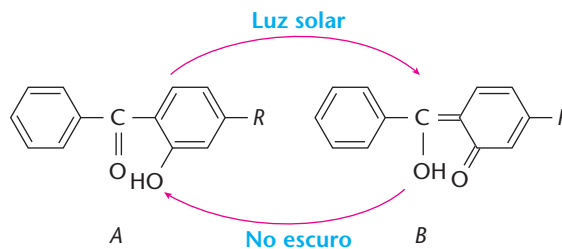


- 66 (ITA-SP) A 25 °C e pressão de 1 atm, a queima completa de um mol de n-hexano produz dióxido de carbono e água no estado gasoso e libera 3.883 kJ, enquanto a queima completa da mesma quantidade de n-heptano produz as mesmas substâncias no estado gasoso e libera 4.498 kJ.
- Escreva as equações químicas, balanceadas, para as reações de combustão em questão.
 - Utilizando as informações fornecidas no enunciado desta questão, faça uma estimativa do valor do calor de combustão do n-decano. Deixe claro o raciocínio utilizado na estimativa realizada.
 - Caso a água formada na reação de combustão do n-hexano estivesse no estado líquido, a quantidade de calor liberado seria maior, menor ou igual a 3.883 kJ? Por quê?
- 67 (UEL-PR) Um recipiente fechado contém uma mistura gasosa de n-hexano e oxigênio, sob pressão de 340 mmHg. Esses dois gases reagem completamente, produzindo uma mistura gasosa de monóxido de carbono, dióxido de carbono e água, sob pressão de 520 mmHg. Mantendo-se o volume e a temperatura constantes, é correto afirmar que a reação descrita acima pode ser representada pela equação:
- $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g}) + 8 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 3 \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{CO}_2(\text{g}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - $2 \text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g}) + 15 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 8 \text{CO}(\text{g}) + 4 \text{CO}_2(\text{g}) + 14 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - $2 \text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g}) + 17 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 4 \text{CO}(\text{g}) + 8 \text{CO}_2(\text{g}) + 14 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g}) + 7 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 5 \text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 - $\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{g}) + 9 \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 5 \text{CO}_2(\text{g}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
- 68 (UFPE) A ingestão de metanol causa fortes efeitos colaterais, podendo inclusive levar à morte. Um pesquisador propôs que: "a toxicidade é devida ao fato de que o metanol é metabolizado por enzimas no fígado produzindo formaldeído (metanal), que reage com as proteínas, tornando-as inativas". Do ponto de vista químico podemos afirmar que esta proposta é:
- incorreta, pois o metanol sofre redução seletiva ao ácido metanóico (ácido fórmico).
 - correta, pois o metanol sofre redução seletiva ao metanal.
 - incorreta, pois o metanol sofre reação de racemização em meio ácido (estômago), e o produto dessa reação é responsável pela toxicidade.
 - correta, pois o metanol sofre oxidação seletiva ao metanal.
 - incorreta, pois o metanol sofre reação de adição de água em meio ácido (estômago), e o produto dessa reação é responsável pela toxicidade.
- 69 (UnB-DF) Um estudante, ao arrumar um laboratório de síntese orgânica, verificou a existência de três recipientes sem rótulos de identificação, contendo substâncias aparentemente diferentes. Orientado por um professor, decidiu realizar alguns testes que pudessem levar à identificação das substâncias neles contidas. Para isso, denominou cada um dos recipientes como X, Y e Z e anotou os seguintes resultados:
- a substância contida no recipiente X é um hidrocarboneto que, ao sofrer combustão completa, produz unicamente 6 mols de dióxido de carbono e 7 mols de água;
 - a reação de oxidação da substância contida no recipiente Y produz um ácido carboxílico;
 - as substâncias dos recipientes X e Z são insolúveis em água, mas solúveis em gasolina.
- Com base nessas informações, julgue os itens abaixo.
- A substância contida no recipiente X pode ser um alceno.
 - A substância contida no recipiente Y pode ser um álcool.
 - A substância contida no recipiente Z é apolar.
 - As substâncias contidas nos recipientes X e Z são idênticas.
- 70 (Unirio-RJ) O colesterol é o esteróide animal mais abundante, formando cerca de um sexto do peso seco do tecido nervoso e central. O excesso de colesterol que se deposita nos vasos sanguíneos é a causa mais comum de enfartes do miocárdio e de arteriosclerose. Identifique a afirmativa **incorreta**, referente a algumas das propriedades químicas do colesterol.
- Sofre oxidação com solução ácida de KMnO_4 .
 - Reage com ozônio.
 - Reage com bromo a temperatura ambiente.
 - Reage com Cl_2 em presença de radiação ultravioleta.
 - Não reage com H_2 em presença de catalisador metálico.
- 71 (Uerj) O peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , substância cuja solução aquosa é conhecida comercialmente como água oxigenada, pode ser obtido por um processo cíclico que envolve um sistema quinol-quinona conforme o esquema ao lado.
- Em relação à reação I, escreva a fórmula molecular do agente oxidante e determine o número de mol de elétrons envolvidos na formação de 1 mol de H_2O_2 .
 - Admitindo-se um rendimento de 100% na reação I, determine a massa, em gramas, de peróxido de hidrogênio produzida a partir de 8 mol de O_2 .
- (Dados: massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16.)





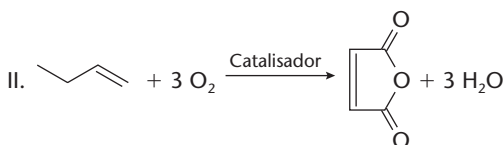
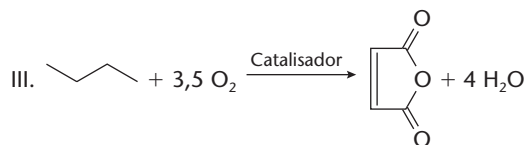
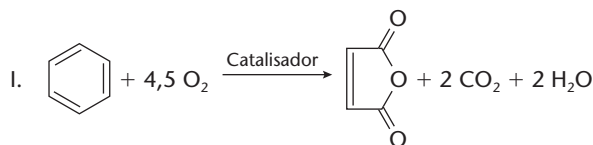
- 72 (Fuvest-SP) A substância A, na presença de luz solar, transforma-se na substância B, que, por sua vez, no escuro se transforma em A.



Pelo esquema acima, pode-se afirmar que:

- a) há uma interconversão de isômeros.
b) a transformação de A em B libera energia.
c) a luz converte uma cetona em um aldeído.
d) na ausência da luz, o caráter aromático é destruído.
e) no escuro, um ácido carboxílico é reduzido a uma cetona.
- 73 (Fuvest-SP) A “química verde”, isto é, a química das transformações que ocorrem com o mínimo de impacto ambiental, está baseada em alguns princípios:
- 1) utilização de matéria-prima renovável;
 - 2) não-geração de poluentes;
 - 3) economia atômica, ou seja, processos realizados com a maior porcentagem de átomos dos reagentes incorporados ao produto desejado.

Análise os três processos industriais de produção de anidrido maléico, representados pelas seguintes equações químicas:

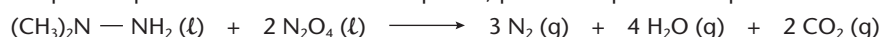


- a) Qual deles apresenta maior economia atômica? Justifique.
b) Qual deles obedece pelo menos a dois princípios dentre os três citados? Justifique.
c) Escreva a fórmula estrutural do ácido que, por desidratação, pode gerar o anidrido maléico.
d) Escreva a fórmula estrutural do isômero geométrico do ácido do item c.
- 74 (Fuvest-SP) Dimetil-hidrazina e tetróxido de dinítrogênio foram usados nos foguetes do módulo que pousou na Lua nas missões Apolo.



Missão *Apollo 11*: astronauta Edwin E. Aldrin Jr. (piloto do módulo lunar) descendo a escada do módulo. Fotografado por Neil A. Armstrong, em 20 de julho de 1969.

A reação, que ocorre pela simples mistura desses dois compostos, pode ser representada por:



- a) Entre os reagentes, identifique o oxidante e o redutor. Justifique sua resposta, considerando os números de oxidação do carbono e do nitrogênio.
b) Cite duas características da reação apresentada que tornam adequado o uso desses reagentes.
c) Qual a pressão parcial do gás nitrogênio quando a pressão da mistura gasosa liberada se iguala à pressão na superfície da Lua? Mostre os cálculos.

(Dados: número de oxidação do carbono na dimetil-hidrazina: -2 ; pressão na superfície lunar: $3 \cdot 10^{-10}$ Pa.)



Capítulo 13

OUTRAS REAÇÕES NA QUÍMICA ORGÂNICA

ANDREW LAMBERT PHOTOGRAPHY / SPL-Stock Photos



Alaranjado-de-metila, azocorante utilizado como indicador.

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Esterificação e hidrólise de ésteres
- 3 Diminuição e aumento da cadeia carbônica
- 4 Reações dos compostos de Grignard
- 5 Alquilação da amônia
- 6 Reações de compostos nitrogenados com ácido nitroso

Leitura: *Esses auxiliares milagrosos — os catalisadores*

Apresentação do capítulo

Neste capítulo, reunimos mais algumas reações importantes dentro da Química Orgânica. São reações de grande importância teórica e prática, sendo algumas de larga utilização industrial, como, por exemplo:

- *hidrólise dos ésteres: as indústrias de sabão e de sabonetes;*
- *quebra de cadeias carbônicas: as indústrias petroquímicas;*
- *reações do ácido nitroso: as importantes indústrias dos azocorantes (corantes sintéticos).*

Essas reações servem também para mostrar quão diversificadas são as possibilidades de ocorrência de reações na Química Orgânica.

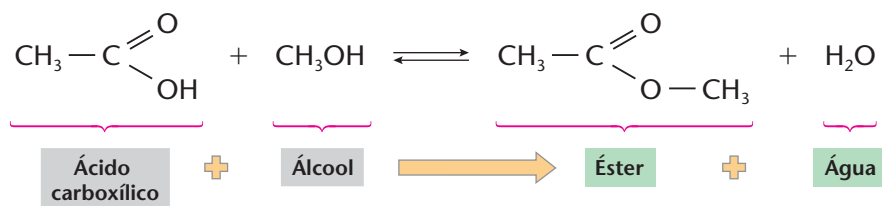


1 INTRODUÇÃO

O número de compostos orgânicos é enorme, assim como suas possibilidades de reação, de modo que muitas não poderão ser abordadas neste livro. Várias reações importantes já foram explicadas nos capítulos anteriores. Trataremos, agora, de mais algumas, que são usuais na Química Orgânica.

2 ESTERIFICAÇÃO E HIDRÓLISE DE ÉSTERES

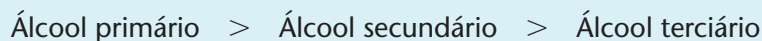
A **esterificação direta**, também chamada de **esterificação de Fischer**, consiste na reação entre um ácido carboxílico e um álcool:



Essa reação se assemelha a uma reação de neutralização ($\text{Ácido} + \text{Base} \longrightarrow \text{Sal} + \text{Água}$) apenas na aparência, uma vez que o éster formado é molecular, ao contrário dos sais, que são iônicos.

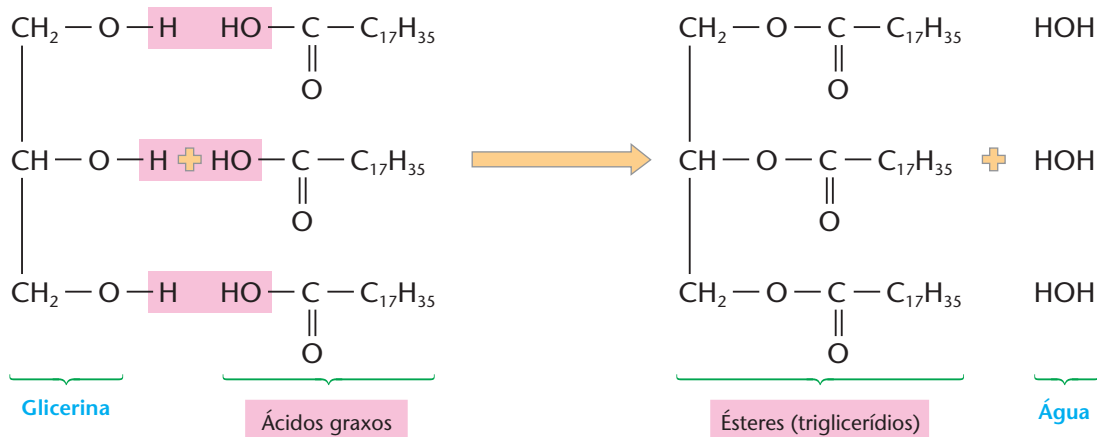
A reação de esterificação direta é **lenta, reversível**, com um rendimento usual da ordem de 60% e deve ser catalisada por ácidos minerais fortes (H_2SO_4 ou HCl concentrados).

Nesse tipo de reação, a ordem de reatividade dos álcoois é:



em que os álcoois terciários são muito pouco reativos.

Na prática, os ésteres mais comuns são os encontrados nos **óleos e nas gorduras vegetais e animais**. Esses produtos são misturas de ésteres da **glicerina** com ácidos carboxílicos de cadeias longas, que são os chamados **ácidos graxos**. Embora esses ésteres já existam na natureza, podemos imaginar que eles seriam formados por reações do tipo:



Os glicerídios são os óleos e as gorduras, de grande importância na alimentação humana e dos animais (embora o excesso de triglicerídios no sangue possa provocar doenças, como as do coração).



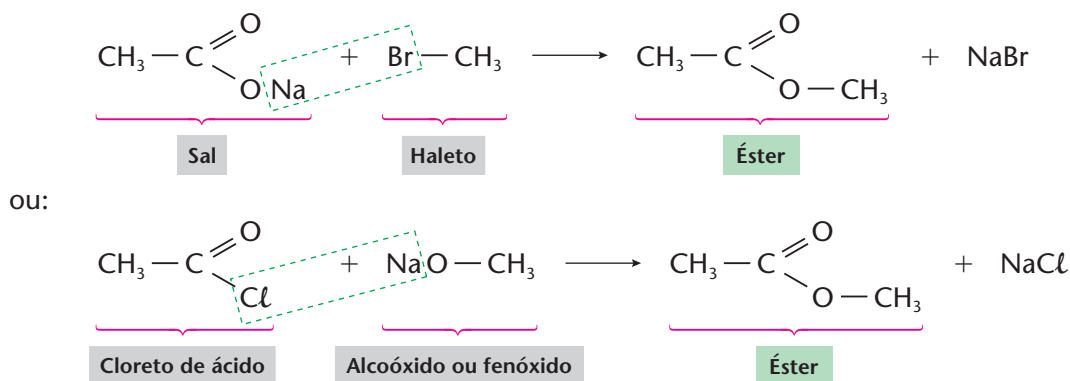
FABIO BONOTTI / PULSAR



FRANKLIN NOLLA / KINO

Palmeiras (A) e frutos (B) do dendzeiro. O azeite-de-dendê é um óleo vegetal extraído desses frutos.

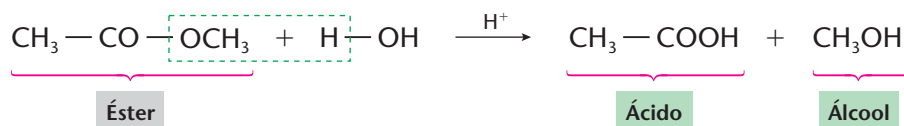
Considerando que a esterificação direta é uma reação lenta e reversível, que tende para um estado de equilíbrio, podemos preparar ésteres com maior rapidez e rendimento usando variantes da esterificação direta, como nos exemplos a seguir:



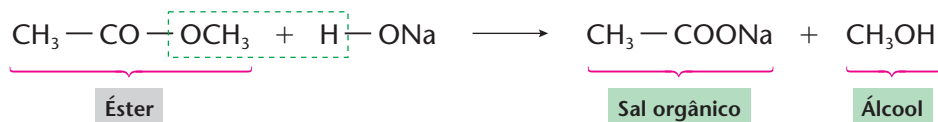
Note que as reações acima são rápidas porque seus reagentes são iônicos ou bastante polarizados, ao contrário da esterificação direta, em que o ácido carboxílico é fracamente ionizado e o álcool é uma substância molecular.

A reação inversa à esterificação é a **hidrólise do éster**:

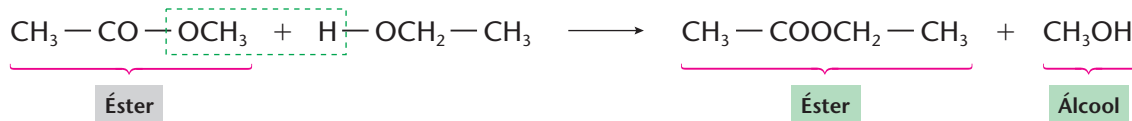
- feita em meio ácido, é chamada **hidrólise ácida**:



- feita em meio básico, é chamada **hidrólise básica** ou **reação de saponificação**, pois permite a fabricação de sabões, como veremos no capítulo 15.



- bastante semelhante é a reação do éster com um álcool, produzindo um **novo éster** e, por isso, chamada de **alcoólise** ou **transesterificação**:



Os ésteres permitem ainda reações do tipo:

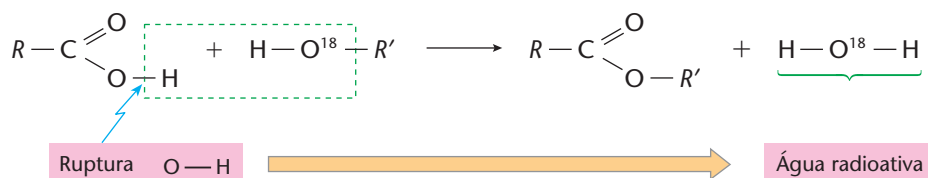


- **redução** (mais fácil que a dos ácidos):

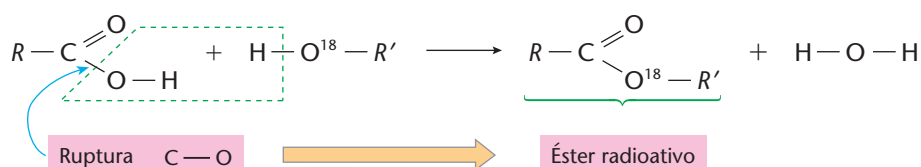


O CAMINHO DA ESTERIFICAÇÃO DIRETA

Uma preocupação constante na Química é conhecer o “caminho” que a reação percorre, desde os reagentes iniciais até os produtos finais. Um exemplo dessa prática é exatamente o caso da reação de esterificação direta. Com o emprego do isótopo-18 do oxigênio (O^{18}), que é **radioativo**, consegue-se “seguir os passos” da reação. Vamos supor, por exemplo, que o oxigênio do álcool fosse radioativo ($R - O^{18} - H$). A reação poderia seguir o caminho abaixo:



Ou então poderia seguir outro caminho:



Pois bem, verifica-se que nos álcoois primários (e alguns secundários) ocorre a segunda hipótese.

Generalizando, podemos dizer que essa técnica de usar um átomo radioativo (**átomo marcado**), para seguir o andamento das reações, é muito usada, atualmente, para decifrar o trajeto de compostos vitais durante o metabolismo dos seres vivos. Com isso, podem-se diagnosticar doenças, defeitos orgânicos, estabelecer o percurso de medicamentos no organismo etc.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é reação de esterificação direta?
- O que são triglicerídeos?
- Como é chamada a reação inversa da esterificação?

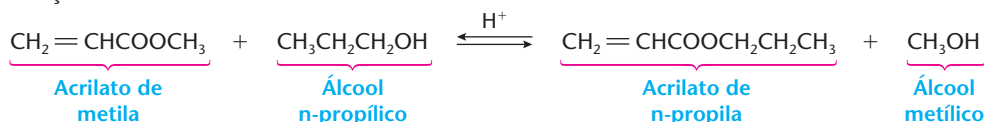


EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- (UFSCar-SP) Obtém-se o éster propanoato de etila na reação de:
 - propeno com etanol, na presença de catalisador heterogêneo.
 - etanol com ácido propanóico, catalisada por ácido.
 - 1-propanol com ácido acético, catalisada por ácido.
 - desidratação de etanol, catalisada por ácido sulfúrico.
 - oxidação de propanal por dicromato de potássio em meio ácido.

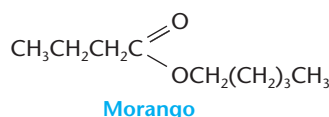
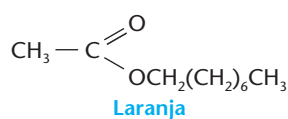
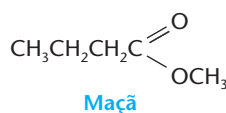
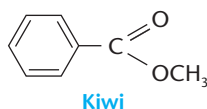
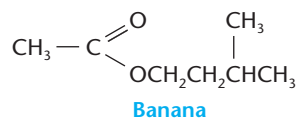
- (UFC-CE) A reação:



é chamada de:

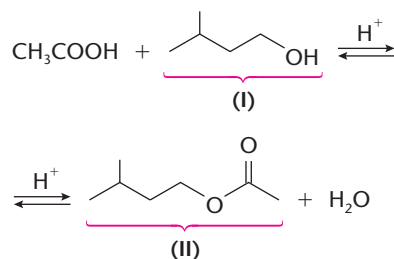
- transposição.
- isomerização.
- transesterificação.
- epimerização.
- hidrólise.

- 3 (Fuvest-SP) O cheiro agradável das frutas deve-se, principalmente, à presença de ésteres. Esses ésteres podem ser sintetizados no laboratório, pela reação entre um álcool e um ácido carboxílico, gerando essências artificiais, utilizadas em sorvetes e bolos. Abaixo estão as fórmulas estruturais de alguns ésteres e a indicação de suas respectivas fontes.



A essência, sintetizada a partir do ácido butanóico e do metanol, terá cheiro de:

- a) banana c) maçã e) morango
b) kiwi d) laranja
- 4 (UFSM-RS) Um aluno, para obter o “flavorizante de banana” (II), misturou ácido acético, gotas de HCl e álcool isoamílico (I), conforme a equação:



Quanto a essa reação, qual é a alternativa correta?

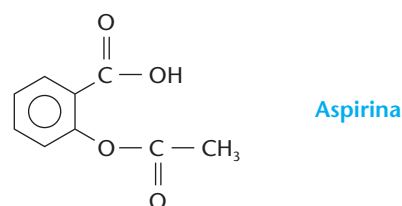
- a) A diluição do álcool favorece a esterificação.
b) A diluição do ácido acético favorece a saponificação.
c) A remoção de água favorece a saponificação.
d) A remoção de água favorece a esterificação.
e) A adição de água favorece a esterificação.
- 5 (UFF-RJ) Os ésteres são, algumas vezes, obtidos pela reação de um ácido carboxílico e um álcool. São encontrados abundantemente na natureza e, quando apresentam pequeno número de átomos de carbono, podem ser classificados como essências, por exemplo:

Essência	Éster
abacaxi	butanoato de etila
laranja	acetato de n-octila
banana	acetato de isoamila

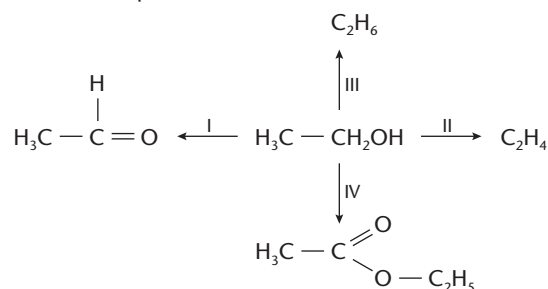
Os álcoois produzidos pela hidrólise ácida das essências de abacaxi, laranja e banana são, respectivamente:

- a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

- 6 (Vunesp) Muitos compostos orgânicos sintéticos fazem parte do nosso cotidiano, tendo as mais diversas aplicações. Por exemplo, a aspirina, que é muito utilizada como analgésico e antitérmico.



- a) Escreva o nome de um grupo funcional presente na molécula da aspirina.
b) A hidrólise da aspirina leva à formação de ácido salicílico (ácido 2-hidroxibenzoico) e de um outro ácido. Escreva a fórmula e o nome deste ácido.
- 7 (PUC-SP) A partir do etanol, podemos obter muitos compostos orgânicos, como, por exemplo, o eteno, o acetato de etila, o etanal e o etano. Observe o esquema abaixo:



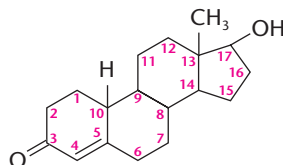
Os processos indicados por I, II, III e IV são, respectivamente, reações de:

- a) oxidação, desidratação, redução e esterificação.
b) oxidação, desidratação, oxidação e hidrólise.
c) redução, hidratação, desidrogenação e esterificação.
d) redução, oxidação, hidrogenação e hidrólise.
e) desidrogenação, redução, oxidação e esterificação.
- 8 (UMC-SP) Os ésteres derivados de ácidos e álcoois de pequeno número de carbonos na cadeia podem, em certos casos, substituir aromas de certas frutas e flores. Por exemplo, o aroma de pêra pode ser produzido pelo acetato de n-pentila. Pede-se:
- a) a reação de formação desse éster, utilizando fórmulas estruturais planas;
b) os nomes dos compostos da reação do item a;
c) todos os isômeros planos possíveis para o álcool utilizado na reação anterior, que pertençam à função álcool, com seus nomes oficiais;
d) o nome da reação do item a.

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

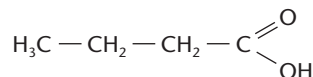
Registre as respostas
em seu caderno

- 9 (UFRGS-RS) A nandrolona é um hormônio androgênico utilizado pela indústria farmacêutica para a produção de derivados de esteróides anabólicos. **Ácidos carboxílicos** são utilizados para a produção de derivados esterificados desse fármaco. Esses compostos, que aumentam a massa e a força muscular dos atletas, são considerados *doping* e proibidos pelo Comitê Olímpico Internacional. Em que posição da estrutura abaixo representada é possível ocorrer uma reação de esterificação?



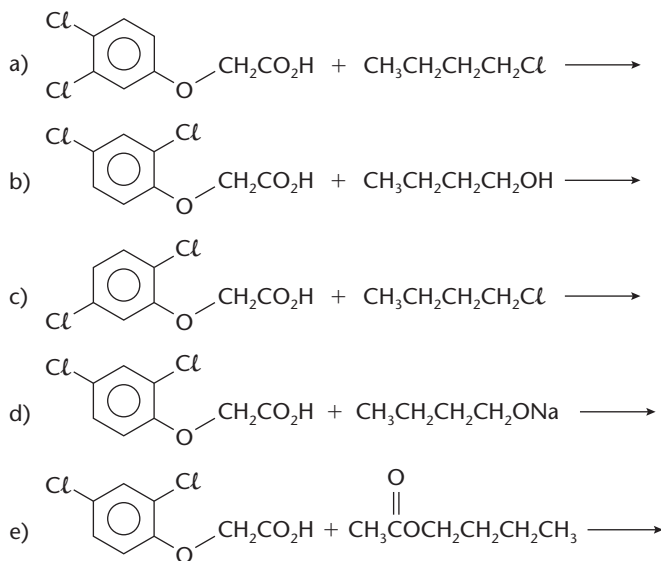
- a) Apenas na posição 3.
b) Apenas na posição 4.
c) Apenas na posição 17.
d) Nas posições 3 e 4.
e) Nas posições 3 e 17.

- 10 (Mackenzie-SP) O ácido butanóico,

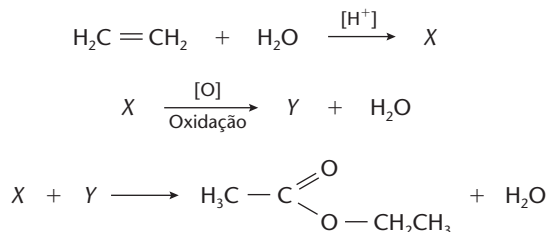


é encontrado na manteiga rançosa e também está presente na transpiração humana. Deste ácido, o que é **incorreto** afirmar?

- a) Apresenta o grupo carboxila.
b) Reage com etanol, formando butanoato de etila, que é usado como flavorizante.
c) Reage com NaHCO_3 , produzindo butanoato de sódio, CO_2 e H_2O .
d) Apresenta três carbonos secundários em sua estrutura.
e) Apresenta fórmula molecular $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.
- 11 (UFPI) Um dos componentes do agente laranja, usado pelos Estados Unidos como desfolhante na Guerra do Vietnã e condenado por toda a comunidade internacional, é o éster butílico do ácido 2,4-diclorofenoxiacético. Escolha a alternativa que apresenta as estruturas dos reagentes orgânicos necessários para a obtenção desse constituinte do agente laranja.



- 12 (PUC-SP) Acetato de etila pode ser obtido em condições adequadas a partir do eteno, segundo as reações equacionadas abaixo:



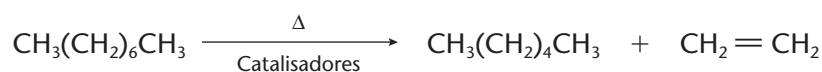
Os compostos X e Y são, respectivamente:

- a) propanona e etanol.
b) etanol e acetaldeído.
c) acetaldeído e ácido acético.
d) etano e etanol.
e) etanol e ácido acético.

3 DIMINUIÇÃO E AUMENTO DA CADEIA CARBÔNICA

As cadeias carbônicas longas são sensíveis ao calor, podendo quebrar (transformando-se em cadeias menores) e, em casos extremos, quebrar completamente até a liberação do carbono (carvão). Esse processo de carbonificação é o que ocorre quando a madeira é aquecida para se transformar em carvão vegetal; é também o que acontece, de forma parcial, quando aquecemos o açúcar comum e ele escurece, transformando-se em caramelo.

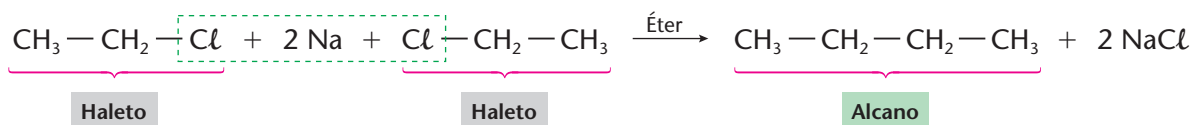
Uma das quebras de cadeia de maior importância industrial é o processo de **cracking** (ou craqueamento), usado nas refinarias de petróleo, no qual **alcanos de cadeias maiores** (óleos pesados) **são transformados em alcanos de cadeias menores** (gasolina e querosene de aviação), como acontece na reação:



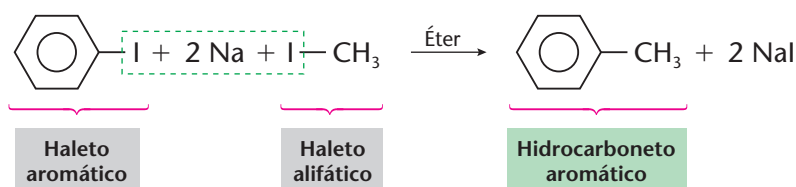
Fornos para produção de carvão vegetal.

Muito importante também é o caminho inverso, isto é, a obtenção de moléculas maiores a partir de moléculas menores. Vejamos alguns exemplos.

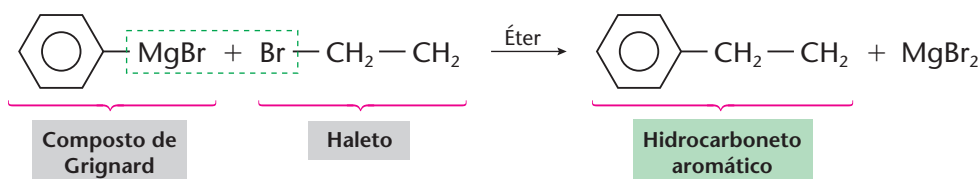
a) Síntese de Wurtz



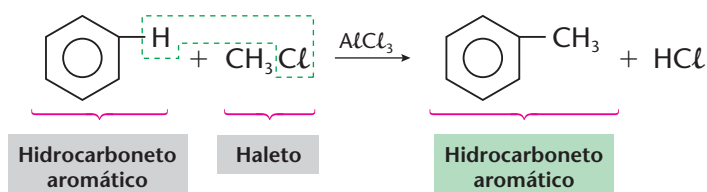
b) Síntese de Wurtz-Fittig



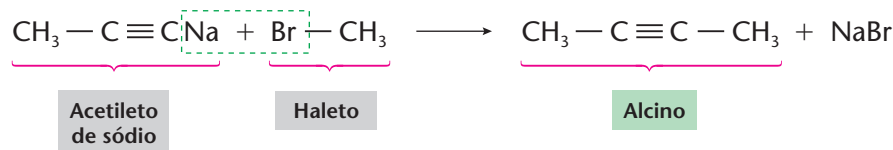
c) Síntese de Grignard



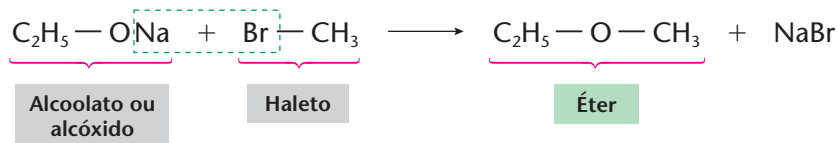
d) Síntese de Friedel-Crafts



e) Síntese de alcinos



f) Síntese de Williamson de preparação de éteres

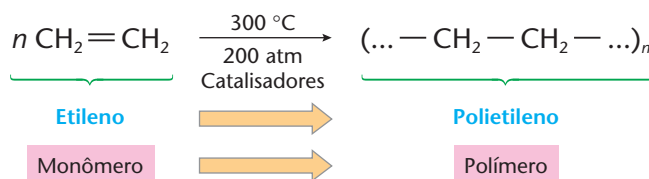


Todas as sínteses mencionadas são reações relativamente rápidas e de bom rendimento, pois os reagentes usados são bastante reativos.

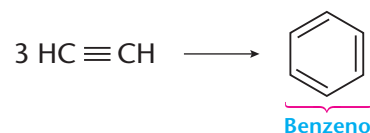
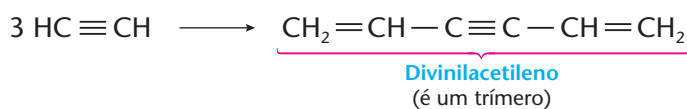
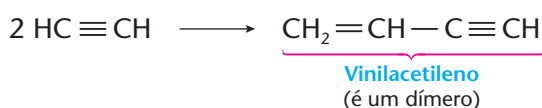
g) Reações de polimerização (importantes na produção de plásticos)

Polimerização é a união de moléculas menores (chamadas monômeros), da qual resulta uma molécula maior (chamada polímero).

Por exemplo:

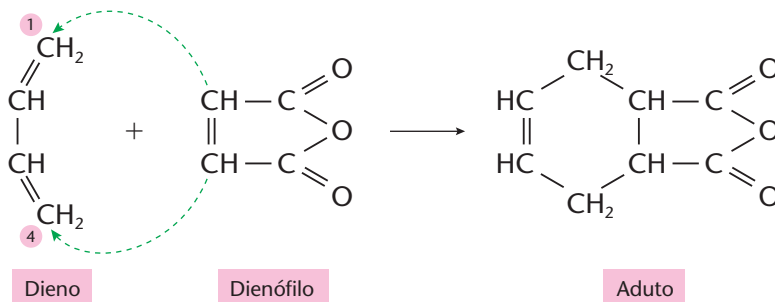


Em particular, os alcinos podem sofrer **polimerizações** — tanto **acíclicas** como **cíclicas**:



h) Síntese de Diels-Alder

É um exemplo interessante de adição 1,4, em que há **formação de compostos cíclicos**. Por exemplo:





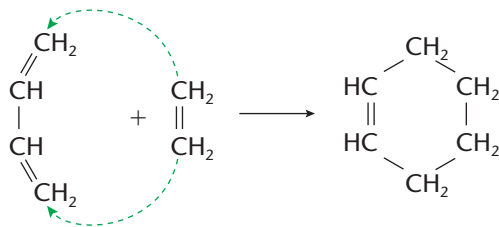
Note que, de um modo geral, temos nessa reação:

- o **dieno**;
- o segundo reagente, que é chamado **dienófilo** (isto é, “amigo” do dieno);
- o produto, que é o resultado da **adição** dos reagentes — daí o nome **aduto**.

A SÍNTESE DE DIELS-ALDER

A reação de Diels-Alder deu o Prêmio Nobel de Química de 1950 a Otto Diels (1876-1954) e a Kurt Alder (1902-1958). Evidentemente, uma simples reação química não renderia um Prêmio Nobel: o mais importante, nos trabalhos de Diels e Alder, foi a generalização da idéia trazida por essa reação. De fato, hoje se realizam centenas de reações baseadas na idéia central da reação de Diels-Alder:

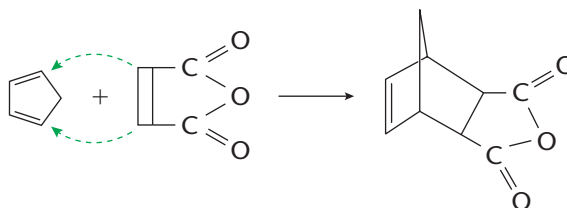
- desde reações bastante simples, como:



Otto Diels (à esquerda) e Kurt Alder na cerimônia de entrega do Prêmio Nobel.

(muito importante na petroquímica, para a obtenção industrial de compostos cíclicos);

- até reações bem mais complexas, como as que levam à formação de compostos bicíclicos, isto é, com dois anéis interligados:



Enfim, o grande mérito de Diels e Alder foi o de descobrir um **novo caminho**, relativamente fácil, para a **síntese** de compostos cíclicos e policíclicos, muitos dos quais têm grande importância na produção de medicamentos.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- Qual é o nome utilizado na petroquímica do processo em que, sob a ação do calor, cadeias carbônicas longas se rompem originando cadeias menores?
- Como as cadeias carbônicas podem ser aumentadas?
- Qual é o produto da síntese de Diels-Alder?
- O que são monômeros? O que são polímeros?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 13 (Uema) Na equação abaixo

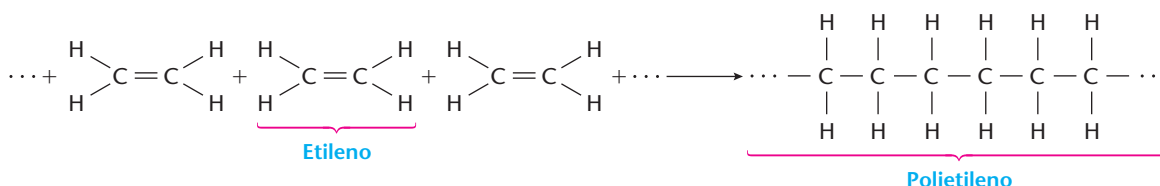


a fórmula do composto representado por A e seu nome oficial são, respectivamente:

- a) C_6H_{14} , hexano. c) C_6H_{12} , hexeno-1. e) C_6H_{12} , hexeno-2.
b) C_3H_7 , propano. d) C_3H_6 , propeno-1.
- 14 (Mackenzie-SP) O produto orgânico da reação entre 2-bromo-3,4-dimetil-pentano com sódio metálico é:
a) 2,3,4,5,6,7-hexametil-octano c) 2,3-dimetil-pentano e) 2,3,8,9-tetrametil-decano
b) brometo de sódio d) 3,4-dimetil-2-penteno
- 15 (Mackenzie-SP) Na mono-halogenação de metil-propano em presença de luz, obteve-se o composto orgânico A, que reagiu em seguida com sódio metálico, formando o composto orgânico B. Os compostos A e B são, respectivamente:
a) 2-cloro-metil-propano e tetrametil-butano.
b) 1-cloro-metil-propano e octano.
c) 1,2-dicloro-metil-propano e 1,1,2,2-tetrametil-ciclobutano.
d) 2-cloro-metil-propano e 2,4-dimetil-hexano.
e) 1-cloro-propano e propano.
- 16 (Vunesp) Um dos métodos de obtenção de alcanos é a síntese de Wurtz, que consiste na reação de haletos orgânicos com sódio metálico. Uma mistura de 2-cloro-propano e cloro-metano foi tratada com sódio, observando-se a ocorrência de três reações, que deram origem a três alcanos diferentes. Escreva:
a) as equações balanceadas das três reações;
b) os nomes dos três hidrocarbonetos formados.
- 17 (UFMG) O etileno, C_2H_4 , pode ser obtido industrialmente pelo craqueamento de alcanos como, por exemplo,

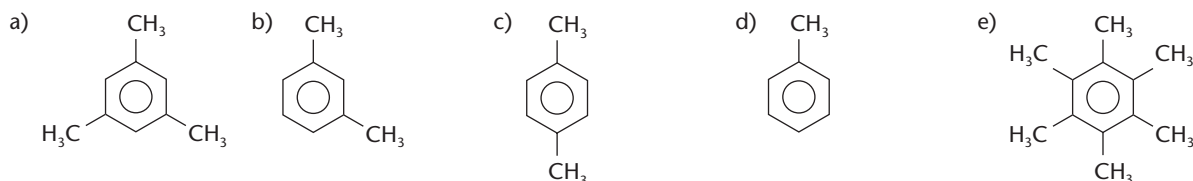


O etileno é usado principalmente na fabricação do polietileno, um polímero dos mais utilizados no mundo. A reação de polimerização pode ser representada por



Com relação ao exposto, identifique a afirmativa falsa.

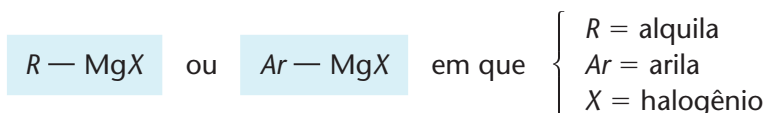
- a) A polimerização do etileno envolve a formação de ligações simples.
b) O craqueamento de alcanos produz hidrocarbonetos de menor massa molar.
c) O etileno é o monômero da reação de polimerização.
d) O polietileno é um alqueno de massa molar elevada.
- 18 (Fatec-SP) A polimerização do acetileno ($\text{HC} \equiv \text{CH}$) produz o benzeno . Por analogia, espera-se que a polimerização do propino ($\text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{CH}$) produza:



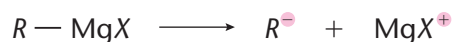
- 19 (Uece) Levando em consideração o método de preparação, a coerência entre reagentes e produtos e as condições reacionais, identifique a alternativa na qual é descrita corretamente a reação que leva à preparação do produto citado.
- a) O tolueno pode ser preparado fazendo-se reagir benzeno com cloreto de metila em presença de cloreto de alumínio anidro.
b) Fazendo-se reagir álcool ter-butilico com dicromato de potássio em meio contendo ácido sulfúrico obtém-se uma cetona.
c) Pentano extremamente puro pode ser obtido pela síntese de Wurtz, fazendo-se reagir com sódio metálico uma mistura equimolecular formada por cloreto de etila e cloreto de propila dissolvidos em éter anidro.
d) A redução do butanal com hidrogênio gasoso em presença de cromito de cobre como catalisador leva à formação do álcool sec-butilico.

4 REAÇÕES DOS COMPOSTOS DE GRIGNARD

Compostos de Grignard são compostos do tipo:

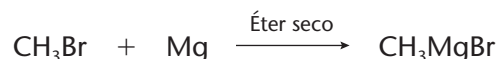


São bastante reativos, devido à ionização:



na qual se forma o íon $R^{\ominus}$, chamado **carboânion** ou **carbânio**. Sendo negativo, o íon $R^{\ominus}$ fará um **ataque nucleófilo** a outra molécula orgânica, onde vier a encontrar um carbono deficiente eletronicamente.

O composto de Grignard é preparado pela reação de um haleto de alquila (ou arila) com magnésio, em solução no éter **seco** (isento de água).



É necessário usar como solvente o éter **totalmente seco**, pois a água decompõe rapidamente o composto de Grignard



Devido à sua grande reatividade, o composto de Grignard reage com várias funções orgânicas e possibilita a preparação de muitos compostos orgânicos importantes.

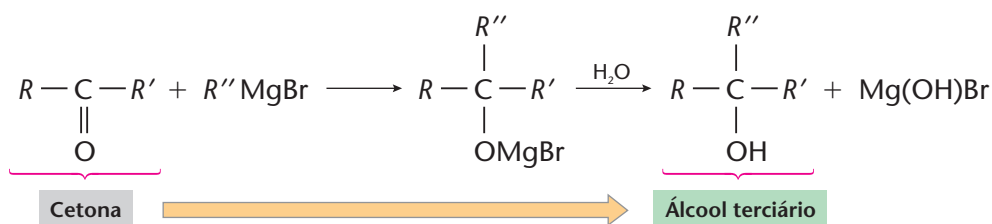
Vejam alguns exemplos:

a) Reações com álcoois

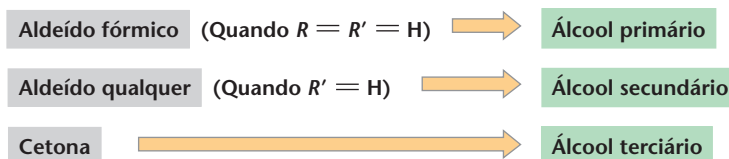


Essa é a reação de Zerewitinoff, que ocorre sempre que um composto tem hidrogênio ácido.

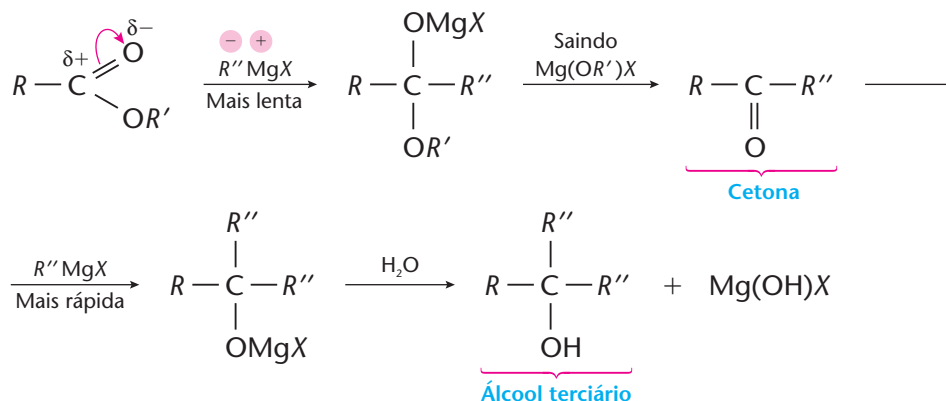
b) Reações com aldeídos e cetonas



É fácil perceber que nessa reação podemos ter:



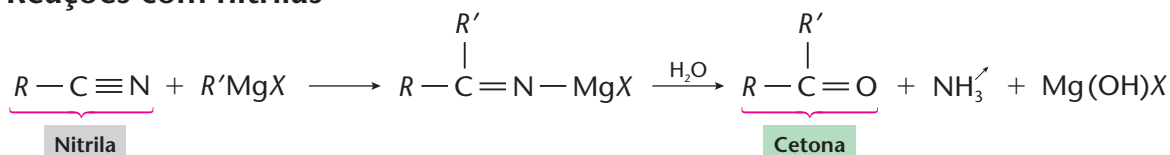
c) Reações com ésteres



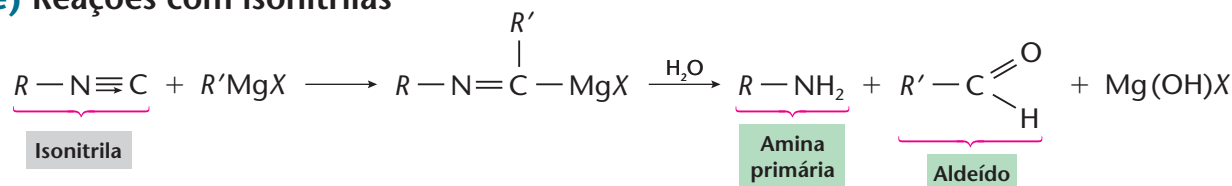
Devemos notar dois fatos interessantes:

- a carbonila dos ésteres reage com compostos de Grignard, como acontece com as carbonilas dos aldeídos e cetonas; todavia, isso não ocorre com os ácidos que reagem com os compostos de Grignard numa reação ácido-base.
- na reação acima, não podemos parar na cetona, pois sua reatividade é maior que a dos ésteres iniciais.

d) Reações com nitrilas

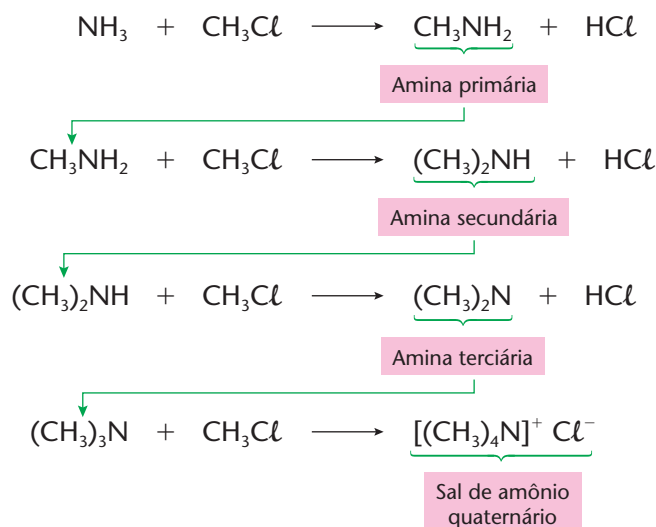


e) Reações com isonitrilas



5 ALQUILAÇÃO DA AMÔNIA

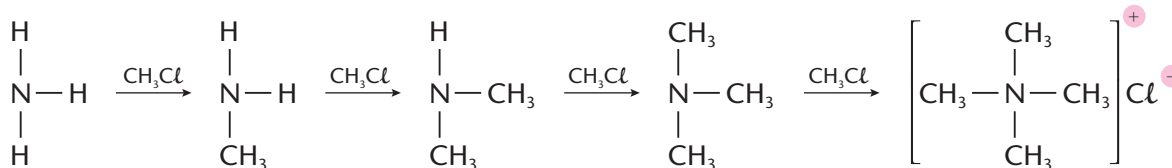
A reação de alquilação da amônia, também chamada **reação de Hoffmann**, é muito importante para a obtenção de aminas. Ela ocorre em várias etapas:





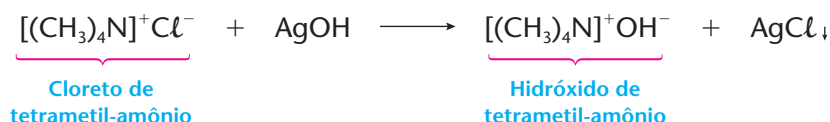
Essa reação produz uma mistura de aminas de difícil separação.

Note que, por intermédio do haleto de alquila (CH_3Cl), vamos substituindo progressivamente os hidrogênios da amônia:

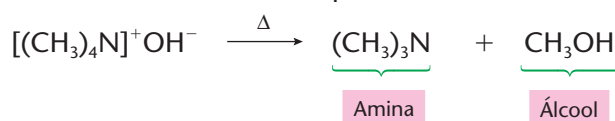


O último composto é chamado de **sal de amônio quaternário** porque tem quatro grupos no nitrogênio e se assemelha a um sal de amônio como, por exemplo, o NH_4Cl .

Ao contrário das aminas, que são bases fracas, os sais de amônio quaternários tratados com bases formam os **hidróxidos de amônio quaternário**, que são **bases fortes**. Por exemplo:



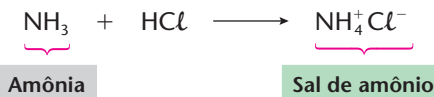
Ao serem aquecidos, esses hidróxidos se decompõem:



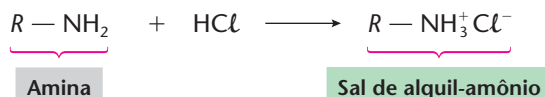
A amina é formada, preferencialmente, com os grupos orgânicos menores; e o álcool, se for de cadeia mais longa, vai se decompor em alceno e água.

OBSERVAÇÃO

Como já dissemos na página 263, as aminas são as principais **bases** da Química Orgânica. Da mesma forma que temos a reação:



temos, com as aminas:



Desse modo, todas as aminas mencionadas no início formam sais na presença do HCl (ou de qualquer outro ácido), dando então, pela ordem: $\text{CH}_3-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ (cloreto de metil-amônio), $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-$ (cloreto de dime-til-amônio), $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Cl}^-$ (cloreto de trimetil-amônio) até chegar ao $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ (cloreto de tetrametil-amônio).

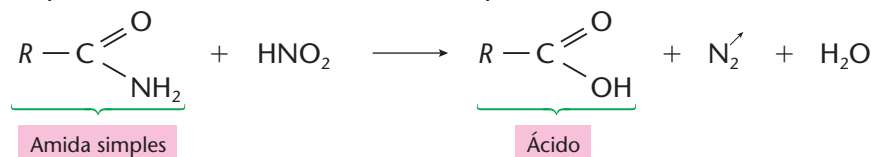
6

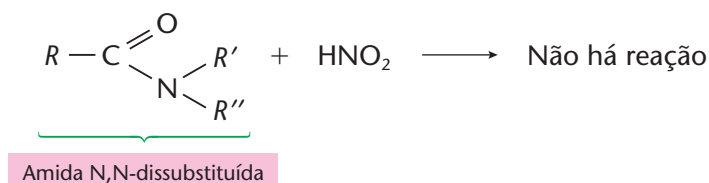
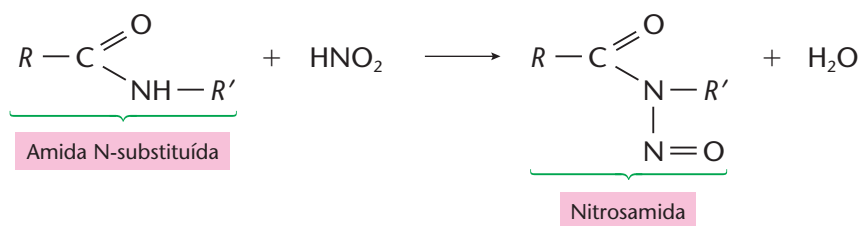
REAÇÕES DE COMPOSTOS NITROGENADOS COM ÁCIDO NITROSO

São reações importantes, que permitem diferenciar várias classes de compostos nitrogenados entre si, além de servir como métodos de preparação de compostos importantes.

a) Reações de amidas com ácido nitroso

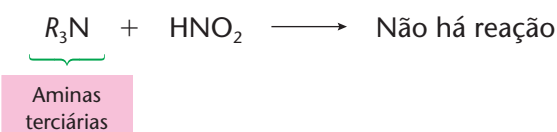
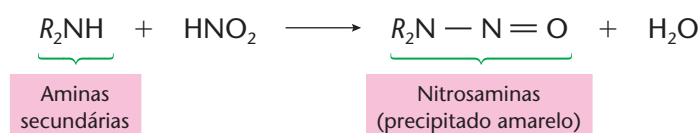
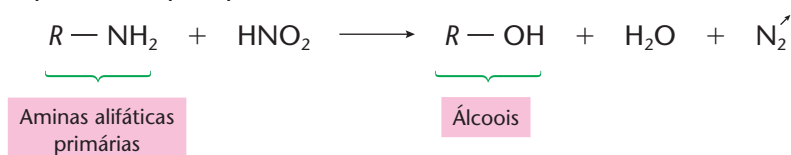
Essas reações permitem diferenciar as amidas simples das amidas N-substituídas:





b) Reações de aminas com ácido nitroso

São reações importantes, pois permitem diferenciar as várias classes de amina umas das outras.

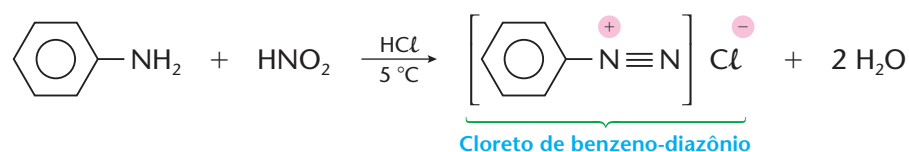


NITROSAMINAS E CÂNCER

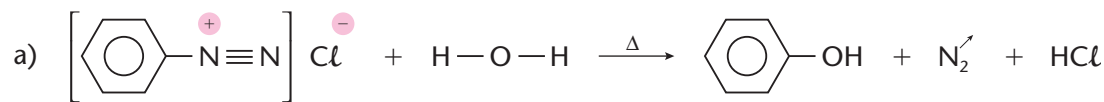
O sal comum (NaCl) é usado há séculos para salgar e assim conservar a carne. No início do século XX, começou a ser usado o nitrato de sódio (NaNO_3) em carnes em conserva, peixes defumados, *bacon* assado etc. para melhorar a cor e reter o sabor dos alimentos. Posteriormente, passou-se a usar também pequenas quantidades de nitrito de sódio (NaNO_2), que impede a proliferação do microorganismo que causa o botulismo. Apesar de eficaz contra o botulismo, o NaNO_2 , quando chega ao nosso estômago, reage com o suco gástrico (que é ácido) produzindo HNO_2 ; este, por sua vez, reage com as aminas secundárias existentes nos alimentos, produzindo nitrosaminas, conforme a segunda reação do item b. E há sérios indícios de que as nitrosaminas provocam câncer no sistema digestório.

Mais uma vez, a civilização moderna enfrenta um dilema: não colocando conservantes, os alimentos se deterioram; uma vez adicionados, porém, os conservantes podem acarretar complicações alimentares e até doenças graves.

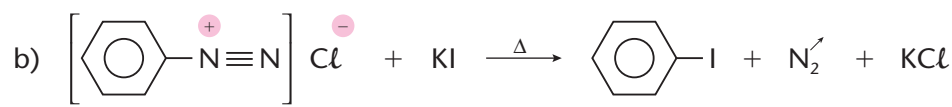
Voltando às reações das aminas com ácido nitroso, acrescentamos que um caso importantíssimo é a reação das aminas aromáticas com HNO_2 , em meio ácido e em temperaturas baixas (0 a 5 °C):



Os sais de diazônio devem ser conservados abaixo de 5 °C, pois se decompõem pelo aquecimento. Mesmo nessas condições, os sais de diazônio são muito reativos e servem como ponto de partida para inúmeras sínteses orgânicas, com eliminação de gás nitrogênio, como, por exemplo:

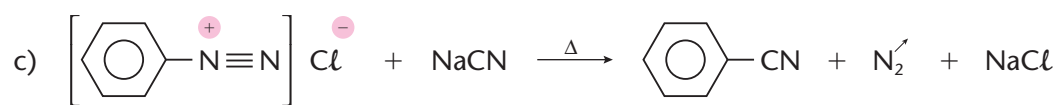


Fenóis



Iodetos

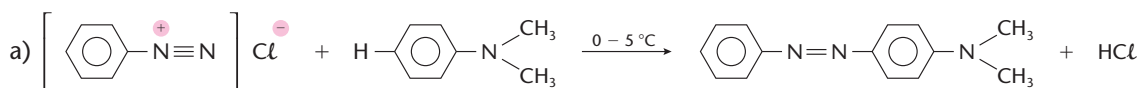
(a reação é importante, pois o iodo não reage diretamente com o anel)



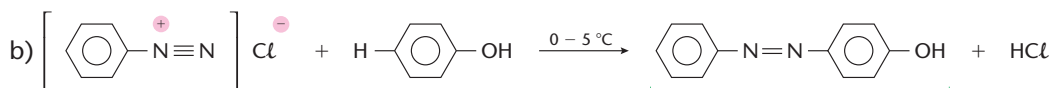
Cianetos
(ou nitrilas)

OS AZOCORANTES

Outro tipo de reação muito importante dos sais de diazônio é com a posição **para** (ou **orto**) de aminas aromáticas terciárias ou de fenóis — que são chamadas **reações de copulação**. Por exemplo:

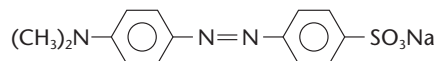


Azocomposto



Azocomposto

Reações desse tipo são importantíssimas na produção dos corantes sintéticos chamados **azocorantes** (incluindo-se aqui indicadores, como o metilorange).



Metilorange ou
alaranjado-de-metila

A cor dos compostos orgânicos está intimamente ligada à existência de ligações duplas conjugadas na molécula da substância considerada. No caso da molécula do metilorange, temos as ligações duplas conjugadas do 1º anel benzênico, também conjugadas com as ligações duplas da ponte N = N, conjugadas, por sua vez, com as ligações duplas do 2º anel benzênico e, por fim, com as ligações duplas do grupo SO₃ final.



REVISÃO

Responda em seu caderno

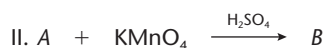
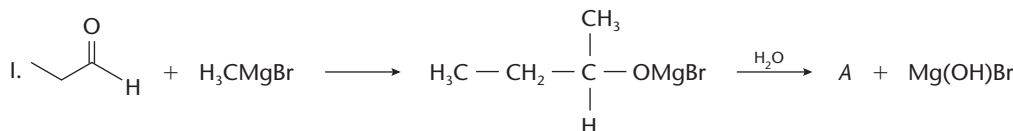
- Qual é a fórmula geral de um composto de Grignard? Dos íons formados, quais são responsáveis pela reatividade desses compostos?
- Quais os produtos formados pelos compostos de Grignard com aldeídos e cetonas?
- Qual o produto da alquilação da amônia?
- Quais os produtos formados pelo ácido nitroso com amidas N-monossustituídas e com aminas secundárias?



EXERCÍCIOS

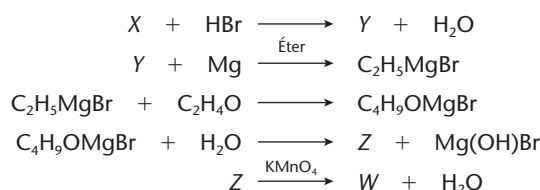
Registre as respostas em seu caderno

- 20 (UEPG-PR) Determinado cloreto de alquila A, quando tratado por magnésio metálico em éter anidro, dá origem ao reagente de Grignard, cuja hidrólise produz n-butano. Quando se trata A com sódio metálico, forma-se o composto 3,4-dimetil-hexano. O composto A é:
- 1-cloro-butano
 - 1-cloro-2-metil-propano
 - 2-cloro-2-metil-propano
 - 2-cloro-2-metil-butano
 - 2-cloro-butano
- 21 (Cefet-RJ) A produção de álcoois primários, secundários ou terciários a partir de aldeídos ou cetonas pode ser representada pela equação I, e a oxidação de álcoois por KMnO_4 , ou $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, em meio sulfúrico pode ser representada pela equação II.



As nomenclaturas (IUPAC) das substâncias A e B são respectivamente:

- propan-1-ol e propanona
 - propan-1-al e butanona
 - propan-2 e propanona
 - butan-1-ol e butanal
 - butan-2-ol e butanona
- 22 (UFF-RJ) Por meio da reação de butanona com cloreto de metilmagnésio ($\text{H}_3\text{C}-\text{MgCl}$), obtém-se o composto X que, por sua vez, em reação com a água, origina o composto denominado:
- 2-metil-2-butanol
 - 2-pentanona
 - pentanal
 - 3-metil-2-butanol
 - 2-pentanol
- 23 (UFF-RJ) A partir de um álcool X, proveniente da cana-de-açúcar, tem-se a seguinte sequência de reações:



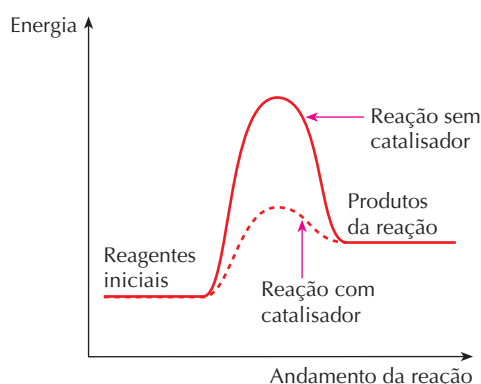
- Dê o nome (IUPAC) dos compostos X, Y, Z e W.
 - Dê as estruturas dos isômeros funcionais do composto W.
- 24 (UFC-CE) Comumente, muitas substâncias químicas são sugeridas para atuar como germicidas, em substituição aos eficientes desinfetantes derivados de haletos de amônio quaternário. Dentre essas, incluem-se: amônia (em solução aquosa), bicarbonato de sódio, borato de sódio e o ácido acético. Contudo, investigações sobre a ação desses compostos sobre culturas de *Staphylococcus aureus* e *Salmonella choleraesuis* comprovaram que tais substâncias não têm a capacidade de matar bactérias, o suficiente para classificá-las como desinfetantes. Com relação aos íons amônio quaternário, é correto afirmar que podem ser formados por:
- quatro grupos orgânicos ligados ao átomo central de nitrogênio e possuem carga positiva.
 - quatro íons haletos ligados ao átomo central de nitrogênio e possuem carga positiva.
 - quatro átomos de nitrogênio ligados ao átomo central do íon haleto e possuem carga negativa.
 - dois átomos de nitrogênio e dois íons haletos ligados ao átomo central do hidrogênio e possuem carga positiva.
 - dois grupos alquila e dois íons haletos ligados ao átomo central de nitrogênio e não possuem carga.
- 25 (UFPA) A única das aminas abaixo que produz álcool ao reagir com HNO_2 é:
- - $(\text{Et})_3\text{N}$
 - $i\text{Pr}-\text{NH}_2$
 - $(\text{Me})_2\text{NH}$
 - $(\text{Me})_2\text{N}-\text{Et}$
- (em que: Me = Metil; Et = Etil; iPr = Isopropil)

LEITURA

ESSES AUXILIARES MILAGROSOS — OS CATALISADORES

Da Cinética Química sabemos que os catalisadores:

- aumentam a velocidade da reação, sem serem consumidos durante o processo;
- são, em geral, misturados com **ativadores**, que reforçam sua ação catalítica;
- podem estar em solução com os reagentes (catálise homogênea) ou não (catálise heterogênea);
- agem diminuindo a **energia de ativação** necessária à reação, como mostramos no gráfico abaixo;



- e não mudam o ponto de equilíbrio das reações reversíveis, isto é, **não alteram o rendimento** dessas reações.

A história da evolução dos catalisadores é um capítulo importante dentro da história da Química. Por exemplo, para as reações de *cracking* que

explicamos anteriormente, podemos anotar as seguintes datas importantes:

- 1912 — introdução do *cracking* térmico (exclusivamente pelo calor);
- 1936 — além do calor, o uso de argilas como catalisadores (argilas são silicatos naturais de alumínio);
- 1954 — além do calor, início do uso de zeólitos, que continuam a ser aperfeiçoados até hoje (zeólitos são silicatos mistos de alumínio e metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos, obtidos sinteticamente).

Atualmente, podemos dizer que cerca de 80% dos produtos orgânicos são obtidos com o auxílio de catalisadores. Muitas reações industriais, principalmente na área petroquímica, seriam economicamente inviáveis sem o uso de catalisadores.

A produção de catalisadores é feita por indústrias especializadas, pois exige pesquisas profundas e processos sofisticados de fabricação. Pode-se, inclusive, dizer que existe uma “Química dos catalisadores”, dentro da própria Química. No ano de 2003, estima-se que o comércio de catalisadores envolveu vendas da ordem de 8,9 bilhões de dólares, assim distribuídos:

- 26% para as refinarias de petróleo;
- 26% para a produção de plásticos e polímeros em geral;
- 25% para outras indústrias químicas;
- 23% para dispositivos de proteção ambiental (incluindo catalisadores para automóveis).

Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 26 Qual é a ação dos catalisadores sobre a cinética e o rendimento das reações?
- 27 Por que os catalisadores são economicamente importantes?

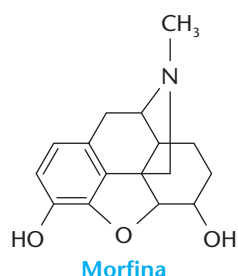
DESAFIO

Registre as respostas em seu caderno

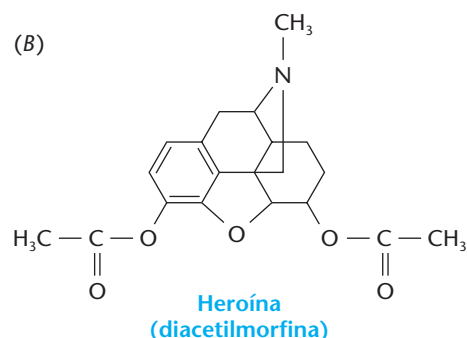
- 28 (Mackenzie-SP) Na adição de água (meio H^+) a eteno, obtém-se o composto *Y*, que, por oxidação total ($KMnO_4/H^+$), produz o composto *W*. Na reação entre *Y* e *W*, forma-se o composto *X*. Sobre as transformações mencionadas, identificar a alternativa **incorreta**:
- a) *X* apresenta cadeia carbônica heterogênea, assimétrica.
 - b) *Y* é o etanol.
 - c) *Y* tem fórmula geral $R-OH$.
 - d) *W* é um ácido carboxílico.
 - e) *X* é obtido por meio de reação de esterificação.

29 (Fuvest-SP)

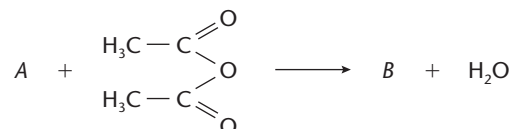
(A)



(B)



A heroína (B) pode ser obtida a partir da morfina (A) por reação de esterificação:



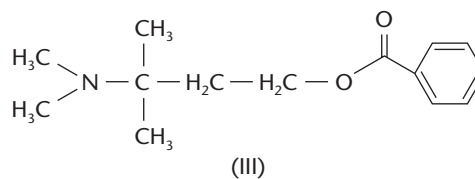
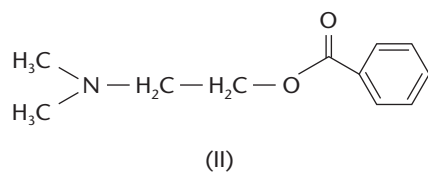
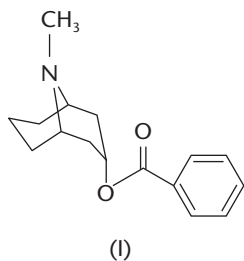
Com relação a essa reação, considere as seguintes afirmações:

- I. É preservado o anel aromático.
- II. É preservada a função amina.
- III. Reagem tanto o grupo —OH alcoólico quanto o —OH fenólico.

Dessas afirmações:

- a) apenas a I é correta.
- b) apenas a II é correta.
- c) apenas a III é correta.
- d) apenas a I e a II são corretas.
- e) a I, a II e a III são corretas.

30 (UFC-CE) Determinadas substâncias utilizadas como anestésicos locais, tais como I, II e III, têm como característica a presença de um mesmo fragmento estrutural na molécula.



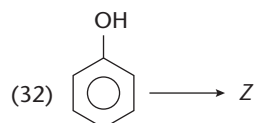
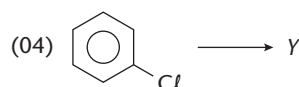
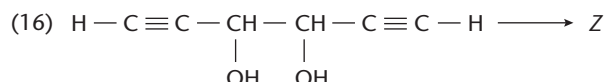
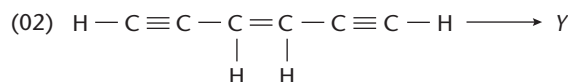
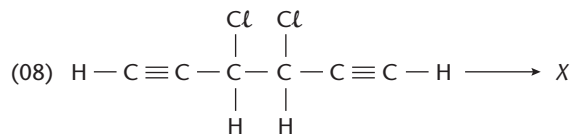
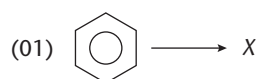
Analise as estruturas I, II e III e identifique a alternativa que indica corretamente o mesmo produto, que seria obtido na reação de hidrólise ácida ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$) de I, II e III.

- a) Fenol
- b) Ácido benzóico
- c) Benzeno
- d) Benzoato de sódio
- e) 2-(dimetil-amino) etanol

31 (UFSC) Complete a sequência de reações:

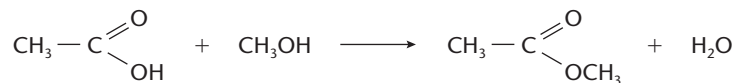


Sabendo que temos, não necessariamente nesta ordem, duas substituições e uma trimerização, identifique a(s) proposição(ões) correta(s).



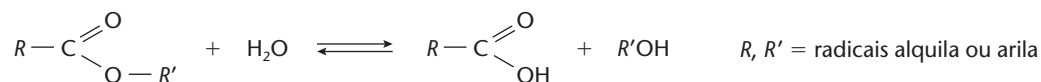


- 32 (Fuvest-SP) Considere a reação representada abaixo:



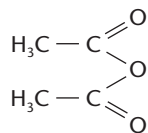
Se, em outra reação, *semelhante à primeira*, a mistura de ácido acético e metanol for substituída pelo ácido 4-hidroxibutanóico, os produtos da reação serão água e um:

- a) ácido carboxílico insaturado com 4 átomos de carbono por molécula.
 - b) éster cíclico com 4 átomos de carbono por molécula.
 - c) álcool com 4 átomos de carbono por molécula.
 - d) éster cíclico com 5 átomos de carbono por molécula.
 - e) álcool com 3 átomos de carbono por molécula.
- 33 (Fuvest-SP) Em determinadas condições, ésteres sofrem reação de hidrólise, formando ácido e álcool:

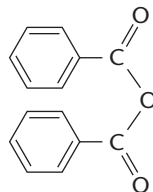


Hipoteticamente, tanto a ligação C — O do grupo carboxila quanto a ligação C — O do grupo O — R' poderiam ser quebradas para dar origem aos produtos. Sabe-se, no entanto, que uma delas é preferencialmente quebrada.

- a) Usando como exemplo a reação de hidrólise do benzoato de etila ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$), explique por que fazendo a reação com água marcada H_2O^* (água com isótopo oxigênio — 18) poder-se-ia identificar qual das duas ligações C — O é quebrada.
- b) Os ésteres podem ser obtidos a partir da reação do anidrido do ácido com álcool apropriado. Para se obter o benzoato de etila, deve-se partir do anidrido acético ou do anidrido benzóico? Explique, dando a equação da reação correspondente.



Anidrido acético

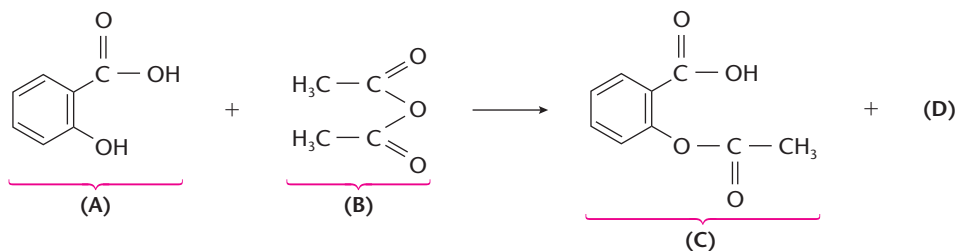


Anidrido benzóico

- 34 (Cesgranrio-RJ) “Analgésicos vendidos sem prescrição médica podem ter efeitos colaterais graves. Em estudo da Universidade de Stanford, com 4.164 pessoas, verificou-se que as que tomaram sistematicamente anti-inflamatórios não-hormonais, como aspirina, têm risco quatro vezes maior de hemorragias gastrointestinais.”

Jornal do Brasil, 09/09/98.

A aspirina é obtida a partir do ácido salicílico, segundo a reação:



- a) Qual o nome do reagente (B)?
 - b) Qual a estrutura do subproduto (D)?
 - c) Partindo de 0,5 mol do reagente (A), quantos gramas do produto (C) serão obtidos, considerando que o rendimento da reação seja de 90%?
- 35 (UFRJ) A reação entre um ácido carboxílico e um álcool é chamada de esterificação e pode ser genericamente representada pela equação a seguir:



- a) Explique por que a adição de um agente desidratante aumenta a formação de éster.
- b) Em um recipiente de 1 litro, foram adicionados 1 mol de ácido e 1 mol de álcool. Sabendo que, nessas condições, $K_c = 4$, calcule a concentração de éster no equilíbrio.
- c) Se R é o radical propil e R' é o radical isopropil, dê o nome do éster formado.

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Definição de glicídios
- 3 Classificação dos glicídios
- 4 Estrutura das oses
- 5 Reações dos glicídios
- 6 Principais glicídios
- 7 Ácidos nucleicos

Leitura: Engenharia Genética



Estes alimentos são fontes de glicídios.

Apresentação do capítulo

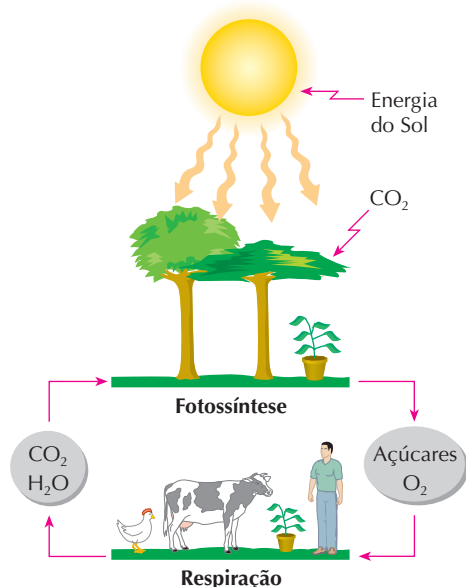
Até agora, estudamos moléculas orgânicas de tamanhos relativamente pequenos. A partir deste capítulo, incluiremos em nossos estudos as chamadas **macromoléculas**, ou seja, as moléculas de grande tamanho. Podemos dividir as macromoléculas (ou polímeros) em **naturais** e **sintéticas**. Dentre as naturais, estudaremos, neste capítulo, os **glicídios** (em que se incluem os açúcares); no capítulo 15, os **lipídios** (em que se incluem óleos e gorduras vegetais e animais); no capítulo 16, as **proteínas** (em que se incluem vários outros alimentos). Apresentamos, então, nesses três capítulos, as chamadas **biomoléculas** ou **moléculas da vida**. O estudo dessas moléculas representa uma introdução à **Bioquímica**, ramo da Ciência que trata dos compostos e das reações que ocorrem nos seres vivos.

A classe dos glicídios, que estudaremos neste capítulo, é muito ampla e abrange desde o açúcar comum até compostos muito complexos, como a celulose, matéria-prima na fabricação de papel, e o amido, que é um alimento fundamental para os seres vivos.

Os glicídios aparecem também nos chamados **ácidos nucleicos**, que são os constituintes fundamentais das células vivas.

1 INTRODUÇÃO

A classe dos glicídios (do grego *glicos*, “doce”) abrange desde o açúcar comum até compostos muito complexos, como a celulose e o amido, que são produzidos nos vegetais pelo processo de fotossíntese e transformados no processo de respiração, como esquematizamos na ilustração abaixo.



O ciclo fotossíntese/respiração.

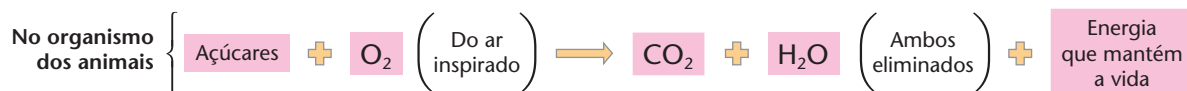


A farinha, o mel, as frutas, o pão, o açúcar e o papel contêm glicídios.

Resumidamente, ocorre na fotossíntese o seguinte processo:



Enquanto, no metabolismo dos animais, ocorre praticamente o processo inverso:

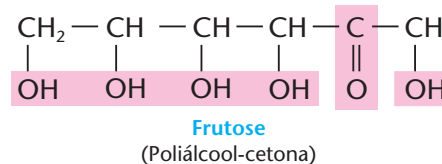
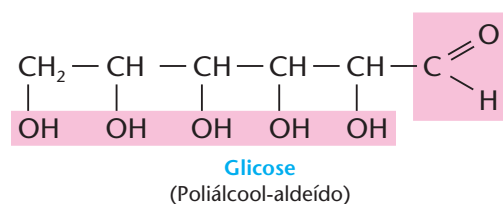


As duas reações acima completam o **ciclo fundamental de energia** dos seres vivos: os vegetais, com o auxílio da energia solar, fabricam os alimentos que, a seguir, são consumidos pelos animais para a obtenção da energia necessária aos seus processos vitais.

2 DEFINIÇÃO DE GLICÍDIOS

Glicídios, glucídios ou glúcides são compostos de função mista do tipo **poliálcool-aldeído** ou **poliálcool-cetona** e outros compostos que, por hidrólise, dão poliálcoois-aldeídos e/ou poliálcoois-cetonas.

Por exemplo:



Antigamente, os glicídios eram também chamados de **açúcares**, pois o açúcar comum pertence a essa classe. Chegaram a ser também chamados de **hidratos de carbono**, ou **carboidratos**, pois muitos desses compostos obedecem à fórmula geral $C_x(H_2O)_y$.

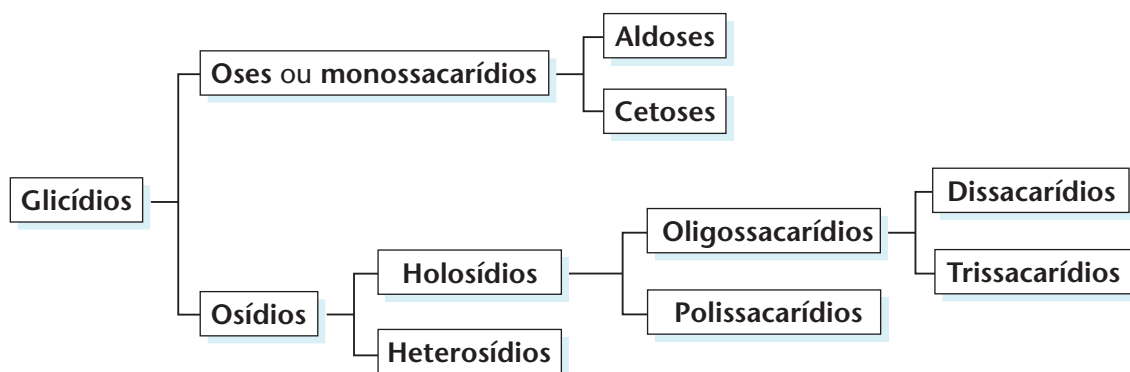
A Legião

Bill Rechlin & Don Wilder



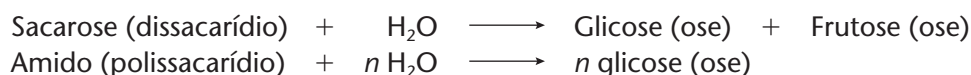
3 CLASSIFICAÇÃO DOS GLICÍDIOS

Uma classificação ampla é:



- a) **Oses**, ou **monossacarídeos**, são os glicídios mais simples que **não se hidrolisam**. De acordo com o número de átomos de carbono na molécula, as **oses** se classificam em **trioses** ($C_3H_6O_3$), **tetroses** ($C_4H_8O_4$), **pentoses** ($C_5H_{10}O_5$), **hexoses** ($C_6H_{12}O_6$) e **heptoses** ($C_7H_{14}O_7$). Além disso, os próprios prefixos indicam que as **aldoses** têm o **grupo aldeído**, como ocorre com a glicose. Analogamente, as **cetoses** têm o **grupo cetona**, como a frutose. Outras designações são também de fácil interpretação; por exemplo, dizemos que a glicose é uma **aldo-hexose**, pois é uma **ose**, com **seis** carbonos e **um** grupo **aldeído**.
- b) **Osídios** são os glicídios mais complexos que **se hidrolisam**, dando moléculas menores. Eles se subdividem em:
- **holosídios** (quando a hidrólise só produz **oses**);
 - **heterosídios** (quando a hidrólise produz **oses** e também **compostos de outras classes, orgânicos ou inorgânicos**).

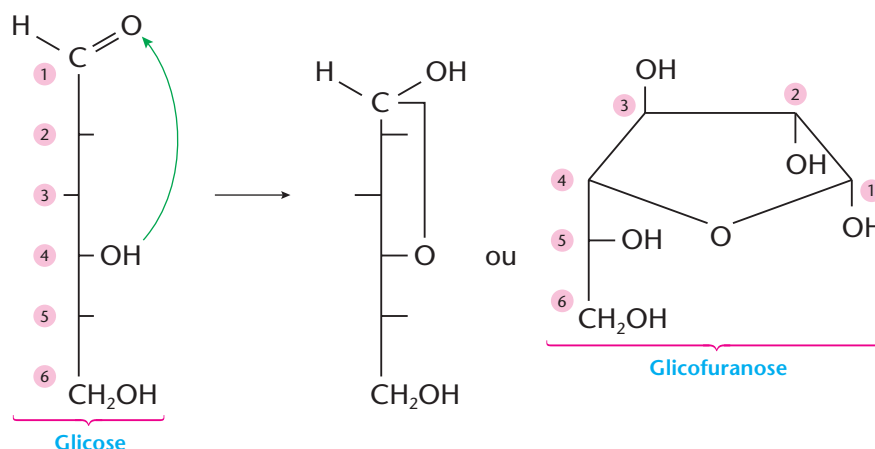
Os holosídios podem ainda ser subdivididos em **dissacarídeos... polissacarídeos**, conforme produzem, na hidrólise, **duas... muitas** moléculas de **ose**. Por exemplo:



O termo **oligossacarídeo** (do grego *oligo*, "pouco") indica os holosídios formados pela reunião de poucas moléculas de ose.

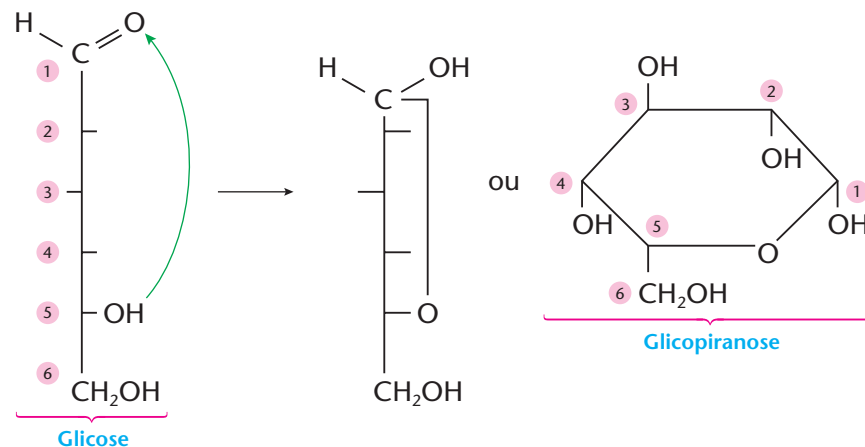
4 ESTRUTURA DAS OSES

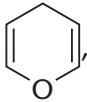
As oses apresentam muitos isômeros ópticos devido aos vários carbonos assimétricos que possuem. Outro fato importante na estrutura das oses é o fenômeno de **ciclização** da molécula: o grupo aldeído de uma aldose (ou o grupo cetona de uma cetose) pode reagir com uma oxidrila da própria molécula, dando uma cadeia fechada ou cíclica (na figura abaixo, cada traço indica a posição de uma oxidrila):



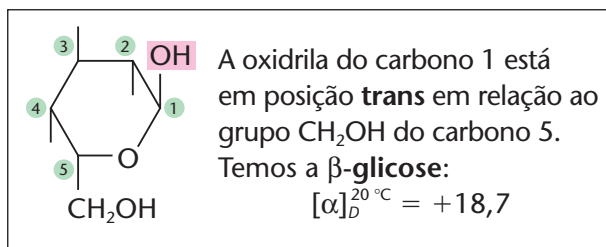
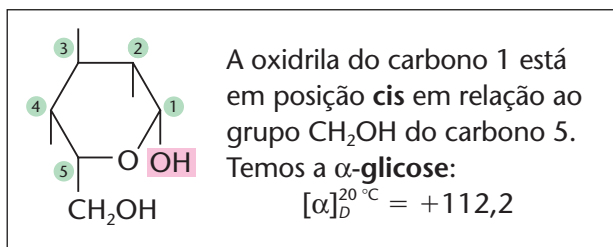
Nesse caso, a ciclização ocorreu com a oxidrila do carbono número 4, dando origem a um anel de 5 átomos (4 carbonos e 1 oxigênio). Como esse anel lembra o composto denominado **furano** , a forma cíclica é chamada de **furanóica** ou **furanose**.

No entanto, a ciclização pode ocorrer também com a oxidrila do carbono número 5 (o que, aliás, é mais comum):



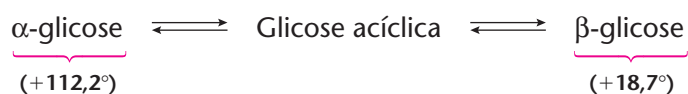
Como esse anel lembra o composto denominado **pirano** , essa forma cíclica é denominada **piranóica** ou **piranose**.

Um fato interessante é que, no instante da ciclização, a oxidrila do carbono 1 pode assumir duas posições, a saber:





Quando α -glicose pura ou β -glicose pura são colocadas em água, uma transforma-se espontaneamente na outra, através da glicose de **cadeia aberta**; essa transformação é chamada **mutarrotação**:



Numa solução aquosa de glicose, as três estruturas existem simultaneamente, mantendo-se em equilíbrio dinâmico. Por esse motivo, o poder rotatório específico da solução é $+52,7^\circ$, o qual representa uma média ponderada dos desvios da α -glicose e da β -glicose.

5 REAÇÕES DOS GLICÍDIOS

Sendo poliálcoois-aldeídos e poliálcoois-cetonas, as oses devem apresentar as reações dos álcoois e dos aldeídos ou cetonas que já foram estudadas no capítulo 12.

Em particular, já vimos na página 289, que os reativos de Tollens e os de Fehling são importantes para diferenciar os aldeídos (que são redutores) das cetonas (que não são redutores). Esses reativos também são usados no estudo dos açúcares, para classificá-los em **açúcares redutores** e **não-redutores**.

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que são glicídios?
- O que são oses e como elas podem ser classificadas?
- O que são osídios?
- Qual o tipo de isomeria que as oses geralmente apresentam? Qual é o fenômeno decorrente da estrutura das oses?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

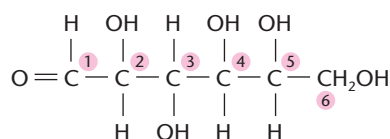
- 1 (Uece) Tirados da química dos açúcares, alguns dos seus termos básicos foram agrupados em quatro conjuntos de dois nomes cada um, formando as alternativas *a*, *b*, *c* e *d*. Identifique a única alternativa que inclui os termos cujas definições correspondentes encontram-se dadas nos itens I e II.

I. ...*X*... é o nome dado aos açúcares que se apresentam com a estrutura de polihidroxiketonas.

II. ...*Y*... são os açúcares que, ao serem submetidos a hidrólise, dão como produto, além de oses, compostos orgânicos ou inorgânicos não-glicídicos.

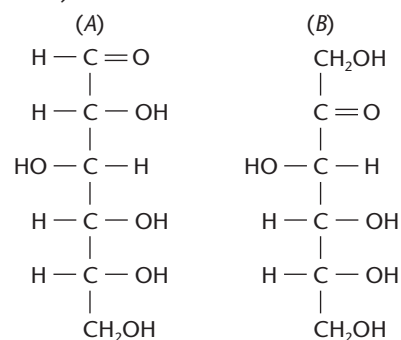
- X* = oses; *Y* = holosídios
- X* = aldoses; *Y* = dissacarídios
- X* = cetoses; *Y* = heterosídios
- X* = osídios; *Y* = aldohexoses

- 2 (Vunesp) Considere a substância natural de fórmula estrutural



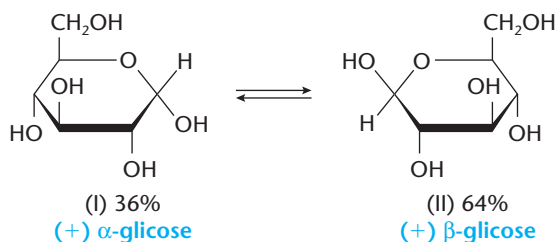
- Quais são os grupos funcionais existentes nessa molécula?
- Indique os átomos de carbono assimétricos dessa molécula.

- 3 (UFSM-RS) Considere as estruturas abaixo:



- As estruturas *A* e *B* representam moléculas de lipídios encontrados em vegetais.
- A estrutura *A* representa molécula de um dissacarídeo e a *B*, uma hexose.
- As estruturas *A* e *B* representam moléculas de aldoses.
- As estruturas *A* e *B* representam moléculas de hexoses.
- A estrutura *A* representa molécula de um monossacarídeo e a *B*, uma aldose.

- 4 (UFSM-RS) Os glicídios, em geral,
I. oxidam-se facilmente.
II. são razoavelmente solúveis em água.
As propriedades I e II ocorrem devido à presença, respectivamente, de:
- pontes de hidrogênio e grupos hidroxila.
 - grupos hidroxila e pontes de hidrogênio.
 - grupo aldeído e pontes de hidrogênio.
 - pontes de hidrogênio e grupo aldeído.
 - grupos hidroxila e grupo aldeído.
- 5 (UFSM-RS) A glicose encontrada em doces e frutas, quando em solução aquosa, apresenta equilíbrio entre as estruturas α (I) e β (II).



Com base nessas informações, pode-se afirmar que I e II são:

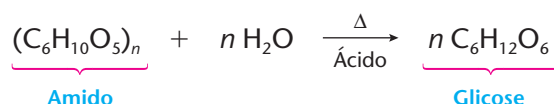
- tautômeros e sua solução não desvia o plano da luz polarizada.

- diastereoisômeros e formam solução racêmica.
 - enantiômeros e formam solução racêmica.
 - diastereoisômeros e sua solução desvia o plano da luz polarizada.
 - enantiômeros e sua solução desvia o plano da luz polarizada.
- 6 (FMABC-SP) A presença de glicose pode ser evidenciada através de redução de íons Cu^{2+} . Isso ocorre devido à presença, na glicose, da função:
- álcool
 - amina
 - éter
 - aldeído
 - ácido carboxílico
- 7 A fotossíntese é a reação química de síntese provocada pela influência da luz que produz carboidratos nas plantas verdes.
A reação geral da fotossíntese pode ser equacionada:
- $$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$$
- O volume de gás carbônico, nas CNTP, necessário para a produção de 20 g de carboidrato é:
- 0,66 L
 - 15 L
 - 22 L
 - 88 L
 - 150 L
- 8 (UCSal-BA) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{O}_2 \longrightarrow 6 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$.
Essa equação representa a degradação de glicose no processo alimentar. Calcule a massa de CO_2 produzida pelo consumo de 60 g de glicose.

6 PRINCIPAIS GLICÍDIOS

6.1. Glicose, glucose, dextrose ou açúcar de uva

É uma aldo-hexose de fórmula $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, cuja estrutura já foi vista em páginas anteriores. A glicose é encontrada nas uvas e em vários frutos e pode ser obtida também **industrialmente** pela hidrólise do amido.



A glicose, usada na alimentação (na fabricação de doces, balas etc.), também é chamada de “açúcar do sangue”, pois é o açúcar mais simples que circula em nossas veias. No sangue humano, sua concentração é mantida entre 80 e 120 mg por 100 mL, pela ação de hormônios secretados pelo pâncreas. Se por doença ou falta prolongada de alimentação essa concentração diminuir (**hipoglicemia**), a pessoa deverá receber soro glicosado; se, pelo contrário, a concentração de glicose no sangue aumentar (**hiperglicemia**), a pessoa apresentará os sintomas da doença conhecida por diabetes e deverá receber medicamentos, como, por exemplo, a insulina.



O soro glicosado é importante na recuperação de pessoas que estão debilitadas.



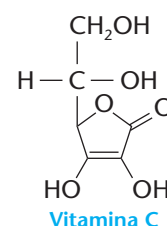
Em contato com a urina, a glico-fita assume cores que indicam a taxa de glicose.

VITAMINA C

A vitamina C, também chamada de **ácido ascórbico**, é a mais conhecida das vitaminas. Ela está presente principalmente nos vegetais frescos, sendo mais abundante nas frutas cítricas (a acerola é a que possui maior teor de vitamina C). Nos vegetais, a vitamina C é formada a partir da glicose, por meio de uma série de reações enzimáticas. No nosso organismo, ela é importante na síntese do colágeno, constituinte importante da pele, dos tendões, dos ligamentos etc.

A carência de vitamina C no organismo pode levar a várias doenças. Uma delas é o **escorbuto** (causa enfraquecimento geral e hemorragias generalizadas), que acabou vitimando muitos marinheiros, durante as viagens na era das Grandes Navegações (nas viagens longas, faltavam frutas e vegetais frescos).

Assim, calcula-se que Vasco da Gama tenha perdido cerca de metade da tripulação, em sua viagem de dois anos (1497-1499), contornando o Cabo da Boa Esperança. Por esse motivo, até 1700, a marinha inglesa obrigava os marujos a consumirem lima em suas viagens.



Gravura da caravela de Vasco da Gama.

6.2. Frutose ou levulose

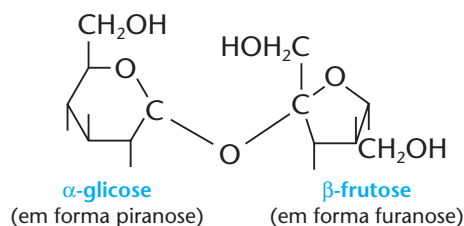
É a cetose mais comum, de fórmula molecular C₆H₁₂O₆ e fórmula estrutural já vista na página 320. Encontrada no mel e em muitos frutos (daí seu nome “açúcar de frutas”), a frutose também pode ser obtida por hidrólise de um polissacarídeo chamado **inulina**. É também usada na fabricação de alimentos.

FRANK & ERNEST® by Bob Thaves



6.3. Sacarose, açúcar de cana ou açúcar comum

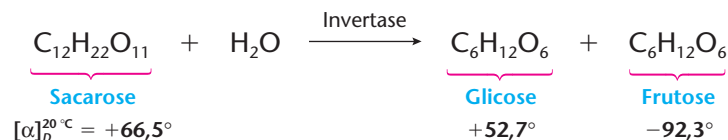
É um dissacarídeo, de fórmula C₁₂H₂₂O₁₁, encontrado principalmente na cana-de-açúcar e na beterraba. Estruturalmente, a sacarose resulta da **condensação** de uma molécula de glicose e uma de frutose (condensação é a união dessas duas moléculas com eliminação de uma molécula de água):



Cristais de açúcar vistos ao microscópio (aumento de 20 vezes).



A sacarose é um **açúcar não-redutor** (não reduz os reativos de Fehling e Tollens), porque não tem grupos aldeídos livres. Ela pode ser hidrolisada, por ácidos diluídos ou pela ação da enzima **invertase**, liberando a glicose e a frutose que existem em sua estrutura:



Essa reação é denominada **inversão da sacarose**, pois, durante sua realização, o plano da luz polarizada desvia-se da direita ($+66,5^\circ$) para a esquerda ($+52,7^\circ - 92,3^\circ = -39,6^\circ$). O mel é formado principalmente por **açúcar invertido**, isto é, por uma mistura de glicose e frutose.

A inversão da sacarose é usada na fabricação dos chocolates com **recheio pastoso**. Na fabricação, o chocolate é recheado com uma pasta de sacarose, água e invertase. Até sua venda, já terá ocorrido, no interior do chocolate, a inversão da sacarose, com formação da mistura de glicose e frutose, que é mais pastosa e bem mais doce do que a sacarose inicial.

No Brasil, a sacarose é obtida por cristalização do caldo de cana e utilizada na alimentação, no fabrico do álcool etc. Na Europa, a sacarose é produzida principalmente a partir da beterraba.

Até o século XVIII, o açúcar era considerado um artigo de luxo e usado quase somente como medicamento calmante. Foi a partir da disseminação da cana-de-açúcar na América e do açúcar de beterraba na Europa que se iniciou o consumo desse produto como hoje conhecemos.



CHRIS EVERARD / STONE-GETTY IMAGES

6.4. Lactose ou açúcar do leite

É um dissacarídeo, de fórmula $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, encontrado no leite e resultante da condensação de uma molécula de α -glicose com uma de β -galactose. É um **açúcar redutor**, que, sob a ação de certos microorganismos, dá origem ao **ácido láctico**, substância que provoca o azedamento do leite.

O Mago de Id



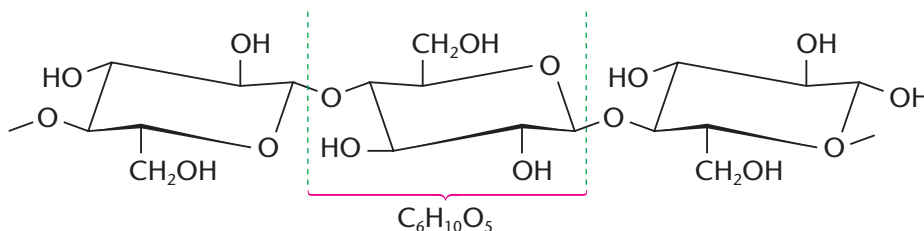
Parker & Hart



2004 TRIBUNE MEDIA / INTERCONTINENTAL PRESS

6.5. Celulose

É um polissacarídeo, de fórmula $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, que atinge massas moleculares da ordem de 400.000 u. A celulose existe praticamente em todos os vegetais. O algodão, por exemplo, é celulose quase pura. A celulose é formada pela condensação de um grande número de moléculas de β -glicose, como indicamos abaixo.



GARCIA-PELAYO / CID

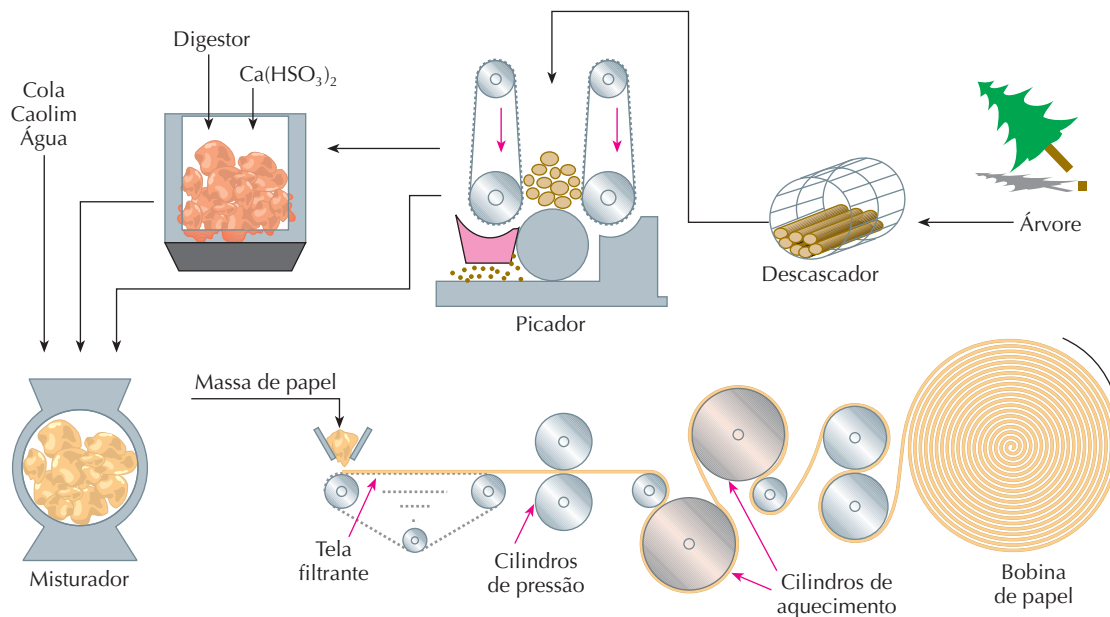




As verduras, frutas e cereais fibrosos que ingerimos contêm quantidades maiores ou menores de celulose. Nosso organismo não a digere porque nem no estômago nem nos intestinos existem enzimas capazes de quebrar as moléculas de celulose. Conseqüentemente, toda celulose que ingerimos acaba sendo eliminada nas fezes. No entanto, a ingestão de alimentos fibrosos é importante para o bom funcionamento dos intestinos. Os animais herbívoros (boi, cavalo etc.), entretanto, conseguem digerir a celulose de ervas como o capim porque possuem, no sistema digestório, bactérias e protozoários que os auxiliam nesse processo.

Industrialmente a celulose do algodão é usada na produção de tecidos, e a da madeira (pinheiros, eucaliptos etc.) é usada na produção de papel.

O esquema seguinte nos dá uma idéia da fabricação do papel pelo chamado **processo do sulfito**, em que o $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ digere a lignina, liberando a celulose da madeira:



Verifique também, pela fórmula da celulose dada anteriormente, que cada unidade $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ tem três oxidrilas, que podem ser esterificadas, como qualquer álcool. Esterificada com anidrido acético, obtêm-se os **acetatos de celulose** usados em fibras têxteis e em películas fotográficas e cinematográficas; esterificada pelo ácido nítrico, obtêm-se o explosivo chamado **algodão-pólvora**.



Fabricação de polpa de celulose para a produção de papel.

6.6. Amido

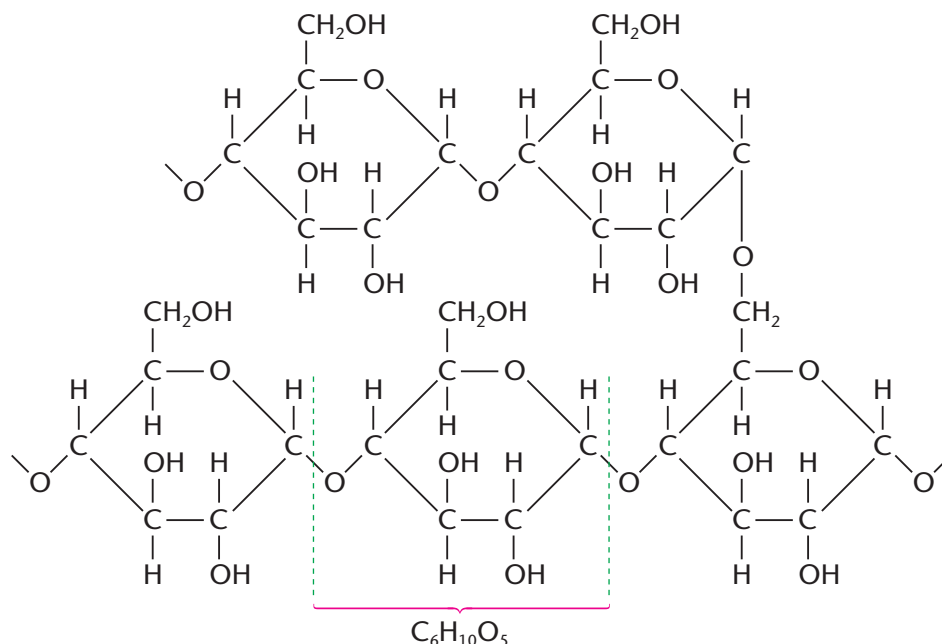
É também um polissacarídeo. Sua fórmula é $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ e tem massa molecular entre 60.000 u e 1.000.000 u. É encontrado freqüentemente nos vegetais: em cereais (arroz, milho, trigo etc.) e em raízes (batata, mandioca etc.). O amido constitui a **reserva alimentar** dos vegetais.

O amido é formado pela condensação de moléculas de α -glicose, que são liberadas quando o amido é hidrolisado. Por isso as **substâncias amiláceas** constituem um ótimo alimento.

Em contato com o iodo, o amido produz uma coloração violeta-escura, razão pela qual o amido é usado como **indicador do iodo**.

6.7. Glicogênio

É um polissacarídeo também formado pela condensação de moléculas de glicose. Sua fórmula é $(C_6H_{10}O_5)_n$ e apresenta uma estrutura ramificada, como mostramos a seguir:



O glicogênio existente nos músculos e no fígado dos animais constitui uma **reserva alimentar**. Quando o organismo necessita de glicose, imediatamente transforma o glicogênio em glicose; daí o glicogênio ser conhecido como “amido animal”.

ADOÇANTES ARTIFICIAIS

A preocupação crescente com a saúde fez surgir os **adoçantes artificiais**, para substituir o açúcar comum.

Há uma preocupação constante quanto aos riscos de efeitos secundários que possam ser causados por esses produtos (como o aumento da propensão para o câncer). Um caminho diferente que os pesquisadores vêm trilhando é o da procura de novos **adoçantes naturais**, como é o caso da esteviosina, encontrada na planta estêvia.

Produtos que contêm adoçantes artificiais em sua composição.

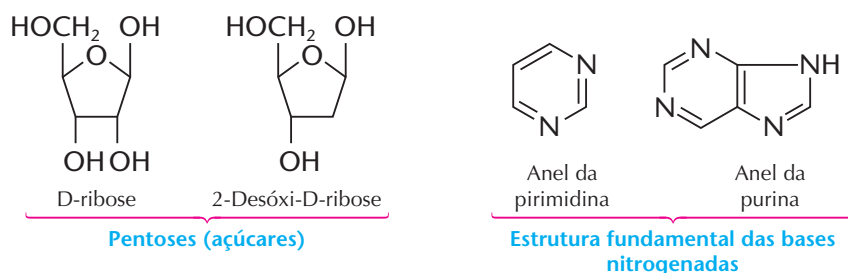


Sacarina	Ciclamato de sódio	Aspartame
Descoberta em 1897, é cerca de 200 vezes mais doce que a sacarose.	Descoberto em 1940, é cerca de 30 vezes mais doce que a sacarose.	Descoberto em 1965, é cerca de 180 vezes mais doce que a sacarose e um dos mais usados atualmente.

Adoçantes artificiais mais comuns.

7 ÁCIDOS NUCLÉICOS

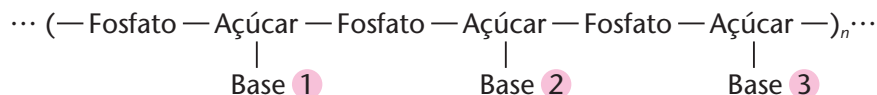
Ácidos nucleicos são macromoléculas formadas pela união de moléculas de **ácido fosfórico**, **pentoses** e **bases nitrogenadas cíclicas**. Estas são derivadas da pirimidina (**bases pirimídicas**) e da purina (**bases púricas**):



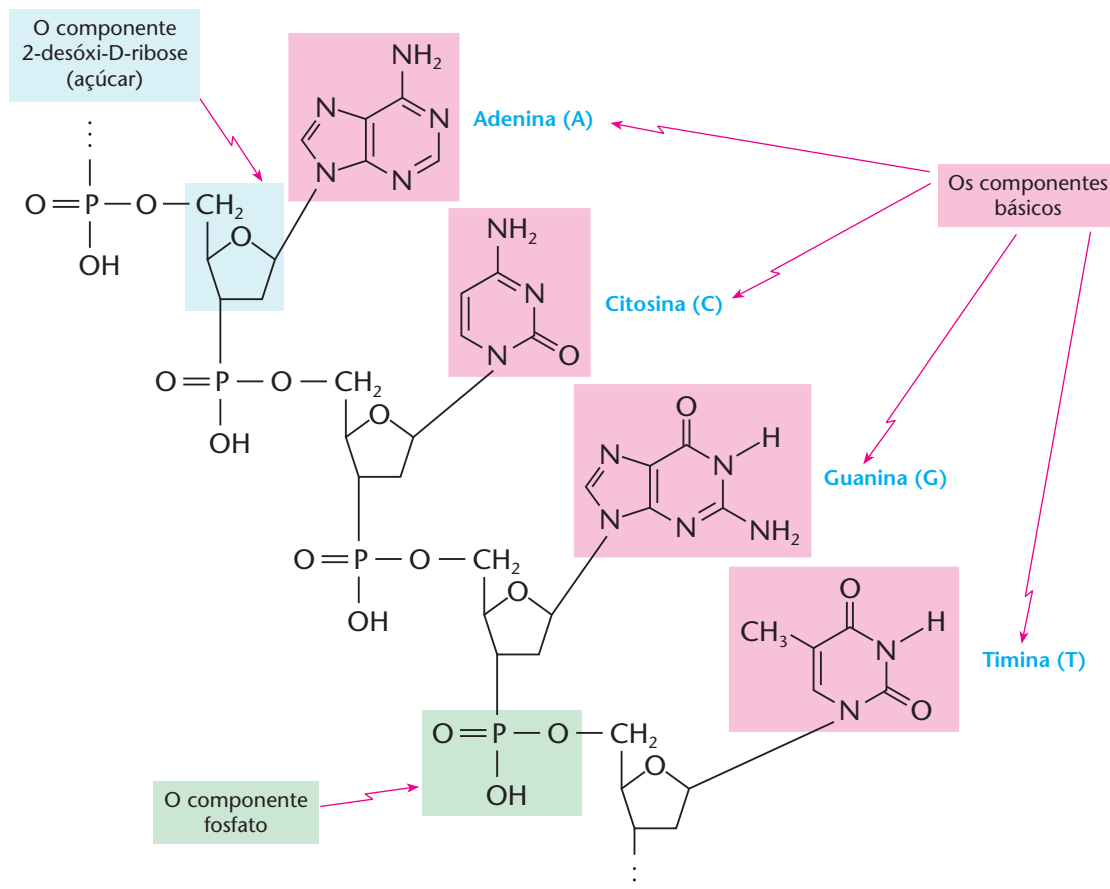
Os ácidos nucleicos agem em conjunto com as proteínas e existem principalmente nos núcleos das células vivas (daí seu nome). Eles são divididos em dois grandes grupos:

- **ácidos ribonucleicos (RNA):** que contêm a D-ribose e controlam a produção de proteínas no interior das células;
- **ácidos desoxirribonucleicos (DNA):** que contêm a 2-desóxi-D-ribose, encerram toda a **informação genética** dos seres vivos e têm massas moleculares da ordem de 100.000.000 u.

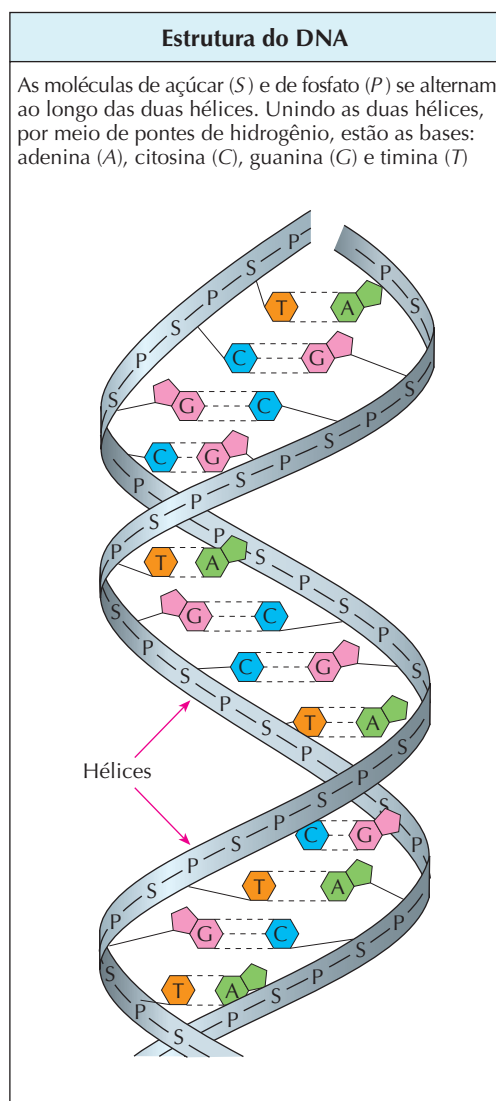
A estrutura genérica do **DNA** é a seguinte:



Ou, de forma mais detalhada:



Note que há somente **quatro bases** (adenina, citosina, guanina e timina) no **DNA**. As diferentes seqüências dessas bases, e tão-somente isso, são responsáveis pelas características de cada pessoa, tais como cor da pele, dos olhos, dos cabelos, formato do nariz etc., além de determinar todos os processos biológicos e os fatores hereditários de cada ser humano. Na verdade, a estrutura do **DNA** é mais complexa. O modelo aceito atualmente é o da **hélice dupla**, proposto por Watson-Crick, em 1953. Nesse modelo, as duas hélices são mantidas unidas por meio de pontes de hidrogênio, que se estabelecem entre as moléculas das bases nitrogenadas. É o que mostramos a seguir.



Modelo do DNA.

FRANK & ERNEST ® by Bob Thaves



ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Não cheire nem experimente substância alguma utilizada nestas atividades.

O segundo experimento deve ser realizado com a supervisão de um adulto, pois será necessário manipular objetos quentes, podendo haver risco de queimaduras.

1ª

Materiais

- tintura de iodo • 1 fatia de batata • 1 fatia de maçã

Procedimento

- Pingue duas gotas da solução de iodo sobre uma fatia de batata. • Observe o que ocorre e anote em seu caderno. • Faça o mesmo com a fatia de maçã. • Observe o que ocorre e anote em seu caderno.

Pergunta

- O que aconteceu ao pingar o iodo na fatia de batata e na fatia de maçã? Houve alguma diferença? Explique.

2ª

Materiais

- 1 tubo de ensaio • farinha de trigo • água • solução de iodo • 1 béquer • 1 termômetro • 1 lamparina a álcool • 1 tripé • 1 tela para aquecimento • 1 tenaz • fósforos • 1 recipiente com gelo

Procedimento

- Coloque uma pequena quantidade de farinha de trigo em um tubo de ensaio com água e agite para obter uma suspensão. • Pingue três gotas de solução de iodo. • Observe o que ocorre e anote no caderno. • Aqueça o tubo de ensaio em um béquer com água a 90 °C por alguns minutos. • Observe e anote no caderno. • A seguir, esfrie o tubo de ensaio em um recipiente com gelo. • Observe o que ocorre e anote no caderno.

Pergunta

- O que ocorreu nos três casos (antes do aquecimento, no aquecimento e no resfriamento)?

REVISÃO

Responda em seu caderno

- O que é glicose, qual sua fórmula e onde ela pode ser encontrada? Ela é formadora de qual vitamina?
- O que é sacarose, qual sua fórmula e como ela é obtida?
- O que é celulose, qual sua fórmula, onde ela pode ser encontrada e onde é muito utilizada?
- Quais são as reservas alimentares dos vegetais e dos animais?
- O que são ácidos nucleicos, como eles são formados e quais são os dois grandes grupos de ácidos nucleicos?



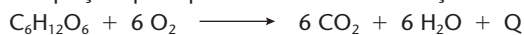
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- (PUC-RS) Durante o processo da fotossíntese, realizada por plantas verdes, a energia luminosa do Sol força a formação de glicose a partir do dióxido de carbono e água.

Com relação a essa transformação, pode-se afirmar que:

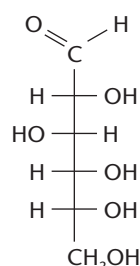
- há formação de um glicídio e um gás combustível.
- ocorre com absorção de calor, portanto trata-se de um processo endotérmico.
- ocorre transformação de energia luminosa e calorífica em energia química.
- a equação que representa essa transformação é:



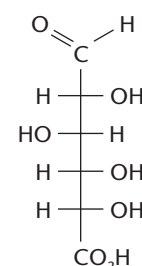
Qual a alternativa que contém as afirmativas corretas?

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

- (UFPI) A D(+) glicose, composto 1 (representado a seguir), produzido nas plantas e utilizado pelos animais como fonte de energia, é transformado no composto 2 (representado a seguir) no organismo humano. O composto 2 é utilizado pelo organismo humano no processo de eliminação de substâncias tóxicas.



Composto 1



Composto 2

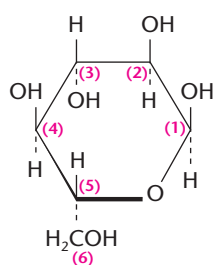
Identifique a alternativa correta que justifica a transformação de 1 em 2.

- reação de hidrólise
- reação de esterificação
- reação de oxidação
- reação de condensação
- reação de redução

- (UFSE) A equação $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow 3nCO_2 + 3nCH_4$, onde n indica um número muito grande, pode estar representando a fermentação de:

- glicose ou amido.
- frutose ou glicose.
- celulose ou amido.
- sacarose ou frutose.
- amido ou sacarose.

- 12 (Fuvest-SP) Considere a estrutura cíclica da glicose, em que os átomos de carbono estão numerados:



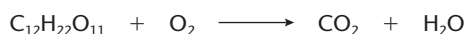
O amido é um polímero formado pela condensação de moléculas de glicose, que se ligam, sucessivamente, através do carbono 1 de uma delas com o carbono 4 de outra (ligação "1 — 4").

- Desenhe uma estrutura que possa representar uma parte do polímero, indicando a ligação "1 — 4" formada.
- Cite uma outra macromolécula que seja polímero da glicose.

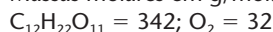
- 13 (Unip-SP) A queima de 34,2 gramas de sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$) no corpo de um astronauta satisfaz as necessidades de energia do mesmo por uma hora. A massa de oxigênio (O_2) necessária para essa reação é:

- 38,4 g
- 42,2 g
- 46,6 g
- 50,8 g
- 54,6 g

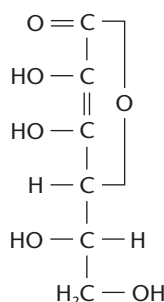
Equação não-balanceada:



Massas molares em g/mol:



- 14 (Univali-SC) É muito importante a ingestão de alimentos que contenham vitamina C, ácido ascórbico, para evitar a primeira etapa do nascimento do câncer. As vitaminas destroem os radicais livres que causam a mutação do DNA de uma célula até formar um tumor. A fórmula estrutural da vitamina C é representada por:



Podemos afirmar que apresenta cadeia carbônica:

- heterogênea e saturada.
- insaturada com uma ligação dupla.
- cíclica e aromática.
- homogênea e insaturada com duas ligações duplas.
- cíclica e saturada.

- 15 (Enem-MEC) O metabolismo dos carboidratos é fundamental para o ser humano, pois a partir desses compostos orgânicos obtém-se grande parte da energia para as funções vitais. Por outro lado, desequilíbrios nesse processo podem provocar hiperglicemia ou diabetes.

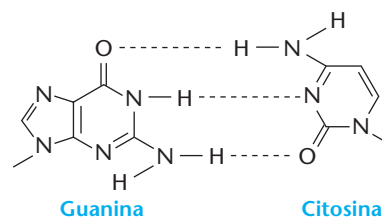
O caminho do açúcar no organismo inicia-se com a ingestão de carboidratos que, chegando ao intestino, sofrem a ação de enzimas, "quebrando-se" em moléculas menores (glicose, por exemplo) que serão absorvidas.

A insulina, hormônio produzido pelo pâncreas, é responsável por facilitar a entrada da glicose nas células. Se uma pessoa produz pouca insulina, ou se sua ação está diminuída, dificilmente a glicose pode entrar na célula e ser consumida.

Com base nessas informações, pode-se concluir que:

- o papel realizado pelas enzimas pode ser diretamente substituído pelo hormônio insulina.
- a insulina produzida pelo pâncreas tem um papel enzimático sobre as moléculas de açúcar.
- o acúmulo de glicose no sangue é provocado pelo aumento da ação da insulina, levando o indivíduo a um quadro clínico de hiperglicemia.
- a diminuição da insulina circulante provoca um acúmulo de glicose no sangue.
- o principal papel da insulina é manter o nível da glicose suficientemente alto, evitando, assim, um quadro clínico de diabetes.

- 16 (Cesgranrio-RJ) A interação entre as bases citosina e guanina como parte formadora da cadeia em dupla hélice da molécula do ADN é representada abaixo:



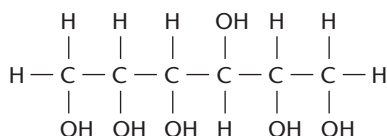
Identifique a opção correspondente ao tipo de interação que ocorre entre as moléculas das bases (linhas tracejadas):

- ligação iônica
- força de Van der Waals
- ligação covalente polar
- ligação covalente apolar
- ponte de hidrogênio

EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

- 17 (Ceub-DF) O sorbitol, uma substância cristalina, branca, encontrada em algumas frutas, é usualmente utilizado como adoçante dietético. Sua fórmula estrutural é:

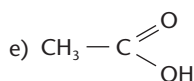
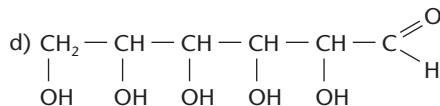
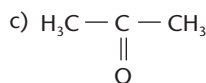
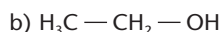
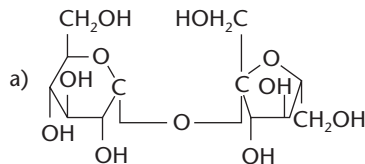


Sobre o sorbitol, qual das afirmativas abaixo está **incorreta**?

- Ele é solúvel em água.
- Sua molécula é altamente polar.
- Ele apresenta seis hidroxilas em sua estrutura.
- Ele estabelece inúmeras ligações de hidrogênio com água (pontes de hidrogênio).
- Seu nome oficial (IUPAC) é 6-hexanol.



- 18 (UFSM-RS) Entre os compostos a seguir, identifique o que, quando misturado com a água, produz solução capaz de conduzir a corrente elétrica (solução iônica) com maior intensidade.



- 19 (PUC-RS) O aquecimento controlado da sacarose ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) causa sua completa desidratação, produzindo carbono com alto grau de pureza. Assim, para se obterem 6 mols desse carbono, a massa, em gramas, de sacarose que deve ser desidratada é:

a) 34,2

c) 342

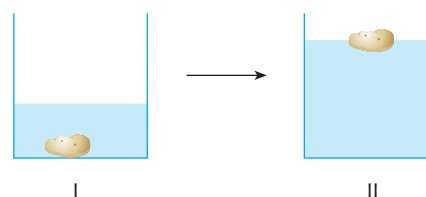
e) 2.052

b) 171

d) 1.026

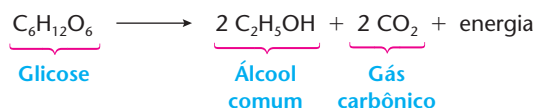
- 20 (Enem-MEC) No processo de fabricação de pão, os paideiros, após prepararem a massa utilizando fermento biológico, separam uma porção de massa em forma de "bola" e a mergulham num recipiente com água, aguardando

que ela suba, como pode ser observado, respectivamente, em I e II do esquema abaixo.



Quando isso acontece, a massa está pronta para ir ao forno. Um professor de Química explicaria esse procedimento da seguinte maneira:

"A bola de massa torna-se menos densa que o líquido e sobe. A alteração da densidade deve-se à fermentação, processo que pode ser resumido pela equação



Considere as afirmações abaixo.

- I. A fermentação dos carboidratos da massa de pão ocorre de maneira espontânea e não depende da existência de qualquer organismo vivo.
- II. Durante a fermentação, ocorre produção de gás carbônico, que se vai acumulando em cavidades no interior da massa, o que faz a bola subir.
- III. A fermentação transforma a glicose em álcool. Como o álcool tem maior densidade do que a água, a bola de massa sobe.

Dentre as afirmativas, apenas:

a) I está correta.

d) II e III estão corretas.

b) II está correta.

e) III está correta.

c) I e II estão corretas.

LEITURA

ENGENHARIA GENÉTICA

A Humanidade vem acumulando conhecimento sobre a agricultura e a criação de animais há muitos milênios. Ao longo do tempo, aprendeu a fazer **cruzamentos** entre diferentes plantas e entre diferentes animais para obter novas espécies mais resistentes e que melhor se adaptassem às suas necessidades. Essa técnica vem sendo usada até os dias atuais. De fato, usamos atualmente o **milho híbrido**, que dá espigas maiores, com grãos maiores e é mais resistente às pragas e intempéries do que seus "antepassados". Por seleção e cruzamento de várias raças de gado bovino, foram obtidos animais de maior produção leiteira ou, então, raças mais apropriadas para a produção de carne; e assim por diante.

Os processos de **fermentação** usados na produção do pão, do vinho, da cerveja, do queijo, do iogurte etc. são também muito antigos. Os microorganismos responsáveis por essas fermentações foram também sendo selecionados com o tempo, a fim de termos produção maior, mais rápida e de melhor qualidade dos produtos desejados.

Observe, porém, que os processos descritos são muito lentos, pois exigem uma paciente procura e seleção dos ancestrais. Além disso, é preciso realizar um grande número de cruzamentos, que podem ou não levar ao resultado desejado.

Um grande passo dado pela Humanidade foi o desenvolvimento das técnicas de **clonagem**. Nesse caso, pode-se, por exemplo, partir de **uma única célula** vegetal (retirada da planta-mãe) e criar milhares de plantas **totalmente iguais entre si**, que são chamadas de **clones** da planta-mãe. Essa técnica poderá causar uma revolução na agricultura, aumentando a produção e a qualidade de frutas, hortaliças, tubérculos etc., e poderá talvez ajudar a resolver o problema da fome no mundo. Também o reflorestamento e a exploração da madeira poderão se beneficiar, já que, a partir de uma árvore de eucalipto, por exemplo, poderemos obter, em um ano, 1,5 bilhão de mudas, enquanto pelos processos comuns seriam obtidas apenas 400 mudas.



Devemos, porém, ressaltar que essa metodologia apresenta sérios riscos. De fato, a homogeneização genética das plantas as torna extremamente suscetíveis às pragas e pode aumentar o problema da fome em vez de reduzi-lo. Um exemplo típico foi o da “revolução verde”, na década de 1960, idealizada pela ONU, em vários países como Tailândia, Filipinas etc.: introduziu-se uma linhagem de arroz que deveria ter alta produtividade, mas que, infelizmente, sucumbiu às pragas, deixando esses países em grave crise de abastecimento desse importante cereal. Por esse motivo, muitos cientistas e pensadores são contra o excessivo selecionamento das variedades vegetais, passando então a advogar a preservação da **biodiversidade** natural, em respeito às futuras gerações humanas.

Dos vegetais, a clonagem foi aplicada aos animais. Foi muito comemorado o nascimento, em 1997, de Dolly, a primeira ovelha clonada do mundo. Nessa experiência, uma célula madura e diferenciada foi retirada de uma ovelha doadora adulta e, a seguir, colocada no útero de outra ovelha, que serviu como mãe de aluguel. Um dos problemas observados na ovelha Dolly foi seu envelhecimento precoce.



Ovelha Dolly no Instituto Roslin, Escócia (1996).

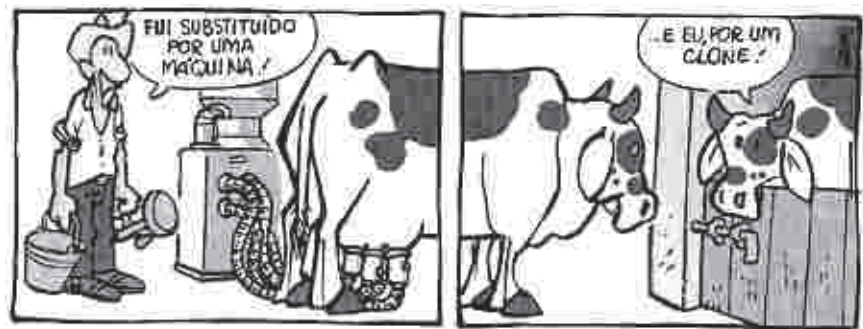
Já em 1999, cientistas notaram que as células de seu corpo mostravam sinais de envelhecimento precoce, e em 2002 verificaram que ela desenvolveu artrite, o que acendeu o debate sobre as consequências da clonagem.

Após ser diagnosticada com uma doença pulmonar progressiva, foi sacrificada com seis anos de idade. Uma ovelha normal pode viver de 11 a 12 anos.

Um avanço ainda maior, no campo da Genética, ocorreu na década de 1970 com o advento da **Engenharia Genética**, também chamada de técnica do **DNA-recombinante**. Nessa nova área do conhecimento humano, uma das primeiras vitórias foi a produção da **insulina humana**. Insulina é um hormônio produzido no pâncreas, que controla o metabolismo do açúcar no corpo humano e cuja falta acarreta o tipo comum de diabetes. Daí a necessidade do diabético de tomar doses diárias de insulina, a qual antigamente era extraída do pâncreas de boi ou de porco, a preços elevados.

Em linhas gerais, na técnica do DNA-recombinante, um pedaço do DNA de um organismo é introduzido no DNA de um segundo organismo, dando origem a um terceiro organismo, **totalmente diferente dos iniciais** (diferentemente da clonagem que reproduz seres sempre iguais entre si). No caso particular da produção da insulina humana, retirou-se um fragmento do DNA humano que continha o gene produtor da insulina e, a seguir, introduziu-se esse fragmento no DNA de uma bactéria denominada *Escherichia coli*. A nova bactéria, assim “engenheirada”, passou então a produzir a insulina humana.

A técnica do DNA-recombinante, ou Engenharia Genética, é, sem dúvida, revolucionária, pois, em lugar de demoradas seleções e cruzamentos entre vegetais ou animais, para obter “descendentes” mais produtivos, a humanidade pode agora **criar seres vivos absolutamente novos** — são os **transgênicos** vegetais e animais.



Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 21 Qual é a idéia geral dos cruzamentos vegetais e animais?
- 22 Qual é a idéia geral da clonagem?
- 23 Qual é a idéia geral da Engenharia Genética?

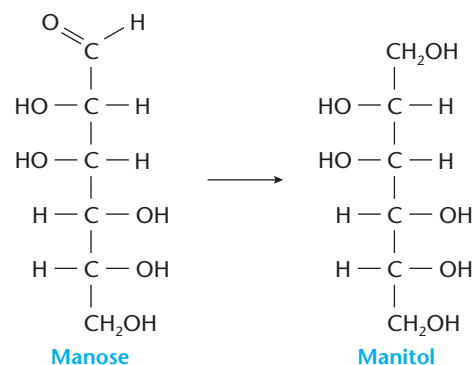
DESAFIO

Registre as respostas em seu caderno

- 24 (UCDB-MS) O manitol, que é usado como substituto do açúcar em alimentos dietéticos, pode ser obtido a partir da manose pela reação ao lado:

É correto afirmar que:

- a manose apresenta 4 carbonos quirais e o manitol 5, e a reação é uma oxidação.
- ambos apresentam 4 carbonos quirais, e a reação é uma oxidação.
- ambos apresentam 4 carbonos quirais, e a reação é uma redução.
- a manose apresenta 5 carbonos quirais e o manitol 6, e a reação é uma redução.
- ambos apresentam 4 carbonos quirais, e a reação é uma hidrólise.



- 25 (PUC-Campinas-SP) Certos alimentos dietéticos contêm frutose, em vez de glicose. A frutose é:
- isômero funcional da glicose.
 - diferenciada da glicose por não reagir com íons Cu^{2+} (aq), em condições apropriadas, formando Cu_2O (reação de Benedict).
 - carboidrato presente em frutas.

Dessas afirmações:

- somente I é correta.
- somente II é correta.
- somente III é correta.
- somente I e III são corretas.

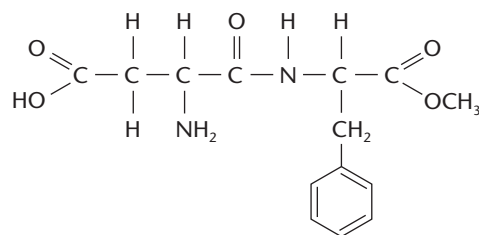
e) I, II e III são corretas.

- 26 (Vunesp) O adoçante artificial aspartame tem fórmula estrutural. Sobre o aspartame, são feitas as seguintes afirmações:

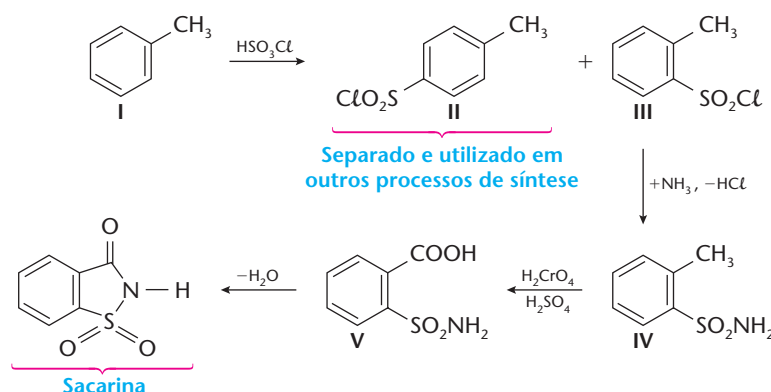
- apresenta as funções éster e amida.
- não apresenta isomeria óptica.
- sua fórmula molecular é $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5$.

Das afirmações apresentadas:

- apenas I é verdadeira.
- apenas I e II são verdadeiras.
- apenas I e III são verdadeiras.
- apenas II e III são verdadeiras.
- I, II e III são verdadeiras.



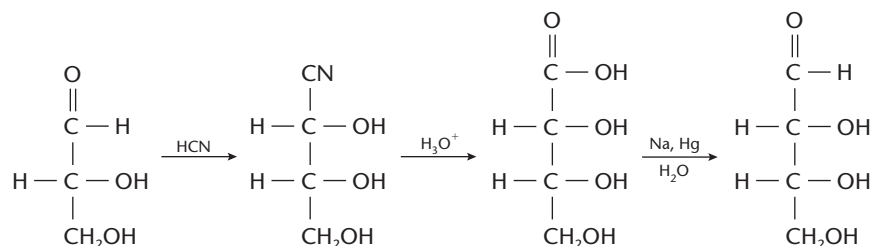
- 27 (UFMG) A síntese comercial da sacarina está representada no esquema seguinte:



- O teste com NaHCO_3 (aq) diferencia as soluções das substâncias IV e V, porque NaHCO_3 (aq) reage apenas com uma delas. Escreva a equação da reação envolvida e descreva o que pode ser observado visualmente no frasco da reação.
 - Indique, entre as substâncias de I a V, aquelas que são isômeros estruturais. Explique sua resposta.
 - Ordene as substâncias I, IV e V de acordo com a ordem crescente de suas polaridades. Justifique sua resposta.
- 28 (UFRRJ) Edulcorantes são substâncias orgânicas artificiais, não açucaradas, que dão sabor aos alimentos, podendo ser calóricos ou não. O consumo desses aditivos é regulado pela Organização Mundial de Saúde e, sendo conhecido por "Ingestão Diária Aceitável" (IDA), um desses compostos é o ciclamato, utilizado como adoçante dietético, nos refrigerantes *light*, *diet* etc. O limite máximo de ingestão diária aceitável do ciclamato é de 11 mg/kg de peso corporal. Sabendo que na fabricação de um refrigerante *light* utiliza-se a concentração de 317 mg/L, pede-se:
- A quantidade máxima diária desse edulcorante que uma pessoa de 58 kg pode ingerir.
 - O volume, em litros, do refrigerante que essa pessoa pode consumir diariamente.

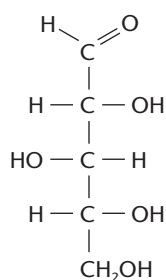


- 29 (UCDB-MS) A síntese de Kiliani-Fischer de açúcares foi muito importante para o esclarecimento da química de açúcares. Um exemplo dessa reação é a transformação do D-gliceraldeído em D-eritrose e D-treose. A reação abaixo mostra somente a obtenção de eritrose:

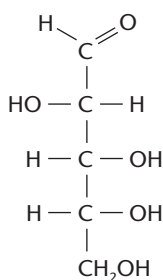


As três etapas correspondem respectivamente a reações de:

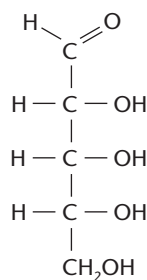
- a) substituição, redução e hidrólise. c) adição, redução e hidrólise. e) redução, hidrólise e adição.
b) substituição, hidrólise e redução. d) adição, hidrólise e redução.
- 30 (UFC-CE) Diversos tipos de compostos orgânicos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos por ação de vários reagentes, tais como KMnO_4 , HNO_3 etc. D-xilose, D-arabinose, D-ribose e D-lixose, por exemplo, são compostos naturais que possuem grupos funcionais que podem ser oxidados a ácidos dicarboxílicos com fórmula molecular $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$. Os compostos naturais, abaixo indicados de maneira simplificada através de fórmulas planas, possuem estruturas assimétricas com carbonos assimétricos.



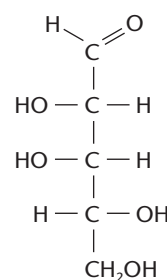
D-xilose



D-arabinose



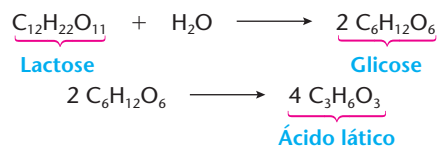
D-ribose



D-lixose

Com relação a esses compostos, identifique a alternativa que indica corretamente aqueles que fornecem, após oxidação, ácidos dicarboxílicos com estruturas simétricas, ou seja, que possuam plano de simetria (forma *meso*: inativo por compensação interna).

- a) D-xilose e D-arabinose c) D-arabinose e D-ribose e) D-xilose e D-lixose
b) D-xilose e D-ribose d) D-arabinose e D-lixose
- 31 (Vunesp) A fonte energética primária do corpo humano vem da reação entre a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) em solução e o oxigênio gasoso transportado pelo sangue. São gerados dióxido de carbono gasoso e água líquida como produtos. Na temperatura normal do corpo ($36,5^\circ\text{C}$), a interrupção do fornecimento energético para certos órgãos não pode exceder 5 minutos. Em algumas cirurgias, para evitar lesões irreversíveis nesses órgãos, decorrentes da redução de oxigenação, o paciente tem sua temperatura corporal reduzida para 25°C , e só então a circulação sanguínea é interrompida.
- a) Escreva a equação química balanceada que representa a reação entre a glicose e o oxigênio.
b) Explique por que o abaixamento da temperatura do corpo do paciente impede a ocorrência de lesões durante a interrupção da circulação.
- 32 (Fuvest-SP) A vitamina C é muito utilizada como aditivo de alimentos processados. Sua propriedade antioxidante se deve à capacidade de ser oxidada pelo oxigênio do ar, protegendo da oxidação outras substâncias presentes nos alimentos. Um certo alimento processado, inicialmente embalado a vácuo, é aberto e armazenado sob duas condições diferentes:
- I. em refrigerador a 4°C ;
II. em armário fechado à temperatura ambiente (25°C).
- a) Mostre em um gráfico como varia o teor de vitamina C com o tempo para cada uma dessas condições. Identifique as curvas e explique comparativamente o comportamento delas.
b) Além da capacidade de reagir com o oxigênio do ar, dê duas outras características que uma substância deve apresentar para poder ser utilizada como substituto da vitamina C em alimentos processados.
- 33 (UFF-RJ) Sabe-se que uma amostra de 10,0 mL de leite bovino continha, inicialmente, 0,50 g de lactose (açúcar encontrado no leite dos mamíferos). Após algum tempo, ao realizar-se uma análise para a determinação da massa, em grama, de ácido láctico (monoprótico) existente nessa amostra foram necessários 40,0 mL de solução de NaOH $0,10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Tem-se a transformação:



A partir dessas informações, determine o percentual de lactose presente na amostra analisada.

Capítulo 15

LIPÍDIOS

CORDEIA MOLLOY / SPL-Stock Photos



Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Glicerídeos
- 3 Cerídeos
- 4 Química da limpeza. Sabões e detergentes
- 5 Lipídios complexos

Leitura: *A Química da beleza*

Óleos, azeite, banha, manteiga e margarina são exemplos de alimentos ricos em lipídios.

Apresentação do capítulo

No capítulo anterior estudamos os **glicídios**, que são compostos de grande importância biológica. Dentro do mesmo enfoque, vamos considerar agora a classe dos **lipídios**, na qual encontramos muitos produtos naturais, como óleos, gorduras, ceras, além de compostos mais complexos, que são indispensáveis ao funcionamento do nosso organismo.

Para avaliar a importância dos lipídios, basta considerar que óleos e gorduras são indispensáveis à alimentação. Além disso, é a partir de óleos e gorduras que são fabricados os sabões, os sabonetes e outros produtos de limpeza.

1 INTRODUÇÃO

De um modo bastante amplo, o termo **lipídios**, ou **lípidos** (do grego *lipos*, “gordura”), engloba todas as substâncias gordurosas existentes nos reinos vegetal e animal. Alguns exemplos, bastante comuns, são os óleos e as gorduras vegetais e animais, que têm grande importância na alimentação e na constituição das células vivas.

Os lipídios são substâncias untuosas ao tato, deixam mancha translúcida sobre o papel (“mancha de gordura”), são insolúveis em água e solúveis nos solventes orgânicos (éter, clorofórmio, benzeno etc.).

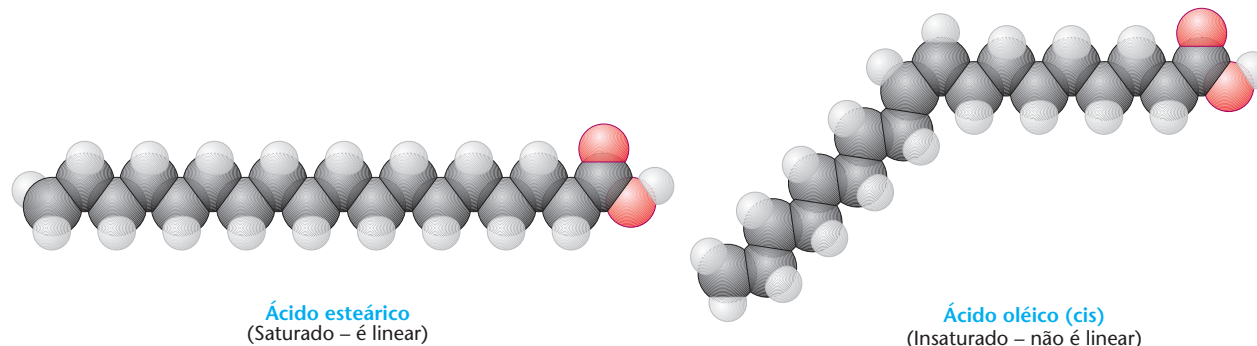
Uma primeira classificação dos lipídios é a que os divide em: **lipídios simples** e **lipídios complexos**.

Os **lipídios simples** são **ésteres** de ácidos graxos com os mais variados álcoois. Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos, de cadeia normal, saturados ou insaturados, que contêm número par de átomos de carbono (geralmente superior a dez). Damos, a seguir, uma tabela com alguns ácidos graxos:

	Ácidos graxos		Ocorrência
Saturados	Ácido láurico	$C_{11}H_{23} - COOH$ ou $CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Gordura de coco
	Ácido mirístico	$C_{13}H_{27} - COOH$ ou $CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Noz moscada
	Ácido palmítico	$C_{15}H_{31} - COOH$ ou $CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Gordura de palma
	Ácido esteárico	$C_{17}H_{35} - COOH$ ou $CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Gordura de boi
Insaturados	Ácido oléico	$C_{17}H_{33} - COOH$ ou $CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COOH$	Óleo de oliva
	Ácido linoléico	$C_{17}H_{31} - COOH$ ou $CH_3(CH_2)_4CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$	Óleo de soja
	Ácido linolênico	$C_{17}H_{29} - COOH$ ou $CH_3CH_2CH = CHCH_2CH = CHCH_2CH = CH(CH_2)_7COOH$	Óleo de linhaça

Os **ácidos graxos insaturados** costumam ser divididos em: **monoinsaturados**, como é o caso do ácido oléico, que tem apenas **uma** ligação dupla; e **poliinsaturados**, como são o ácido linoléico (com duas ligações duplas) e o ácido linolênico (com três ligações duplas), e assim por diante.

Do ponto de vista estrutural, os **ácidos graxos saturados** são lineares, enquanto os insaturados não o são, devido à existência da isomeria cis-trans nas ligações duplas. No entanto, na Natureza predominam (cerca de 90%) os isômeros cis.

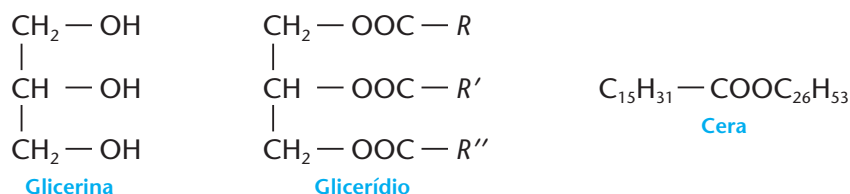


Vários alimentos, como os apresentados nesta foto, contêm lipídios.

THAIS BOTELOHO / CID

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

Nos **lipídios simples**, o álcool mais freqüente é a **glicerina** — triálcool responsável pela formação de óleos e gorduras vegetais e animais (são os ésteres denominados glicerídios). As **ceras**, por sua vez, são formadas por ésteres dos ácidos graxos com álcoois de cadeias longas (chamados álcoois superiores).



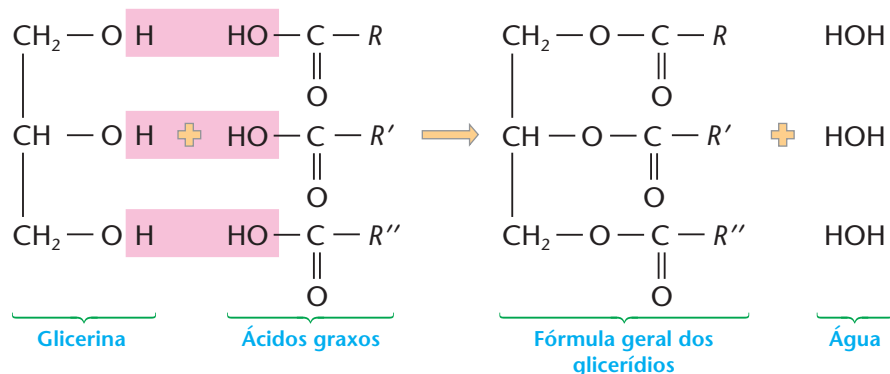
Os **lipídios complexos** em geral **não são ésteres, mas moléculas grandes**, freqüentemente cíclicas, contendo nitrogênio, fósforo etc. São compostos de grande importância biológica, pois constituem os hormônios, os componentes das células nervosas e cerebrais etc.

2 GLICERÍDIOS

2.1. Conceitos gerais

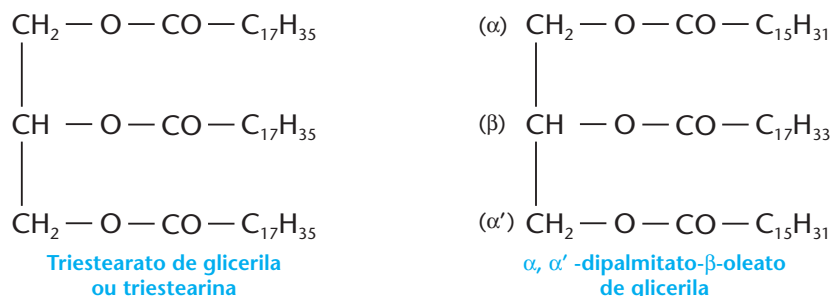
Glicerídios ou glicéridos são ésteres da glicerina com ácidos graxos.

Teoricamente a reação de formação de um glicerídio é a seguinte (lembre-se de que, nos seres vivos, as reações seguem caminhos muito mais complexos):



No exemplo acima, foi suposta a esterificação dos três grupos OH da glicerina e, assim, o produto final pode ser chamado de **triglicerídio** ou **triglicérido**. Conforme R , R' , R'' sejam iguais ou diferentes, classificamos os triglicerídios em **simples** ou **mistos**. Observamos também que, na Natureza, não são comuns os glicerídios com apenas um ou dois grupos OH esterificados.

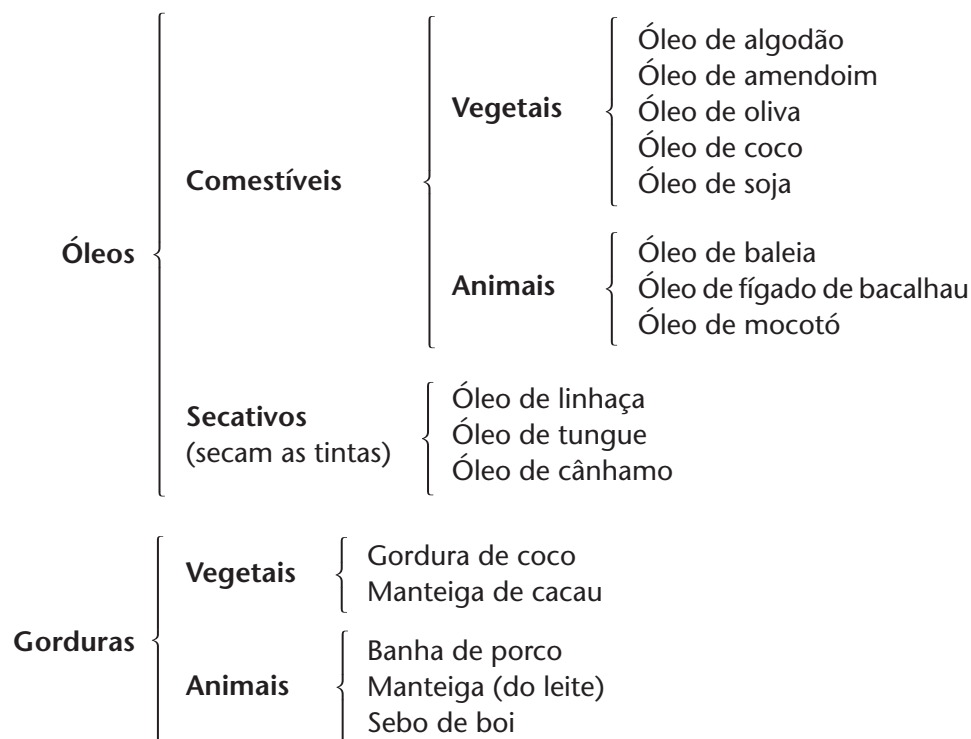
A nomenclatura é idêntica à dos ésteres:



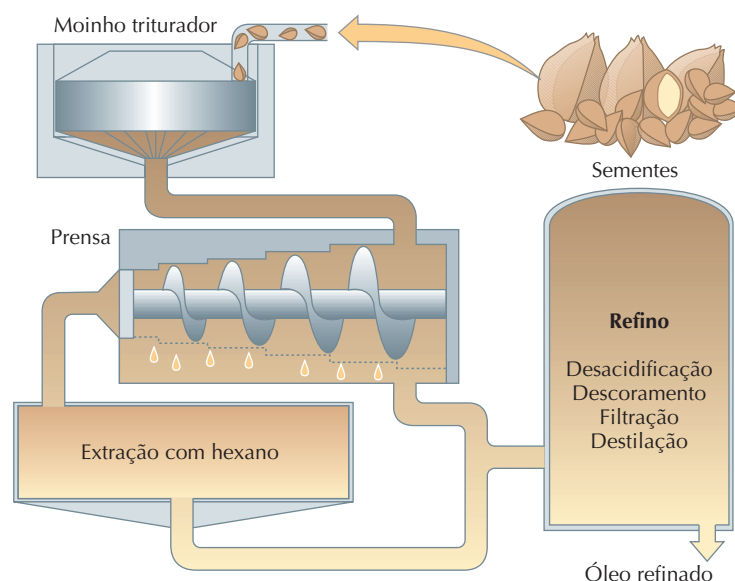
Uma classificação de grande importância prática é a que divide os glicerídios em:

- **óleos** — quando são **líquidos** em condições ambientes;
- **gorduras** — quando são **sólidos** em condições ambientes.

Alguns exemplos comuns são:



O esquema a seguir nos dá a idéia de como o óleo vegetal é extraído das sementes e refinado.



Do ponto de vista químico, verifica-se que os **óleos são formados, principalmente, por ésteres de ácidos insaturados**, enquanto as **gorduras são formadas por ésteres de ácidos saturados**.

Uma consequência importante desse fato é a seguinte: **hidrogenando** (utilizando $H_2 + Ni$ como catalisador) as **ligações duplas existentes num óleo, podemos transformá-lo numa gordura**. Esse é o princípio de fabricação das **margarinas** a partir de óleos vegetais.

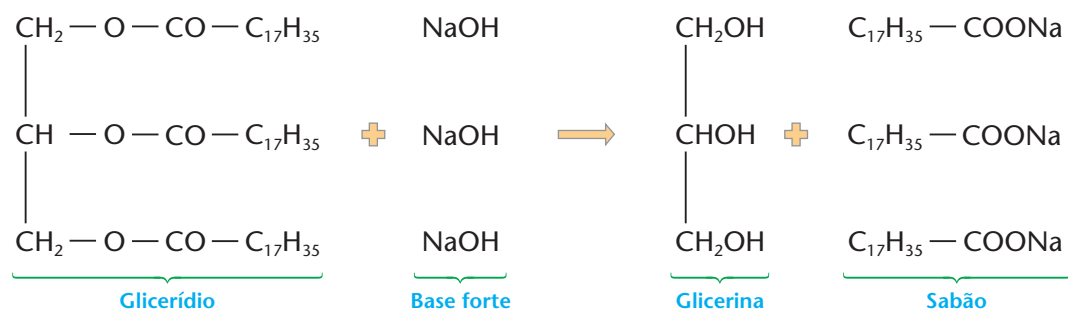
Outro fato interessante ocorre nas chamadas tintas a óleo, fabricadas com óleos secativos, que são poliinsaturados: o oxigênio do ar quebra as ligações duplas e une as moléculas do óleo entre si (reação de polimerização), dando a película rígida que caracteriza a pintura.



Quadro sendo pintado com tinta a óleo.

2.2. Reação de saponificação dos glicerídios

É a reação com bases fortes, cujo nome lembra a fabricação de sabões:



Os **sabões** são misturas de sais de ácidos graxos. Os mais comuns são os sabões de sódio; os de potássio são mais moles ou até mesmo líquidos; os de alumínio e os de cromo, obtidos diretamente dos ácidos graxos, são usados no tingimento de tecidos.

A glicerina, também produzida por meio dessa reação, é usada em sabonetes e cremes de beleza como **umectante**, ou seja, para manter a umidade da pele.

2.3. Índices de óleos e gorduras

Para determinar certas características de um óleo ou de uma gordura, costuma-se submetê-los a determinadas reações, das quais resultam duas **medidas** ou **índices**:

- **índice de saponificação** — número de miligramas de KOH necessário para saponificar completamente 1 g de óleo ou gordura; quanto maior for esse índice, menor será a massa molar do óleo ou da gordura;
- **índice de iodo** — número de gramas de iodo necessário para reagir com 100 g de óleo ou gordura; quanto maior for o índice de iodo, maior será o número de ligações duplas existentes no óleo ou na gordura.

Exemplos:

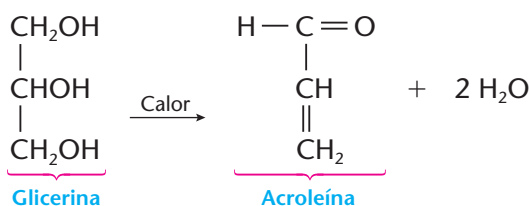
	Índice de saponificação (mg)	Índice de iodo (g)
Manteiga	210 a 235	25 a 50
Banha de porco	190 a 200	45 a 60
Óleo de algodão	190 a 200	100 a 120
Óleo de linhaça	190 a 195	175 a 180

2.4. Rancificação

É um tipo de reação complexa, provocada por microorganismos e pelo oxigênio do ar, que acarreta a quebra da cadeia dos glicerídios, com formação de ácidos de **cheiro rançoso**. Exemplo comum é a rancificação da manteiga, que se torna não-comestível.

2.5. Aquecimento

Sob aquecimento intenso, os óleos e as gorduras se decompõem, e, em particular, a glicerina dá origem à **acroleína**, que é uma das responsáveis pelo cheiro penetrante de óleo ou gordura queimados:





METABOLISMO DOS LIPÍDIOS

De início, é oportuno lembrar que todos os organismos, vegetais e animais, têm em sua constituição:

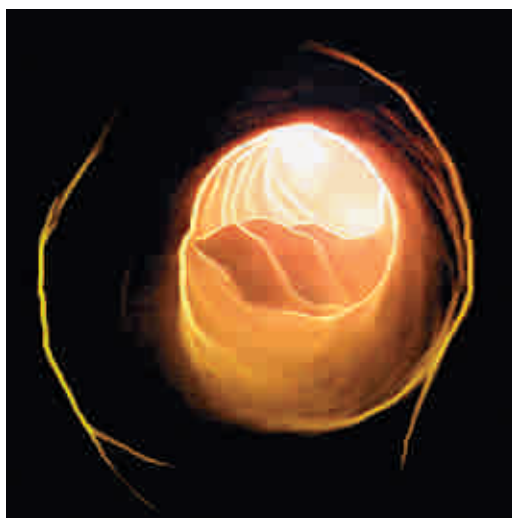
- grande porcentagem de água, que mantém **dissolvidos** os compostos iônicos ou polares (**substâncias hidrossolúveis**), como por exemplo os sais minerais, os açúcares simples etc.;
- boa porcentagem de substâncias gordurosas que formam a estrutura das células vivas ou que se mantêm, em **forma coloidal**, no citoplasma das células, na seiva dos vegetais, no sangue dos animais etc. (**substâncias lipossolúveis**); nesse grupo estão os lipídios.

Em particular, os glicerídios (óleos e gorduras) são alimentos muito importantes para nosso organismo. No estômago e nos intestinos existem as enzimas **lipases**, que catalisam a hidrólise dos glicerídios, resultando na formação de glicerina e ácidos graxos. Nesse processo, participam também os **sais biliares**, produzidos pelo fígado, que ajudam a dispersão das gorduras em partículas coloidais, atuando então como verdadeiros detergentes. No processo do metabolismo, nosso organismo dá três destinos à glicerina e aos ácidos graxos assim formados:

- a) reagrupa-os em moléculas mais complexas, que constituirão as células, os tecidos etc.;
- b) queima-os para obter energia, sendo interessante notar que os lipídios liberam 9 kcal/g, energia superior à da queima dos carboidratos e das proteínas, que é da ordem de 4 kcal/g;
- c) guarda-os, na forma de novas moléculas, nos tecidos adiposos do organismo (fato que, ocorrendo em excesso, leva uma pessoa a engordar). A gordura é um **material de reserva** do nosso organismo; sua queima, contudo, é mais difícil do que a dos carboidratos, pois estes têm moléculas mais simples que as dos lipídios.

O fato de a gordura ser um material de reserva torna-se ainda mais evidente em animais que vivem em situações ambientais extremas: os ursos são gordos para poderem enfrentar seus longos períodos de hibernação; os camelos têm depósitos de gordura em suas corcovas, para agüentar a travessia dos desertos praticamente sem alimentação; e assim por diante.

Outro aspecto interessante a ser comentado é o fato de as reações em nosso organismo serem muito seletivas. Vimos, na página 338, que os ácidos graxos, presentes nos glicerídios, podem ser saturados ou insaturados. Está provado, pela Medicina, que gorduras saturadas (banha, manteiga etc.) provocam entupimento nas artérias — é a chamada **aterosclerose**; em particular, quando isso ocorre nas coronárias (artérias que irrigam o coração), a pessoa fica propensa a um infarto; daí a recomendação médica para seguirmos regimes alimentares com menos gorduras e mais óleos insaturados e poliinsaturados (além dos exames para determinar o teor de triglicerídios no sangue).



ZEPHYR / SPL-Stock Photos

Imagem tomográfica da seção transversal da artéria carótida parcialmente obstruída por placas de ateroma. Imagem colorizada artificialmente.

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

O MAGO DE ID



Brant Parker & Johnny Hart

2004 TRIBUNE MEDIA /
INTERCONTINENTAL PRESS

3 CERÍDIOS

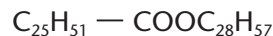
Cerídios, ou céridos, são ésteres de ácidos graxos superiores com álcoois superiores:



Palmitato de cerila
(Cera de palmeiras)



Cerotato de cetila
(Cera de lâ)



Um dos componentes
da cera de abelha.

Esses ésteres constituem as ceras. As ceras se classificam em **ceras vegetais**, por exemplo, cera de carnaúba, e **ceras animais**, por exemplo, cera de abelhas (Foto A).

Os vegetais, por exemplo, têm suas folhas revestidas de cera, evitando assim a evaporação excessiva da água. Os patos e outros pássaros aquáticos, por exemplo, têm suas penas revestidas por gorduras, que, assim, não se encharcam de água, o que inclusive facilita a flutuação desses animais (Foto B).

Industrialmente as ceras são usadas na fabricação de vernizes, graxas para sapato, velas, medicamentos etc.



A cera de abelha é uma mistura de vários cerídios.



As penas dos patos são revestidas de matéria gordurosa que ajuda na flutuação.

REVISÃO

Responda em
seu caderno

- O que são lipídios?
- O que são óleos e gorduras vegetais e animais?
- Geralmente em condições ambientes, qual tipo de lipídios chamamos de óleo e qual chamamos de gordura?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas
em seu caderno

- (ITA-SP) As gorduras e óleos de origem animal e vegetal de uso mais comum (banha, sebo, óleo de caroço de algodão, óleo de amendoim etc.) são constituídos essencialmente de:
 - ácidos carboxílicos alifáticos.
 - hidrocarbonetos não-saturados.
 - misturas de parafinas e glicerinas.
 - ésteres de ácidos carboxílicos de número de carbonos variável e glicerina.
 - éteres derivados de álcoois com um número de carbonos variável.
- (UFRGS-RS) Um composto alimentar rico em triglicerídios saturados é:
 - a gordura animal.
 - o óleo vegetal.
 - a gelatina.
 - a proteína de soja.
 - o doce de abóbora em calda.



- 3 (Vunesp-SP) Na obtenção de margarina a partir da hidrogenação de óleos vegetais, uma das reações que ocorre é representada por:



A respeito desse processo são feitas as três seguintes afirmações:

- I. A transformação de ácido oléico em esteárico envolve uma reação de adição.
II. Dos dois ácidos, somente o oléico apresenta isomeria cis-trans.
III. O ácido esteárico é mais resistente à oxidação pelo oxigênio do ar que o ácido oléico.

Está(ão) correta(s):

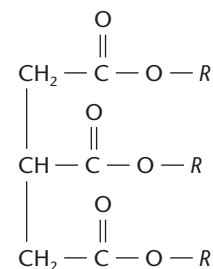
- a) apenas I. b) apenas II. c) apenas I e III. d) apenas II e III. e) I, II e III.

- 4 (UFRGS-RS) Um óleo de massa molar 900 g/mol, obtido pela combinação de glicerol com um ácido graxo, apresenta a fórmula estrutural representada ao lado.

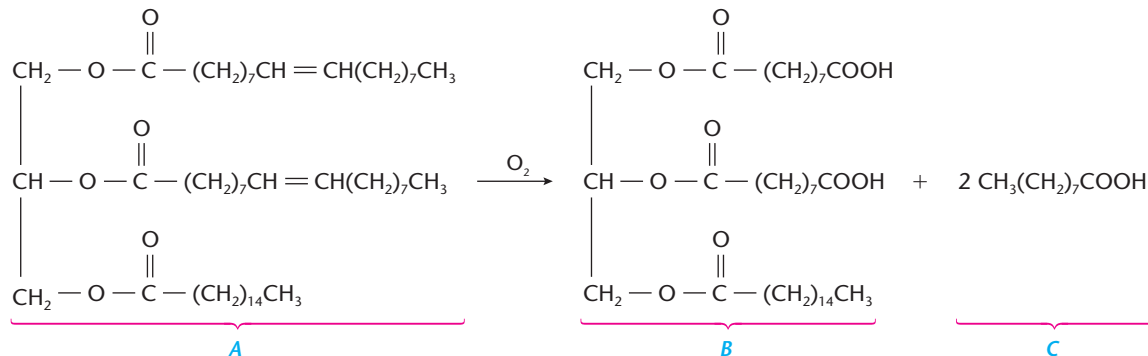
Sabendo que o ácido graxo que originou *R* é monoinsaturado, a massa, em gramas, de hidrogênio necessária para transformar 12 kg desse óleo em gordura saturada é:

- a) 0,04
b) 13
c) 40
d) 80
e) 1.800

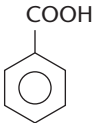
(Dados: massas molares, em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16.)



- 5 (UnB-DF) A rancidez da manteiga (cheiro desagradável e sabor azedo) é causada pela oxidação de um dos seus componentes, conforme ilustrado abaixo:



Para dificultar a rancificação, compostos fenólicos são adicionados à manteiga como antioxidantes. Julgue os itens a seguir, identificando os corretos:

- a) O composto A é um triéster. c) A oxidação produz ácidos carboxílicos.
b) A fórmula do fenol é  d) Na molécula de A, há a possibilidade de ocorrência de isomeria cis-trans.
e) Um dos produtos da hidrólise do composto A é o 1,2,3-propanotriol.

- 6 (UFRGS-RS) É costume tratar-se manteiga rancificada com bicarbonato de sódio para torná-la aproveitável. Nesse processo ocorre:

- a) uma reação de esterificação. c) a liberação de glicerina. e) a liberação de ácidos graxos.
b) a neutralização de ácidos graxos. d) a regeneração dos glicerídios.

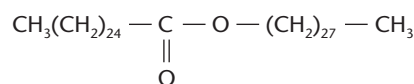
- 7 (UFRGS-RS) Em uma determinada amostra contendo ácido palmítico gastou-se 40,0 mL de NaOH a 0,250 mol/L para neutralizá-lo.

(Dados: Fórmula do ácido palmítico = $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ e massa molecular = 256,00 u.)

A quantidade, em gramas, de ácido encontrada é de:

- a) 0,13 b) 0,26 c) 1,28 d) 2,56 e) 6,40

- 8 (UCSal-BA) Um dos componentes da cera de abelha é a substância:



Essa substância, se for hidrolisada, formará:

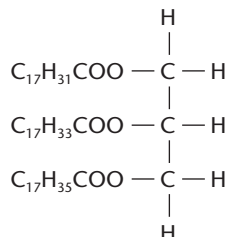
- a) dois ácidos carboxílicos. d) um aldeído e um ácido carboxílico.
b) um aldeído e um álcool. e) um álcool e um ácido carboxílico.
c) uma cetona e um álcool.



EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

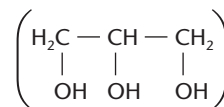
Registre as respostas
em seu caderno

- 9 (FMIT-MG) Confundem-se freqüentemente óleos com gorduras. A diferença entre eles é:
- Os óleos apresentam água de hidratação.
 - O peso molecular dos óleos é maior que o das gorduras.
 - Predominantemente os óleos apresentam cadeias insaturadas.
 - Predominantemente os óleos apresentam cadeias saturadas.
 - Somente os óleos possuem glicerol.
- 10 (FCMSCSP-SP) A fórmula estrutural



refere-se a moléculas de:

- óleo vegetal saturado.
 - óleo animal saturado.
 - óleo vegetal ou animal insaturado.
 - sabão de ácidos graxos saturados.
 - detergente de ácidos graxos insaturados.
- 11 (Vunesp-SP) Álcoois reagem com ácidos carboxílicos para formar ésteres e água. Triglicerídios (gorduras e óleos) sintéticos podem ser obtidos a partir do glicerol (veja a fórmula estrutural ao lado):
- Escreva a equação química, utilizando fórmulas estruturais, da reação de 1 mol de glicerol com 3 mols de ácido *n*-hexanóico.
 - Quando submetido a hidrólise alcalina (saponificação), o triglicerídio dissolve-se com regeneração do glicerol e formação de sal. Escreva a reação de hidrólise do éster, utilizando NaOH. Dê o nome do produto que se forma junto com o glicerol.
- 12 (Osec-SP) O índice de iodo indica:
- o grau de acidez livre de uma gordura.
 - o grau de insaturações de um ácido graxo.
 - o número de oxidrilas alcoólicas de uma gordura.
 - o número de ramificações na cadeia de um ácido graxo.
 - a massa molecular aproximada de uma gordura.
- 13 (Uerj) "Um modo de prevenir doenças cardiovasculares, câncer e obesidade é não ingerir gordura do tipo errado. A gordura pode se transformar em uma fábrica de radicais livres no corpo, alterando o bom funcionamento das células. As consideradas boas para a saúde são as insaturadas de origem vegetal, bem como a maioria dos óleos. Quimicamente, os óleos e as gorduras são conhecidos como glicerídios, que correspondem a ésteres da glicerina, com radicais graxos."

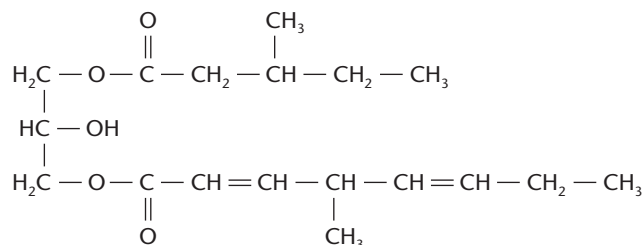


(Adaptado de *Jornal do Brasil*, 23/08/98)

Qual é a alternativa que representa a fórmula molecular de um ácido graxo de cadeia carbônica insaturada?

- $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$
 - $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2$
 - $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$
 - $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
- 14 (UFPEL-RS) "Ultimamente, o homem, preocupado em preservar sua saúde, procura alimentos que, além de fornecerem os nutrientes necessários à sua manutenção, possam prevenir doenças. Dentre as várias opções existentes, encontramos os compostos com ômega-3, que são ácidos graxos poliinsaturados, encontrados em animais marinhos, que ajudam a controlar os níveis de colesterol e de triglicerídios (acilgliceróis), evitando ou minimizando problemas cardíacos."

Observe a estrutura do acilglicerol abaixo e responda:



O salmão é rico em ômega-3.

- Ao sofrer hidrólise, o composto acima forma três estruturas. Qual é o nome, segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), do álcool e do ácido graxo saturado formados?
- Diga o nome dos grupos funcionais das estruturas formadas pela hidrólise do acilglicerol.

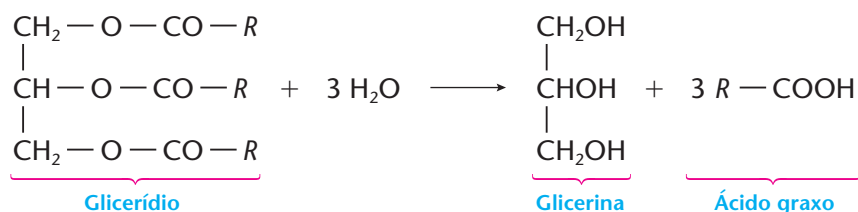
4 QUÍMICA DA LIMPEZA. SABÕES E DETERGENTES

4.1. Fabricação dos sabões

Segundo alguns historiadores, a reação de saponificação já era praticada pelos fenícios e pelos romanos antes de Cristo. Eles aqueciam gordura de cabra com cinzas vegetais, que contêm Na_2CO_3 e K_2CO_3 . O uso do sabão, contudo, só se intensificou no século XIX, com a descoberta dos micróbios, que fortaleceu a preocupação com a higiene pessoal.

No começo do século XX, era comum a fabricação caseira de sabão pelo aquecimento, em panelas de ferro, de sebo ou gordura de boi ou de porco com solução concentrada de soda cáustica (NaOH). Para facilitar a reação de saponificação era usado excesso de soda, que produzia um sabão final com forte caráter básico, que podia ir corroendo gradativamente as mãos das lavadeiras.

Atualmente, o sabão é obtido de **gorduras** (de boi, porco, carneiro etc.) ou de **óleos** (de algodão, vários tipos de palmeiras etc.). A hidrólise do glicerídeo pode, inclusive, ser feita apenas com água, em autoclaves a temperaturas elevadas, o que facilita o aproveitamento da glicerina:

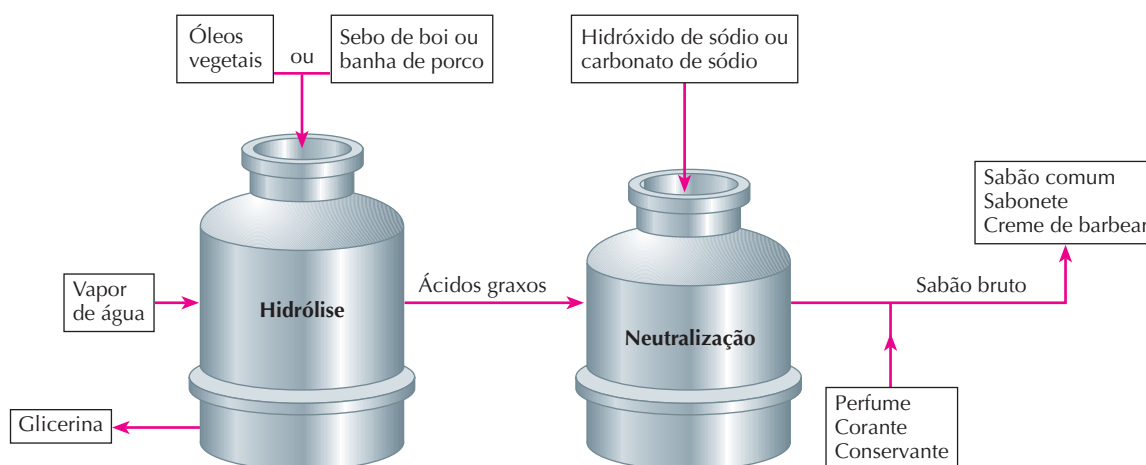


O ácido graxo será então neutralizado por:

- NaOH ou Na_2CO_3 , dando $\text{R} - \text{COONa}$ (sabões de sódio, em geral mais duros);
- KOH ou K_2CO_3 , dando $\text{R} - \text{COOK}$ (sabões de potássio, mais moles e usados, por exemplo, em cremes de barbear);
- hidróxidos de etanolamina, como, por exemplo, $(\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_3 \text{NHOH}$, dando $\text{R} - \text{COONH}(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH})_3$ (sabões de amônio, que são em geral líquidos e usados, por exemplo, em xampus).

De qualquer forma, o sabão mais comum é o de sódio. O sabão de sódio praticamente neutro, que contém glicerina, óleos, perfumes e corantes, é o **sabonete**.

O esquema a seguir nos dá a idéia de como são fabricados os **sabões** e os **sabonetes**.



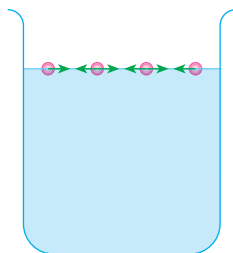
Sabões e detergentes têm largo emprego nas limpezas domésticas e industriais.

EDUARDO SANTALÍESTRA

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

4.2. Como o sabão limpa?

A água tem tensão superficial elevada, decorrente da atração (pontes de hidrogênio) entre as moléculas de sua superfície. Essa tensão superficial é responsável pela flutuação de pequenos objetos (agulha, lâmina de barbear, folhas etc.) e possibilita inclusive que pequenos insetos andem sobre a água.



A elevada tensão superficial da água ocorre devido à forte atração entre as moléculas de sua superfície.

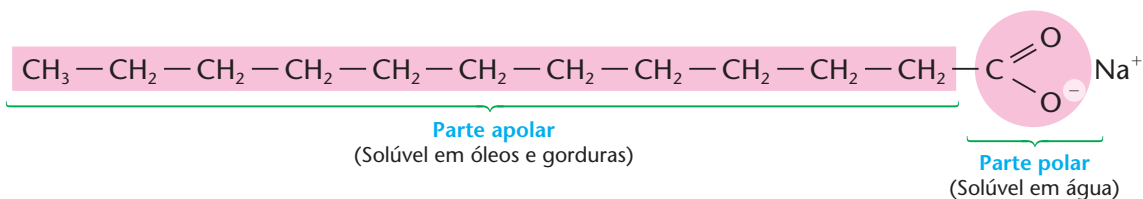


A lâmina de barbear flutua na água, em virtude da elevada tensão superficial desse líquido.



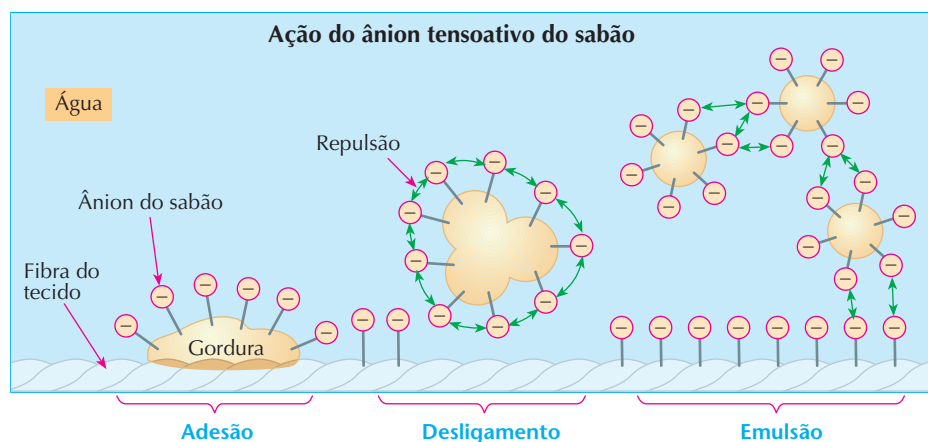
Enquanto o percevejo se mantém sobre a água, as patas do animal deformam a película superficial da água.

Os sabões são formados por moléculas que possuem uma cadeia carbônica longa, **apolar** e, portanto, **solúvel em gorduras** e também pelo grupo carboxilato (—COO^-), que é **polar** e, portanto, **solúvel em água**:



Esquemáticamente o sabão pode ser representado por $\text{—}\bigcirc\text{—}$.

O sabão remove a gordura porque a sua parte apolar atrai a gordura (e fica espetada nela), possibilitando a formação e a solubilização de gotículas de gordura na água, como mostramos na figura abaixo:



Os sabões são chamados, então, de substâncias:

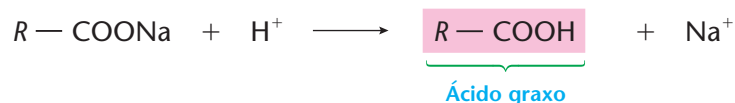
- **tensoativas**, porque diminuem a tensão superficial da água;
- **emulsificantes** ou **surfactantes**, porque promovem a aglomeração da gordura em pequenas gotículas.



4.3. Quando o sabão falha?

O sabão tem, sobre os detergentes, as seguintes vantagens: é mais barato, atóxico, fabricado a partir de matérias-primas renováveis (óleos e gorduras) e **biodegradável**, ou seja, consumido e destruído pelos microorganismos existentes na água, que desse modo não fica poluída. O sabão só apresenta problemas em dois casos principais:

1º caso: Quando a água utilizada tem caráter ácido, pois:



Essa reação libera o ácido graxo, que forma a gordura observada em tanques, pias e banheiras.

2º caso: Quando a água usada é dura, isto é, contém cátions metálicos, especialmente Ca^{2+} e Mg^{2+} , pois:

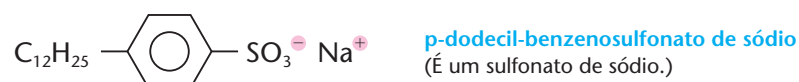


Os sais de cálcio e/ou magnésio dos ácidos graxos são insolúveis e formam crostas nos tanques, pias e banheiras.

4.4. A vez dos detergentes

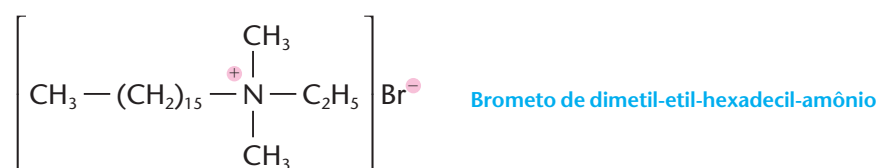
Os inconvenientes que acabamos de expor foram, entretanto, superados em parte pelos **detergentes**.

O que são detergentes? Os mais comuns são sais de sódio de sulfatos de alquilas de cadeia longa ou de ácidos sulfônicos também de cadeia longa. Por exemplo:



Esse tipo de detergente é chamado de **detergente aniônico**, pois a parte orgânica está situada no **ânion** do composto.

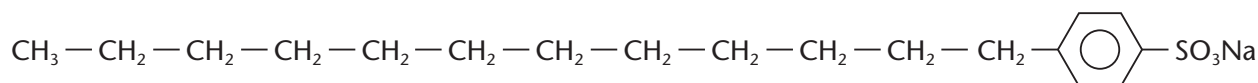
Existem também os **detergentes catiônicos**, em que a situação se inverte, como, por exemplo:







Posteriormente passou-se a usar **detergentes biodegradáveis**, que não apresentam esses inconvenientes e são formados por compostos orgânicos de cadeia linear:



Outro problema é o causado pelos fosfatos existentes na formulação dos detergentes. Como sabemos, os fosfatos são adubos ou fertilizantes das plantas e, quando atingem as águas dos rios e lagos, acabam provocando um crescimento exagerado de certas algas e plantas aquáticas (eutroficação ou eutrofização), que consomem boa parte do oxigênio da água. Isso acaba por impedir a existência de outras formas de vida, inclusive a dos peixes. Atualmente os fosfatos estão sendo substituídos, ao menos em parte, por carbonato de sódio, silicato de sódio, citrato de sódio e outras substâncias menos nocivas.

O MAGO DE ID



PARKER & HART



2004 TRIBUNE MEDIA / INTERCONTINENTAL PRESS

4.5. Os problemas ambientais

A água que consumimos é um bem precioso. Para acreditar nisso, basta pensar nas pessoas que vivem em regiões desérticas. Nas grandes cidades, a água sofre um tratamento complicado antes de chegar às casas, e freqüentemente nós a desperdiçamos sem maiores cuidados. Além disso, é comum também poluirmos a água mais do que deveríamos, sem nos lembrarmos de que essa mesma água retornará, pelos esgotos, aos rios que servirão a outras populações. Os sabões, os detergentes e os demais produtos de limpeza e de higiene podem agravar a poluição das águas.

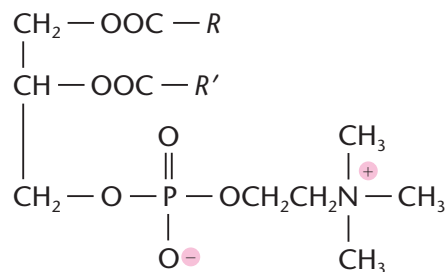
Por todos esses motivos:

- use somente produtos biodegradáveis;
- não use, se possível, produtos que contenham substâncias muito tóxicas (soda cáustica, cloro etc.);
- não use produtos em excesso (lembre-se, por exemplo, de que provavelmente com a metade do creme dental que você está habituado a usar, o efeito final será exatamente o mesmo);
- acostume-se a ler os rótulos dos produtos, pois assim você aprenderá a maneira correta de usá-los, evitando desperdícios;
- não se deixe seduzir por propagandas que possam levá-lo a adquirir produtos desnecessários (talvez você possa perfeitamente viver, por exemplo, sem xampus para lavar carros).

5 LIPÍDIOS COMPLEXOS

Sob esta designação são englobadas várias classes de compostos, de moléculas complexas, que são de grande importância biológica, tanto para os vegetais como para os animais.

Uma classe importante é, por exemplo, a dos **fosfoglicerídios**, em que a glicerina é esterificada não só por ácidos graxos, mas também por ácido fosfórico. Ao lado temos um exemplo de um fosfoglicerídio, que é uma **lecitina** — composto existente na gema do ovo, na soja, no cérebro etc. As lecitinas são usadas como agentes emulsificantes em alimentos, como a maionese, para evitar a separação das gorduras da fase aquosa.

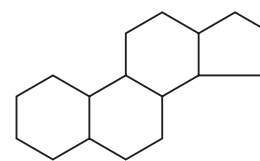


Exemplo de lecitina

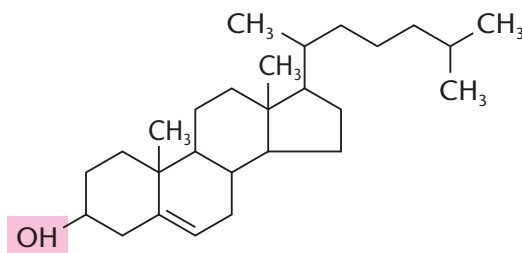


Outra classe importante é a dos **esteróides**, que existem em todas as plantas e animais, cuja estrutura cíclica está representada ao lado.

No reino animal, os esteróides mais abundantes são os derivados do **colesterol** ($C_{27}H_{46}O$). O colesterol é componente estrutural das membranas celulares e precursor de outros esteróides como, por exemplo, as vitaminas D e os hormônios sexuais testosterona (masculino) e estradiol (feminino).

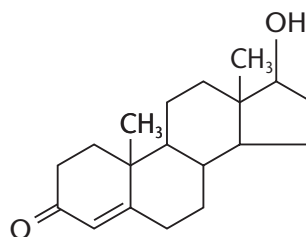


Núcleo central dos esteróides

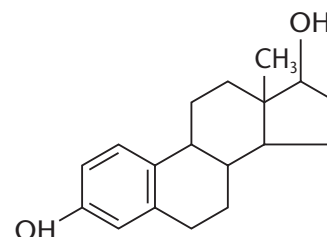


Colesterol

(A hidroxila assinalada pode formar ésteres com vários ácidos graxos.)



Testosterona



Estradiol

Em nosso organismo, o colesterol é muito importante. Ele é produzido principalmente no fígado, mesmo que nossa alimentação seja pobre em colesterol (um adulto, de peso médio, tem cerca de 250 g de colesterol em seu organismo). Um excesso de colesterol no sangue irá, porém, acentuar os efeitos das gorduras saturadas, como já explicamos na página 342, podendo iniciar um processo de obstrução das artérias (aterosclerose). Por isso, recomenda-se, às pessoas com taxas elevadas de colesterol, uma dieta com alimentos pobres dessa substância.

O MAGO DE ID



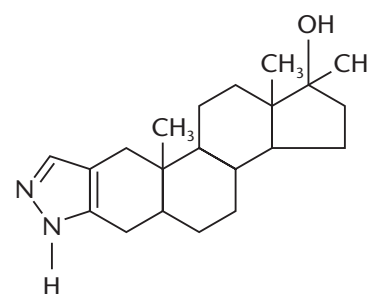
Brant Parker & Johnny Hart



ESTERÓIDES ANABOLIZANTES

Esteróides anabolizantes são hormônios produzidos pelo próprio organismo e que aumentam a força e a massa muscular do indivíduo. A própria testosterona funciona como anabolizante. Atualmente, porém, os laboratórios farmacêuticos produzem uma série de anabolizantes sintéticos, que são usados (e abusados) pelos atletas que desejam modelar o próprio corpo e por aqueles que querem vencer as competições esportivas a qualquer custo. Um exemplo foi o de Ben Johnson, que venceu a corrida dos 100 metros rasos, na Olimpíada de 1988. Posteriormente ele foi desclassificado, quando se comprovou, pelo exame da urina, que ele usara o anabolizante estanozolol ($C_{21}H_{32}N_2O$).

O abuso de anabolizantes tem efeitos muito perniciosos sobre o organismo humano. Além do risco de morte súbita e do mau funcionamento do fígado e dos rins, os anabolizantes podem causar hipertensão, doenças hormonais, alteração da libido, esterilidade, impotência, ginecomastia (crescimento do tecido mamário). Esteróides anabolizantes contribuem, ainda, para o surgimento de câncer de fígado, próstata e testículos. Nas mulheres ocorrem alterações no ciclo menstrual, hipertrofia do clitóris, mudanças na voz e nascimento de pêlos.



Estanozolol

ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Para evitar acidentes, o material marcado com asterisco (*) deve ser preparado em solução adequada e MANUSEADO EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR, pois ele é corrosivo, causa queimadura, irrita a pele e os olhos.

Nenhum dos reagentes deve entrar em contato com a pele, a boca e os olhos, nem deve ser aproximado do nariz.

Óculos de segurança, luvas e aventais protetores são altamente recomendados.

1ª

Materiais

• óleo de cozinha • solução concentrada de NaOH* (CUIDADO: material corrosivo) • chama de um fogão • 1 panela para banho-maria • 1 proveta de 50 mL • 1 béquer de 250 mL • 1 bastão de vidro ou 1 espátula plástica • NaCl(s) • papel toalha

Procedimento

• Coloque 20 mL de óleo de cozinha e 20 mL de solução concentrada de hidróxido de sódio em um béquer de 250 mL e aqueça-o em banho-maria por 30 minutos, agitando-o frequentemente. • A seguir, retire o béquer do banho-maria com cuidado, e deixe-o esfriar. • Adicione uma colher de sopa cheia de cloreto de sódio e agite bem. • Deixe em repouso por 10 minutos e separe o sólido formado. • Seque a massa formada, embrulhando-a em uma toalha de papel.

Perguntas

- 1) Qual é a função do cloreto de sódio no processo?
- 2) Qual o produto, além do sabão, que é formado no processo?

ATENÇÃO: Não cheire nem experimente qualquer substância nas atividades práticas desta página.

2ª

Materiais

• 1 copo • água • óleo de cozinha • 1 colher • detergente em pó

Procedimento

• Coloque um pouco de água em um copo. • Adicione um pouco de óleo e agite bem. • Observe e anote as observações no caderno. • Junte um pouco de detergente em pó, agite novamente. • Observe e anote no caderno.

Perguntas

- 1) O óleo é miscível na água?
- 2) O que ocorre ao adicionar o detergente em pó? Qual é o papel do detergente na mistura óleo e água?

3ª

Materiais

• solução de sabão • solução de detergente • papel de tornassol vermelho ou papel indicador universal • solução diluída de HCl* • solução de CaCl_2 * • 2 tubos de ensaio • 1 proveta de 10 mL

Procedimento

• Coloque 2 mL de solução de sabão em um tubo de ensaio. • Observe e anote as características (espuma, cor da solução etc.) da solução de sabão no caderno. • Teste o

caráter (ácido ou básico) da solução com papel de tornassol vermelho (ou papel indicador universal). • Anote no caderno o resultado. • A seguir, adicione 5 mL de solução diluída de ácido clorídrico e agite o tubo de ensaio. • Observe e anote no caderno. • Em um segundo tubo de ensaio, coloque 2 mL de solução de sabão e 2 mL de solução de cloreto de cálcio e agite. • Observe e anote no caderno. • Repita novamente a sequência, utilizando 2 mL de solução de detergente em vez da solução de sabão.

Perguntas

- 1) Qual o caráter (ácido ou básico) do sabão? E do detergente?
- 2) O que ocorreu quando a solução diluída de ácido clorídrico foi adicionada à solução de sabão? E quando foi adicionada à solução de detergente?
- 3) O que ocorreu quando a solução de cloreto de cálcio foi adicionada à solução de sabão? E quando foi adicionada à solução de detergente?

4ª

Materiais

• várias marcas de detergente • vinagre • $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ • água • colher de sopa • vários copos de vidro transparente • fitas adesivas ou etiquetas

Procedimento

• Dissolva uma colher de sopa de bicarbonato de sódio em um copo contendo 1/3 (cerca de 50 mL) de sua capacidade de água e etique esse copo. • Coloque vinagre em um outro copo até 1/3 (cerca de 50 mL) de sua capacidade. • Adicione então uma colher de um dos detergentes. • Etique o copo. • Junte as duas soluções em um recipiente maior. • Observe e anote no caderno. • Repita o procedimento para os outros tipos de detergente.

Perguntas

- 1) O que ocorreu com cada um dos detergentes quando as duas soluções foram misturadas? Escreva a equação química que representa a reação ocorrida.
- 2) A quantidade de espuma formada pelos diferentes detergentes é a mesma? Qual deles tem a maior capacidade de fazer espuma e qual deles, possui a menor?

5ª

Materiais

• amostras de diferentes óleos de cozinha • tubos de ensaio • 1 estante para tubos de ensaio • tintura de iodo • 1 conta-gotas • fitas adesivas ou etiquetas

Procedimento

• Coloque as amostras de diferentes óleos de cozinha em tubos de ensaio diferentes, preenchendo apenas um quarto da altura de cada tubo, e etique-os. • Pingue 2 gotas de tintura de iodo em cada tubo de ensaio e agite. • Observe e anote no caderno. • Deixe em repouso por várias horas e observe novamente, fazendo anotações das observações.

Pergunta

- 1) O que ocorreu em cada um dos tubos após o repouso? Por que isso aconteceu?

REVISÃO

Responda em seu caderno

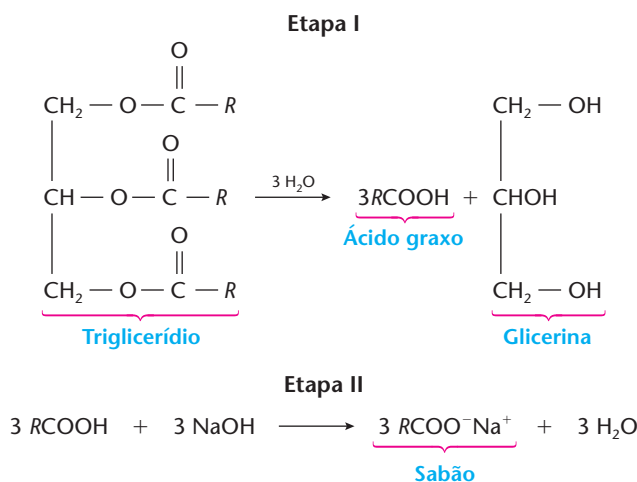
- a) O que é sabão?
- b) Como é a molécula do sabão e como ela atua na remoção da gordura?
- c) Quais são os detergentes mais comuns?



EXERCÍCIOS

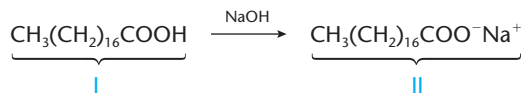
Registre as respostas
em seu caderno

- 15 (UFPA) A diferença química entre sabão e detergente é:
- o tempo de persistência da espuma.
 - o sabão ser um sal e o detergente ser um ácido.
 - o sabão ser um sal de ácido carboxílico e o detergente ser um sal de ácido não-carboxílico.
 - que a fabricação dos detergentes é muito mais simples.
 - que os detergentes diminuem a poluição das águas.
- 16 (UnB-DF) Os sabões compreendem sais de sódio ou potássio de diversos ácidos graxos. O procedimento moderno de fabricação de sabões envolve duas etapas: a primeira é a de hidrólise da gordura (triglicerídeo); a segunda é a de obtenção do sabão a partir dos ácidos graxos, conforme mostra o esquema abaixo.

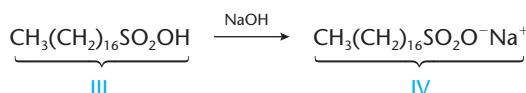


Com relação ao texto e ao esquema apresentados, julgue os itens a seguir.

- A etapa II consiste em uma reação de neutralização.
 - Segundo a IUPAC, a nomenclatura oficial da glicerina é 1,2,3-propanotriol.
 - Ácidos graxos pertencem à função ácido carboxílico.
 - Em água com pH ácido, o sabão aumenta o seu poder de limpeza.
- 17 (UFRGS-RS) Industrialmente, a hidrólise alcalina de um triéster de ácidos graxos e glicerol é utilizada para a obtenção de sais de ácidos graxos (sabões). A produção de sabão caseiro é bastante comum em localidades do interior. Para tanto, os reagentes utilizados na indústria podem ser substituídos por reagentes caseiros, tais como:
- suco de limão e restos de comida.
 - banha de porco e cinzas de carvão vegetal.
 - cera de abelha e gordura de coco.
 - gordura animal e farinha de milho.
 - soda cáustica e proteína animal.
- 18 (UFMG) Nesta representação, o composto I reage com hidróxido de sódio, produzindo o sabão II:

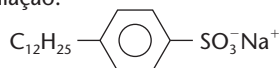


Já o composto representado pela estrutura III também reage com hidróxido de sódio, produzindo o detergente IV:



Considerando-se essas reações, é **incorreto** afirmar que:

- o detergente e o sabão interagem com a água por meio de seus grupos iônicos.
 - o detergente e o sabão interagem com as gorduras por meio de suas cadeias carbônicas.
 - os compostos I e III são ácidos.
 - os compostos II e IV são os únicos produtos dessas reações.
- 19 (Uece) Os detergentes que usam na sua formulação:

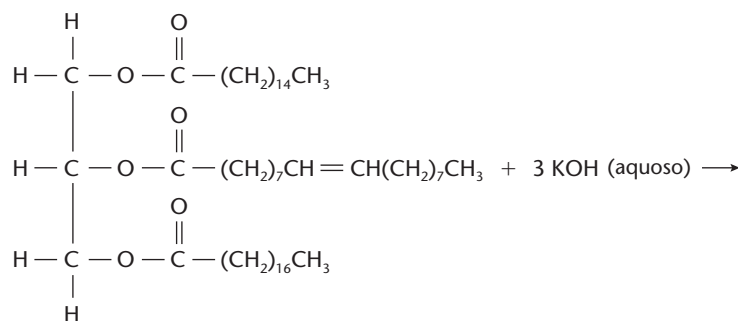


são classificados como:

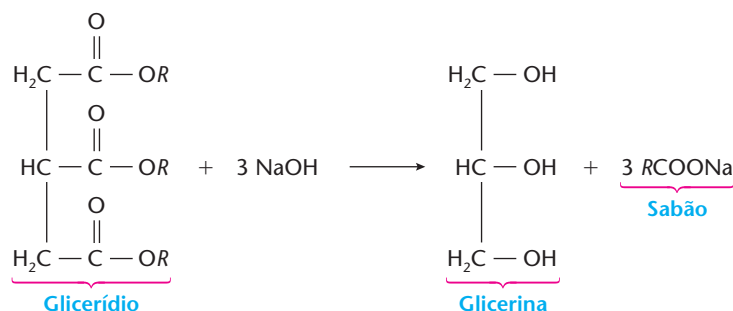
- catiônicos, pois a parte orgânica está situada no ânion do composto.
- aniônicos, pois a parte orgânica está situada no ânion do composto.
- catiônicos, pois a parte orgânica está situada no cátion do composto.
- aniônicos, pois a parte orgânica está situada no cátion do composto.



- 20 (Unicamp-SP) O sabão, apesar de sua indiscutível utilidade, apresenta o inconveniente de precipitar o respectivo sal orgânico insolúvel em água que contenha íons cálcio dissolvidos. Em época recente, foram desenvolvidos os detergentes, conhecidos genericamente como alquilsulfônicos, solúveis em água e que não precipitam na presença de íons cálcio.
- a) Dê o símbolo e o nome do elemento químico que aparece na fórmula de um detergente alquilsulfônico e que não aparece na fórmula de um sabão.
- b) Considerando que a fórmula de um certo detergente alquilsulfônico é $C_{12}H_{25}O_4XNa$, cuja massa molar é 288 g/mol, calcule a massa molar do elemento X.
- (Dados: massas molares em g/mol: H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23.)
- 21 (UFRRJ) Determinados microorganismos possuem a capacidade de metabolizar as moléculas de sabão. Esse processo de degradação ocorre mais facilmente quando não existem ramificações na cadeia hidrocarbônica. Uma vez que os ácidos graxos naturais não possuem ramificações, os sabões derivados deles são biodegradáveis. Desenhe as fórmulas estruturais para as moléculas de sabão produzidas na seguinte reação de saponificação:

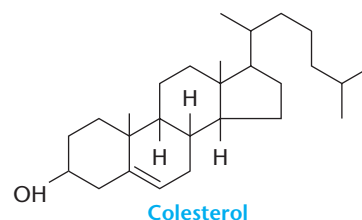
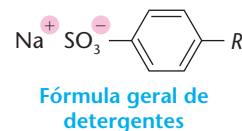


- 22 (UFPI) Os sabões, ainda hoje bastante utilizados como produto de higiene e limpeza, são obtidos pela saponificação de gorduras (glicerídeos) através de reação irreversível, conforme mostrado abaixo. Um dos problemas (falha na limpeza) apresentado pelos sabões acontece quando a água utilizada no processo de limpeza tem caráter ácido.



Entre as alternativas abaixo, é correto afirmar que o ácido presente na água reage com o sabão e ocasiona:

- a) alcalinização do sabão. d) oxidação do sabão.
- b) liberação de ácido graxo. e) conversão do sabão em glicerina.
- c) formação de sais de ácido graxo.
- 23 (Unirio-RJ) Os detergentes biodegradáveis se diferenciam dos detergentes não-biodegradáveis pela natureza da cadeia hidrocarbônica R presente. Em ambos os produtos, o tamanho médio da cadeia é de 12 átomos de carbono, porém, enquanto os detergentes biodegradáveis possuem cadeia linear, os detergentes não-biodegradáveis apresentam cadeias ramificadas.
- Identifique a opção cujo composto ao lado tem o mesmo tipo de cadeia presente em um detergente não-biodegradável.
- a) dodecano c) etano e) 2, 4, 6-trimetil nonano
- b) butano d) benzeno
- 24 (UnB-DF) O colesterol, um resíduo do metabolismo das gorduras, possui a estrutura ao lado.
- Analisar e julgar os itens.
- a) O colesterol é um lipídio.
- b) É um composto homocíclico insaturado.
- c) Pertence à função álcool.
- d) Apresenta em sua estrutura pelo menos um anel aromático.
- e) Apresenta caráter ácido mais acentuado que os ácidos carboxílicos de igual número de carbonos.
- f) Pode formar pontes de hidrogênio com outras moléculas do mesmo composto, devido à presença de OH.



EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas
em seu caderno

- 25 (UFV-MG) O principal componente de um sabão pode ser representado por:

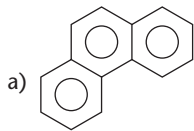


A ação da "limpeza" de um sabão sobre as gorduras se deve:

- ao baixo ponto de fusão das gorduras, que facilita sua reação com o sabão.
 - à alta polaridade do grupo carboxílico, que o torna solúvel em água, e à baixa polaridade da cadeia carbônica, que o torna solúvel nas gorduras.
 - à reação entre o grupo carboxílico e a gordura, formando um éster solúvel em água.
 - à insolubilidade das gorduras no sabão em razão da sua elevada massa molecular.
 - à degradação das gorduras através de reação com as moléculas de sabão, formando substâncias solúveis em água.
- 26 (PUC-RS) Analise as afirmativas a seguir referentes às características gerais associadas a sabões e detergentes.
- Os sabões e detergentes formam emulsões de água e gordura porque aumentam a tensão superficial da água.
 - O processo de fabricação de sabões usa como matéria-prima óleos ou gorduras.
 - A molécula de sabão apresenta uma cadeia apolar e uma extremidade polar.
 - Os sabões são obtidos a partir da reação de saponificação entre um éster e um aminoácido.
- Pela análise das afirmativas, conclui-se que estão corretas as alternativas:
- I e II.
 - I e III.
 - II e III.
 - II e IV.
 - III e IV.

- 27 (PUC-SP) Detergentes são substâncias capazes de interagir, simultaneamente, com a H_2O (polar) e com substâncias apolares como óleos e gorduras, solubilizando-as.

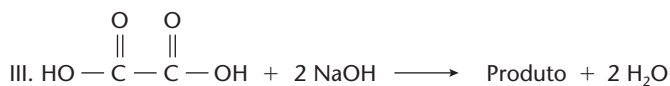
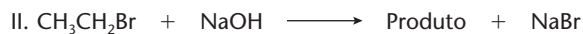
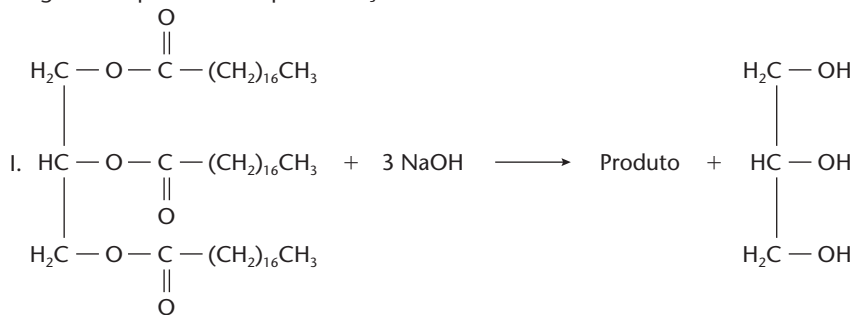
Identifique a alternativa que contém a substância mais adequada para ser usada com o detergente.



- HCl
- $\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$
- $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_{12} - \text{CH}_3$
- $\text{H}_3\text{C} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

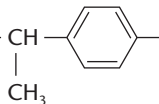
- 28 (PUC-SP) Apesar de conhecido há muito tempo, somente neste século foi elucidado o modo como o sabão atua na remoção da gordura. O sabão é formado por moléculas com uma longa cadeia apolar (lipofílica) e uma extremidade iônica (hidrofílica). Desse modo, temos uma molécula anfifílica, ou seja, uma molécula que apresenta afinidade com gorduras e com a água, permitindo que a água com sabão remova a gordura.

A seguir são apresentadas quatro reações:



As reações que apresentam como produto uma molécula anfifílica são:

- I e III
 - I e IV
 - II e IV
 - I, II e IV
 - I, II e III
- 29 (UFMT) O sal $\text{H}_3\text{C} - (\text{CH}_2)_9 - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ é um dos constituintes de detergentes. Sua biodegradação é re-



presentada por:



- Calcular a massa de O_2 necessária para biodegradar 10,0 g desse sal.
 - Explicar a ação de limpeza desse sal.
- (Dados: massas molares: sal = 348 g/mol; oxigênio = 32 g/mol.)

- 30 (Enem-MEC) Matéria publicada em jornal diário discute o uso de anabolizantes (apelidados de “bombas”) por praticantes de musculação. Segundo o jornal, “os anabolizantes são hormônios que dão uma força extra aos músculos. Quem toma consegue ganhar massa muscular mais rápido que normalmente. Isso porque uma pessoa pode crescer até certo ponto, segundo sua herança genética e independentemente do quanto ela se exercite”. Um professor de musculação diz: “Comecei a tomar bomba por conta própria. Ficava nervoso e tremia. Fiquei impotente durante uns seis meses. Mas como sou lutador de vale-tudo, tenho que tomar”.

A respeito dessa matéria, dois amigos fizeram os seguintes comentários:

- I. O maior perigo da automedicação é seu fator anabolizante, que leva à impotência sexual.
- II. O crescimento corporal depende tanto dos fatores hereditários quanto do tipo de alimentação da pessoa, se pratica ou não esportes, se dorme as 8 horas diárias.
- III. Os anabolizantes devem ter mexido com o sistema circulatório do professor de musculação, pois ele até ficou impotente.
- IV. Os anabolizantes são mais perigosos para os homens, pois as mulheres, além de não correrem o risco da impotência, são protegidas pelos hormônios femininos.

Tomando como referência as informações da matéria do jornal e o que se conhece da fisiologia humana, pode-se considerar que estão corretos os comentários:

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

LEITURA

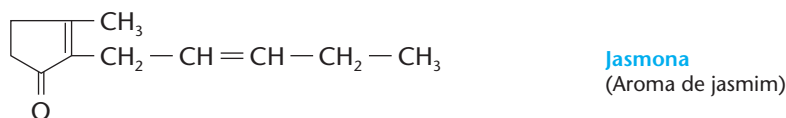
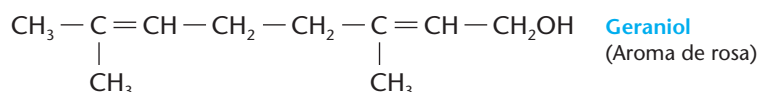
A QUÍMICA DA BELEZA

Os produtos de beleza são usados desde a mais remota Antiguidade. Por exemplo, os reis do antigo Egito eram enterrados com vasos contendo perfumes e ungüentos.

Atualmente, bilhões de dólares são movimentados anualmente por indústrias que produzem uma quantidade enorme de produtos para a higiene pessoal e para o cuidado da pele, dos cabelos etc.

Vamos rapidamente mencionar alguns desses produtos:

- **cremes dentais** contêm, em geral, **detergente** (por exemplo, dodecil-sulfato de sódio: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) e um **abrasivo** (por exemplo, CaCO_3 ou CaHPO_4), além de glicerina, goma de celulose, fluoretos (por exemplo, SnF_2), sabor artificial etc.;
- **perfumes** são representados por substâncias as mais diversas; por exemplo:



Detalhe de uma pintura egípcia, em que se observa a rainha oferecendo potes de perfumes para a deusa Hathor.

- **xampus para cabelo** contêm, em geral: detergente; álcool oléico, que age como condicionador; alginato de sódio, que age como espessador; álcool comum; perfumes etc.;
- **cremes para a pele** contêm cera de abelha, óleo de amêndoas, óleos minerais, vaselina, lecitina, lanolina, perfume etc.;
- **pós faciais** contêm talco, CaCO_3 , ZnO , perfumes, corantes etc.;
- **protetores solares** contêm ZnO , TiO_2 , p-benzofenona, ácido p-amino-benzóico (PABA) etc.;
- **batons** contêm cera de abelha, cera de carnaúba, óleo de gergelim, álcool cetílico ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$), silicone, corantes, perfumes etc.;
- **desodorantes** contêm, fundamentalmente, $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, além de perfume, álcool etc.

FRANK & ERNEST® by Bob Thaves





Questões sobre a leitura

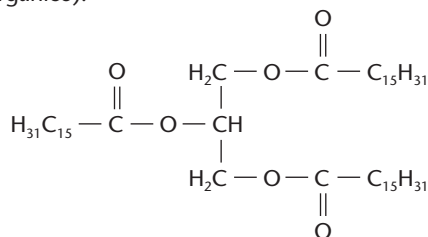
Responda em seu caderno

- 31 Os produtos de beleza são invenções da Química Moderna?
- 32 Cite três componentes dos protetores solares.

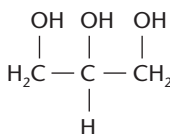
DESAFIO

Registre as respostas em seu caderno

- 33 (Unicamp-SP) Provavelmente, o sabão foi encontrado por algum curioso nas cinzas de uma fogueira usada para assar animais como porcos, javalis, cabras etc. Esse curioso, vendo nas cinzas aquela massa “diferente” e pensando que se tratava de comida, deve tê-la colocado na boca. Gosto horrível! Cuspiu, tentou tirá-la da boca com a mão, com água, esfregando vigorosamente. Surpresa! As palmas de suas mãos ficaram clarinhas, limpas como nunca antes haviam estado. Sabe-se, hoje, que os álcalis presentes nas cinzas reagem com gorduras levando à formação de sabão. Esse método foi muito usado por nossos bisavós, que misturavam, num tacho, cinzas e gordura animal, deixando “cozinhar” por várias horas. Atualmente uma das maneiras de se preparar um sabão é reagir o hidróxido de sódio com a tripalmitina (gordura). Nessa reação formam-se glicerol e sabão (sal de ácido orgânico).



Tripalmitina



Glicerol

- a) Escreva a fórmula do sal orgânico formado na reação descrita.
- b) Partindo de $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol de gordura e $5,0 \cdot 10^{-3}$ mol de NaOH, calcule a quantidade, em mol, do sal orgânico formado.
- 34 (Fuvest-SP) Do acarajé para a picape, o óleo de fritura em Ilhéus segue uma rota ecologicamente correta. [...] o óleo [...] passa pelo processo de transesterificação, quando triglicérides fazem uma troca com o álcool. O resultado é o éster metílico de ácidos graxos, vulgo biodiesel.

(O Estado de S. Paulo, 10/08/2002)

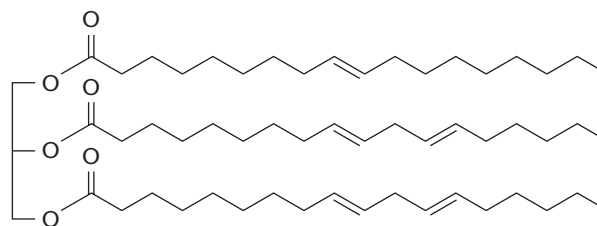
O álcool, sublinhado no texto acima, a fórmula do produto biodiesel (em que R é uma cadeia carbônica) e o outro produto da transesterificação, não mencionado no texto, são, respectivamente:

- a) metanol, ROC_2H_5 e etanol.
- b) etanol, $RCOOC_2H_5$ e metanol.

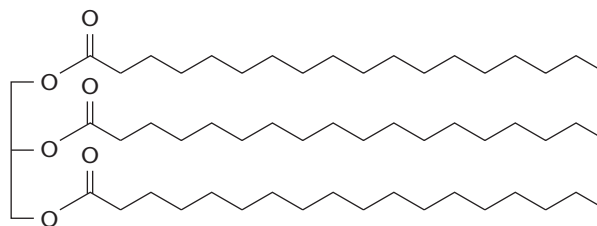
- c) etanol, $ROCH_3$ e metanol.
- d) metanol, $RCOOCH_3$ e 1,2,3-propanotriol.
- e) etanol, ROC_2H_5 e 1,2,3-propanotriol.

- 35 (UFPR) No esclarecimento de um furto, várias análises químicas foram realizadas. Após os testes, o seguinte laudo foi apresentado:

- a) O móvel que continha o objeto furtado estava manchado com azeite.
- b) Comprovou-se a presença da mesma substância proveniente do azeite nas roupas do suspeito A.
- c) Na roupa do suspeito B, foi encontrada uma substância presente na margarina.



(Substância presente no azeite)



(Substância presente na margarina)

Sabendo-se que as substâncias presentes no azeite e na margarina apresentam a mesma estrutura molecular, diferindo em algumas ligações duplas carbono-carbono, como ilustrado acima, é correto afirmar:

- a) Através de uma reação de bromação de alkenos é possível diferenciar a substância presente no azeite da substância presente na margarina.
- b) A substância presente no azeite apresenta a função éster que, por hidrólise, pode levar à obtenção de álcool e ácido carboxílico.
- c) A hidrólise dos compostos mostrados acima resultaria em um mesmo produto.
- d) Uma simples hidrogenação da amostra encontrada no suspeito A teria como produto final a mesma substância da amostra encontrada no suspeito B.
- e) Na reação da substância presente no azeite com Br_2 , cada molécula representada acima daria origem a uma outra molécula contendo cinco átomos de bromo em sua fórmula molecular.

- 36 (Fuvest-SP) A composição de óleos comestíveis é, usualmente, dada pela porcentagem em massa dos ácidos graxos obtidos na hidrólise total dos triglicerídios que constituem tais óleos. Segue-se esta composição para os óleos de oliva e milho.

Tipo de óleo	Porcentagem em massa de ácidos graxos		
	Palmítico $C_{15}H_{31}CO_2H$ $M = 256$	Oléico $C_{17}H_{33}CO_2H$ $M = 282$	Linoléico $C_{17}H_{31}CO_2H$ $M = 280$
Oliva	10	85	05
Milho	10	30	60

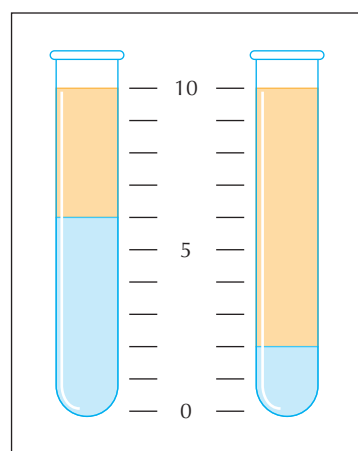
M = massa molar em g/mol

Um comerciante comprou óleo de oliva mas, ao receber a mercadoria, suspeitou tratar-se de óleo de milho. Um químico lhe explicou que a suspeita poderia ser esclarecida, determinando-se o índice de iodo, que é a quantidade de iodo, em gramas, consumida por 100 g de óleo.

- Os ácidos graxos insaturados da tabela têm cadeia aberta e consomem iodo. Quais são esses ácidos? Justifique.
 - Analisando-se apenas os dados da tabela, qual dos dois óleos apresentará maior índice de iodo? Justifique.
- 37 (UFMT) Detergentes são substâncias tensoativas, isto é, diminuem a tensão superficial da água. A denominação atual e mais apropriada é surfactante, que é a condensação de "agente ativo em superfícies". Um surfactante é um composto orgânico que contém numa mesma molécula dois grupos estruturais diferentes, por exemplo, uma parte solúvel e uma não-solúvel em água. A composição, propriedades de solubilidade, localização e tamanhos relativos desses grupos diferentes em relação à configuração geral da molécula determinam a atividade superficial do composto. Conforme o tipo de grupo solúvel em água, os surfactantes podem ser: aniônicos, catiônicos, não-aniônicos e anfóteros.
- Diante do exposto, julgue os itens.
- Nos surfactantes aniônicos o grupo polar se carrega positivamente em soluções aquosas e em dispersões.
 - Os surfactantes não-aniônicos não se carregam quando em solução ou em dispersão.
 - Os surfactantes anfóteros apresentam duas porções na molécula, uma ácida e uma básica.
 - Nos surfactantes catiônicos o grupo polar se carrega negativamente em soluções aquosas ou em dispersões.

- 38 (Unicamp-SP) As "margarinas", muito usadas como substitutos da manteiga, contêm gorduras vegetais hidrogenadas. A diferença fundamental entre uma margarina "light" e outra "normal" está no conteúdo de gordura e de água.
- Colocou-se em um tubo de ensaio uma certa quantidade de margarina "normal" e, num outro tubo de ensaio, idêntico ao primeiro, colocou-se a mesma quantidade de margarina "light".

Aqueceram-se em banho-maria os dois tubos contendo as margarinas até que aparecessem duas fases, como esquematizado na figura.



- Reproduza, na resposta, a figura do tubo correspondente à margarina "light", identificando as fases lipídica e aquosa.
 - Admitindo que as duas margarinas tenham o mesmo preço e considerando que esse preço diz respeito, apenas, ao teor da gordura de cada uma, em qual delas a gordura custa mais e quantas vezes (multiplicação) esse preço é maior do que na outra?
- 39 (ITA-SP) Um béquer de 500 mL contém 400 mL de água pura a 25 °C e 1 atm. Uma camada fina de talco é espalhada sobre a superfície da água, de modo a cobri-la totalmente.
- O que deverá ser observado quando uma gota de detergente é adicionada na região central da superfície da água coberta de talco?
 - Interprete o que deverá ser observado em termos das interações físico-químicas entre as espécies.
- 40 (Fuvest-SP)
- Medidas experimentais mostraram que uma gotícula de um ácido graxo "ômega-6", de volume igual a $3,10 \cdot 10^{-3}$ mL, contém aproximadamente $6,0 \cdot 10^{18}$ moléculas do ácido. Sabendo-se que a fórmula molecular desse ácido é $C_nH_{2n-4}O_2$, determine o valor de n , utilizando os dados fornecidos. Mostre seus cálculos e escreva a fórmula molecular do ácido.
 - Esse ácido é praticamente insolúvel em água. Quando se adiciona tal ácido à água, ele se distribui na superfície da água. Mostre a orientação das moléculas do ácido que estão diretamente em contato com a água. Represente as moléculas do ácido por



e a superfície da água por uma linha horizontal.

(Dados: densidade do ácido nas condições do experimento = 0,904 g/mL;
constante de Avogadro = $6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$;
massas molares (g/mol): H = 1; C = 12 e O = 16.)

Tópicos do capítulo

- 1 Definição de aminoácido
- 2 Classificações dos aminoácidos
- 3 Reações dos aminoácidos
- 4 Definição de proteína
- 5 Classificações das proteínas
- 6 Estrutura das proteínas
- 7 Hidrólise das proteínas
- 8 Enzimas
- 9 Alimentação humana

Leitura: *A fome e o desperdício de alimentos*



Os alimentos acima são ricos em proteínas.

Apresentação do capítulo

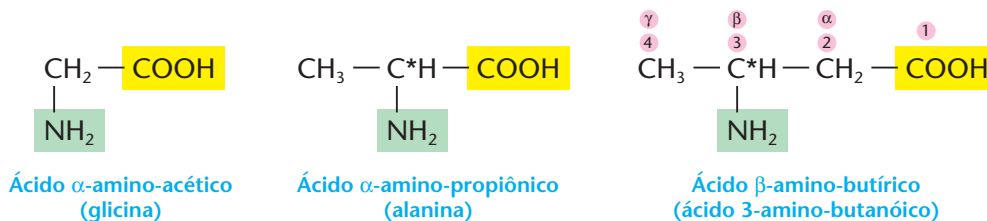
Nos dois capítulos anteriores, falamos, respectivamente, em glicídios (açúcares) e lipídios (óleos e gorduras). Com as proteínas, que estudaremos neste capítulo, encerraremos o estudo dos três grandes grupos de macromoléculas naturais, de grande importância biológica.

As proteínas são reuniões de aminoácidos e representam uma classe muito grande e diversificada de substâncias. Nossa alimentação deve incluir proteínas, que são encontradas na carne, no peixe, no ovo, na manteiga, no queijo, frango, leite etc. Em nosso organismo, as proteínas dos alimentos são transformadas em cerca de 100.000 proteínas dos mais diversos tipos. Para tanto, basta considerar que a composição média do organismo humano em massa é: 68% de água, 15% de proteínas, 10% de lipídios, 5% de carboidratos e 2% de outras substâncias para concluir que as proteínas representam o grupo mais numeroso de substâncias orgânicas presentes em nosso organismo.

As proteínas são também importantes nos animais, pois formam pele, lã, penas, pêlos, cascos, chifres etc. Casos específicos e interessantes são, por exemplo, as proteínas que formam o casulo do bicho-da-seda e a teia de aranha.

1 DEFINIÇÃO DE AMINOÁCIDO

Aminoácidos são compostos que apresentam funções amina (—NH_2) e ácido carboxílico (—COOH):



Como explicaremos mais adiante, os aminoácidos são importantes porque formam as **proteínas**, substâncias indispensáveis às células vivas. É interessante notar que, embora exista grande número de proteínas vegetais e animais, elas são formadas pela união de poucos aminoácidos diferentes (há apenas cerca de vinte aminoácidos naturais), todos com o **grupo amina em posição α** e muitos apresentando também outras funções na molécula, como a de **álcool** (—OH), a de **tiálcool** (—SH) etc. Note, também, que os **aminoácidos naturais**, com exceção da glicina, são **opticamente ativos**, sendo que na natureza **predominam os isômeros levogiros**.

Cristais de glicina vistos no microscópio eletrônico de varredura. Imagem colorizada artificialmente (aumento de 250 vezes).



DR. JEREMY BURGESS / SPL-Stock Photos

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

2 CLASSIFICAÇÕES DOS AMINOÁCIDOS

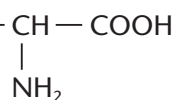
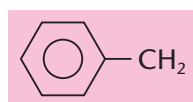
2.1. De acordo com o número de grupos —NH_2 e —COOH

- a) Monoamino-monocarboxílico: $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Alanina
- b) Monoamino-dicarboxílico: $\begin{array}{c} \text{HOOC—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Ácido aspártico
- c) Diamino-monocarboxílico: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ Lisina

2.2. De acordo com a cadeia carbônica

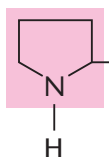
- a) Aminoácidos alifáticos: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—COOH} \\ | \qquad | \\ \text{SH} \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ Cisteína

b) Aminoácidos aromáticos:



Fenil-alanina

c) Aminoácidos heterocíclicos:



Prolina

2.3. De acordo com a síntese pelo organismo

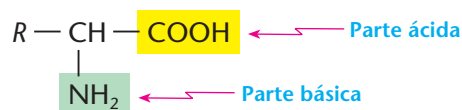
Os organismos vivos sintetizam aminoácidos. No entanto, certos animais (dentre eles, os seres humanos), **não podem sintetizar certos aminoácidos**, denominados, então, **aminoácidos essenciais** ou **indispensáveis**; **estes devem ser, obrigatoriamente, ingeridos** por meio dos alimentos, caso contrário, o organismo definha e morre. Para os seres humanos existem **oito aminoácidos essenciais**: valina, leucina, isoleucina, lisina, treonina, metionina, fenilalanina, triptofano.

Os demais aminoácidos de que necessitamos são sintetizados pelo nosso próprio organismo — daí o nome **aminoácidos não-essenciais** ou **dispensáveis**.

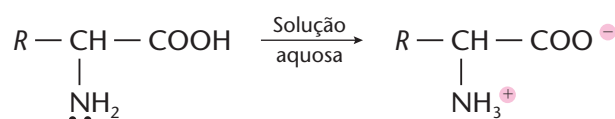
3 REAÇÕES DOS AMINOÁCIDOS

3.1. Caráter ácido-básico

Um aminoácido possui o radical amina, **que é básico**, e o radical carboxila, **que é ácido**. Portanto, podemos dizer que um aminoácido tem **caráter anfótero**:

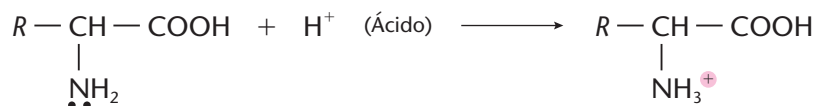


Como primeira consequência, o aminoácido pode reagir “consigo mesmo” formando um **sal interno** ou **íon dipolar** ou **zwitterion**. Acompanhe a reação abaixo, que segue o conceito de ácidos e bases de Brönsted-Lowry:

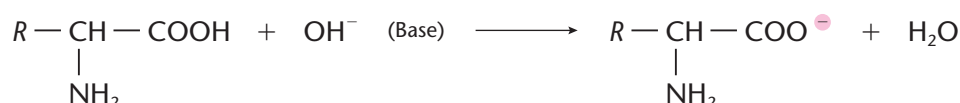


Essa reação dá ao aminoácido, em solução aquosa, um **caráter neutro**. No entanto, é fácil perceber que, **havendo dois grupos amina, predominará o caráter básico** e, **havendo dois grupos carboxila, predominará o caráter ácido**.

Além disso, em **soluções ácidas** o aminoácido comporta-se como **base**, dando origem a um **íon positivo**:



E, em **soluções básicas**, o aminoácido comporta-se como um **ácido**, dando origem a um **íon negativo**:





Generalizando, podemos dizer que, **variando a acidez ou a basicidade (isto é, o pH) da solução, podemos transformar um aminoácido, de íon positivo em negativo, ou vice-versa.** Esse fato faz com que o aminoácido tenha um comportamento interessante diante de um campo elétrico — **ele pode migrar para o pólo positivo (anodo) ou para o pólo negativo (catodo), dependendo do pH da solução.**

No estudo dos colóides, essa migração ou movimento de partículas, sob a ação de um campo elétrico, é denominada **eletroforese**; **cataforese**, quando for em direção ao catodo; **anforese**, quando for em direção ao anodo. A eletroforese é muito importante na análise dos aminoácidos.

Para cada aminoácido existe um valor de pH no qual sua molécula se torna neutra. Esse é o chamado **ponto isoelétrico (pH_i) do aminoácido**:

- nos monoamino-monocarboxílicos $\longrightarrow 5,5 < \text{pH}_i < 6,0$;
- nos monoamino-dicarboxílicos $\longrightarrow 3,0 < \text{pH}_i < 3,5$;
- nos di (ou poli) amino-monocarboxílicos $\longrightarrow 9,0 < \text{pH}_i < 10,0$.

No ponto isoelétrico, os aminoácidos são pouco solúveis em água, podendo precipitar (é assim que ocorre a coagulação das proteínas).

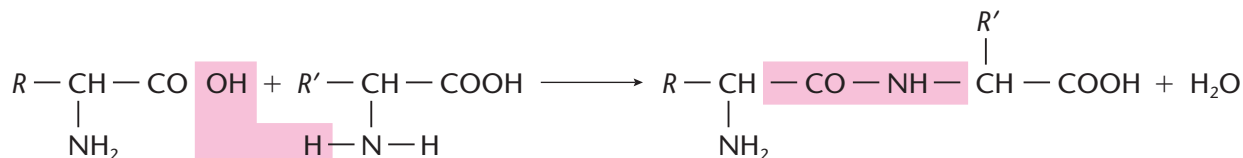
3.2. Reações gerais

Os aminoácidos podem sofrer as reações gerais das aminas (no grupo — NH₂) e dos ácidos (no grupo — COOH). Por exemplo:

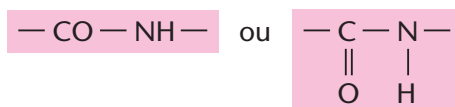
- com ácido nitroso, há liberação de N₂; essa reação, característica das aminas primárias, é usada na avaliação da dosagem de aminoácidos do sangue;
- sob a ação de enzimas, os aminoácidos sofrem **descarboxilação**, isto é, perdem o grupo — COOH, transformando-se em aminas; isso ocorre em muitas reações de putrefação.

3.3. Ligação peptídica

É a ligação entre o grupo ácido (— COOH) de uma molécula e o grupo básico (— NH₂) de outra molécula de aminoácido:



Portanto, a ligação peptídica é:



O composto orgânico formado é um **peptídio** ou péptido, que pode ser chamado de **dipeptídio**, **tripeptídio** ou **polipeptídio**, conforme resulte da união de **duas**, **três** ou **muitas** moléculas de aminoácidos. É exatamente esse tipo de ligação que produz as **proteínas**.

REVISÃO

Responda em seu caderno

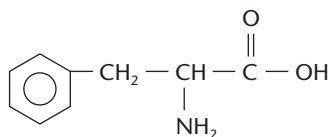
- O que são aminoácidos?
- O que são aminoácidos essenciais e não-essenciais?
- O que determina o caráter ácido ou básico de um aminoácido?
- O que é ligação peptídica?



EXERCÍCIOS

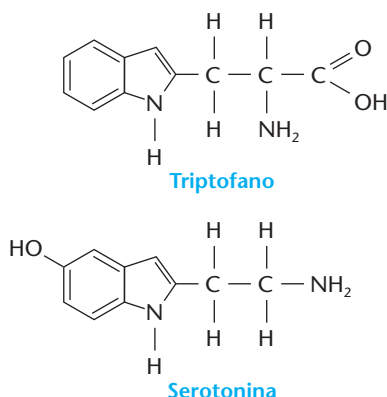
Registre as respostas em seu caderno

- 1 (UFRGS-RS) A fenilalanina pode ser responsável pela fenilcetonúria, doença genética que causa o retardamento mental em algumas crianças que não apresentam a enzima fenilalanina-hidroxilase. A fenilalanina é utilizada em adoçantes dietéticos e refrigerantes do tipo "light". Sua fórmula estrutural é representada abaixo:



Pode-se concluir que a fenilalanina é um:

- a) glicídio. c) aldeído. e) aminoácido.
b) ácido carboxílico. d) lipídio.
- 2 (Vunesp) O neurotransmissor serotonina é sintetizado no organismo humano a partir do triptofano. As fórmulas estruturais do triptofano e da serotonina são fornecidas a seguir.



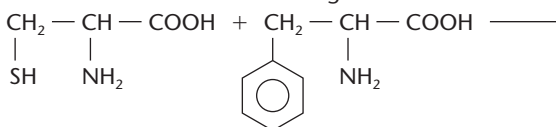
Com respeito a essas moléculas, pode-se afirmar que:

- a) apenas a molécula do triptofano apresenta atividade óptica.
b) ambas são aminoácidos.
c) a serotonina é obtida apenas por hidroxilação do anel benzênico do triptofano.
d) elas são isômeras.
e) as duas moléculas apresentam a função fenol.
- 3 (Unifesp) Glicina, o α -aminoácido mais simples, se apresenta na forma de um sólido cristalino branco, bastante solúvel na água. A presença de um grupo carboxila e de um grupo amino em sua molécula faz com que seja possível a transferência de um íon-hidrogênio do primeiro para o segundo grupo em uma espécie de reação interna ácido-base, originando um íon dipolar, chamado de "zwitterion".
- a) Escreva a fórmula estrutural da glicina e do seu "zwitterion" correspondente.
b) Como o "zwitterion" se comporta diante da diminuição de pH da solução em que estiver dissolvido?
- 4 (Uece) Examine as seguintes afirmações feitas sobre os aminoácidos:
- Aminoácidos são compostos que apresentam funções amina (—NH_2) e ácida (—COOH).
 - Os aminoácidos naturais, com exceção da glicina, são opticamente ativos.
 - Os aminoácidos têm caráter anfótero.
 - Para cada aminoácido existe um valor de pH, no qual sua molécula se torna neutra; este é o chamado ponto isoelétrico (pH_i) do aminoácido.

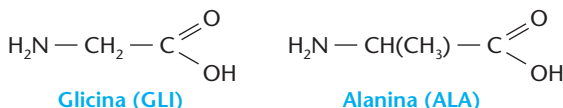
V. A ligação peptídica ocorre entre o radical ácido de uma molécula e o radical ácido de outra molécula do aminoácido.

São verdadeiras:

- a) I e II. b) II, III e V. c) I, II, III e IV. d) todas.
- 5 (FMIT-MG) Os aminoácidos com número de grupos —NH_2 maior que —COOH em solução aquosa na qual se produz uma corrente elétrica:
- a) migram para o anodo.
b) dividem-se, indo uma parte para o catodo e outra para o anodo.
c) não migram, pois não contêm carga.
d) migram para o catodo.
e) Nenhuma das alternativas é correta.
- 6 Complete as duas ligações peptídicas possíveis entre os dois aminoácidos indicados a seguir:

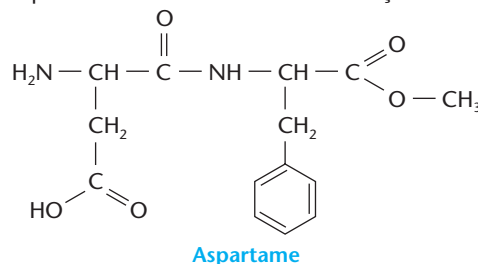


- 7 (Cesgranrio-RJ) São dadas as fórmulas dos seguintes aminoácidos:

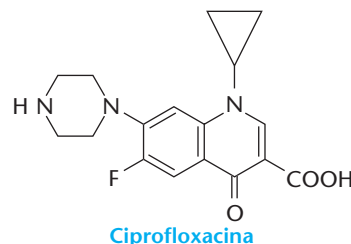


Escreva a fórmula estrutural de um fragmento de proteína GLI — ALA — GLI.

- 8 (Unirio-RJ) O aspartame, cuja fórmula estrutural é apresentada abaixo, é um dipeptídeo que possui a propriedade de ser cerca de 160 vezes mais doce do que a sacarose, sendo por esse motivo utilizado como adoçante artificial.



- a) Como se denominam as unidades constituintes de um peptídeo?
b) Baseado na fórmula estrutural do aspartame, escreva as fórmulas estruturais das unidades que o compõem.
- 9 (Fuvest-SP) Para combater o carbúnculo, também chamado antraz, é usado o antibacteriano ciprofloxacina, cuja fórmula estrutural está representada ao lado.



Na molécula desse composto, há:

- a) ligação peptídica e halogênio.
b) grupo ciclopropila e ligação peptídica.
c) anel aromático e grupo nitro.
d) anel aromático e ligação peptídica.
e) anel aromático e grupo carboxila.



**Registre as respostas
em seu caderno**

- $$\begin{array}{ccc}
 R-\text{CH}-\text{C} & \xrightarrow{\quad} & R-\text{CH}-\text{COO}^- \\
 | & & | \\
 \text{NH}_2 & & \text{NH}_3^+
 \end{array}$$

d)

CN(C)C

- $$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix} \\ | \\ \text{NH}_2 \\ \hline \text{Alanina} \end{array} + \text{HNO}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix} \\ | \\ \text{OH} \\ \hline \text{Ácido láctico} \end{array} + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2^{\uparrow}$$

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.

4 DEFINIÇÃO DE PROTEÍNA

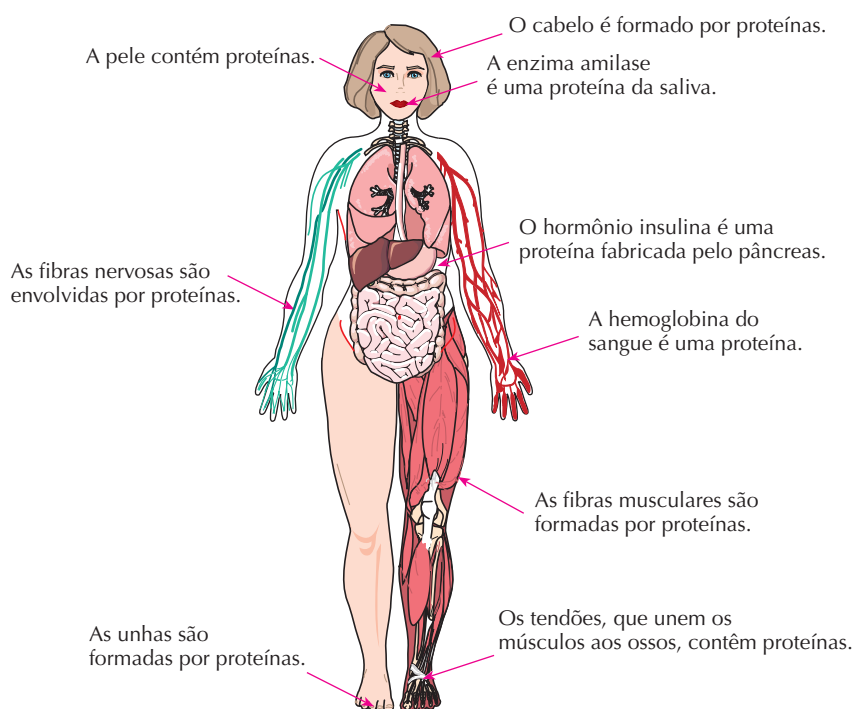
Proteínas (do grego *protos*, “primeiro”) são macromoléculas resultantes da condensação de moléculas de α -aminoácidos através da ligação peptídica.

Juntamente com os glicídios e lipídios, as proteínas constituem a alimentação básica dos animais. No entanto, podemos dizer que elas são ainda mais importantes, pois são fundamentais na estrutura, no funcionamento e na reprodução de todas as células vivas.

Exemplos:

Proteína	Massa molar aproximada (g/mol)
Insulina (hormônio polipeptídico)	6.000
Quimiotripsina (do pâncreas bovino)	22.600
Albumina (do ovo)	45.000
Hemoglobina (do sangue)	65.000
Caseína (do leite)	380.000

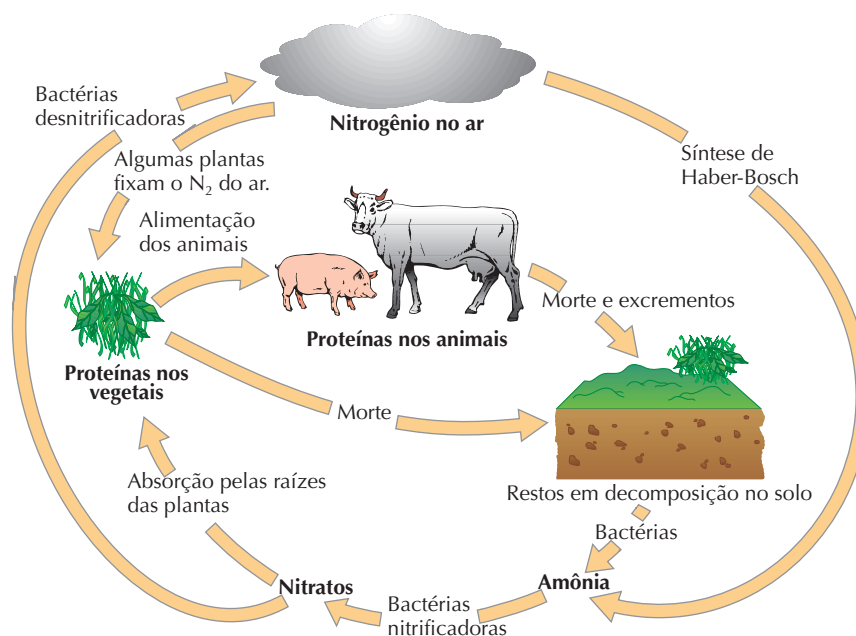
A figura seguinte nos mostra a importância das proteínas na formação do corpo humano (cerca de 15% da nossa massa é representada pelas proteínas):



Na composição em massa de um ovo de galinha, temos:

	Na gema	Na clara
Água	51,7%	88,0%
Proteínas	16,0%	11,1%
Gorduras	32,0%	0,2%
Carboidratos	0,3%	0,7%

As proteínas fazem parte também do ciclo do nitrogênio da natureza:



O MAGO DE ID

Brant Parker and Johnny Hart



5 CLASSIFICAÇÕES DAS PROTEÍNAS

Das inúmeras classificações possíveis, iremos destacar as duas citadas abaixo.

5.1. De acordo com a composição da proteína

a) Proteínas simples ou homoproteínas

São formadas exclusivamente por aminoácidos. É o que acontece na albumina do ovo, na globulina do sangue etc.

b) Proteínas complexas, conjugadas ou heteroproteínas

São formadas por cadeias de aminoácidos ligadas a outros grupos diferentes. Por exemplo:

- **glicoproteínas**, em que o outro grupo é um glicídio (é o caso da mucina existente na saliva);
- **lipoproteínas**, em que o outro grupo é um lipídio (por exemplo, as lipoproteínas existentes no soro sanguíneo);
- **fosfoproteínas**, em que o outro grupo prostético é o H_3PO_4 (é o caso da caseína do leite);
- **cromoproteínas** (do grego *cromos*, "cor"), em que o outro grupo é um pigmento (é o caso da clorofila, hemoglobina etc.);
- **nucleoproteínas**, em que o outro grupo é um ácido nucléico (como ocorre em vários microorganismos); e assim por diante.



5.2. De acordo com a função da proteína no organismo

Algumas das classes mais importantes são:

- **proteínas estruturais:** são as que contribuem para a formação do organismo, como, por exemplo, o **colágeno** (abundante nos ossos, tendões e cartilagens), a **queratina** (formadora das unhas, dos cabelos etc.);
- **proteínas de transporte:** como, por exemplo, a **hemoglobina**, que transporta oxigênio no sangue;
- **proteínas reguladoras:** que controlam e regulam as funções orgânicas, como as **enzimas** (por exemplo, as **proteases** que controlam nosso metabolismo), como os **hormônios** (por exemplo, a **insulina**, que regula a atividade das células) etc.;
- **proteínas protetoras:** como os **anticorpos** (por exemplo, a gamaglobulina), que defendem o organismo;
- **proteínas de contração:** são as que participam das contrações e movimentos do corpo, como, por exemplo, a actina e a miosina, que permitem as contrações dos músculos;
- **proteínas das membranas celulares:** que possibilitam as trocas de substâncias através das membranas celulares, como, por exemplo, as glicoproteínas, que possibilitam a passagem da glicose através das membranas;
- **proteínas de armazenamento:** como, por exemplo, a ferritina, que armazena ferro no baço etc.

6 ESTRUTURA DAS PROTEÍNAS

6.1. Estrutura primária

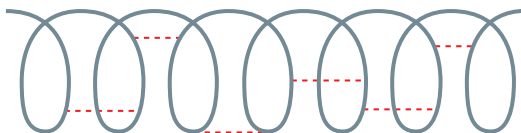
É a própria cadeia peptídica, formada pela seqüência de aminoácidos iguais ou diferentes entre si. Se imaginarmos os aminoácidos representados pelas letras *A*, *B*, *C*, *D* etc., teremos a seguinte esquematização da estrutura primária de uma proteína:

... — A — B — C — A — D — C — A — E ...

É importante, porém, notarmos que, se tivermos **três** aminoácidos diferentes, poderemos ter **seis** seqüências diferentes: *ABC*, *ACB*, *BAC*, *BCA*, *CAB*, *CBA*. Já com **dez** aminoácidos diferentes, teremos **3.628.800** seqüências possíveis. Por aí, já podemos entender a razão da complexidade existente no estudo das proteínas.

6.2. Estrutura secundária

Uma das estruturas secundárias possíveis é a estrutura primária “enrolada” em forma espiral ou de mola helicoidal.

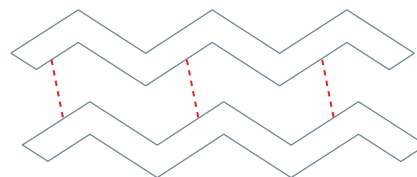


Essa estrutura é mantida por pontes de hidrogênio formadas entre o grupo (—NH) de um aminoácido e o grupo (>C=O) de outro.

Essa estrutura existe na queratina, formadora de nossos cabelos e da lã dos animais.

Outra estrutura secundária possível é a estrutura primária disposta na forma de folhas de papel dobradas.

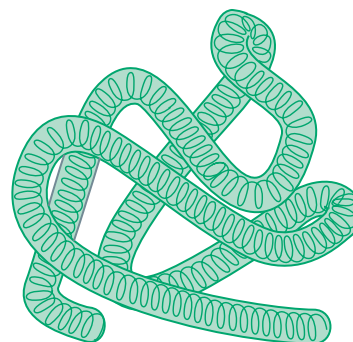
Aqui também as folhas ficam presas entre si por pontes de hidrogênio que representamos por linhas tracejadas. É o que acontece na fibroína, presente na teia de aranha e no casulo do bicho-da-seda.



6.3. Estrutura terciária

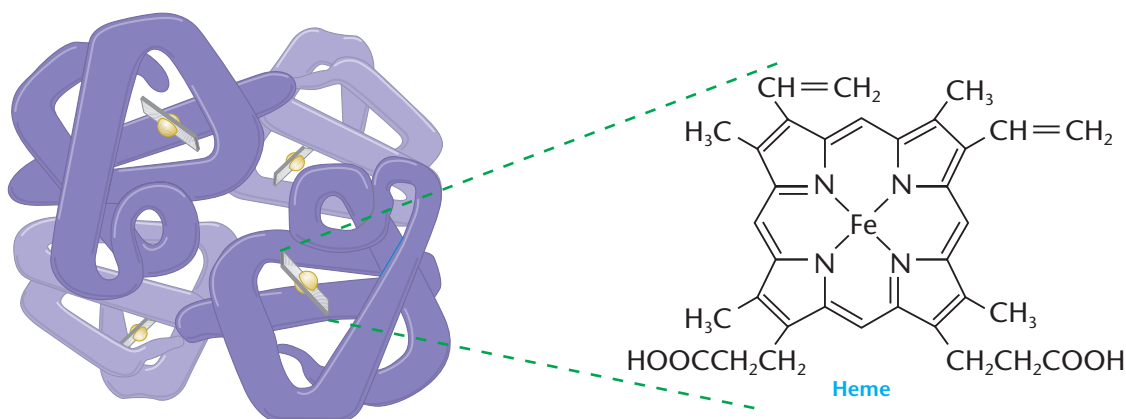
É a disposição da espiral ou da folha anterior, dobrada sobre si mesma.

Essa estrutura resulta de ligações especiais, em pontos bem definidos da espiral, que são estabelecidas às vezes até por átomos de enxofre, de metais etc., que existem em certas proteínas.



6.4. Estrutura quaternária

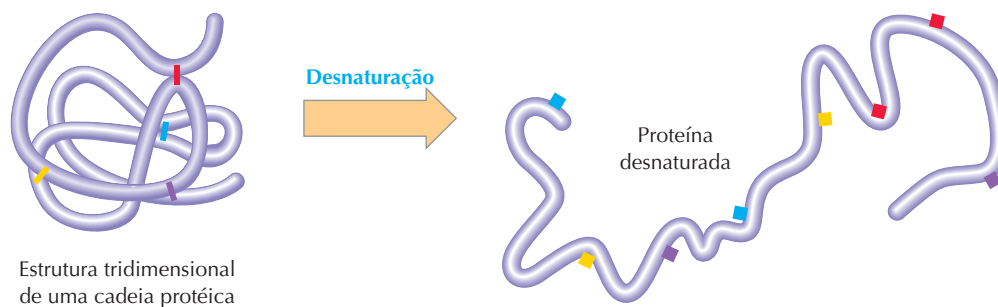
Resulta da reunião de várias estruturas terciárias que, em conjunto, assumem formas espaciais bem definidas. Por exemplo, a hemoglobina é formada pela reunião de quatro estruturas terciárias, existindo entre elas grupos prostéticos (heme), formado por um átomo de ferro:



As proteínas podem ser classificadas de acordo com a forma de suas estruturas quaternárias. Assim, por exemplo, falamos em **proteínas globulares**, como a albumina do ovo; e em **proteínas fibrosas**, como a queratina do cabelo, que forma longos filamentos.

6.5. Desnaturação

É interessante notar que certas proteínas, como, por exemplo, a hemoglobina do sangue, só são ativas quando têm estruturas terciárias e quaternárias bem definidas. Um aquecimento, uma variação de pH etc. podem alterar essas estruturas. Desse modo, **a proteína perde sua ação fisiológica** e dizemos que ela foi **desnaturada**. Nesse processo, a proteína perde sua estrutura quaternária, terciária e, às vezes, até a secundária sem, contudo, perder a estrutura primária. Esquemáticamente, teremos:

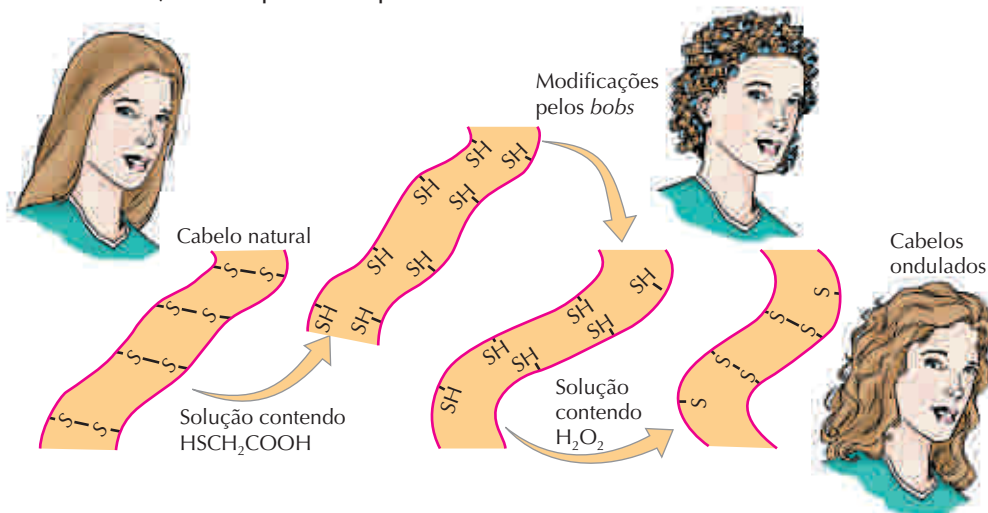


A desnaturação ocorre, por exemplo, com as proteínas de um ovo, quando ele é cozido ou frito (é por isso que a clara torna-se branca). Ocorre, também, quando se ferve o leite (a nata é proteína desnaturada).



A ONDULAÇÃO DOS CABELOS

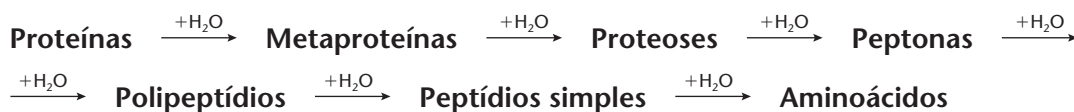
Um caso interessante, devido às reações químicas envolvidas, é o da ondulação dos cabelos. As fibras dos cabelos são formadas por fios de proteína, ligados entre si por pontes de enxofre. Uma primeira solução, contendo ácido tiol-acético ($\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$), quebra essas pontes, soltando os fios de proteína. Desse modo, o cabelo obedece ao novo penteado, que é forçado pelos *bobs*. Uma segunda solução, contendo H_2O_2 , refaz as pontes de enxofre, **porém em novas posições**, e, ao se soltarem os cabelos, o novo penteado permanece.



7 HIDRÓLISE DAS PROTEÍNAS

Quando aquecidas com soluções aquosas de ácidos ou bases fortes ou sob a ação de enzimas, as proteínas sofrem **hidrólise**, isto é, sofrem a reação inversa da formação da ligação peptídica, que foi vista na página 362.

À medida que o tamanho da cadeia vai diminuindo, são dados vários nomes aos produtos intermediários:



Essa cadeia de reações ocorre, por exemplo, em nosso aparelho digestório, sob a ação de várias enzimas. Desse modo, as proteínas (alimentos) são desmontadas, e seus aminoácidos são reaproveitados pelas células na montagem de novas proteínas.

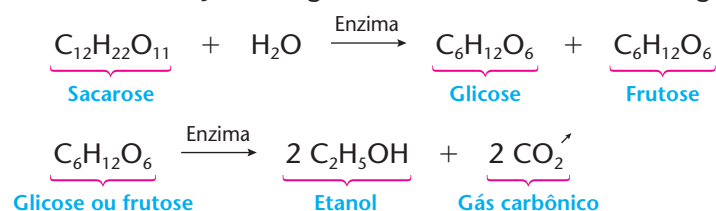
8 ENZIMAS

Enzimas (do grego *zyme*, “levedura”) são proteínas complexas que agem como catalisadores dos processos biológicos, podendo atuar dentro ou fora das células vivas que as produzem.

Sem a ação enzimática não existiria vida, pois todas as reações que ocorrem nos seres vivos são catalisadas por enzimas. Por exemplo, para queimar uma substância orgânica precisamos aquecê-la a temperaturas elevadas; pelo contrário, em nosso organismo (temperatura de 37°C), os alimentos queimam suavemente, produzindo **calor**, para manter a temperatura do organismo, e **energia mecânica**, traduzida por nossos movimentos. Tudo isso só é possível graças à ação de cerca de 3.000 enzimas diferentes. A escassez ou falta de apenas uma dessas enzimas poderá levar o organismo a uma determinada doença ou até mesmo à morte.



Outro exemplo importante da ação enzimática ocorre na **fermentação alcoólica**, que já vimos na página 75. Nesse processo, temos a ação de algumas enzimas catalisando as seguintes reações:



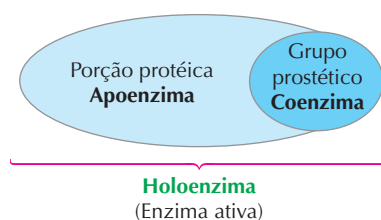
As enzimas são catalisadores extremamente eficientes. Na primeira das reações anteriores, por exemplo, a invertase é 1.000.000 de vezes mais potente do que os ácidos inorgânicos (ação do H^+).

As enzimas recebem nomes terminados em **ase**, de acordo com:

- a **substância sobre a qual a enzima atua** — por exemplo, a enzima **lactase** age sobre a **lactose**; a **amilase** sobre o **amido**; e assim por diante.
- o **tipo de reação que a enzima catalisa** — por exemplo, a **hidrolase** provoca uma reação de **hidrólise**; a **descarboxilase**, uma reação de **descarboxilação**; e assim por diante.

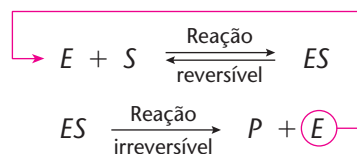
Normalmente, a enzima é uma **proteína complexa ou conjugada**.

Em muitos casos, a proteína só se torna uma **enzima ativa** quando auxiliada pelas **coenzimas**, que são moléculas orgânicas menores, vitaminas etc.

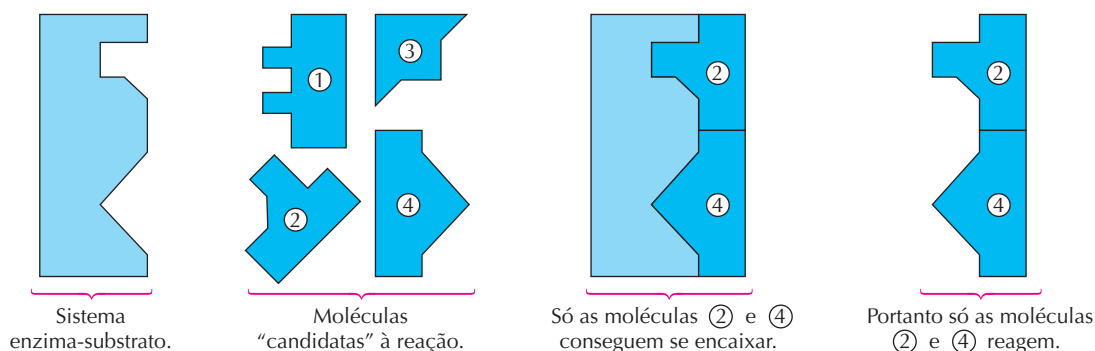


Como todo catalisador, a enzima age baixando a energia de ativação da reação sobre a qual ela atua. Desse modo, uma molécula de enzima consegue provocar a reação em dezenas de milhares de moléculas reagentes.

A hipótese mais aceita atualmente para explicar o mecanismo da ação enzimática é que os reagentes, denominados **substratos (S)**, se unem temporariamente à enzima (**E**), formando um complexo (**ES**), que logo após se decompõe, formando o produto (**P**) desejado e regenerando a enzima:



As catálises enzimáticas são altamente específicas, pois, como toda proteína, a enzima tem uma configuração espacial muito bem determinada. Sigam, por exemplo, o esquema:



O complexo enzima-substrato (**ES**) se assemelha a um sistema de encaixe, semelhante ao de **chave-fechadura**; basta o reagente (**S**) ser um pouco diferente, para que o encaixe não seja possível e a reação não seja realizada.

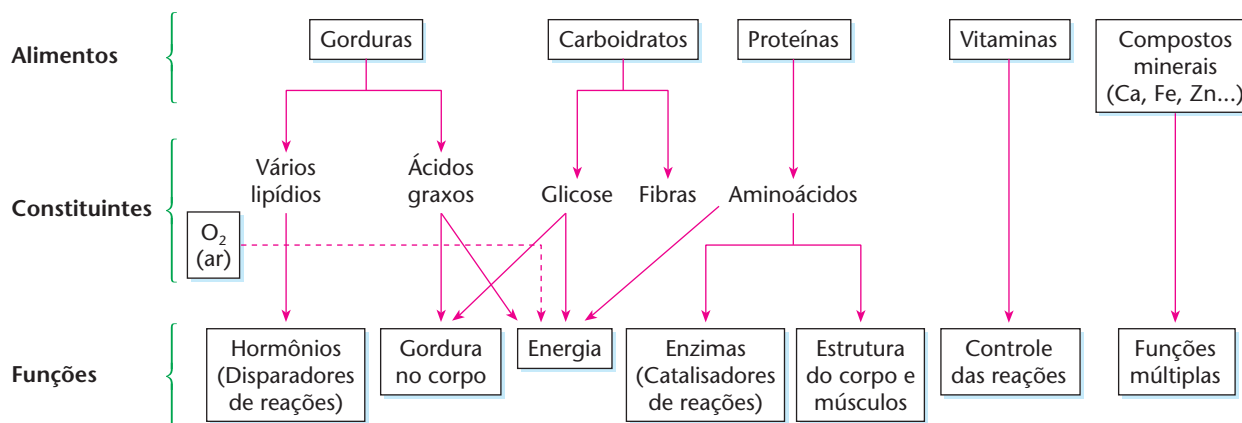
As enzimas têm a vantagem de ser altamente específicas e eficazes. No entanto, é bom lembrar que elas só agem em condições bem determinadas de temperatura, de pH etc. Alterando-se essas condições, a enzima se desnatura e perde sua ação irreversivelmente. Assim, por exemplo, a pepsina, que atua na digestão dos alimentos em nosso estômago, só é ativa na temperatura do organismo (37 °C) e no pH do estômago (entre 1,8 e 2,2).

Por fim, é interessante notar que muitos medicamentos modernos funcionam bloqueando o encaixe de enzimas produzidas por micróbios e bactérias, e que provocariam doenças.

Certas enzimas são adicionadas a detergentes, para que o produto consiga limpar manchas de sangue e outros materiais protéicos, como já dissemos na página 349.

9 ALIMENTAÇÃO HUMANA

Além da água que devemos ingerir, os glicídios (açúcares e carboidratos em geral), os lipídios (gorduras), as proteínas, as vitaminas e os sais minerais são indispensáveis em nossa alimentação. Essas substâncias são responsáveis pelo crescimento, pela manutenção, pela reprodução, enfim, por todas as **manifestações vitais** do nosso organismo. O esquema seguinte nos dá uma idéia resumida do aproveitamento dos alimentos:



O esquema acima mostra que, além das gorduras, dos carboidratos e das proteínas, nosso organismo necessita também das **vitaminas**. Elas são encontradas nos alimentos e exercem atividades fundamentais de controle das reações bioquímicas em nosso organismo. Alguns de seus benefícios são, por exemplo:

- **vitamina A:** melhora a acuidade visual e fortalece as defesas do organismo contra infecções;
- **vitamina C:** atua como coenzima, como antioxidante, etc.;
- **vitamina D:** auxilia a formação dos ossos e reforça o sistema imunológico; e assim por diante.

Por fim, nosso organismo precisa também de **compostos minerais**. Eles são encontrados normalmente nos alimentos e devem fornecer outra série de elementos químicos importantes para o funcionamento de nosso organismo.

O MAGO DE ID



Parker & Hart



ATIVIDADES PRÁTICAS

ATENÇÃO: Os experimentos 1 e 3 devem ser realizados com a supervisão de um adulto, pois haverá a necessidade de manipular máquinas e objetos quentes. Não cheire nem experimente substância alguma utilizada nesta atividade. Óculos de segurança, luvas e aventais protetores são recomendados.

1ª

Materiais

• 1 batata descascada • água oxigenada • 1 liquidificador • 1 funil de vidro • 1 suporte com haste • 1 argola, com mufa para funil • papel de filtro • 1 béquer • 1 tubo de ensaio • 1 béquer com água e gelo • 1 béquer com água quente

Procedimento

• Coloque a batata descascada em um liquidificador com 30 mL de água e triture. • Filtre essa mistura de modo que se obtenha uma solução límpida. • Despeje 3 mL dessa solução em um tubo de ensaio contendo 5 mL de água oxigenada. • Observe e anote o que aconteceu. • Repita a experiência com o tubo de ensaio mergulhado em uma mistura de água e gelo. • Repita novamente o experimento, agora com o tubo de ensaio colocado dentro de um béquer contendo água quente.

Perguntas

- 1) O que ocorreu no primeiro experimento?
- 2) Quando o mesmo experimento foi repetido com o tubo mergulhado em uma mistura de água e gelo, o resultado foi o mesmo que o anterior?
- 3) Quando o mesmo experimento foi repetido com o tubo colocado em um béquer contendo água quente, o resultado foi o mesmo que os anteriores?
- 4) Tente explicar as diferenças observadas.

ATENÇÃO: Os materiais marcados com asterisco (*) devem ser preparados em soluções adequadamente diluídas e MANUSEADOS EXCLUSIVAMENTE PELO PROFESSOR.

Não cheire nem experimente substância alguma utilizada nesta atividade.

2ª

Materiais

• 1 clara de ovo • água • solução 10% de NaOH (aq)* • solução 5% de CuSO₄ (aq)* • 1 proveta de 10 mL • 1 proveta de 100 mL • 1 béquer de 250 mL • 1 bastão de vidro

Procedimento

• Coloque uma clara de ovo em 50 mL de água e agite bastante. • Separe 10 mL da solução obtida e adicione 3 mL da solução de hidróxido de sódio a 10% e 5 gotas da solução a 5% de sulfato de cobre II. • Observe os resultados e anote-os no caderno.

Pergunta

- 1) O que ocorreu?

3ª

Materiais

• leite • coalho • 1 fonte de aquecimento (por exemplo, a chama de um fogão) • 1 termômetro • 1 vasilha limpa e seca • 1 pano limpo

Procedimento

• Aqueça 250 mL de leite a 32 °C, transfira para uma vasilha limpa e seca e adicione o coalho. • Cubra a vasilha e deixe o conjunto em repouso por algumas horas, até o leite coalhar. • Filtre o material utilizando um pano limpo e seco e “aperte” a massa para formar a bola de queijo. • Observe os resultados e anote no caderno.

Pergunta

- 1) O que ocorreu?

REVISÃO

Responda em seu caderno

- a) O que são proteínas?
- b) O que são proteínas reguladoras, protetoras e de contração?
- c) Quais são as principais estruturas das proteínas?
- d) O que é hidrólise das proteínas e quando ela pode ocorrer?
- e) O que são enzimas?



EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 15 (Unip-SP) Todas as afirmações abaixo aplicam-se às proteínas, exceto qual? Identifique-a.

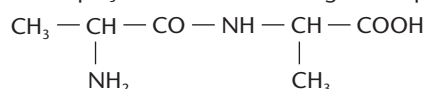
- a) São polímeros de elevada massa molecular.
- b) Hidrolisadas produzem aminoácidos.
- c) Contêm o grupo $\begin{array}{c} \text{C} - \text{N} - \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$

- d) Contêm C, H, O, N.
- e) Apresentam sempre caráter ácido.

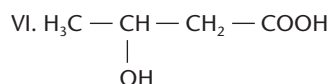
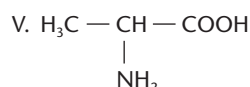
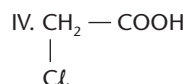
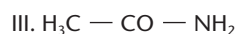
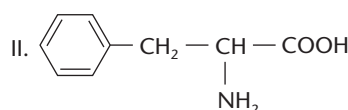
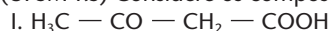
- 16 (UFPE) Dentre os elementos abaixo, qual está presente apenas em alguns dos aminoácidos constituintes das proteínas?

- a) carbono
- b) hidrogênio
- c) nitrogênio
- d) oxigênio
- e) enxofre

- 17 Escreva a equação de hidrólise do seguinte dipeptídeo:



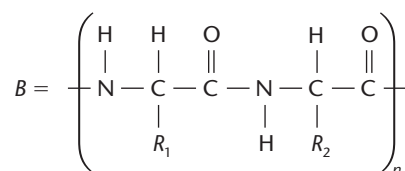
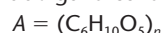
18 (UFSM-RS) Considere os compostos:



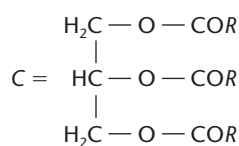
Entra(m) na constituição de uma proteína:

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

19 (Fuvest-SP) Fórmula de alguns constituintes nutricionais:



$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{H}$ ou substituintes

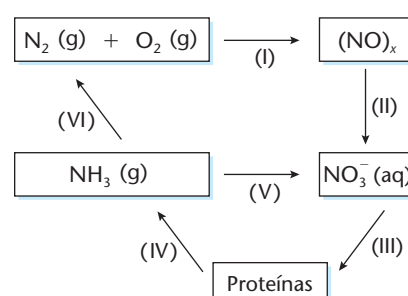


$\text{R} = \text{radical alquila de cadeia longa}$

A, B e C são os constituintes nutricionais principais, respectivamente, dos alimentos:

- a) batata, óleo de cozinha e farinha de trigo.
b) farinha de trigo, gelatina e manteiga.
c) farinha de trigo, batata e manteiga.
d) óleo de cozinha, manteiga e gelatina.
e) óleo de cozinha, gelatina e batata.

20 (Vunesp) O ciclo do nitrogênio na natureza pode ser representado pelo esquema



Neste ciclo, o nitrogênio sofre um processo de:

- a) oxidação na etapa (V).
b) oxidação em todas as etapas.
c) redução na etapa (I).
d) redução na etapa (VI).
e) redução em todas as etapas.

21 (PUC-RJ) A estrutura primária de uma proteína é determinada:

- a) por sua forma tridimensional que dá origem às estruturas secundárias.
b) pela sua disposição espacial originada pela interação da cadeia peptídica.
c) pela sequência dos aminoácidos na cadeia peptídica.
d) pela divisão das estruturas secundárias.
e) pela quantidade de colágeno presente.

22 (Fuvest-SP) Plantas não conseguem aproveitar diretamente o nitrogênio do ar atmosférico para sintetizar _____. Esse componente do ar precisa ser transformado em compostos. Isso ocorre, na atmosfera, durante as tempestades com relâmpagos, quando se forma _____. Na raiz das leguminosas, bactérias transformam o nitrogênio em _____ que são fertilizantes naturais. Tais fertilizantes podem ser obtidos industrialmente, a partir do nitrogênio, em um processo cuja primeira etapa é a síntese de _____.

As lacunas do texto acima são adequadamente preenchidas, na sequência em que aparecem, respectivamente, por:

- a) proteínas – amônia – sais de amônio – ozônio
b) açúcares – óxido nítrico – carbonatos – amônia
c) proteínas – ozônio – fosfatos – sais de amônio
d) açúcares – amônia – carbonatos – óxido nítrico
e) proteínas – óxido nítrico – nitratos – amônia

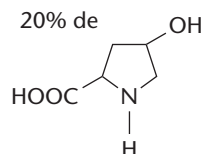
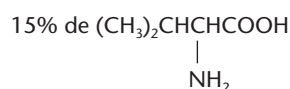
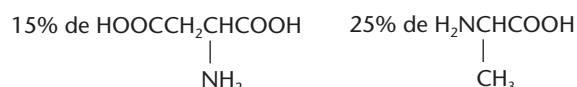
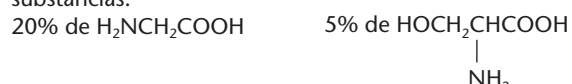
EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas em seu caderno

23 (ITA-SP) Qual dos materiais abaixo tem a maior percentagem de nitrogênio?

- a) Amido. c) Celulose. e) Óleo vegetal.
b) Banha. d) Clara de ovo.

24 (UFSM-RS) Após a hidrólise ácida de um polímero orgânico de origem natural, obteve-se a seguinte mistura de substâncias:



O referido polímero era um(a):

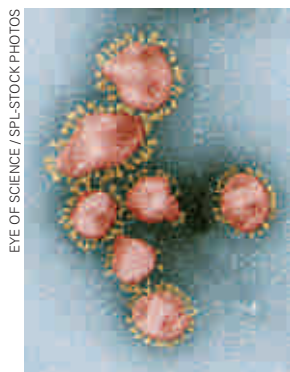
- a) proteína. c) amido. e) derivado do nylon.
b) poliéster. d) triglicérido.

25 (PUC-RS) Pela ação de bactérias ou pela adição de suco de limão ou vinagre ao leite, este coagula. Nesse processo ocorre a aglutinação de:

- a) ácido láctico. c) lipídios. e) vitaminas.
b) glicídios. d) proteínas.

- 26 (FMTM-MG) Cientistas de Hong Kong anunciaram ontem a descoberta de uma proteína que protege as células humanas da Síndrome Respiratória Aguda Severa (SARS), mas advertiram que ainda são necessários mais estudos para afirmar que foi encontrada a cura da doença. Uma equipe do Departamento de Microbiologia da Faculdade de Medicina da Universidade de Hong Kong disse em entrevista coletiva que foi comprovado que um tipo de peptídeo protege as células vivas da infecção do *Coronavirus*, que causa a pneumonia atípica (...).

(www.terra.com.br)



Coronavírus vistos no microscópio eletrônico de varredura. Imagem colorizada artificialmente (aumento de 45.000 vezes).

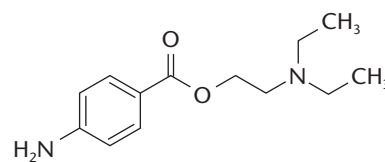
Analise as seguintes afirmações sobre proteínas:

- Proteínas são macromoléculas formadas por condensação de aminoácidos através de ligação peptídica.
- Glicoproteínas são heteroproteínas formadas por cadeias de aminoácidos ligadas a glicídios.
- O aquecimento ou uma variação brusca de pH podem desnaturar uma proteína, perdendo a sua ação fisiológica.
- A porcentagem de nitrogênio na celulose é maior que na clara de ovo.

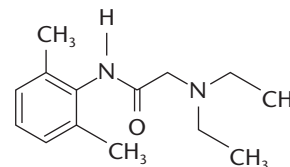
Está correto o contido apenas em:

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

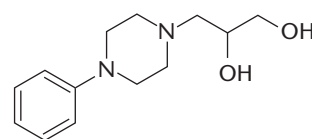
- 27 (Fuvest-SP) Os três compostos abaixo têm uso farmacológico.



Procaína $C_{13}H_{20}N_2O_2$
(massa molar = 236 g/mol)



Lidocaína $C_{14}H_{22}N_2O$
(massa molar = 234 g/mol)



Dropropizina $C_{13}H_{20}N_2O_2$
(massa molar = 236 g/mol)

Considere as afirmações:

- Nas moléculas dos três compostos, há ligações peptídicas.
- A porcentagem em massa de oxigênio na dropropizina é praticamente o dobro da porcentagem do mesmo elemento na lidocaína.
- A procaína é um isômero da dropropizina.

Está correto somente o que se afirma em:

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

LEITURA

A FOME E O DESPERDÍCIO DE ALIMENTOS

Calcula-se que 60% da população da Terra não tenha alimentação adequada e que 15% sofram de fome crônica. Esse problema é mais agudo nos países em desenvolvimento, especialmente os do continente africano. De acordo com estatísticas das Nações Unidas, entre 10 e 14 milhões de pessoas (sendo 75% de crianças) morrem por ano, no mundo, devido à subnutrição e a doenças a ela relacionadas.



É enorme o número de pessoas famintas no mundo.

Dados recentes mostram que a produção de alimentos é tão grande que seria suficiente para abastecer não os 6 bilhões de habitantes da Terra, mas cerca de 8 bilhões. Desde o início do século XX, o aumento na oferta de alimentos tem sido maior que o crescimento da população. Nos últimos cinquenta anos, o número de habitantes do planeta mais que dobrou, e a produção de alimentos triplicou.

Por que, então, a fome persiste em nosso mundo?

O problema da distribuição e do desperdício de alimentos é muito complexo e está ligado a muitos fatores, como, por exemplo:

- as técnicas inadequadas de produção, transporte, armazenamento e comercialização dos alimentos, que resultam em perdas de cerca de 30% da produção agrícola (e até de 50%, quando se trata de verduras e frutas perecíveis); só esse desperdício já é maior do que os danos causados por qualquer praga agrícola;



- a ganância de produtores e distribuidores de alimentos que, às vezes, praticam a política do “jogar fora para não baixar o preço”;
- os desmandos governamentais; é comum os jornais ou a televisão noticiarem a perda de milhares de toneladas de alimentos que ficam esquecidos, durante anos em depósitos do governo;
- a cultura do desperdício, que está arraigada em muitas camadas da população; é comum o desperdício de água, energia elétrica, gás de cozinha etc.; no tocante aos alimentos, muitas pes-

soas não têm o hábito (ou não gostam ou acham feio) de economizar ou reaproveitar alimentos; em consequência, costuma-se dizer que o lixo brasileiro é um dos mais ricos do mundo.

Mas na África, em particular, as condições climáticas desfavoráveis e as guerras intermináveis estão levando o povo a uma situação totalmente desumana e desesperadora. É, sem dúvida, uma situação que envergonha toda a Humanidade, mas que parece estar ainda distante de uma solução satisfatória.

Questões sobre a leitura

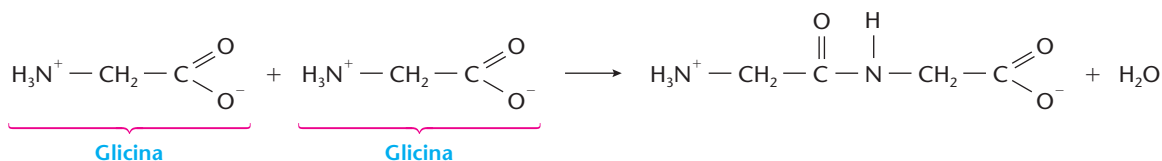
Responda em seu caderno

- 28 Quais os fatores que mais contribuem para o problema da distribuição e desperdício de alimentos?
- 29 Em que região do mundo a fome é mais pronunciada? Por que isso ocorre?

DESAFIO

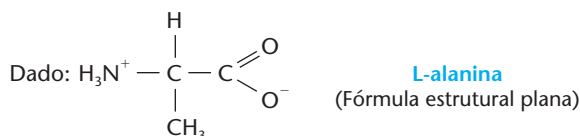
Registre as respostas em seu caderno

- 30 (Fuvest-SP) O grupo amina de uma molécula de aminoácido pode reagir com o grupo carboxila de outra molécula de aminoácido (igual ou diferente), formando um dipeptídeo com eliminação de água, como exemplificado para a glicina:

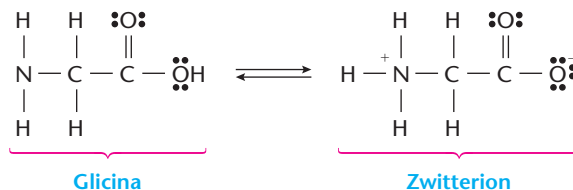


Analogamente, de uma mistura equimolar de glicina e L-alanina, poderão resultar dipeptídeos diferentes entre si, cujo número máximo será:

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



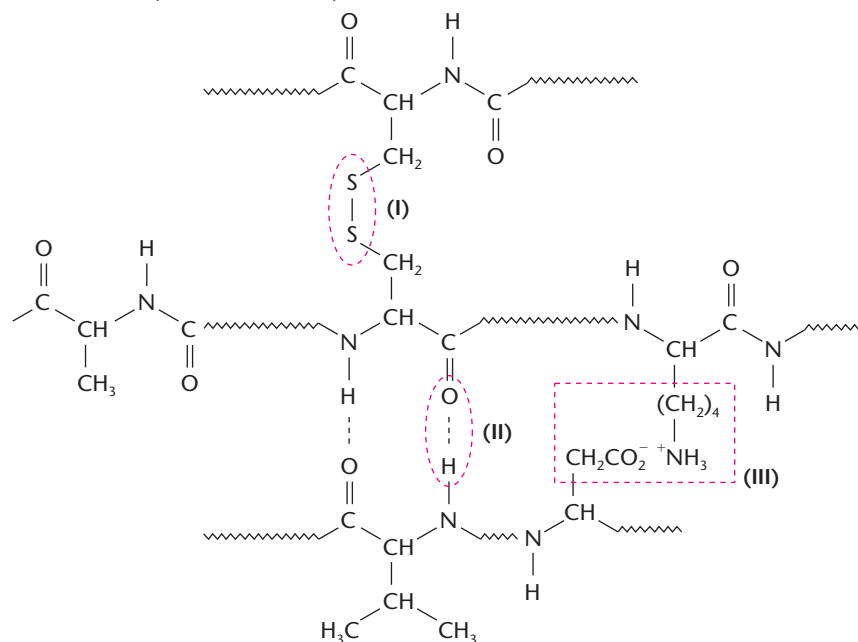
- 31 (Covest-PE) Os aminoácidos são componentes importantes na construção das proteínas. Os aminoácidos possuem comportamento anfotérico por conterem grupamentos ácido e base numa mesma molécula, podendo até formar um íon híbrido chamado de zwitterion, como é mostrado abaixo para o exemplo da glicina.



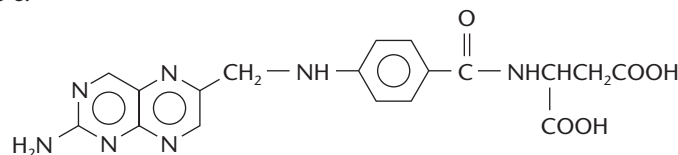
Identifique as alternativas corretas.

- a) No zwitterion, o nitrogênio realiza uma ligação coordenada (dativa) com um íon H^+ .
- b) O caráter básico da glicina em água leva à formação de $[\text{H}_3\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}]^+ (\text{aq.}) + \text{OH}^- (\text{aq.})$.
- c) O carbono carboxílico apresenta hibridização do tipo sp^3 .
- d) Devido a sua forma zwitteriônica os aminoácidos são mais solúveis em água que em solventes orgânicos não-polares.
- e) A ligação $\text{C} - \text{N}$ na glicina é covalente apolar.

- 32 (Fuvest-SP) Proteínas são formadas por várias cadeias peptídicas, que se mantêm unidas através de ligações do tipo I, II e III, formando uma estrutura complexa, como a esquematizada abaixo:



- a) Explique de que tipo são as ligações I, II e III assinaladas no esquema da proteína.
b) Copie as ligações no caderno e identifique, com um círculo, uma ligação peptídica na proteína esquematizada.
- 33 (UFC-CE) A cefalexina, um antibiótico alternativo às penicilinas, contém os grupamentos funcionais **amida**, **ácido carboxílico**, **sulfeto** e **amina primária**. Observe a figura ao lado e identifique a alternativa que é consistente com a estrutura correta da cefalexina, após a substituição das letras R, X, Y e Z pelos grupos funcionais citados.
- a) $R = OH$, $X = O$, $Y = NH_2$ e $Z = S$
b) $R = NH_2$, $X = S$, $Y = OH$ e $Z = O$
c) $R = OH$, $X = S$, $Y = NH_2$ e $Z = O$
d) $R = NH_2$, $X = O$, $Y = OH$ e $Z = S$
e) $R = SH$, $X = O$, $Y = NH_2$ e $Z = O$
- 34 (Unicamp-SP) A melhoria da qualidade de vida não passa somente pela necessidade de bem alimentar a população ou pelas facilidades de produção de novos materiais. A questão da saúde também tem sido uma preocupação constante da ciência. A sulfa (p-amino benzeno sulfonamida), testada como medicamento pela primeira vez em 1935, representou, e ainda representa, uma etapa muito importante no combate às infecções bacterianas. A molécula da sulfa é estruturalmente semelhante a uma parte do ácido fólico, uma substância essencial para o crescimento de bactérias. Devido a essa semelhança, a síntese do ácido fólico fica prejudicada na presença da sulfa, ficando também comprometido o crescimento da cultura bacteriana.
- a) Escreva a fórmula estrutural e a fórmula molecular da sulfa, dado que o grupo sulfonamida é: $—SO_2NH_2$.
A estrutura do ácido fólico é:



- b) Escreva a fórmula estrutural da parte da molécula do ácido fólico que é estruturalmente semelhante à molécula da sulfa.
- 35 (UFRJ) A técnica de aplicação de fertilizantes líquidos em lavouras tem sido cada vez mais utilizada pelos agricultores. Os fertilizantes são vendidos na forma de soluções concentradas que contêm diferentes composições de nutrientes, e são formuladas e diluídas pelo agricultor, de acordo com a lavoura a ser tratada. A tabela ao lado apresenta dados encontrados nos rótulos de dois frascos de fertilizantes líquidos concentrados de duas marcas diferentes. Para tratar uma lavoura de morangos um agricultor necessita preparar 100 litros de uma solução diluída de fertilizante utilizando uma combinação dos frascos I e II. Em função das características do solo, a concentração final da solução deve ser ajustada de forma a conter 0,1 g/L de potássio e 0,1 g/L de nitrogênio. Calcule a concentração, em g/L, de fósforo presente na solução de fertilizante usada no tratamento da lavoura de morangos.

Elemento	Frasco I	Frasco II
Nitrogênio	100 g/L	0 g/L
Potássio	70 g/L	10 g/L
Fósforo	30 g/L	80 g/L

Tópicos do capítulo

- 1 Introdução
- 2 Polímeros de adição
- 3 Copolímeros
- 4 Polímeros de condensação
- 5 Estrutura dos polímeros
- 6 Os polímeros sintéticos e o cotidiano

Leitura: Lixo



Os plásticos são uma aplicação muito importante dos polímeros sintéticos.

Apresentação do capítulo

Nos três capítulos anteriores, falamos em **polímeros** ou **macromoléculas naturais** — os carboidratos, os lipídios e as proteínas. Essas **biomoléculas** são de importância fundamental para a existência de todos os seres vivos — vegetais e animais. No capítulo final deste livro, abordaremos os **polímeros sintéticos**. Esses compostos começaram a ser produzidos no final do século XIX e tiveram um grande desenvolvimento no século XX, sendo atualmente muito usados na forma de **plásticos** (folhas, chapas, brinquedos, tubos para encanamentos etc.), de **fibras para tecidos** ou **fibras têxteis** (náilon, poliéster etc.) e de **borrachas sintéticas**. Os polímeros sintéticos revolucionaram nossa vida; vivemos hoje o que se poderia chamar de **idade do plástico** (como existiram, na História, as idades da pedra, do ferro etc.).

1 INTRODUÇÃO

As macromoléculas vêm sendo usadas há milênios pela Humanidade: o algodão, a lã, a seda etc. na fabricação de tecidos; os cascos e chifres dos animais para fazer pentes, botões etc.; o marfim das presas dos elefantes para fazer objetos de adorno, teclas de piano etc.

Na metade do século XIX, o marfim era usado também para fabricar bolas de bilhar. A popularização desse jogo na Europa e nos Estados Unidos sofreu um abalo quando o preço do marfim subiu vertiginosamente. Por isso uma fábrica norte-americana de bolas de bilhar prometeu um bom prêmio a quem descobrisse um substituto para o marfim.

Em 1870, John Wesley Hyatt submeteu uma mistura de nitrocelulose, cânfora e álcool a uma pressão elevada e conseguiu um produto que foi denominado **celulóide**. Esse produto teve sucesso, não só na produção das bolas de bilhar daquela época, mas também na fabricação de dentaduras, colarinhos de camisas e, por fim, em filmes fotográficos (substituído depois por acetato de celulose). Começou aí uma corrida à procura de materiais sintéticos, que resultou, por exemplo, no celofane (1892) e em plásticos da caseína (1897).

Paralelamente iniciou-se também uma busca de substitutos para as fibras naturais, visando principalmente à produção de uma seda artificial. Em 1885, Chardonnet obteve uma primeira **seda artificial**, à base de nitrocelulose (com o inconveniente de ser inflamável); em 1890, Despeissis conseguiu um primeiro tipo de **raiom**, a partir de algodão; em 1892, Ross e Beven produziram a viscose, também a partir do algodão.

Note então que todas as tentativas partiam de polímeros naturais, de baixo custo (celulose de algodão de segunda categoria, caseína do leite etc.), que eram modificados na tentativa de se obterem produtos de melhor qualidade. Um grande passo foi dado em 1907 por Leo Hendrik Baekeland, que produziu a **baquelite** a partir de **moléculas simples** — o fenol e o formaldeído. O sucesso da baquelite foi imediato. Ela foi usada no início do século XX na produção dos discos musicais de 78 rpm; depois, em tomadas e interruptores elétricos, cabos de painéis etc. Até hoje, a baquelite é usada na produção de chapas para revestimento de móveis.

Atualmente, a tecnologia de produção dos polímeros sintéticos está muito avançada. No entanto, devemos ter sempre em mente as seguintes idéias gerais, que passamos a explicar a partir de um dos exemplos mais simples, que é o da produção do polietileno. Antes, porém, vamos dar uma breve definição de polímeros.



SERIDEC PHOTOIMAGENE / CID

Vários materiais já foram utilizados na fabricação de bolas de bilhar. Até a metade do século XIX, era utilizado o marfim. A partir de 1870, celulóide. Em 1912, baquelite.

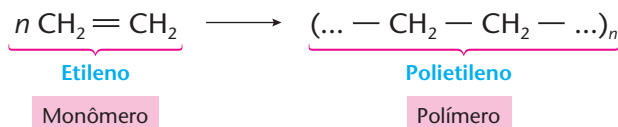


GARCIA-PELAYO / CID

A baquelite também é utilizada na produção de algumas ferramentas.

Polímeros (do grego: *poli*, “muitas”; *meros*, “partes”) são compostos de moléculas muito grandes, formados pela repetição de uma unidade molecular pequena, chamada **monômero**.

Por exemplo:





Nesse exemplo, o valor de n pode variar de 2.000 a 100.000, dependendo das condições em que a reação é feita. Assim, as massas moleculares do polímero variam de 56.000 u a 2.800.000 u. Como em determinada porção de polímero há moléculas de tamanhos diferentes, sempre devemos falar em **massa molar média** ao nos referirmos a um polímero.

Devido ao seu tamanho avantajado, a molécula de um polímero é chamada de **macromolécula**.

A reação que produz o polímero é denominada **reação de polimerização**. Nessa reação, a molécula inicial (monômero) vai, sucessivamente, se unindo a outras, dando o **dímero**, o **trímero**, o **tetrâmero** e o **polímero**. Aparentemente, o processo poderia prosseguir, sem parar, até produzir uma molécula de tamanho “infinito”. No entanto, reações das extremidades da macromolécula com impurezas da própria matéria-prima (inclusive com a água, presente na forma de umidade) acabam impedindo a continuação indefinida da reação.

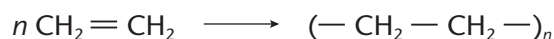
Passemos, agora, ao estudo das principais classes de polímeros sintéticos.

2 POLÍMEROS DE ADIÇÃO

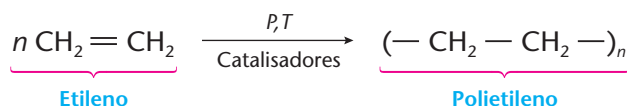
É o caso mais simples, em que o polímero é a “soma” de moléculas pequenas (monômeros), **todas iguais entre si**. Simbolicamente podemos imaginar o monômero como sendo o elo de uma corrente, e o polímero como sendo a própria corrente:



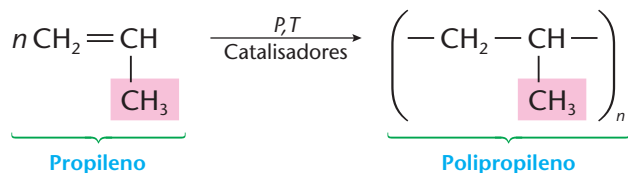
Isso pode ser traduzido numa equação química do tipo:



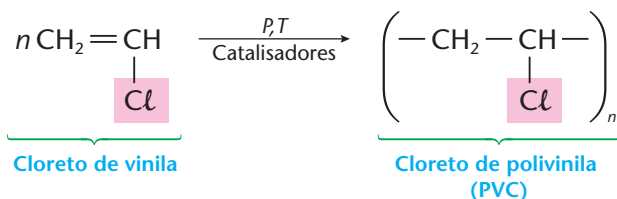
O **polietileno** é o plástico mais usado atualmente e se presta à fabricação de objetos domésticos, de brinquedos, de garrafas plásticas e de filmes utilizados na produção de toalhas, cortinas, sacolas plásticas etc. É preparado pela reação:



O **polipropileno** tem alta resistência à tração. Por isso é usado na fabricação de pára-choques, cordas etc. É produzido pela reação:



O **cloreto de polivinila** (PVC, do inglês, *polyvinyl chloride*) é usado na fabricação de tubos para encanamento, de sapatos plásticos, de filmes para embalagens etc. Sua preparação se dá pela reação:



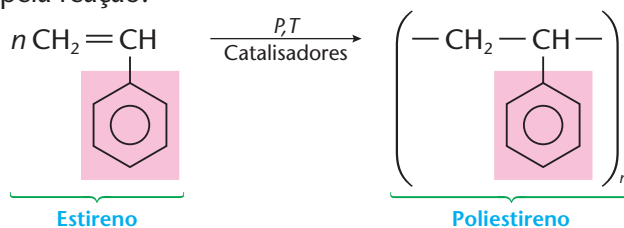
Recipientes como estes, para acondicionar mostarda e ketchup, são feitos de polipropileno.



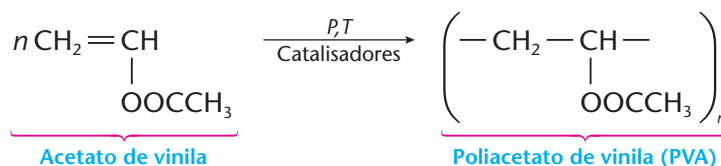
A TOXIDEX DOS PLÁSTICOS

O objeto plástico que você segura em suas mãos não é uma substância pura, representada pelas fórmulas químicas que estamos apresentando. Na verdade, o “plástico” é uma mistura que contém, por exemplo, **plastificantes** (produtos que melhoram sua resistência e flexibilidade), **estabilizadores** (que melhoram sua resistência à luz e às oxidações), **fillers** (materiais de “enchimento”, que aumentam sua resistência ao atrito e lhe dão maior estabilidade térmica e dimensional), **retardadores de chama** (que lhe proporcionam maior resistência ao fogo), **corantes** (que lhe conferem vasta gama de cores), e assim por diante. Pois bem, freqüentemente surgem desconfianças de que esses **aditivos** colocados nos plásticos possam ser nocivos à nossa saúde. A preocupação maior é com as crianças, que têm bastante contato com o plástico nos brinquedos.

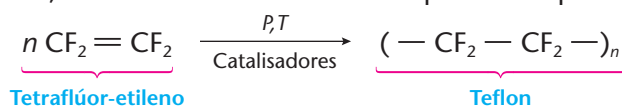
O **poliestireno** é usado para fabricar pratos, xícaras etc. Quando aquecido com substâncias que produzem gases, incha, dando origem ao **isopor**, que é extremamente leve e ótimo isolante térmico. O poliestireno é produzido pela reação:



O **poliacetato de vinila** (PVA, do inglês, *polyvinyl acetate*) é usado em gomas de mascar, tintas, adesivos (colas comuns usadas nas escolas e nos escritórios). É produzido pela reação:



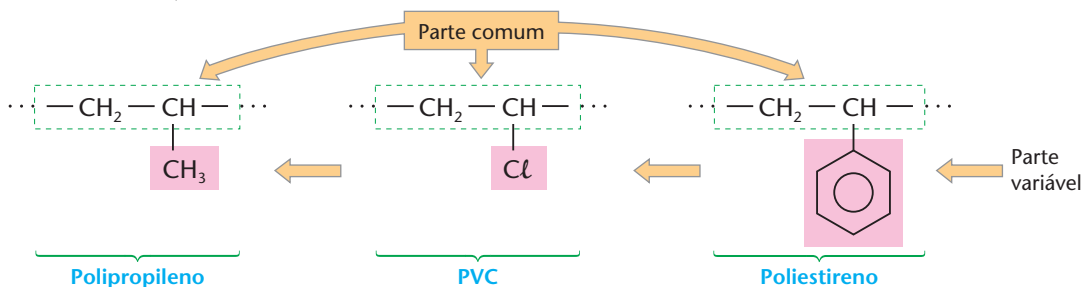
O **teflon** tem as seguintes características: alta resistência ao calor e aos reagentes químicos; boa resistência mecânica e baixo coeficiente de atrito; é um bom isolante de eletricidade. Por tudo isso, o teflon é usado em equipamentos químicos, em revestimento de frigideiras e panelas, em engrenagens, mancais e gaxetas, em isolamento elétrico etc. É produzido pela reação:



JAVIER JAIME / CID

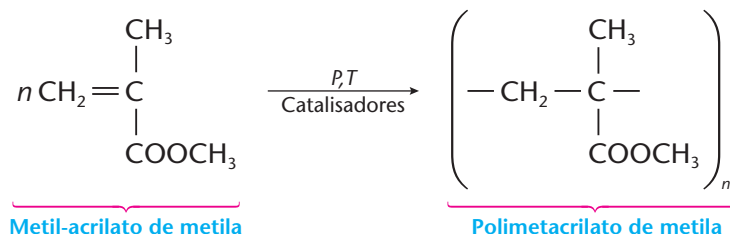
OBSERVAÇÃO

Os polímeros apresentados até aqui são chamados de **polímeros vinílicos**, pois todos apresentam o grupo vinila ($\text{CH}_2=\text{CH}$), variando-se apenas a ramificação presente, como foi destacado nas fórmulas desta página e da anterior, pelos retângulos coloridos. Detalhando melhor, temos:

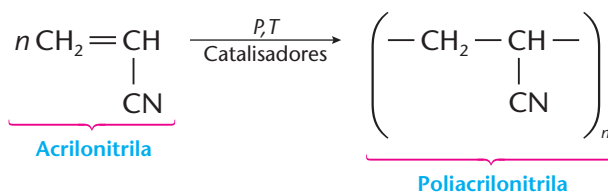




O **polimetacrilato de metila** (chamado comercialmente de **plexiglás** ou **lucite**) é o **vidro plástico** comum, usado em óculos, anúncios luminosos, globos para lâmpadas, domos de iluminação etc. É produzido pela reação:



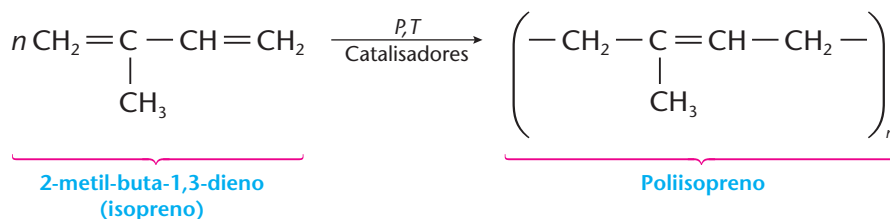
A **poliacrilonitrila** (chamada comercialmente de **orlon**, **darlon** etc.) é a **lã sintética**, usada em cobertores, carpetes, forração de móveis, bichos de pelúcia etc. É produzida pela reação:



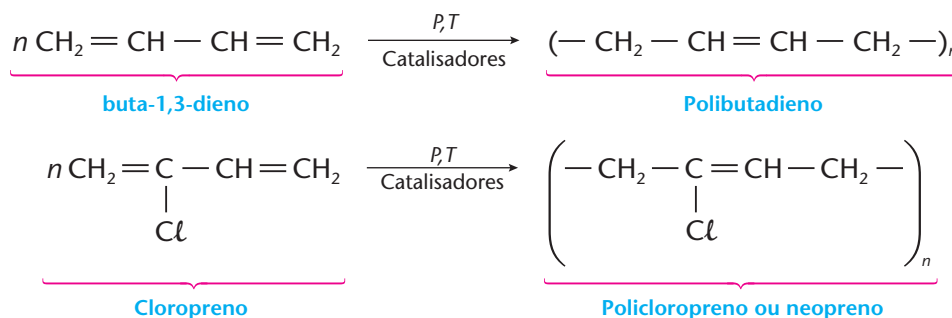
OBSERVAÇÃO

Os dois últimos polímeros mencionados acima pertencem ao grupo dos **polímeros acrílicos**, pois seus monômeros derivam do **ácido acrílico** ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$). De fato, o metil-acrilato de metila é um éster metílico, e a acrilonitrila é a nitrila correspondente ao ácido acrílico.

Nos **polímeros diênicos**, o isopreno se polimeriza de acordo com a seguinte equação:



O poliisopreno formado tem exatamente a mesma estrutura da **borracha natural**. Evidentemente, nas árvores que produzem a borracha, as reações são muito mais complexas do que a equação acima. No entanto, os químicos conseguiram realizar não só a reação acima, mas também uma série de reações análogas, como, por exemplo:



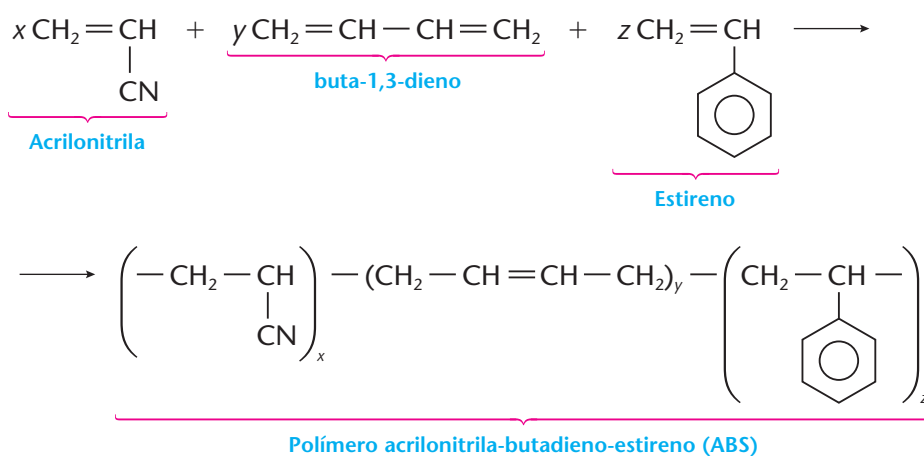
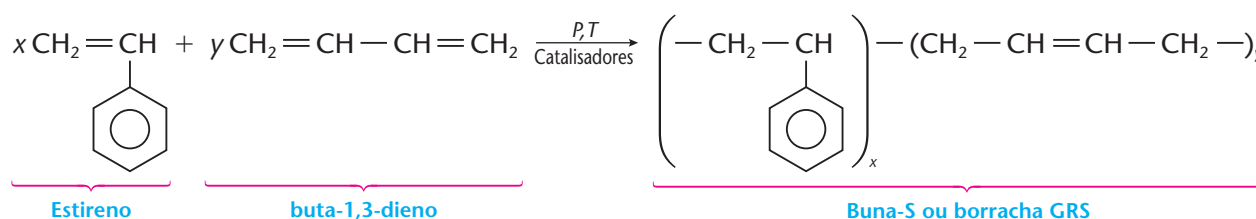
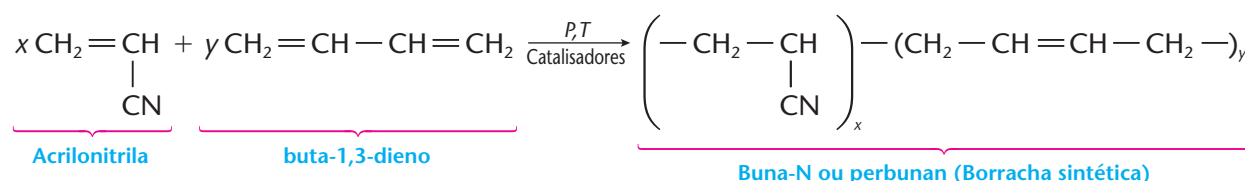
Esses polímeros são denominados **polímeros diênicos** porque seus monômeros têm a estrutura de um dieno conjugado ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$). Todos têm propriedades elásticas semelhantes às da borracha natural, sendo por esse motivo denominados **borrachas sintéticas** ou **elastômeros**.

3 COPOLÍMEROS

É o caso em que o polímero é obtido a partir de dois (ou mais) **monômeros diferentes**. Simbolicamente, podemos imaginar esse tipo de polímero como uma corrente formada por elos diferentes:



Evidentemente, pode haver regularidade do tipo — A — B — A — B — A — ou não, como, por exemplo, — A — A — A — B — B — A — A — B — B — B — B —, fatos esses que modificarão as propriedades do polímero final. Três exemplos importantes de copolímero são:



A buna-N e a buna-S são borrachas especiais, empregadas em pneus e mangueiras para líquidos corrosivos. Com o ABS são fabricados brinquedos, componentes de geladeiras etc.

A buna-N e a buna-S são empregadas na fabricação de pneus de motocicletas.



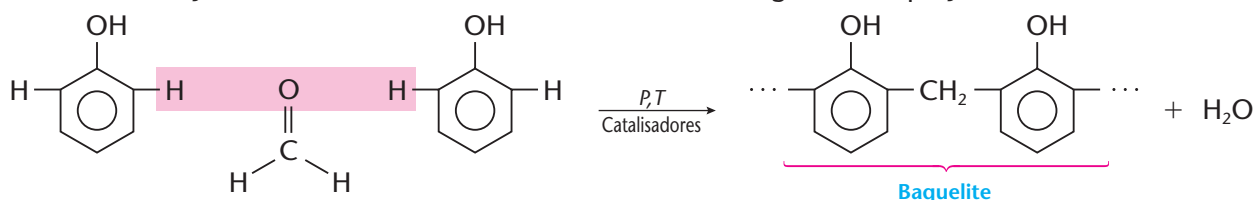
FRANCISCO ORTE GRAÑE / CID

4 POLÍMEROS DE CONDENSAÇÃO

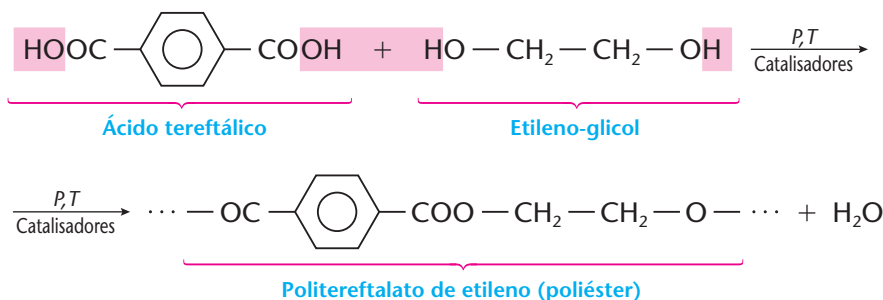
Os polímeros de condensação são obtidos pela reação de dois monômeros, **com eliminação de uma substância mais simples** (como, por exemplo, H₂O, HCl, NH₃ etc.) e, às vezes, por rearranjos entre as moléculas dos monômeros.



A **baquelite**, o primeiro polímero de importância industrial, é um exemplo dessa classe, pois resulta da condensação de moléculas de fenol e de formaldeído, segundo a equação:



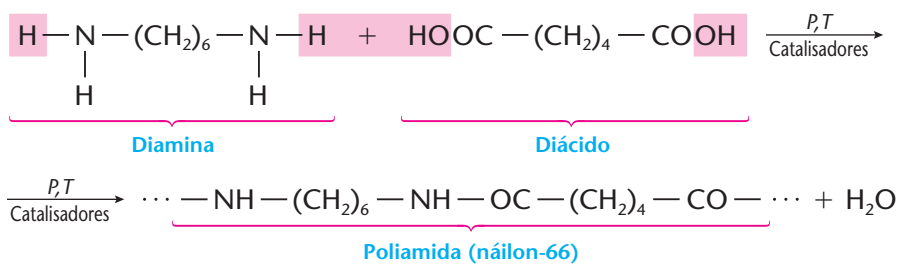
Os **poliésteres** são polímeros obtidos pela reação de esterificação entre um poliácido e um poliálcool, repetida muitas vezes. Os poliésteres são usados na produção de varas de pescar, engrenagens e principalmente na fabricação de fibras têxteis, com os nomes comerciais de **terilene**, **tergal** etc. Um dos exemplos mais simples é o da reação entre o ácido 1,4-benzenodióico (ou ácido tereftálico) e o etileno-glicol:



GARCIA PELAYO / CID

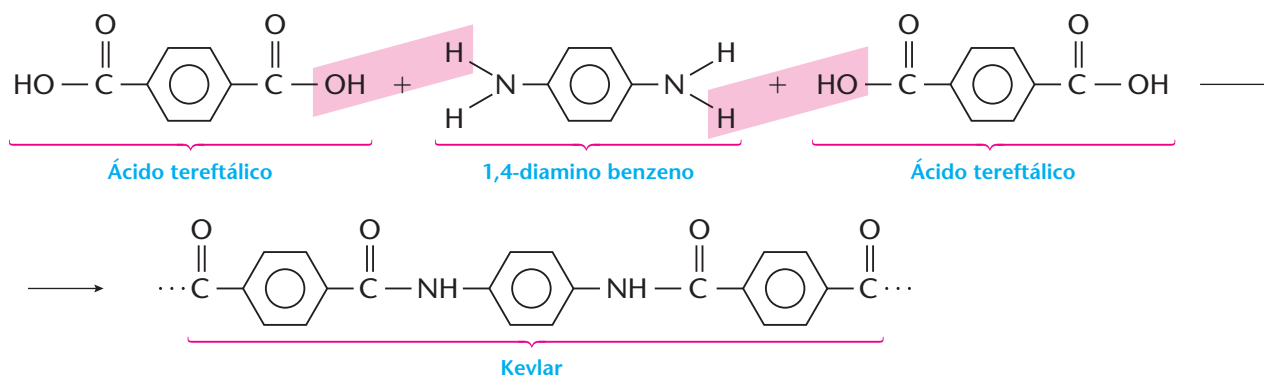
Os poliésteres são utilizados na fabricação de fibras têxteis, como as desta roupa de tergal.

Os **náilons** resultam da condensação de diaminas com diácidos. Eles são usados na produção de engrenagens, linhas de pescar, fibras têxteis etc. Um exemplo importante é o do chamado **náilon-66**, resultante da reação entre uma diamina com 6 átomos de carbono e um diácido também com 6 átomos de carbono (daí a origem do número 66):



BERNARD ANNEBICQUE / CORBIS SYGMA-STOCK PHOTOS

O **kevlar** é uma fibra mais resistente do que o náilon e do que o aço, e pertence à classe das **aramidas**, nome dado às poliamidas aromáticas (ao contrário do náilon, que é uma poliamida alifática). O kevlar é usado em capacetes das forças armadas, em coletes à prova de balas, em roupas contra incêndio, em esquis esportivos especiais etc. É produzido pela reação:



Vestimentas de kevlar utilizadas no combate a incêndios.



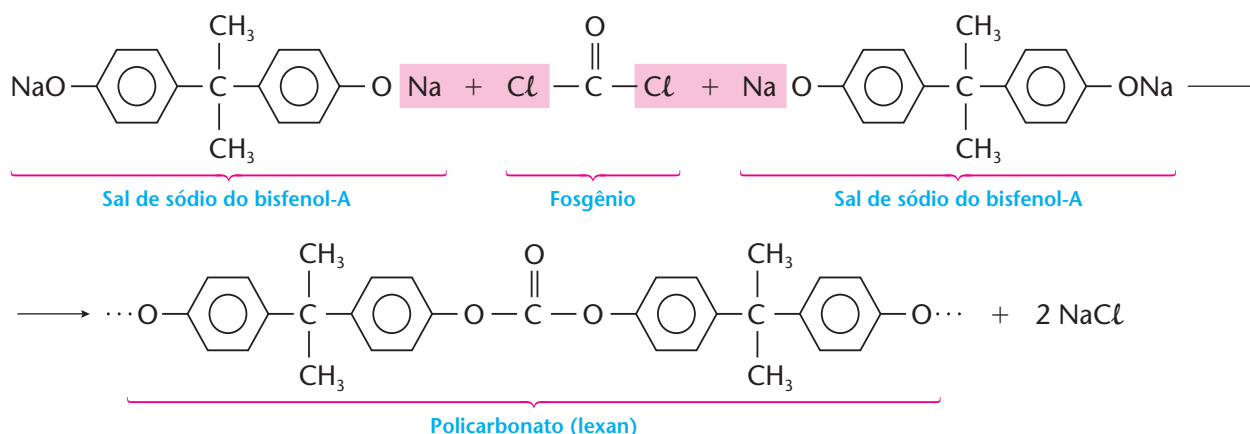


Os **policarbonatos** têm em sua estrutura o grupo $\text{O}=\text{C}$ 

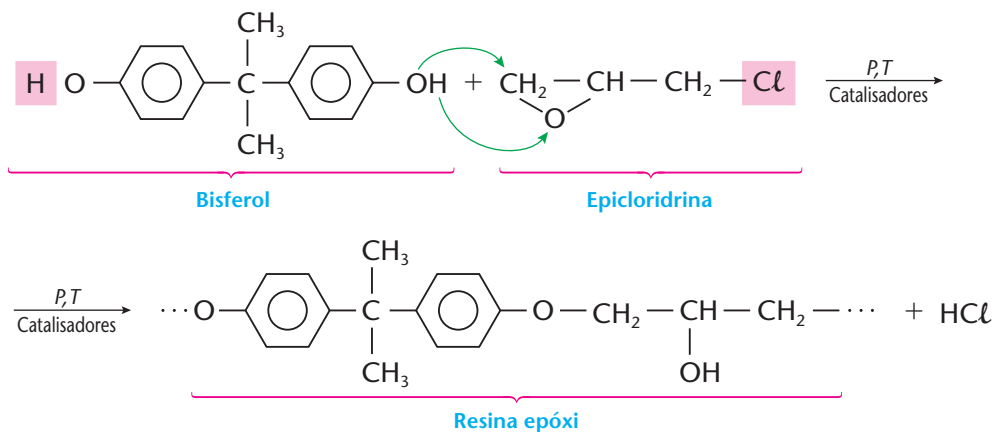
(do ácido carbônico) esterificado por fenóis. Devido à alta transparência e resistência mecânica que apresentam, esses plásticos são usados na fabricação de visores dos capacetes para motociclistas, em coberturas transparentes, nas janelas de aviões, por ser menos pesado que o vidro para um mesmo grau de transparência e por ser mais resistente a choques. Um exemplo importante é o do **lexan**, obtido pela reação:



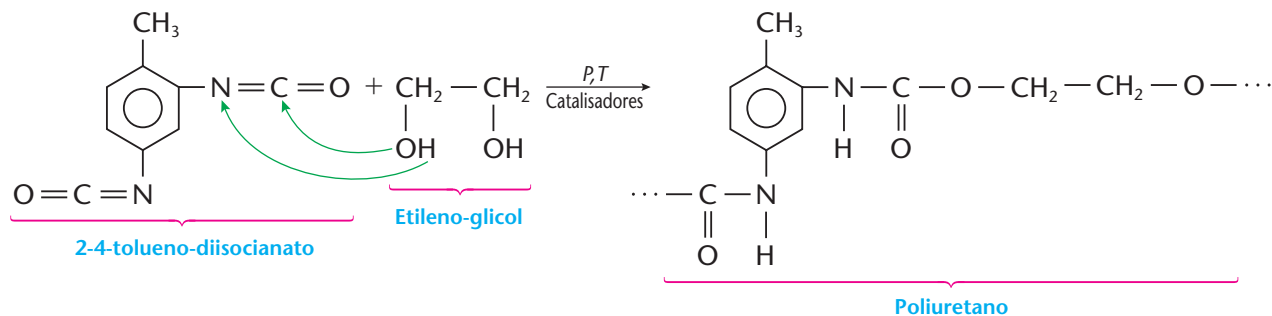
Os policarbonatos são muito usados em janelas de aviões.



As **resinas epóxi**, muito usadas como adesivos e também em tintas, resultam da reação entre bisfenóis e epicloridrina:



Os **poliuretanos**, usados na fabricação de espumas para colchões e travesseiros e também nos isolamentos térmicos e acústicos, resultam da reação entre diisocianatos e etileno-glicol:





DO CAPOTÃO AO POLIURETANO

Em mais de 100 anos de evolução do futebol, materiais e técnicas de fabricação das bolas vêm sendo testados para que não sofram alterações de peso, medida e formato durante a partida.



Em **1894**, as primeiras bolas de futebol foram produzidas na Inglaterra. Eram feitas de couro curtido, e uma bexiga de boi era usada como câmara de ar. Charles Miller trouxe uma dessas para o Brasil.



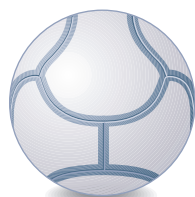
Em **1958**, quando o Brasil ganhou a primeira Copa do Mundo, as bolas passaram a ter câmara de ar de borracha, mas ainda eram feitas de couro. Em dias chuvosos, o peso da bola dobrava.



Em **1970**, no ano da conquista do tricampeonato pelo Brasil, as bolas ainda eram feitas de couro.



Em **1994**, os brasileiros chegaram ao tetra, nos Estados Unidos, chutando uma bola com revestimento de poliuretano e câmara de látex. Nas camadas internas foi adicionado o poliestireno.



Em **2002**, na Copa de 2002, a bola tinha, sob o revestimento de poliuretano, dez camadas de poliestireno com borracha natural. A câmara foi feita com o polímero conhecido como borracha butílica. Na costura foi empregado o kevlar.



Em **2004**, os gomos da bola de futebol utilizada nas Olimpíadas de Atenas eram revestidos com poliuretano altamente durável e leve. Esses gomos eram colados por meio de uma ligação térmica e a câmara era feita de borracha butílica.

5 ESTRUTURA DOS POLÍMEROS

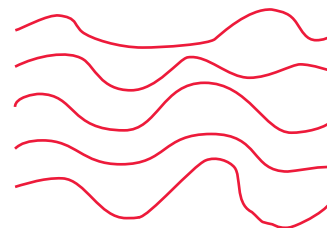
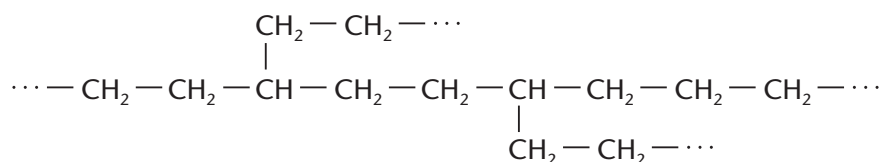
5.1. Polímeros lineares

Nos polímeros lineares, as macromoléculas são **encadeamentos lineares** (normais ou ramificados) de átomos. Nesse caso, o polímero forma **fiões** que se mantêm isolados uns dos outros, como mostramos na figura ao lado.

Os polímeros lineares são **termoplásticos**, isto é, podem ser amolecidos pelo calor e endurecidos pelo resfriamento, repetidas vezes, sem perder suas propriedades.

Um caso interessante é o do polietileno, que pode ser de dois tipos diferentes:

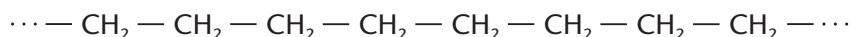
- o **polietileno de baixa densidade** (PEBD), obtido sob pressões elevadas, é formado por **cadeias ramificadas**; sendo mais flexível, é usado para a produção de sacolas, de filmes para embalagens etc. Sua estrutura molecular é:



Polímero linear



- o **polietileno de alta densidade** (PEAD), obtido sob pressões ambientes e com o uso de catalisadores especiais, é formado por **cadeias normais**:



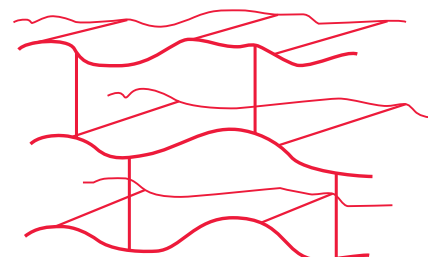
Essas cadeias normais se compactam melhor, formando um plástico de maior massa molecular, mais denso e mais **rígido** do que o polietileno de baixa densidade; por isso é usado na fabricação de copos, canecas, utensílios de cozinha etc.

5.2. Polímeros tridimensionais

Os polímeros tridimensionais têm macromoléculas que formam ligações em todas as direções do espaço. Nesse caso, o polímero tem um trançado tridimensional, bastante rígido, como mostramos ao lado.

Polímeros tridimensionais são **termofixos**, isto é, uma vez preparados, eles não podem ser amolecidos pelo calor e remoldados, sob pena de se decomporem.

A resina **fenol-formaldeído**, conhecida pelos nomes comerciais **baquelite** ou **novolac**, foi o primeiro polímero tridimensional a ser produzido. Essa resina é muito importante até hoje, sendo empregada na fabricação de tintas, vernizes e objetos moldados (cabos de panela e de talheres, tomadas, interruptores elétricos etc.).



Polímero tridimensional

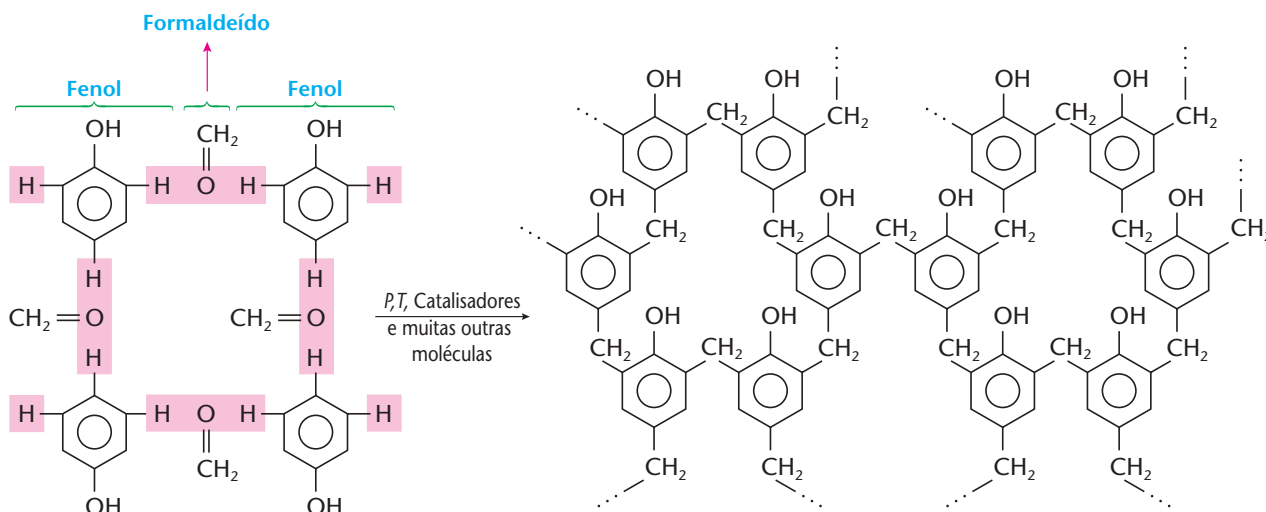


Cristais de fenol.



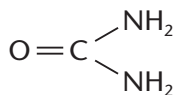
Resinas fenólicas presentes em cabos plásticos de talheres, detergentes, aditivos para gasolina, inseticidas e vernizes.

Mostramos a seguir a reação entre o fenol e o formaldeído, para a formação desse polímero. É bom relembrarmos o caráter orto-para-dirigente (página 210) do grupo OH do fenol para entender a razão das ligações que são formadas.

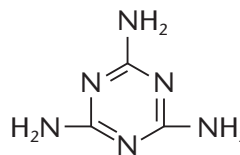




Polímeros de estruturas semelhantes são formados nas reações de **uréia com formaldeído** e de **melamina com formaldeído**. Neste último caso, forma-se a resina denominada **fórmica**, muito usada no revestimento de móveis.



Uréia



Melamina

REVISÃO

Responda em seu caderno

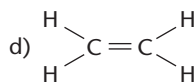
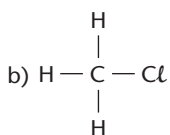
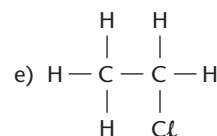
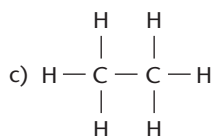
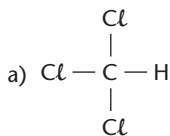
- O que é reação de polimerização?
- O que ocorre em uma polimerização por adição?
- Qual é o nome que se dá à união entre dois ou mais monômeros diferentes entre si?
- Quais são os produtos de uma polimerização por condensação?
- Como pode ser a estrutura de um polímero?



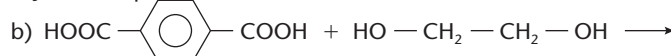
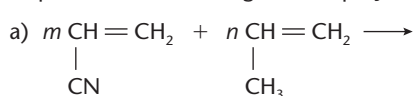
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

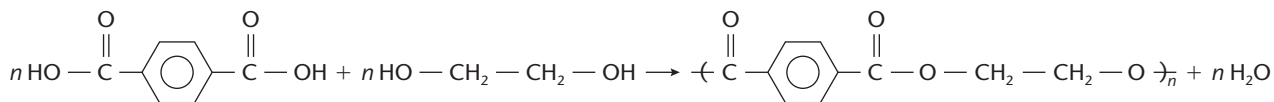
- 1 (Fuvest-SP) Qual das moléculas representadas abaixo tem estrutura adequada à polimerização, formando macromoléculas?



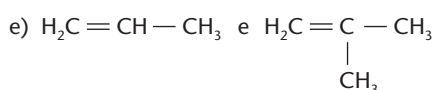
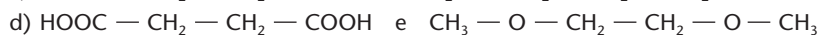
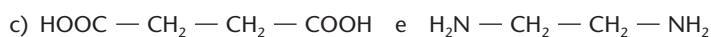
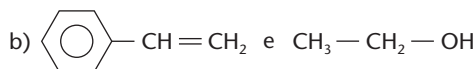
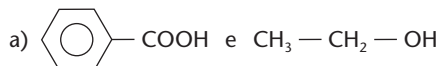
- 2 Copie no caderno as seguintes equações de polimerização e complete-as:



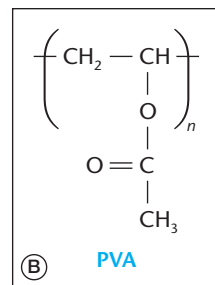
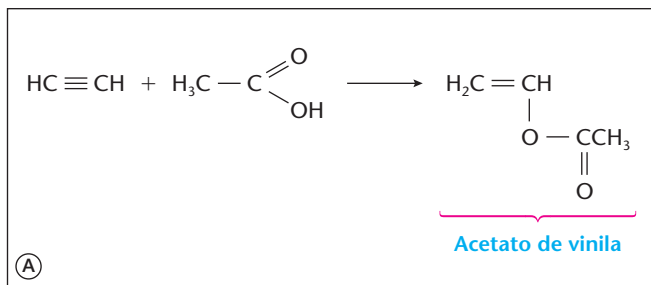
- 3 (Fatec-SP) Polimerização por condensação ocorre quando, no processo de formação das macromoléculas, há eliminação de moléculas pequenas. Um exemplo desse tipo de polimerização é a produção de poliéster:



Também pode resultar em polimerização por condensação a interação, em condições adequadas, do seguinte par de substâncias:

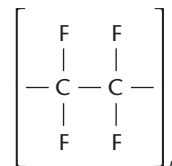


- 4 (Vunesp) Acetileno pode sofrer reações de adição como a que ocorre em A:

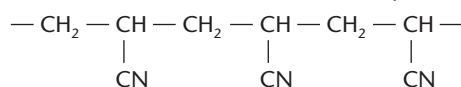


A polimerização do acetato de vinila forma o PVA, de fórmula estrutural dada em B:

- a) Escreva a fórmula estrutural do produto de adição do HCl ao acetileno.
b) Escreva a fórmula estrutural da unidade básica do polímero formado pelo cloreto de polivinila (PVC).
- 5 (PUC-Campinas-SP) O polímero teflon utilizado no revestimento de painéis tem fórmula estrutural dada ao lado. Pode-se afirmar que o polímero pertence à função orgânica:
- a) poliamida. d) polialeteno.
b) poliéster. e) poliálcool.
c) poliamina.



- 6 (Fatec-SP) A estrutura de polímero "orlon", utilizado em materiais têxteis, pode ser representada da seguinte forma:



A partir dessa estrutura, e sabendo-se que o "orlon" é um polímero obtido por adição, pode-se concluir que o monômero que forma tal polímero é:

- a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CN}$ c) $\text{CH}_3-\text{CN}-\text{CH}_3$ e) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$
b) $\text{CN}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ d) $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CN}$
- 7 (UFPI) O PVC (policloreto de vinila), cuja estrutura parcial é dada abaixo, é um dos principais plásticos utilizados na fabricação de tubulações hidráulicas. Escolha a alternativa que apresenta a estrutura do material de partida para a produção do PVC.
- $$\begin{array}{ccccccc} \cdots & \text{CH} & -\text{CH}_2- & \text{CH} & -\text{CH}_2- & \text{CH} & -\text{CH}_2- & \text{CH} & -\text{CH}_2- & \text{CH} & -\text{CH}_2- & \cdots \\ & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & \text{Cl} & & \text{Cl} & & \text{Cl} & & \text{Cl} & & \text{Cl} & & \end{array}$$
- PVC
- a) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ b) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ c) $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$ d) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ e) $\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{array}$

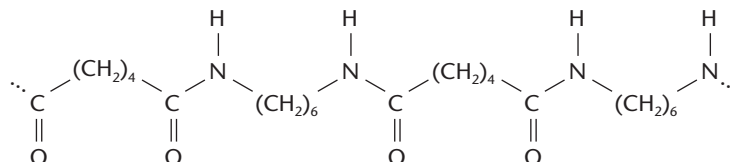
- 8 (UFPI) Os polímeros (plásticos, borrachas etc.), relacionados na coluna II, são produzidos a partir da polimerização dos monômeros listados na coluna I.

coluna I	
a) $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$	c) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
b) $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	d) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$

coluna II
1) polietileno
2) poliestireno
3) politetrafluoretileno
4) policloropreno

Ordenando a coluna I com a coluna II, de modo a determinar o monômero que origina seu respectivo polímero, identifique a sequência correta.

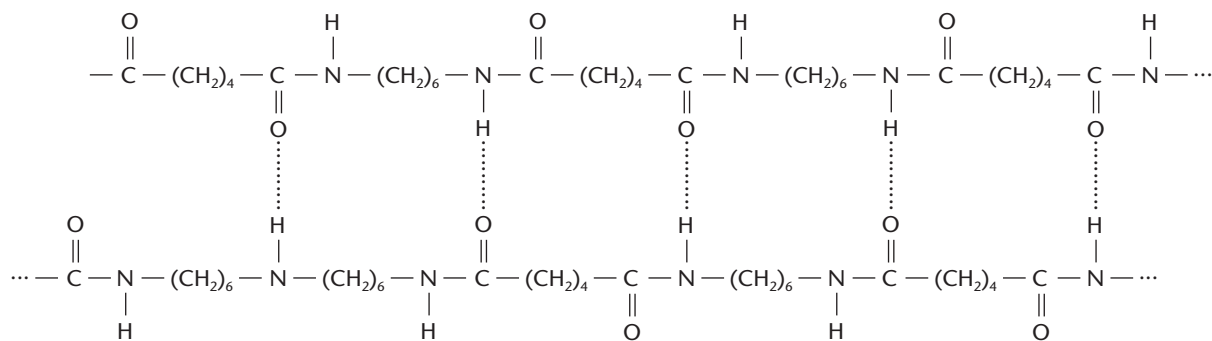
- a) a-4, b-2, c-1 e d-3 b) a-1, b-4, c-2 e d-3 c) a-3, b-4, c-1 e d-2 d) a-3, b-4, c-2 e d-1 e) a-1, b-4, c-3 e d-1
- 9 (UFPI) As poliamidas são polímeros de condensação e são materiais sintéticos utilizados na fabricação de membranas de dessalinizadores de águas. Abaixo está a representação parcial de uma poliamida.



- Entre as alternativas abaixo, identifique aquela que apresenta os reagentes necessários para a obtenção da poliamida representada.
- a) éster e etilenoglicol c) éster e amina primária e) ácido dicarboxílico e diamina primária
b) ácido dicarboxílico e etilenoglicol d) cloreto de ácido e éster



- 10 (Unic-MT) As interações entre as unidades monoméricas como parte formadora da cadeia polimérica do náilon são representadas abaixo:



Identifique a opção correspondente ao tipo de interação que ocorre entre as unidades monoméricas do náilon (linhas pontilhadas):

- a) ligação covalente polar c) forças de Van der Waals e) pontes de hidrogênio
b) ligação iônica d) ligação covalente dativa

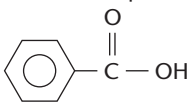
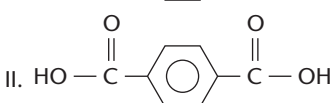
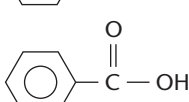
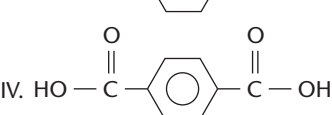
EXERCÍCIOS COMPLEMENTARES

Registre as respostas
em seu caderno

- 11 Dos compostos a seguir, quais poderão polimerizar-se? Quais seriam as equações correspondentes?

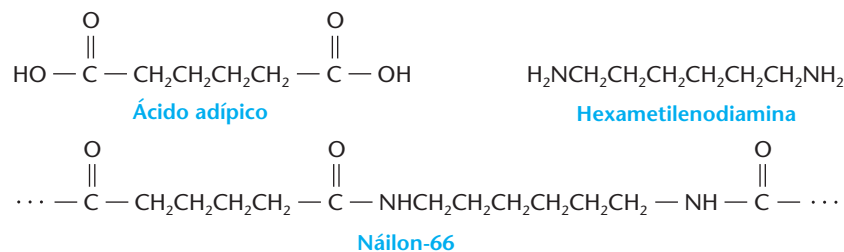
- a) $\text{CF}_2 = \text{CF}_2$ b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ c) $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$

- 12 (Fuvest-SP) Os poliésteres são polímeros fabricados por condensação de dois monômeros diferentes, em sucessivas reações de esterificação. Dentre os pares de monômeros abaixo,

- I.  e $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
II.  e $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
III.  e $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
IV.  e $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

poliésteres podem ser formados:

- a) por todos os pares. c) apenas pelos pares II e III. e) apenas pelo par IV.
b) apenas pelos pares II, III e IV. d) apenas pelos pares I e IV.
- 13 (UnB-DF) A molécula do **náilon-66** pode ser obtida por meio da reação de polimerização por condensação entre o ácido adípico e a hexametilenodiamina, cujas estruturas moleculares são apresentadas a seguir.

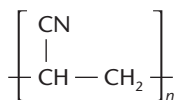


Com base nas estruturas apresentadas, julgue os itens que se seguem:

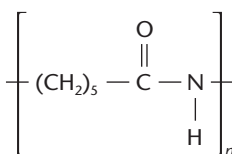
- (1) O número de átomos de carbono que constituem as moléculas de ácido adípico e de hexametilenodiamina relaciona-se com o nome dado ao polímero obtido na condensação: **náilon-66**.
(2) A reação de polimerização para a formação do **náilon-66** libera água.
(3) O **náilon-66** é uma poliamida.
(4) O ácido adípico é um ácido dicarboxílico.
(5) Na reação mencionada, a hexametilenodiamina comporta-se como uma base.



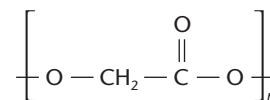
14 (UFSM-RS) Analisando as representações de polímeros sintéticos



①



②

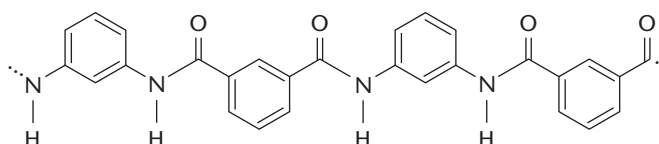


③

identifique a alternativa correta.

- a) ① e ② são poliamidas, polímeros de condensação. d) ① é um polivinil, polímero de adição.
b) ① e ③ são polivinilas, polímeros de adição. e) ③ é uma poliamida, polímero de condensação.
c) ② e ③ são poliésteres, polímeros de condensação.

15 (UFC-CE) Determinadas substâncias macromoleculares, usadas na fabricação de fibras têxteis, fios, membranas de dessalinizadores de águas etc., são obtidas através de reação de condensação (com eliminação de H_2O sob aquecimento e pressão) de dois compostos (monômeros). Uma dessas macromoléculas, identificada pelo nome de Nomex, tem a estrutura mostrada abaixo:

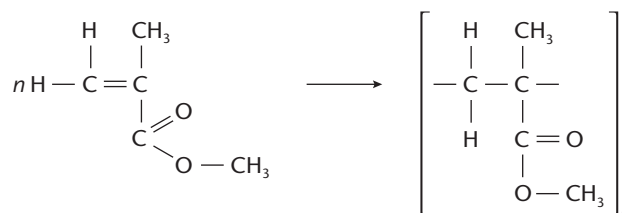


Nomex

Identifique a alternativa que indica corretamente os tipos de compostos necessários para a obtenção do Nomex.

- a) diácido e diálcool c) di-haleto e diéster e) bisfenol e diamina
b) diéster e diálcool d) diácido e diamina

16 (PUC-Campinas-SP) O polimetilacrilato, substância transparente e semelhante ao vidro, é obtido pela reação:



Nesse processo ocorre reação de:

- a) oxirredução. b) adição. c) substituição. d) eliminação. e) condensação.

6 OS POLÍMEROS SINTÉTICOS E O COTIDIANO

6.1. Plásticos

A idéia de polímeros sintéticos está, logo à primeira vista, ligada à idéia de **plásticos**. Em nosso dia-dia, os plásticos estão cada vez mais presentes e de maneira cada vez mais variada:

- em **forma rígida** — nas garrafas, jarros, brinquedos, partes de automóveis, geladeiras, televisores etc.;
- em **forma flexível** — nas folhas de embalagens, sacolas, cortinas, recipientes variados etc.;
- em **forma de fios** — nas cordas, fitas, fios etc.;
- na **forma de espuma expandida** — como o isopor, muito usado como isolante do calor e como material antiimpacto em embalagens.



O plástico é um material muito presente no cotidiano das pessoas.



6.2. Tecidos

Durante muitos séculos a Humanidade só usou tecidos de **fibras naturais**, como o algodão, o linho (ambos formados por celulose), a lã, a seda (ambas formadas por proteínas) etc. Em particular, os cientistas sempre sonharam em fabricar um fio bonito, resistente e elástico, como faz o bicho-da-seda (nome científico: *Bombyx mori*).

No final do século XIX, houve várias tentativas para se obter uma **seda artificial**. Em 1885, o conde Hilaire Chardonnet (1839-1924) produziu um primeiro tipo de seda artificial usando a nitrocelulose (que é altamente inflamável). Em 1890, Despeissis conseguiu dissolver algodão velho, cavacos de madeira etc. em solução de sulfato de cobre amoniacal, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$; a solução resultante, despejada em solução ácida, produz fios que são denominados **raiom cuproamoniacal**. Em 1892, Ross e Beven também dissolveram algodão velho, cavacos de madeira etc., mas dessa vez numa mistura de sulfeto de carbono (CS_2) e hidróxido de sódio (NaOH), e obtiveram o chamado **raiom viscose**. Nesses dois processos, as reações químicas partem da celulose e chegam a esse mesmo composto. Por esse motivo, dizemos que o tecido raiom é apenas **celulose regenerada** e que o tecido assim produzido é uma **seda artificial** (e não sintética).

Em 1928, o químico norte-americano Wallace Hume Carothers (1896-1937), até então professor e pesquisador da Universidade de Harvard, foi contratado por uma empresa para organizar uma equipe de pesquisa com o objetivo de estudar as reações de polimerização. Após dez anos de trabalho e um investimento de 27 milhões de dólares, estava inventado o **náilon**, e assim se iniciava a era dos **tecidos sintéticos**.

Até 1938, as meias femininas eram feitas de seda natural, muito caras e pouco resistentes. Naquele ano, ocorreu o lançamento das meias de náilon. Para comprá-las, as mulheres formavam filas e, em um ano, foram vendidos 64 milhões de pares de meias de náilon. Em 1939, a Segunda Guerra Mundial levou o náilon para os campos de batalha, sob a forma de pára-quedas, tendas, macas etc. Após a guerra, o náilon voltou com toda a força para o mercado de meias, confecções, linhas de pescar, suturas cirúrgicas, cerdas para escovas de dentes etc.

Observe como ocorre o desenvolvimento químico-tecnológico em nossos dias. Grandes firmas, de âmbito mundial, investem muito tempo e dinheiro em equipes de pesquisa e desenvolvimento, para desenvolver novos produtos que sejam rentáveis no mercado.

Com o passar dos anos, os consumidores acabaram percebendo algumas desvantagens dos tecidos sintéticos (náilons, poliésteres etc.) em relação aos naturais (algodão, linho, seda etc.): além de serem mais ásperos e menos confortáveis, eles dificultam a evaporação normal da transpiração — o que provoca em quem os usa uma sensação de calor e abafamento. Novas pesquisas e grandes investimentos levaram as indústrias a lançar, na década de 1980, as chamadas **microfibras**.

O tecido de microfibra é mais resistente e seca mais depressa do que os tecidos naturais, sendo mais macio, mais leve, mais confortável e favorecendo melhor a transpiração do que o náilon comum. Destina-se a roupas esportivas, *lingerie* e alta-costura.

Novas pesquisas levaram a tecidos ideais para atletas, como os dotados de “gerenciamento de umidade”, que eliminam o suor e secam rapidamente, ou, então, os que retêm o calor no inverno, permitindo, porém, a dissipação do suor, e assim por diante.



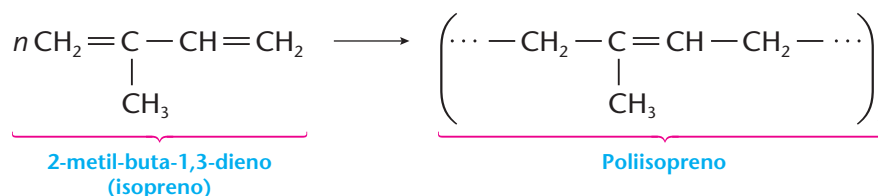
BETTMANN / CORBIS-STOCK PHOTOS

O sucesso que as meias de náilon fizeram na época do lançamento pode ser constatado nesta foto em que uma multidão está querendo comprá-las.

6.3. Elastômeros

A classe dos elastômeros inclui as borrachas naturais e sintéticas.

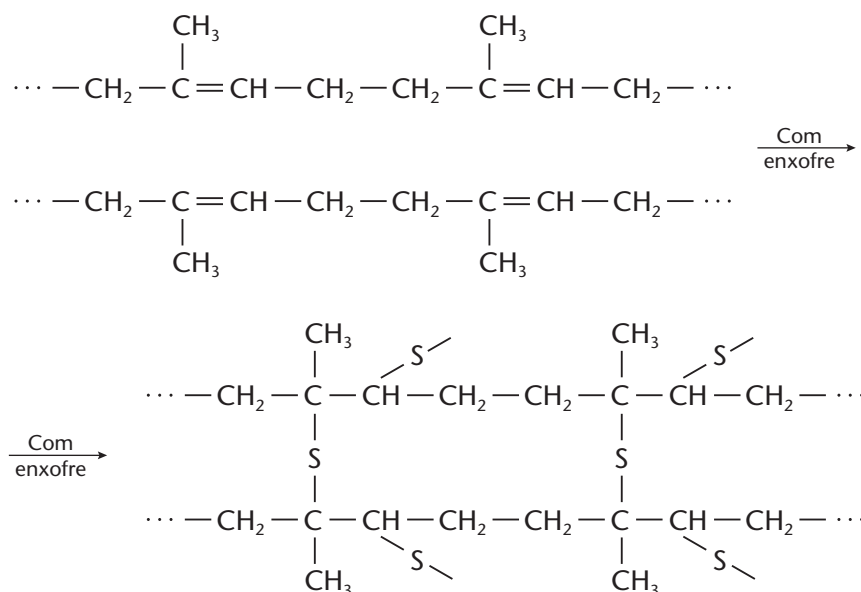
A borracha natural é um polímero do 2-metil-buta-1,3-dieno, também chamado de **isopreno**. Teoricamente, a reação de formação da borracha natural é a seguinte:



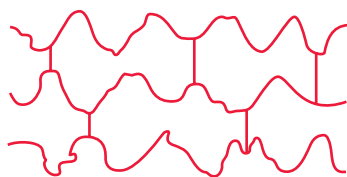
A borracha natural é encontrada na seiva de vários vegetais, sendo o valor de n , na fórmula acima, da ordem de 5.000. O látex da seringueira, por exemplo, é uma emulsão contendo cerca de 35% de poliisopreno. A borracha natural é um material muito mole, que se altera (fica “melado”) com o tempo. Isso ocorre porque o oxigênio do ar vai, aos poucos, quebrando as ligações duplas, conforme as reações de oxidação que já vimos à página 279.

Visando melhorar suas qualidades, a borracha é submetida ao processo de **vulcanização**, que consiste no aquecimento da borracha em presença de compostos de enxofre. O enxofre quebra as ligações duplas e liga a molécula do poliisopreno às suas vizinhas, tornando o conjunto mais resistente. Com 5 a 8% de enxofre, a borracha é elástica e resistente; com 30% de enxofre, ela se torna rígida e é conhecida como **ebonite**.

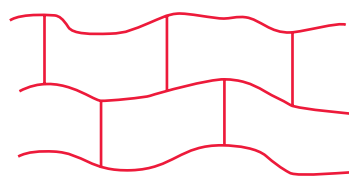
As reações que ocorrem durante a vulcanização da borracha estão esquematizadas a seguir:



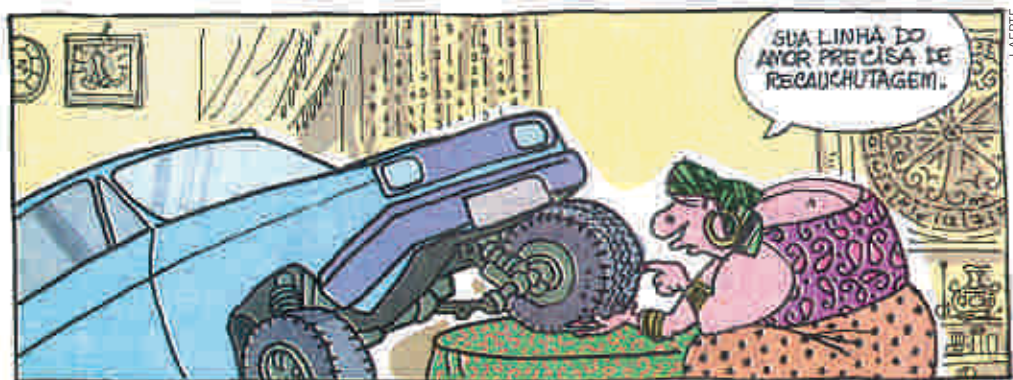
A reação acima mostra que o polímero inicial é de caráter **linear**. Os átomos de enxofre unem, então, as estruturas lineares iniciais, formando **pontes de enxofre**, que transformam a borracha numa estrutura tridimensional, bastante emaranhada. Isso justifica o aumento de dureza e de resistência adquirido pela borracha durante a vulcanização. Considerando que o número de **pontes de enxofre** formado pode variar, concluímos que a borracha vulcanizada se situa entre os extremos representados pelos polímeros lineares e pelos polímeros tridimensionais.



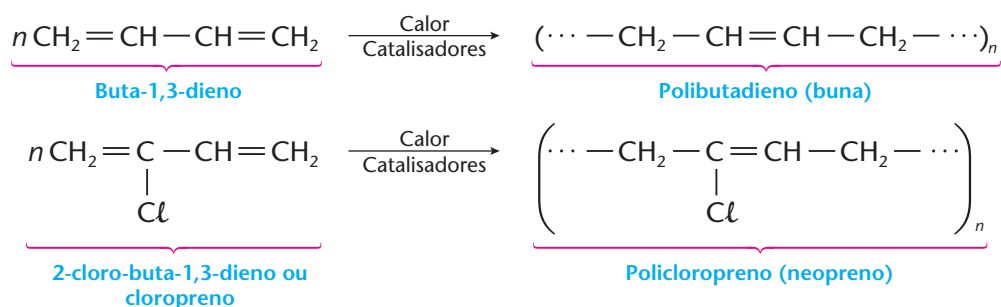
Borracha vulcanizada em seu estado normal



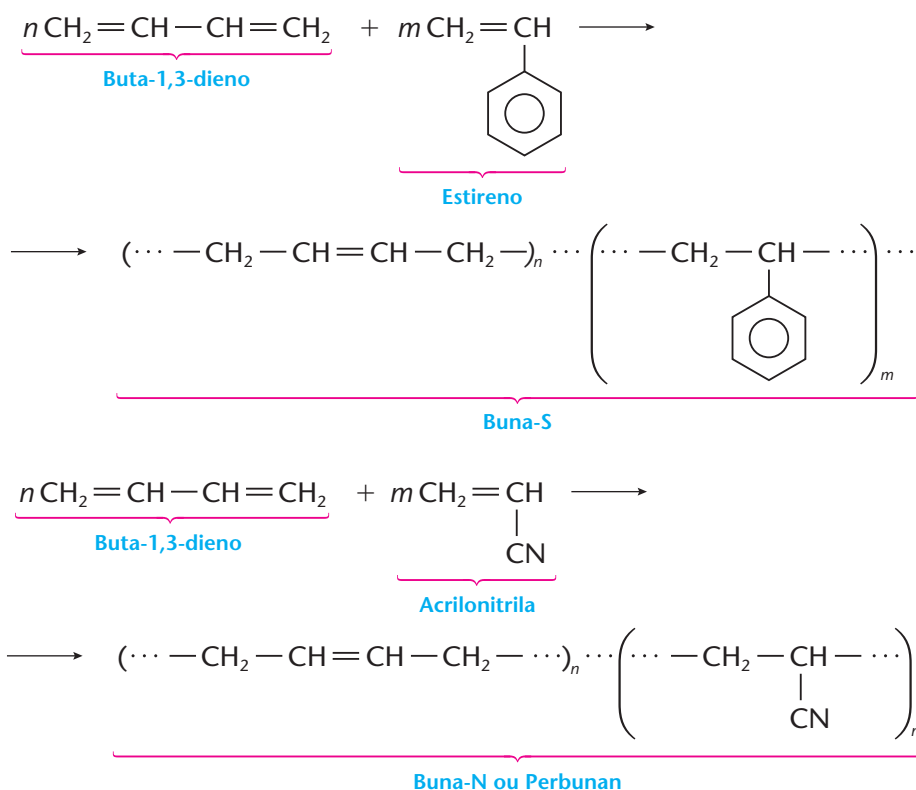
Borracha vulcanizada esticada



Imitando a natureza, os químicos passaram a fabricar as **borrachas sintéticas**, conhecidas por vários nomes comerciais. Por exemplo:



Pode-se, inclusive, partir de compostos (monômeros) diferentes, obtendo-se produtos mais variados:

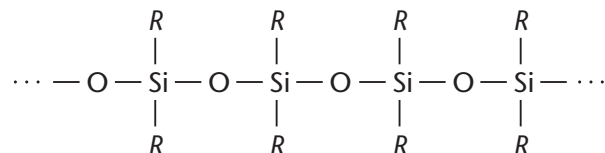


Variando-se os monômeros e os valores de n e m , obtêm-se borrachas sintéticas com as mais variadas qualidades (propriedades).

Em 2003, foram produzidas no mundo 7.890.000 toneladas de borracha natural e 11.470.000 toneladas de borracha sintética. A maior parte dessa produção destina-se à fabricação de pneus e câmaras de ar.

6.4. Silicones

Os polímeros descritos até aqui são **polímeros orgânicos**, isto é, formados por C, H, O, N etc. Um produto diferente, mas muito importante, são os **silicones**, cuja estrutura fundamental é:

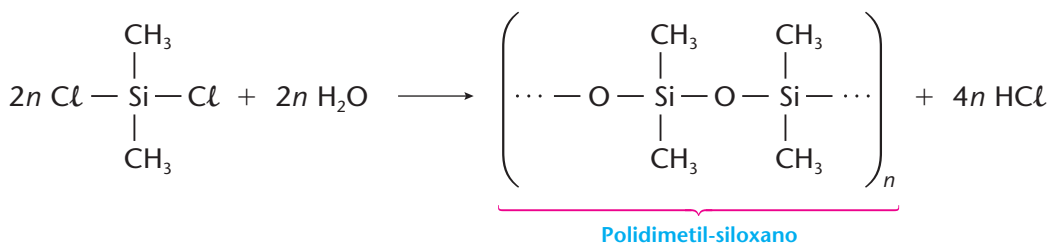
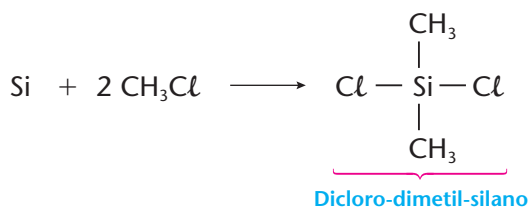
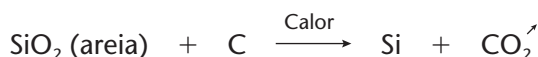


Observe que se trata de um polímero linear, cuja cadeia (chamada de **siloxano**) é formada por átomos de silício e de oxigênio alternados. Ao silício, ligam-se grupos orgânicos (*R*), que podem variar (CH_3 , CF_3 , C_2H_5 ,  etc.), resultando então polímeros de propriedades muito diferentes.

As cadeias $\cdots \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \cdots$ são comuns na Química Inorgânica, pois existem na areia, no quartzo e nos silicatos.

Os silicones, contudo, devem ser considerados produtos intermediários entre a Química Inorgânica e a Química Orgânica, já que apresentam ramificações orgânicas e propriedades que muito se assemelham aos polímeros orgânicos que estamos estudando. Também não se deve estranhar a possibilidade de ligação entre o silício e os grupos orgânicos. Afinal, o carbono e o silício pertencem à mesma família da Classificação Periódica dos Elementos (grupo 14 ou coluna 4A) e, portanto, devem apresentar propriedades semelhantes (por exemplo, existem os chamados **silanos**: SiH_4 , Si_2H_6 etc., semelhantes aos **alcanos**).

O silicone foi inventado em 1943. Sua fabricação é feita pela seguinte sequência de reações:



Dependendo dos grupos orgânicos presentes e do menor ou maior tamanho das moléculas, o silicone pode variar de líquido extremamente fluido, para graxa viscosa e, por fim, para um sólido semelhante à borracha. Daí sua utilização em:

- **fluidos** dielétricos, hidráulicos; surfactantes; antiespumantes; desmoldantes usados em indústrias têxtil, farmacêutica, de cosméticos, de tintas, de equipamentos elétricos etc.;
- **graxas**, como lubrificante para temperaturas altas e baixas e para alto vácuo;
- **resinas**, para tintas resistentes ao tempo e à corrosão;
- **plásticos**, para equipamentos e implantes cirúrgicos, para a fabricação de adesivos e selantes (por exemplo, a **cola de silicone** é usada na montagem de aquários residenciais e na vedação de janelas);



- **elastômeros**, que são as **borrachas de silicone** de alta resistência usadas em equipamentos industriais, automóveis etc. (as botas do primeiro astronauta que pisou na Lua, por exemplo, foram feitas com borracha de silicone).



CID

Óculos e touca de natação são produzidos a partir de um tipo particular de polímero, o silicone.



CID

O silicone estrutural prende os vidros, enquanto o silicone vedante sela as juntas das pedras de mármore.

O silicone, além de ser quimicamente muito estável, tem um comportamento interessante diante do calor. Enquanto os plásticos orgânicos queimam com relativa facilidade, o silicone só apresenta um início de combustão, que é devido aos grupos orgânicos presentes em sua estrutura. Uma vez queimada a parte orgânica, na superfície do silicone, restará a **sílica** (areia), que recobrirá o material, retardando e até mesmo extinguindo o fogo.

Uma das maiores discussões sobre o silicone está no campo dos implantes feitos em cirurgias plásticas. Ainda há muita controvérsia sobre os perigos trazidos por esses implantes, do que resultam várias tentativas de regulamentação desse assunto.



KLAUS GULDBRANDSEN / SPL-STOCK PHOTOS

O silicone é preferencialmente utilizado em cirurgias reparatórias, porque é resistente aos fluidos do corpo.



CID

O silicone é usado em formulações cosméticas.

6.5. Compósitos

Como o próprio nome indica, **compósitos** são materiais formados pela reunião de outros materiais com o objetivo de se obter um produto de melhor qualidade. Em geral, os compósitos são formados por fibras unidas entre si por uma substância que funciona como cola e que recebe o nome genérico de **matriz**. Fazendo uma analogia, podemos dizer que o nosso corpo funciona como um compósito, em que ossos, cartilagens, tendões e músculos se unem para dar resistência e flexibilidade ao corpo. O concreto armado funciona também como um compósito, em que os vergalhões de aço dão mais resistência ao concreto.

Os plásticos comuns têm boas qualidades: são leves, flexíveis, resistentes aos agentes químicos, isolantes de calor e eletricidade etc. No entanto, os plásticos têm alguns defeitos que restringem suas aplicações, como, por exemplo: deformam-se com o calor, não resistem a temperaturas elevadas etc.



Principalmente de 1960 para cá, os laboratórios de pesquisa vêm procurando soluções para os defeitos dos plásticos. Uma das soluções foi produzir compósitos formados por fibras coladas entre si por resinas poliméricas. Dentre as fibras que são usadas, podemos destacar:

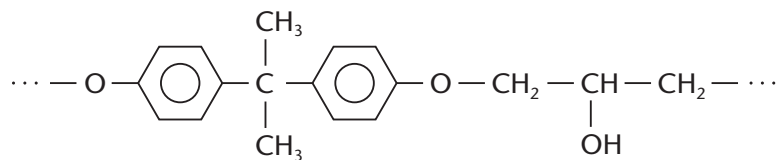
- **fibras de vidro** — formadas por fios de vidro especial;
- **fibras de carbono** — formadas por cadeias de carbono, que resultam da queima parcial de fibras plásticas, como, por exemplo, as de poliácrlonitrila;
- **fibras de poliaramida** — como, por exemplo, o kevlar, de resistência tão elevada que se presta à fabricação de coletes à prova de balas;
- **fibras cerâmicas** — como as de carbeto de silício, SiC; de nitreto de silício, Si₃N₄ etc. (não confunda com a cerâmica clássica, que é fabricada com argila comum).



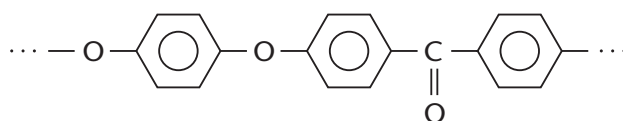
JAVIER JAIME / CID

Rolo de manta de fibra de vidro.

Essas fibras (em forma de fios contínuos, fios cortados ou de mantas tecidas) são então aglomeradas (coladas) por um polímero, que constitui, como já dissemos, a chamada **matriz** do compósito. Essa matriz serve para ligar as fibras, dar forma ao material e distribuir as forças no interior do conjunto (assim como os nossos músculos e tendões fazem em relação ao esqueleto ósseo). Dentre as resinas usadas como matrizes de compósitos, citamos como exemplo:



Resina epóxi



Poli-éter-éter-cetona (PEEK)

Os compósitos têm propriedades muito superiores às dos plásticos, como, por exemplo: maior dureza, maior resistência às fraturas, menor deformação com o calor, maior resistência a temperaturas elevadas, maior resistência à corrosão pela água do mar, menor dilatação térmica (da qual resulta maior resistência a variações de temperatura). Por esses motivos, os compósitos são também chamados de **plásticos reforçados** ou **plásticos de engenharia**. Eles são usados em aviação (nas pás dos rotores de helicópteros, em aviões militares “invisíveis” ao radar etc.), em satélites artificiais, nas carenagens dos carros de Fórmula 1, em artigos esportivos (raquetes de tênis, tacos de golfe etc.), em veleiros oceânicos de competição, em tanques para armazenar líquidos corrosivos etc.



As pás dos rotores dos helicópteros são feitas de compósitos.



O revestimento do avião “invisível” B-2 (aparelho militar construído pelos norte-americanos) recebe um tipo especial de compósito, que absorve as ondas de radar. Assim, é quase impossível que esse avião seja detectado por radar.





REVISÃO

Responda em seu caderno

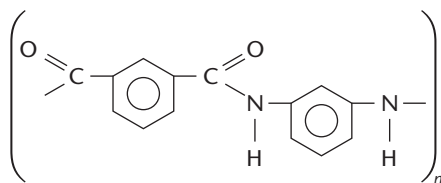
- Qual a vantagem do tecido de microfibra quando comparado a outros tecidos sintéticos e aos tecidos naturais?
- O que são elastômeros?
- O que é vulcanização?
- O silicone é um polímero orgânico? O que os silicones de cadeia linear mais simples apresentam que são comuns na Química Inorgânica?
- O que são compósitos?



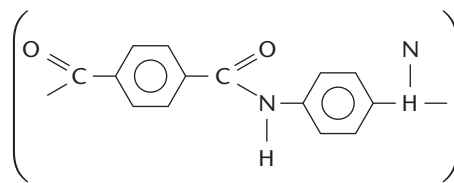
EXERCÍCIOS

Registre as respostas em seu caderno

- 17 (U. São Judas-SP) Atualmente as resinas de última geração são: kevlar e nomex. Kevlar: é usada na fabricação de chassis de carros de corrida e em coletes à prova de balas. Nomex: é usada nas macacões das equipes de Fórmula 1 e Fórmula Mundial. O nomex queima somente se atingir 1.000 °C por mais de 8 segundos. Ele é obtido pela reação entre os monômeros do cloreto de ácido metaftálico e monômeros de metabenzenodiamina.



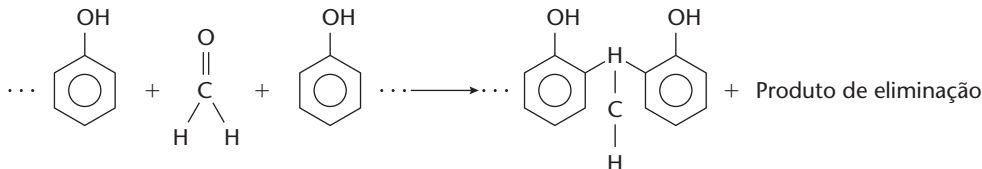
Polímero de nomex



Polímero de kevlar

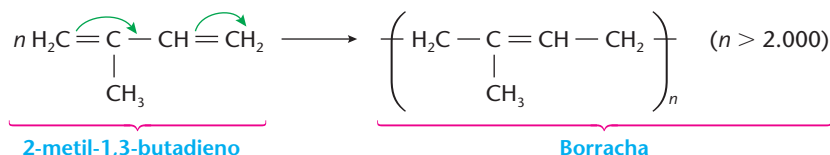
Pode-se afirmar que os polímeros pertencem à função orgânica:

- a) poliéster. b) poliamida. c) poliamina. d) poliálcool. e) poliaieto.
- 18 (PUC-Campinas-SP) A baquelite ainda é bastante utilizada em utensílios domésticos e materiais elétricos. É polímero de condensação, formado pela reação de fenol com formaldeído, ocorrendo "eliminação" de uma substância composta.



O produto de eliminação, indicado na equação acima, é:

- a) o etanol. c) a água. e) o próprio formaldeído.
b) o gás carbônico. d) o próprio fenol.
- 19 (ITA-SP) Considere as seguintes afirmações:
I. A reação da borracha natural com enxofre é denominada vulcanização.
II. Polímeros termoplásticos amolecem quando são aquecidos.
III. Polímeros termofixos apresentam alto ponto de fusão.
IV. Os homopolímeros polipropileno e politetrafluoretileno são sintetizados por meio de reações de adição.
V. Mesas de madeira, camisetas de algodão e folhas de papel contêm materiais poliméricos.
Das afirmações feitas, estão corretas:
- a) apenas I, II, IV e V. c) apenas III, IV e V. e) todas.
b) apenas I, II e V. d) apenas IV e V.
- 20 (UFSCar-SP) A borracha é um polímero formado pela condensação do monômero 2-metil-1,3-butadieno, sendo o processo representado pela equação genérica

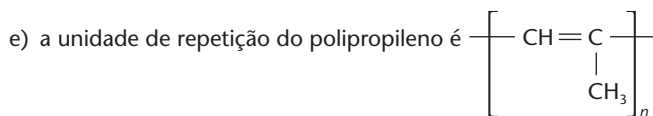


- a) Que tipo de isomeria o polímero formado pode apresentar? Justifique.
b) Sabe-se que, em presença do oxidante O₃, a borracha é atacada quimicamente, tornando-se quebradiça. Com base em seus conhecimentos sobre ligações químicas em compostos orgânicos, justifique esse fato.



- 21 (FMTM-MG) O propeno é um dos produtos do refino do petróleo. Quando polimerizado, forma o polipropileno, um polímero de grande aplicação industrial. A rafia sintética utilizada na fabricação de sacos para condicionamento de cereais é obtida a partir do polipropileno. Quanto às características do monômero e/ou do polímero citados, é correto afirmar que:

- a) para ocorrer a polimerização por meio de uma reação de adição, é necessário que o monômero possua pelo menos uma insaturação.
b) o propeno é um hidrocarboneto alifático saturado.
c) o polipropileno é um copolímero.
d) se durante a formação do polipropileno forem injetados gases quentes, aquele se expande, originando o isopor.



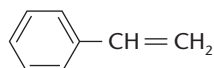
- 22 (PUC-Campinas-SP) Hoje são conhecidos numerosos polímeros orgânicos com propriedades condutoras de eletricidade. O desenvolvimento tecnológico desse tipo de material é de grande interesse, pois podem vir a ser substitutos de metais nos fios condutores. Poliparafenileno é um exemplo. Tal polímero:

- I. é formado por macromoléculas.
II. deve, sob tensão elétrica, apresentar movimentação dirigida de partículas eletricamente carregadas.
III. deve ser formado por íons positivos e negativos.

Dessas afirmações, somente:

- a) I é correta. c) III é correta. e) II e III são corretas.
b) II é correta. d) I e II são corretas.

- 23 (Fuvest-SP) O monômero utilizado na preparação do poliestireno é o estireno:



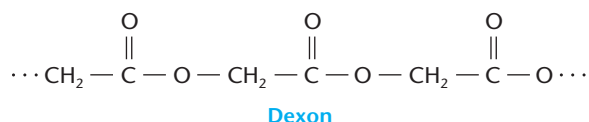
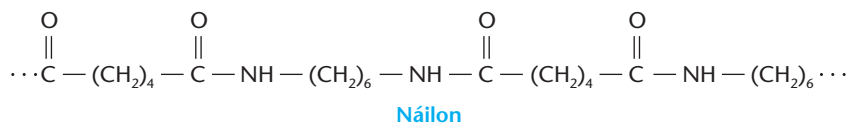
O poliestireno expandido, conhecido como isopor, é fabricado polimerizando-se o monômero misturado com pequena quantidade de um outro líquido. Formam-se pequenas esferas de poliestireno que aprisionam esse outro líquido. O posterior aquecimento das esferas a 90 °C, sob pressão normal, provoca o amolecimento do poliestireno e a vaporização total do líquido aprisionado, formando-se, então, uma espuma de poliestireno (isopor). Considerando que o líquido de expansão não deve ser polimerizável e deve ter ponto de ebulição adequado, dentre as substâncias abaixo,

	Substância	Temperatura de ebulição (°C), à pressão ambiente
I	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36
II	$\text{NC} - \text{CH} = \text{CH}_2$	77
III	$\text{H}_3\text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3$	138

é correto utilizar, como líquido de expansão, apenas:

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

- 24 (Vunesp) Estão representados a seguir fragmentos dos polímeros náilon e dextron, ambos usados como fios de suturas cirúrgicas.



- a) Identifique os grupos funcionais dos dois polímeros.
b) O dextron sofre hidrólise no corpo humano, sendo integralmente absorvido no período de algumas semanas. Nesse processo, a cadeia polimérica é rompida, gerando um único produto, que apresenta duas funções orgânicas. Escreva a fórmula estrutural do produto e identifique essas funções.

LIXO

O aumento populacional, a grande diversidade de produtos existentes na vida moderna, a cultura generalizada dos produtos descartáveis e inúmeros outros fatores acabam gerando quantidades cada vez maiores de lixo. Frequentemente o lixo é classificado como domiciliar, industrial, hospitalar etc., mas os tipos de lixo tornam-se cada vez mais variados, bem como os locais onde são encontrados:

- no alto do monte Everest;
- no interior da Antártida;
- em órbita em torno da Terra etc.

Os destinos do lixo urbano são:

- os **depósitos a céu aberto** — é a pior solução, pois contamina todo o ambiente ao seu redor;
- os **aterros sanitários** — onde o lixo é jogado sobre o solo, compactado e coberto com terra (o solo deve ser previamente impermeabilizado para evitar a contaminação das águas subterrâneas);
- a **incineração** — quando o lixo é queimado, em usinas especializadas, para reduzir seu volume;
- a **compostagem** — processo pelo qual o lixo é remexido constantemente, para que os restos de comida, cascas de frutas e legumes, folhas de plantas etc. transformem-se em adubo orgânico;
- a **reciclagem** — quando é feita a separação dos materiais (plásticos, vidro, metais, papel etc.) que podem ser facilmente reaproveitados.

Uma grande parte dos problemas trazidos pelo lixo reside nos plásticos. As várias **vantagens** dos plásticos — como durabilidade e resistência à ação do ar e de muitos produtos químicos — tornam-se **desvantagens** quando o objeto de plástico é jogado fora (lembre-se da quantidade enorme de garrafas plásticas vazias que jogamos no lixo).

Nos lixões, os plásticos permanecem intactos por muito tempo, pois **não são biodegradáveis** (isto é, não são atacados pelos microorganismos do solo), como acontece com os polímeros naturais (celulose, proteínas etc.). Lançadas ao mar, folhas plásticas são engolidas por peixes e tartarugas marinhas, levando-os à morte. Incinerados, os plásticos podem lançar ao ar substâncias tóxicas, como o HCl, o NH₃, o HCN etc. Estamos, sem dúvida, diante de um grande problema de poluição ambiental.



É importante separar os materiais que podem ser reciclados, antes de descartá-los. Os plásticos são exemplo disso, assim como os vidros, os metais, os papéis e os papelões.

Outra solução é a fabricação de novos plásticos que sejam **biodegradáveis**. Várias tentativas já foram feitas nesse sentido, como, por exemplo, a adição de amido aos plásticos; quando o amido é degradado, restam pedaços minúsculos de plástico, que prejudicam menos o meio ambiente. Foi tentada também a adição de substâncias fotosensíveis, que ajudam o plástico a se decompor pela ação da luz solar.

RECRUTA ZERO



Mort Walker

2004 KING FEATURES /
INTERCONTINENTAL PRESS



Questões sobre a leitura

Responda em seu caderno

- 25 (FGV-SP) O aterro sanitário é técnica recomendável para o destino final de resíduos sólidos:
- orgânicos biodegradáveis.
 - orgânicos não-biodegradáveis.
 - metálicos (como latas de folha-de-flandres e de alumínio).
 - provenientes de hospitais.
 - da indústria em geral.
- 26 (FGV-SP) A "incineração" como técnica de tratamento do lixo:
- foi usada apenas na Idade Média para combater epidemias de peste.
 - é a única recomendável para o "lixo atômico" e materiais radioativos.
 - é a mais indicada por ser barata e diminuir drasticamente o volume final do lixo.
 - é recomendável apenas para alguns tipos de lixo, como os hospitalares, por ser cara e poluente da atmosfera.
 - é a técnica seletiva recomendada para plásticos e papéis.
- 27 (FGV-SP) "Compostagem" é a expressão técnica usada para:
- processos de sintetização de substâncias químicas orgânicas compostas.
 - tratamento do lixo orgânico biodegradável.
 - enterramento do lixo em áreas relativamente distantes dos centros urbanos e de topografia conveniente.

- separar os diversos tipos de lixo urbano e lhes dar destino adequado.
- adubar terras improdutivas a baixo custo.

- 28 (FGV-SP) Na lista a seguir, indique a classe de produtos não-recicláveis atualmente:

- jornais
- garrafas de plástico
- latas de alumínio
- garrafas de vidro
- medicamentos

- 29 (Enem-MEC) Segundo matéria publicada em um jornal brasileiro, "Todo o lixo (orgânico) produzido pelo Brasil hoje — cerca de 20 milhões de toneladas por ano — seria capaz de aumentar em 15% a oferta de energia elétrica. Isso representa a metade da energia produzida pela hidrelétrica de Itaipu. O segredo está na celulignina, combustível sólido gerado a partir de um processo químico a que são submetidos os resíduos orgânicos".

O Estado de S. Paulo, 01/01/2001.

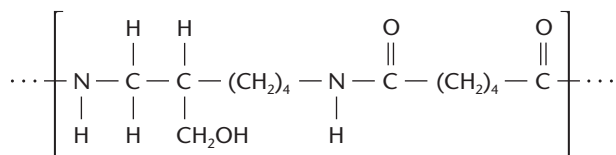
Independentemente da viabilidade econômica desse processo, ainda em fase de pesquisa, na produção de energia pela técnica citada nessa matéria, a celulignina faria o mesmo papel:

- do gás natural em uma usina termoeletrica.
- do vapor d'água em uma usina termoeletrica.
- da queda-d'água em uma usina hidrelétrica.
- das pás das turbinas em uma usina eólica.
- do reator nuclear em uma usina termonuclear.

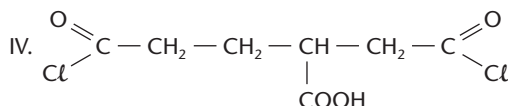
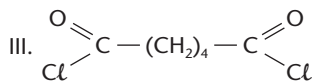
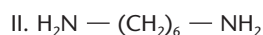
DESAFIO

Registre as respostas em seu caderno

- 30 (ITA-SP) Considere as afirmações abaixo relativas a hidrocarbonetos normais e saturados na temperatura de 25 °C e pressão de 1 atm:
- O estado físico mais estável de hidrocarbonetos contendo de 1 a 4 átomos de carbono é o gasoso.
 - O estado físico mais estável de hidrocarbonetos contendo de 5 a 12 átomos de carbono é o líquido.
 - O estado físico mais estável de hidrocarbonetos contendo de 25 a 50 átomos é o sólido cristalino.
 - Hidrocarbonetos contendo de 25 a 50 átomos de carbono são classificados como parafina.
 - Hidrocarbonetos contendo de 1.000 a 3.000 átomos de carbono são classificados como polietileno.
- Das afirmações feitas, estão **corretas**:
- apenas I, II, IV e V.
 - apenas I, II e V.
 - apenas III, IV e V.
 - apenas IV e V.
 - todas.
- 31 (Fatec-SP) A unidade de repetição de um polímero de condensação é assim representada.



Dentre os monômeros, cujas estruturas são dadas a seguir



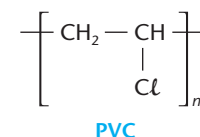
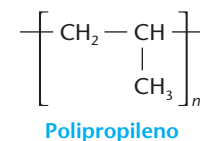
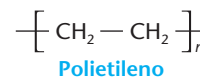
pode-se afirmar que originaram o polímero, os monômeros representados como:

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

- 32 (Vunesp) Certos utensílios de uso hospitalar, feitos com polímeros sintéticos, devem ser destruídos por incineração em temperaturas elevadas. É essencial que o polímero, escolhido para a confecção desses utensílios, produza a menor poluição possível quando os utensílios são incinerados.

Com base nesse critério, dentre os polímeros de fórmulas gerais, podem ser empregados na confecção desses utensílios hospitalares:

- o polietileno, apenas.
- o polipropileno, apenas.
- o PVC, apenas.
- o polietileno e o polipropileno, apenas.
- o polipropileno e o PVC, apenas.



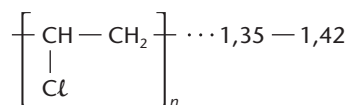
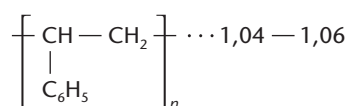
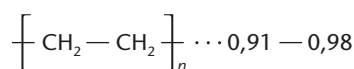


- 33 (Fuvest-SP) Em uma indústria, um operário misturou, inadvertidamente, polietileno (PE), poli (cloreto de vinila) (PVC) e poliestireno (PS), limpos e moídos. Para recuperar cada um desses polímeros utilizou o seguinte método de separação: jogou a mistura em um tanque contendo água (densidade = 1,00 g/cm³) separando, então, a fração que flutuou (fração A) daquela que foi ao fundo (fração B). A seguir, recolheu a fração B, secou-a e a jogou em outro tanque contendo solução salina (densidade = 1,10 g/cm³), separando o material que flutuou (fração C) daquele que afundou (fração D).

As frações A, C e D eram, respectivamente:

- PE, PS e PVC.
- PS, PE e PVC.
- PVC, PS e PE.
- PS, PVC e PE.
- PE, PVC e PS.

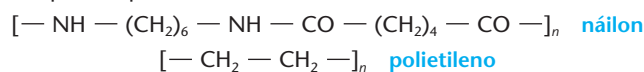
Fórmula do polímero	Densidade (g/cm ³) (na temperatura de trabalho)



- 34 (UFC-CE) A indústria farmacêutica apresentou importante inovação, a partir da década de 1960, com a introdução de medicamentos encapsulados em finas camadas de polímeros sólidos, solúveis em água. Dependendo da composição e espessura do polímero, a cápsula contendo o medicamento é dissolvida no organismo de acordo com as suas necessidades. Identifique a alternativa correta.

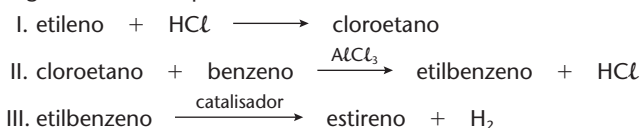
- Polímeros apolares seriam mais adequados na composição das cápsulas.
- Polímeros cujas forças intermoleculares diferem radicalmente das forças intermoleculares da água são muito solúveis nesse solvente.
- A solubilidade dos polímeros em líquidos independe da variação da temperatura.
- A solubilidade dos sólidos que experimentam dissoluções exotérmicas geralmente diminui com o aumento da temperatura.
- Sólidos muito solúveis em água geralmente não dissociam ou ionizam nem tampouco interagem por pontes de hidrogênio.

- 35 (Unicamp-SP) Para se ter uma idéia do que significa a presença de polímeros sintéticos na nossa vida, não é preciso muito esforço: imagine o interior de um automóvel sem polímeros, olhe para sua roupa, para seus sapatos, para o armário do banheiro. A demanda por polímeros é tão alta que, em países mais desenvolvidos, o seu consumo chega a 150 kg por ano por habitante. Em alguns polímeros sintéticos, uma propriedade bastante desejável é a sua resistência à tração. Essa resistência ocorre, principalmente, quando átomos de cadeias poliméricas distintas se atraem. O náilon, que é uma poliamida, e o polietileno, representados a seguir, são exemplos de polímeros.

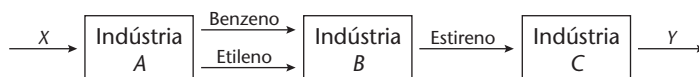


- Admitindo-se que as cadeias desses polímeros são lineares, qual dos dois é mais resistente à tração? Justifique.
- Desenhe os fragmentos de duas cadeias poliméricas do polímero que você escolheu no item a, identificando o principal tipo de interação existente entre elas que implica a alta resistência à tração.

- 36 (Fuvest-SP) Uma indústria utiliza etileno e benzeno como matérias-primas e sintetiza estireno (fenileno) como produto, segundo a rota esquematizada abaixo:



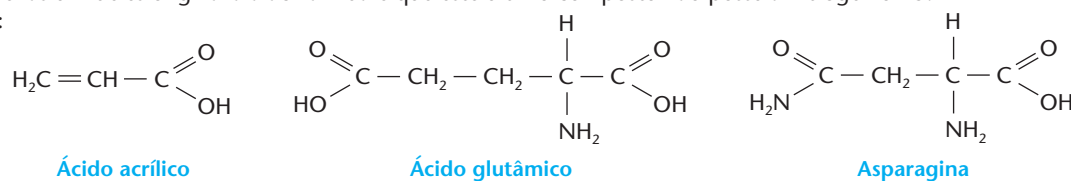
- Escreva as equações químicas que representam duas das transformações acima usando fórmulas estruturais.
- No fluxograma abaixo, qual a matéria-prima X mais provável da indústria A e qual pode ser o produto Y da indústria C?



- 37 (Fuvest-SP) Ao cozinhar alimentos que contêm proteínas, forma-se acrilamida (amida de ácido acrílico), substância suspeita de ser cancerígena.

Estudando vários aminoácidos, presentes nas proteínas, como o α-aminogruppo marcado com nitrogênio-15, verificou-se que apenas um deles originava a acrilamida e que este último composto não possuía nitrogênio-15.

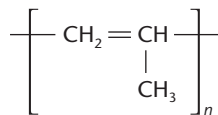
Dados:



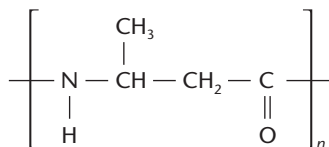
- Dê a fórmula estrutural da acrilamida.
- Em função dos experimentos com nitrogênio-15, qual destes aminoácidos, a asparagina ou o ácido glutâmico, seria responsável pela formação da acrilamida? Justifique.
- Acrilamida é usada industrialmente para produzir poli(acrilamida). Represente um segmento da cadeia desse polímero.



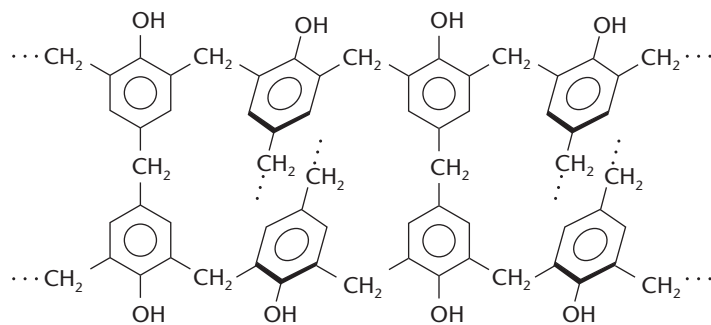
- 38 (Fuvest-SP) Aqueles polímeros, cujas moléculas se ordenam paralelamente umas às outras, são cristalinos, fundindo em uma temperatura definida, sem decomposição. A temperatura de fusão de polímeros depende, dentre outros fatores, de interações moleculares, devidas a forças de dispersão, ligações de hidrogênio etc., geradas por dipolos induzidos ou dipolos permanentes. Abaixo são dadas as estruturas moleculares de alguns polímeros.



Polipropileno



Poli(ácido 3-aminobutanóico)



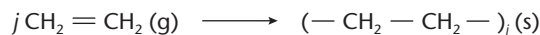
Baquelita (fragmento da estrutura tridimensional)

Cada um desses polímeros foi submetido, separadamente, a aquecimento progressivo. Um deles fundiu-se a 160 °C, outro a 330 °C e o terceiro não se fundiu, mas se compôs.

Considerando as interações moleculares, dentre os três polímeros citados:

- qual deles se fundiu a 160 °C? Justifique.
- qual deles se fundiu a 330 °C? Justifique.
- qual deles não se fundiu? Justifique.

- 39 (Unicamp-SP) Os polímeros são formados pela união de um grande número de unidades básicas, denominadas monômeros. Um dos polímeros mais utilizados é o polietileno, que é produzido a partir da reação de polimerização do gás etileno, que se pode indicar como:



sendo j um valor médio.

Para a fabricação de um balde, foram utilizados 280 g de polietileno com $j = 10.000$.

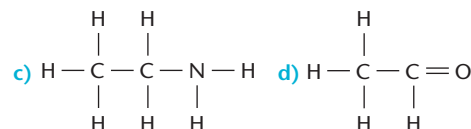
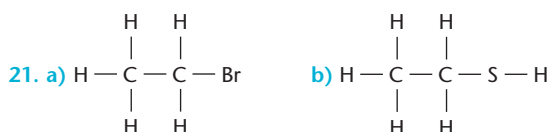
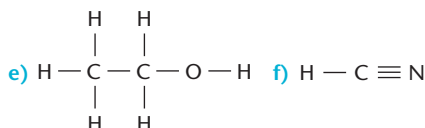
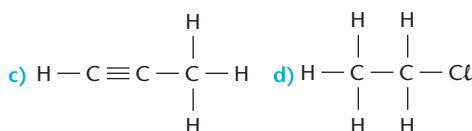
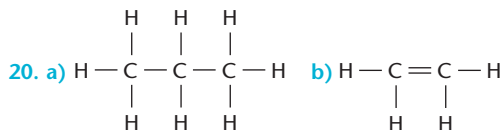
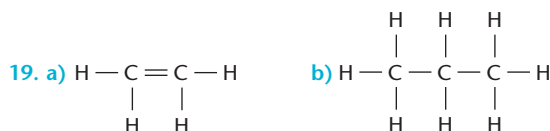
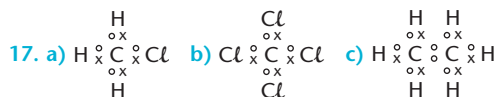
- Calcule o volume de etileno, a 25 °C e 1 bar, necessário para produzir o referido balde. Considere que o gás seja ideal.
- Se um balde de mesma massa e praticamente de mesmo tamanho fosse produzido a partir de polietileno com $j = 20.000$, o volume de etileno utilizado seria maior? Justifique sua resposta.

Dados: constante dos gases, $R = 0,082 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$; massa molar do etileno, $M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28 \text{ g/mol}$

RESPOSTAS

Capítulo 1 Introdução à Química Orgânica

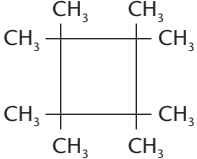
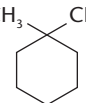
1. e 2. (Resolvido) 3. c 4. (Resolvido)
 5. e 6. (Resolvido) 7. c 8. (Resolvido)
 9. b 10. (Resolvido) 11. e 12. b
 13. d 14. c
 15. C_5H_7N e $C_{10}H_{14}N_2$ 16. a

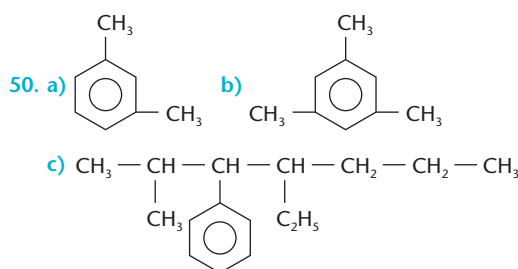


22. a 23. b
 24. a) Primários: 1, 7, 8, 9, 10, 11, 12; secundário: 3; terciários: 2, 4, 5; quaternário: 6.
 b) Primário: 6; secundários: 2, 3, 4, 5; terciário: 1.
 25. Primários: 10, 11, 12, 14, 15; secundários: 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9; terciário: 1; quaternários: 6, 13.
 26. a 27. d 28. d 29. c
 30. d 31. d 32. b 33. a
 34. e 35. a 36. b 37. a
 38. a) PS; b) PS; c) M; d) M; e) PC; f) M
 39. b 40. d 41. b 42. c
 43. e 44. c 45. e
 46. São os alimentos produzidos sem a adição de agrotóxicos, adubos ou aditivos químicos.
 47. Os alimentos orgânicos são, em geral, mais saborosos e têm menor probabilidade de causar intoxicações ou doenças a longo prazo.
 48. a) $C_{10}H_{18}O$; b) 3,32 g de H_2O
 49. b 50. b 51. C_2H_5 52. e
 53. e 54. 30 g/mol e C_2H_6 55. d
 56. c 57. c 58. c 59. d
 60. b 61. a

Capítulo 2 Hidrocarbonetos

1. d
 2. a) pentano; b) 2,3 dimetil-pentano; c) 2,3,3-trimetil-hexano; d) 3,4 dimetil-hexano
 3. a) $CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3$
 b) $CH_3-CH-CH_2-CH-CH_3$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3 \quad \quad \quad CH_3$
 c) $CH_3-C-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_3 \quad \quad CH_2$
 $\quad \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \quad CH_3$
 d) $CH_3-C-C_3H_7$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad C_4H_9$
 4. b 5. c 6. A resposta correta é a (16).

7. a 8. d 9. a 10. e
11. b 12. d 13. c 14. e
15. c 16. c 17. d 18. c
19. c 20. e 21. a 22. 460 g
23. e 24. a 25. b
26. São corretos os itens (a), (b) e (d).
27. a) 3-metil-but-1-eno (3-metil-1-buteno);
b) 2-etil-pent-1-eno (2-etil-1-penteno);
c) 4-etil-5,5-dimetil-hex-1-eno (4-etil-5,5-dimetil-1-hexeno)
28. a) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$
- b) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH} - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- d) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$
29. C_6H_{12} 30. b 31. c 32. a
33. d 34. c 35. a
36. a) pent-2-ino; b) 3-metil-hex-1-ino;
c) 4-metil-pent-1-ino; d) 3-metil-oct-4-ino
37. a) $\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- b) $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{C} \equiv \text{C} - \underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
38. b 39. d 40. a
41. c 42. d 43. d
44. a) propil-ciclopropano; b) 1,2-dietil-ciclobutano;
c) 1,1,3-trimetil-ciclopentano; d) 1,3 dimetil-ciclo-hexano
45. a)  b)  c) 
46. b
47. a) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$; b) $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$; c) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
48. c
49. a) m-metil-etil-benzeno;
b) hexametil-benzeno;
c) difenil-metano;
d) 1,1, difenil-propano.

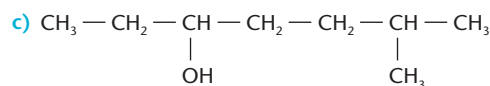
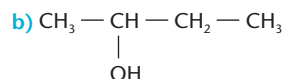
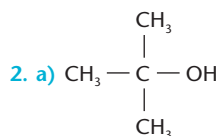


Veja que, no enunciado do item c, as ramificações foram citadas em ordem alfabética, como é recomendado pela IUPAC.

51. d 52. a 53. e 54. e
55. b 56. b 57. a
58. turfa < linhito < hulha < antracito
59. Têm caráter básico devido à presença do NH_4OH .
60. É o carvão coque, usado principalmente como redutor em metalurgia.
61. São obtidas substâncias de moléculas cada vez maiores e mais complexas.
62. e 63. c
64. a) 168.000 L
b) $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
65. b 66. b 67. e 68. É um alceno.
69. c 70. c
71. São corretas as alternativas (2), (3) e (4).
72. e 73. b 74. d

Capítulo 3 Funções orgânicas oxigenadas

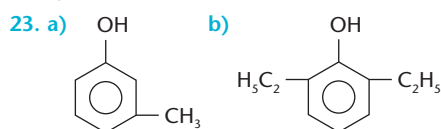
1. a) propan-2-ol;
b) 2,4 dimetil-pentan-3-ol;
c) 3,3 dimetil-butan-1-ol;
d) 5-etil-2,4-dimetil-heptan-4-ol;
e) ciclobutanol



3. e 4. e 5. b 6. e
7. c 8. c 9. b 10. d
11. a 12. a 13. d
14. a) $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} (\text{do álcool}) \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2$
b) 124,4 g de CaO
15. a
16. São corretas as alternativas (0) e (1).
17. c 18. c 19. d 20. b
21. a

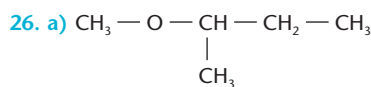


22. a) 1-hidróxi-4-metil-benzeno ou p-hidróxi-tolueno ou p-cresol;
b) 3-etil-hidróxi-benzeno ou m-etil-hidróxi-benzeno;
c) 3-etil-1-hidróxi-4-metil-benzeno

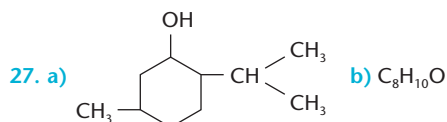


24. b

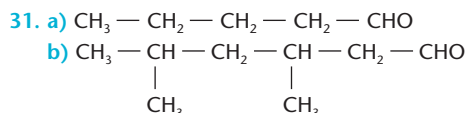
25. a) etóxi-propano ou éter etil-propílico;
b) metóxi-metano ou éter-dimetílico;
c) etóxi-benzeno ou éter etil-fenílico



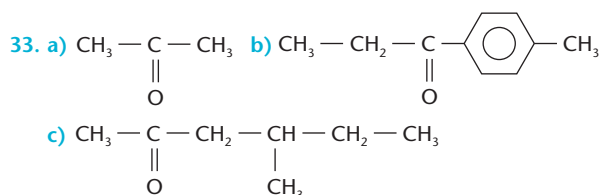
- b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
c) $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$



28. a 29. d 30. a) propanal; b) 4-metil-hexanal



32. a) pentan-3-ona ou cetona dietílica;
b) hexan-3-ona ou cetona etílica-propílica;
c) 2,2-dimetil-pentan-3-ona ou cetona etílica-terciobutílica



34. a 35. d

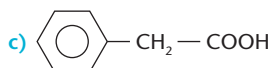
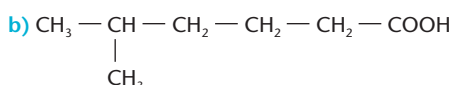
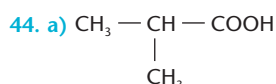
36. Uma vez a função aldeído e cinco vezes a função álcool.

37. e 38. c

39. São corretas as alternativas (0), (2) e (3).

40. e 41. a 42. d

43. a) ácido propanóico ou ácido propiônico;
b) ácido 2-etil-hexanóico ou ácido α -etil-hexanóico;
c) ácido o-metil-benzóico



45. d 46. a 47. e 48. e

49. b 50. a 51. d 52. e

53. d 54. e 55. a

56. Somente o item (2) está errado. 57. b

58. a 59. e 60. c 61. d

62. e 63. c 64. b

65. Perfumes são misturas complexas, de odor agradável, que encerram substâncias extraídas de plantas, flores, animais selvagens e, atualmente, compostos sintéticos.

66. Flavorizantes são substâncias ou misturas de substâncias que conferem ou intensificam o sabor e o aroma dos alimentos ou das bebidas.

67. c 68. b 69. c

70. d 71. d 72. c

73. a) 3,24 g;

b) 4,05 mL;

c) 623 mL

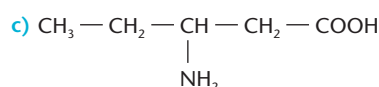
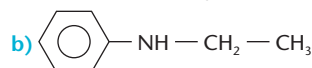
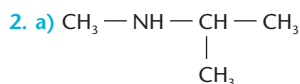
74. a) Benzaldeído.

b) $3,04 \cdot 10^{-3}$ g

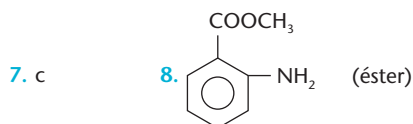
75. a

Capítulo 4 Funções orgânicas nitrogenadas

1. a) etilamina;
b) dimetilamina;
c) etil-metilamina;
d) isobutilamina;
e) p-metil-anilina

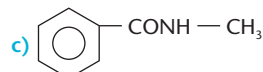
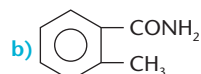
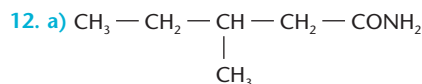


3. d 4. e 5. a 6. b



9. a 10. a

11. a) metanamida ou formamida;
b) propanamida ou propionamida;
c) benzamida;
d) n-metil-etanamida ou n-metil-acetamida



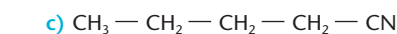
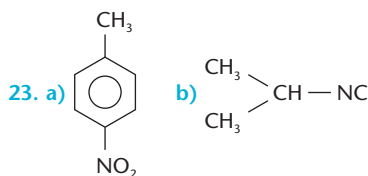
13. c 14. d

15. Estão corretas as alternativas (01), (08), (16) e (64).

16. e 17. a 18. e

19. e 20. d 21. e

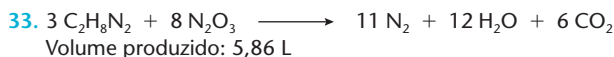
22. a) propanonitrila-propionitrila ou cianeto de etila;
b) propilcarbamilamina ou isocianeto de propila;
c) nitrometano



24. a 25. a 26. d

27. d 28. a 29. b

30. e 31. b 32. e

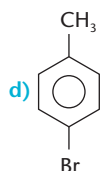
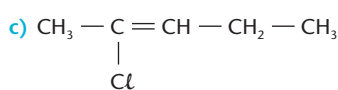
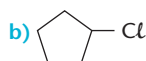


34. d

Capítulo 5 Outras funções orgânicas

1. a) 2-cloro-butano;
b) 2-cloro-3-metil-pentano;
c) 2-bromo-3-iodo-butano;
d) o-cloro-metil-benzeno
2. a) 2-cloro-propano ou cloreto de isopropila;
b) bromo-eteno ou brometo de vinila;
c) 1-iodo-4-metil-benzeno ou p-iodo-tolueno;
d) 1,2-dicloro-etano ou cloreto de etileno

3. a) CH_3Br



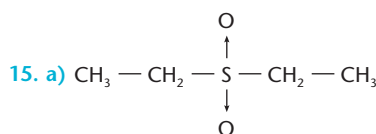
4. b 5. a 6. d

7. a) $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$;
b) éster;
c) cloreto de etanoíla e ácido 2-hidróxi-benzóico

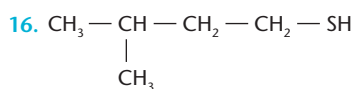
8. d 9. b 10. b

11. c 12. c 13. d

14. a) etanolol;
b) pentan-2-tiona;
c) ácido metil-sulfônico



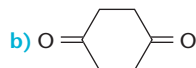
- b) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
c) $\text{CH}_3 - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_3$



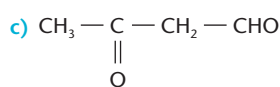
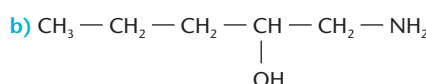
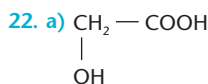
17. c 18. b

19. a) 3-metil-butan-1,2-dieno;
b) 2-bromo-2-cloro-butano;
c) butano-1,4-diamina;
d) pentan-1,3,5-triol;
e) propanodial;
f) hexano-3,4-diona

20. a) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$



21. a) 3-cloro-butanal;
b) ácido-2-hidróxi-butanóico;
c) 4-bromo-pentan-2-ona;
d) hex-4-en-2-ona



23. b 24. e 25. e 26. d

27. São vantagens: combater insetos e animais transmissores de doenças e, também, pragas que prejudicam a agricultura. São desvantagens: a poluição do meio ambiente, o envenenamento de vegetais, animais e seres vivos.

28. a 29. d 30. b 31. e

32. b 33. a 34. b

Capítulo 6 Estrutura e propriedades físicas dos compostos orgânicos

1. d

2. I. (b) e II. (d) 3. b 4. e

5. CH_3Cl , pois suas moléculas são polares, dando origem a atrações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo permanente.

6. a 7. e 8. d

9. a 10. b 11. e

12. a) $\sigma_s - sp^3$

b) Apolar, pois é uma molécula totalmente simétrica, em que os vetores momento dipolar se anulam.

13. b 14. Hibridação sp^2 : 1 e 2; 4 e 5; hibridação sp^3 : 3

15. b 16. $\alpha = 120^\circ$; $\beta = 120^\circ$; $\gamma = 109^\circ 28'$

17. c 18. d 19. a 20. d

21. a 22. c 23. d 24. b

25. e 26. b 27. d 28. c

29. e 30. 120° e 120° 31. c

32. e 33. a

34. São corretas as alternativas (08), (16) e (32). 35. d

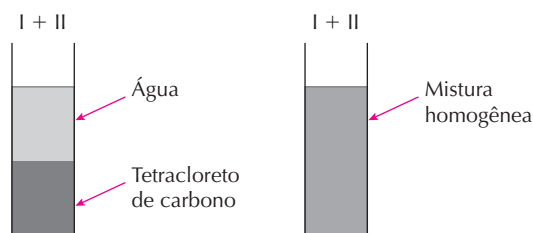
36. São corretas as alternativas (1) e (2). 37. a

38. a) Quanto maior a cadeia, maior será o ponto de ebulição.
b) Quanto maior for o número de ramificações, menor será o ponto de ebulição (é o caso do n-pentano, metilbutano e dimetilpropano).

39. c 40. e 41. a 42. d



43. d 44. c
45. a 46. d
47. a) A vitamina C, que é mais solúvel em água, pois apresenta maior número de grupos OH em sua molécula.
b) Porque os quatro grupos OH formam maior número de pontes de hidrogênio, que requerem mais energia para serem rompidas.
48. a
49. a) Sólido.
b) Pode, pois irão se formar duas camadas líquidas: uma de glicerina dissolvida em água e a outra de eugenol (que é líquido e insolúvel em água).
50. c
51. a) Porque tem dois grupos OH que são hidrossolúveis.
b) O oxigênio é gás porque suas moléculas são pequenas e se atraem pouco (devido às ligações de Van der Waals); o benzeno é líquido porque suas moléculas são maiores e sofrem uma atração recíproca média; o catecol é sólido devido às pontes de hidrogênio que unem suas moléculas.
52. a
53. a) I e III.
b) Porque em I as duas substâncias são apolares e em III as duas são polares.
54. e 55. a
56. a
57. De início (século XIX), os químicos só produziam moléculas orgânicas relativamente simples. Com o passar do tempo, conseguiram produzir estruturas moleculares tridimensionais, cada vez mais complexas.
58. Sim, pois o tamanho, o formato das moléculas e os grupos aí presentes influem na temperatura de fusão, de ebulição, na solubilidade, na densidade e em outras propriedades das substâncias.
59. a 60. b 61. d
62. São corretas as alternativas (b) e (c). 63. c
64. a) $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{CH}_3$ é o composto A; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ é o composto B.
b) Por decantação;
c) Por destilação fracionada.
65. b
66. a)

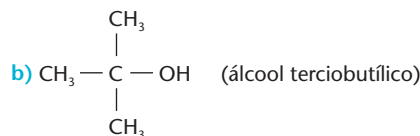


- b) O solvente mais adequado para remover a graxa é o tetracloro de carbono, que é apolar.
67. São corretas as alternativas (a), (c) e (e).
68. São corretas as alternativas (01), (04), (08) e (32).

Capítulo 7 Isomeria em Química Orgânica

1. c 2. b 3. d 4. e
5. a 6. c 7. b 8. b
9. e 10. a 11. b 12. d
13. c 14. d 15. b 16. c

17. São isômeros: (01), (02) e (08).
18. b 19. d 20. c 21. a
22. Todas as alternativas estão corretas.
23. a 24. c 25. e
26. a) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$ (propeno);



27. a 28. e 29. e 30. e
31. a 32. e 33. a 34. b
35. c 36. 3 isômeros 37. d
38. d 39. e 40. d 41. d
42. b 43. d 44. c 45. e
46. d 47. a 48. d 49. a
50. b 51. d 52. b 53. a
54. d 55. e

56. São corretas as alternativas (01), (04) e (08).
57. São corretas as alternativas (01), (02) e (08).
58. b 59. b 60. b 61. c
62. a 63. c 64. b 65. d
66. Porque se encaixam, com precisão, nas moléculas do corpo, inserindo-se, assim, na sequência de reações biológicas que interessam ao nosso organismo.
67. Eles podem ser simplesmente eliminados ou, então, influir negativamente no metabolismo, como aconteceu com a talidomida.
68. a
69. d
70. c
71. b
72. b
73. São corretas as alternativas (0), (2) e (5).
74. a 75. e 76. e 77. a
78. São corretas as alternativas (c) e (d).
79. b
80. a) A, B e C são fenóis.

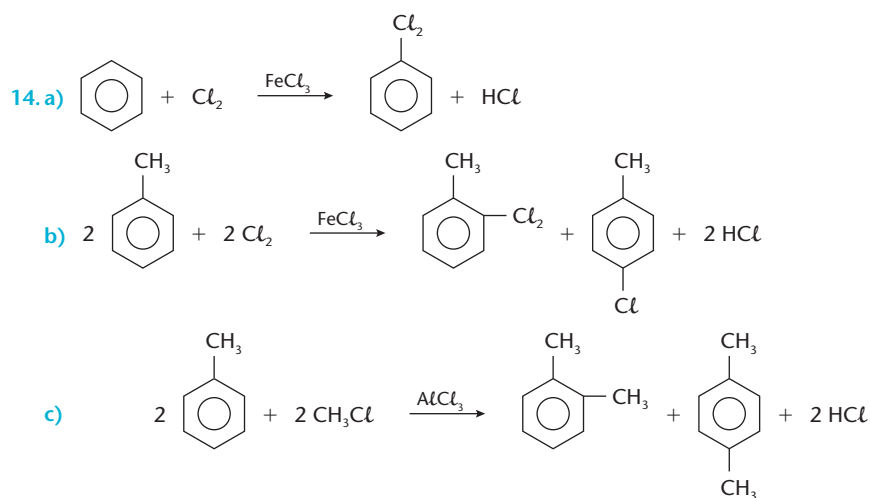
- b) CH_2OH (O álcool tem ponto de ebulição maior que o éter).



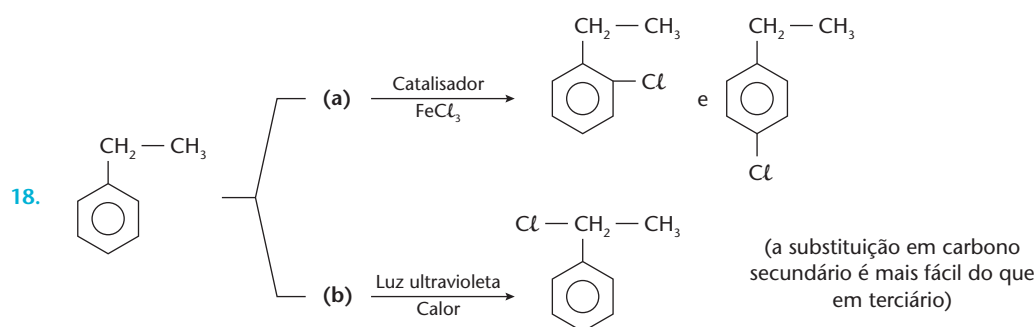
81. A: $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3$;
 |
 OH
B: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$;
C: $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Capítulo 8 Reações de substituição

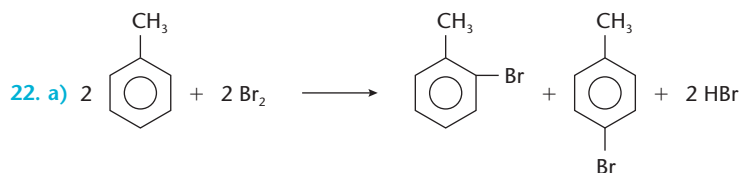
1. A ligação C — Br 2. b 3. e
4. e 5. c 6. a 7. e
8. e 9. d 10. d 11. b
12. c 13. d



15. e 16. d 17. e



19. a 20. b 21. a) m; b) m; c) o / p; d) o / p; e) o / p; f) m



23. b

24. e



26. d

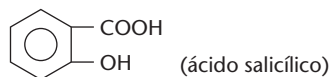
27. e

28. b

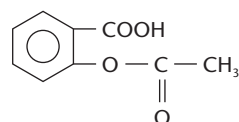
29. a

30. Na casca de uma árvore chamada salgueiro.

31.



32. Foi transformado num éster:

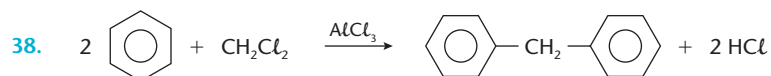
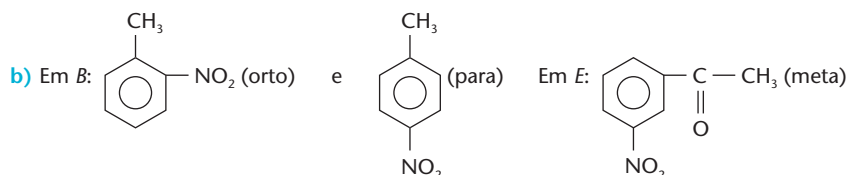
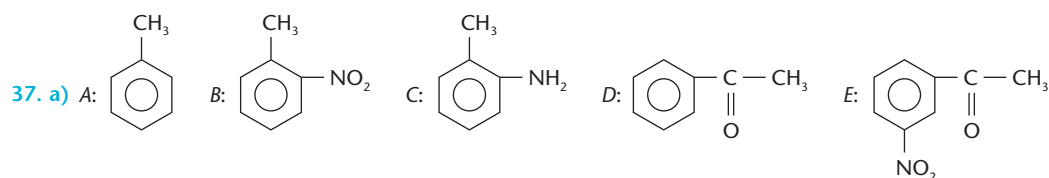


33. As alternativas (a), (b), (c) e (d) estão corretas.

34. b

35. c

36. b



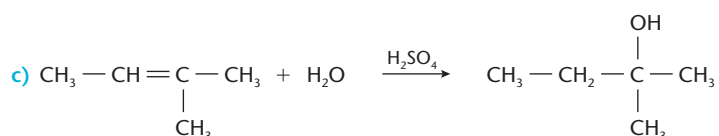
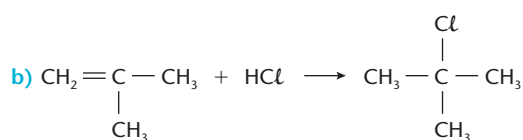
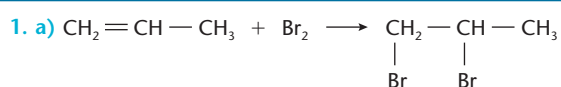
39. c

40. c

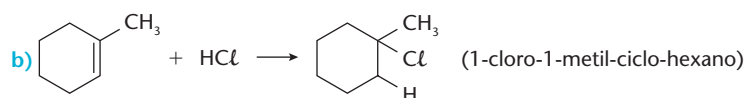
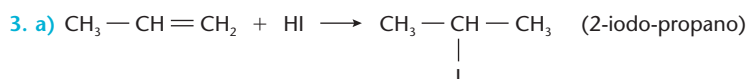
41. c

42. b

Capítulo 9 Reações de adição



2. e



4. c

5. d

6. c

7. d

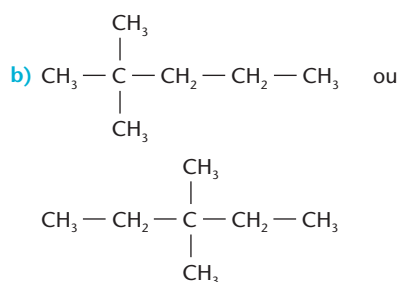
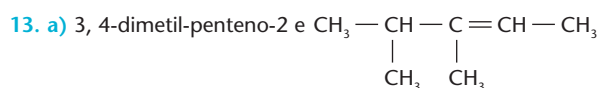
8. e

9. e

10. c

11. d

12. São corretas as alternativas (02) e (16).



14. a) 176 g/mol

b) Porque o bromo reage com a dupla ligação do ácido ascórbico.

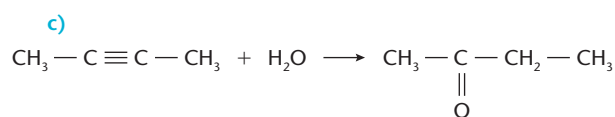
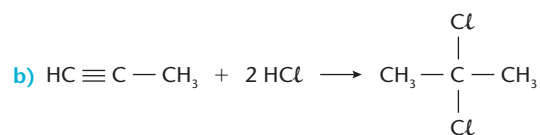
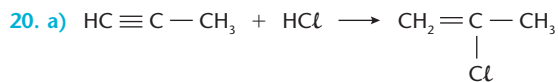
15. a

16. e

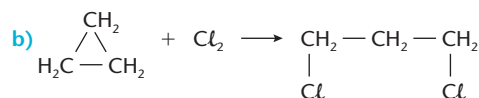
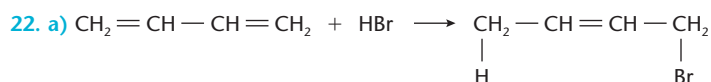
17. d

18. a

19. d



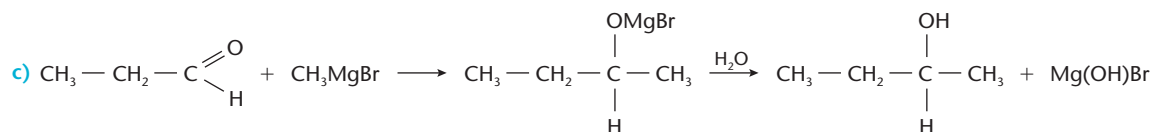
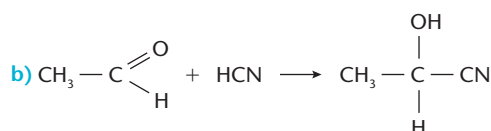
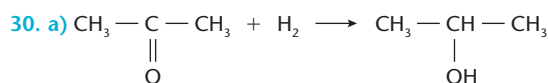
21. c



23. c 24. a 25. e 26. c 27. b

28. Os ciclo-alcanos pequenos são relativamente instáveis, devido à grande tensão existente entre as ligações, quebram-se com mais facilidade e o hidrogênio consegue ser adicionado em temperaturas mais baixas. Com o aumento de tamanho, os ciclo-alcanos se tornam mais estáveis, a tensão entre as ligações é menor, e a hidrogenação torna-se mais difícil, exigindo temperaturas mais altas para que a reação se realize.

29. d



31. d 32. a 33. e 34. d

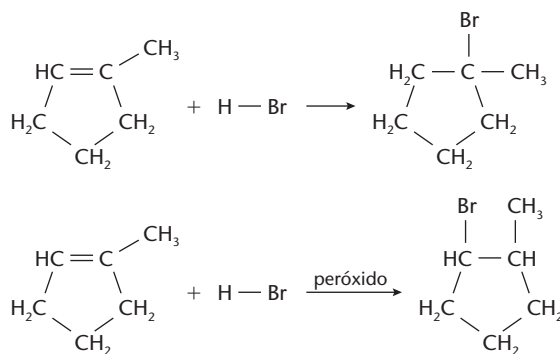
35. É a adição de H_2 às ligações duplas e triplas, transformando compostos insaturados nos correspondentes compostos saturados.

36. Óleos vegetais, que são líquidos, são hidrogenados e transformados em gorduras sólidas.

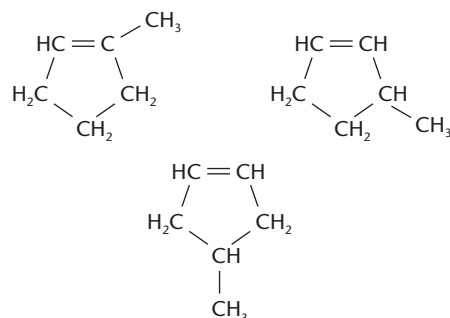
37. A criação de técnicas de produção de metais finamente divididos, que funcionam como catalisadores.

38. e 39. d

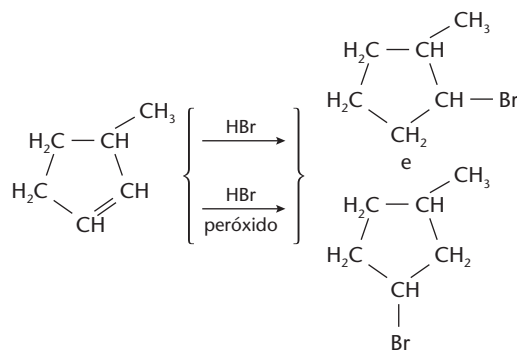
40. a) As equações das reações são:



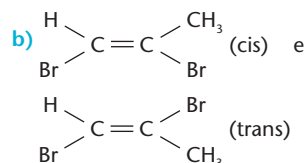
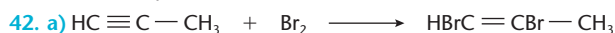
b) As fórmulas estruturais dos metilciclo-pentenos isômeros de posição são:



c) Observando que existe um átomo de hidrogênio ligado a cada átomo da ligação dupla do composto a seguir, concluímos que ambas as reações de adição levam aos mesmos isômeros de posição:



41. São os compostos (04) e (32).

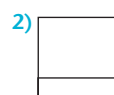


43. a) $2,0 \cdot 10^7$ toneladas de eteno;

b) 434,8 mol de CO_2

44. 1) composto A: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
(ou $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$)

composto B: $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$

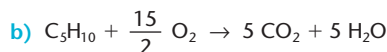
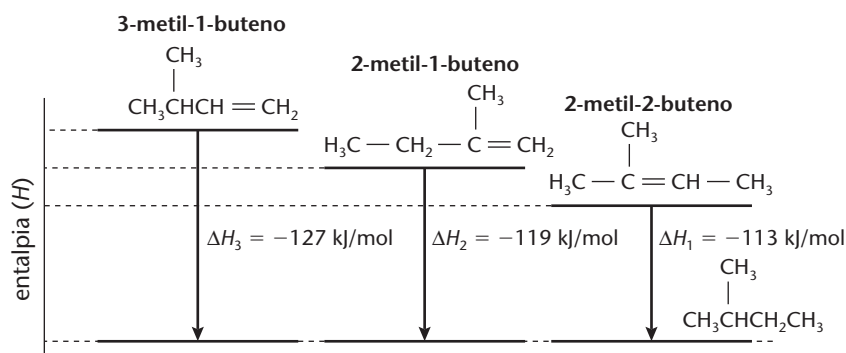


3) 0,1 g de hidrogênio.

45. a



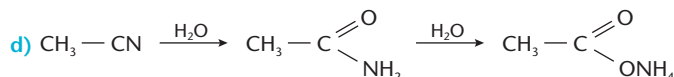
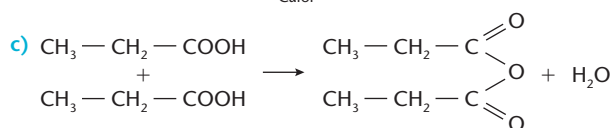
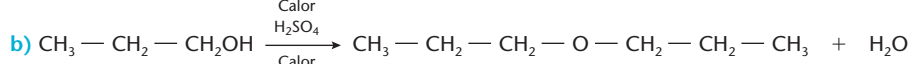
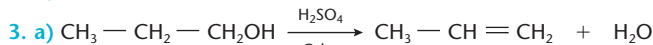
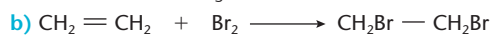
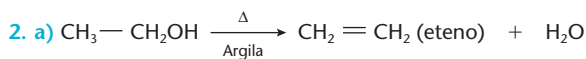
46. a) Nas três reações o produto final é o mesmo e, portanto, a entalpia dos produtos é a mesma. A reação que libera maior quantidade de energia indica o reagente de maior entalpia, que já está representada no gráfico dado. Completa-se, então, o esquema:



- c) Não. A variação da entalpia de combustão decresce, acompanhando a sequência: $\Delta H_3 > \Delta H_2 > \Delta H_1$.

Capítulo 10 Reações de eliminação

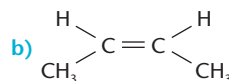
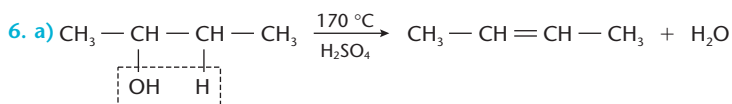
1. a



4. c

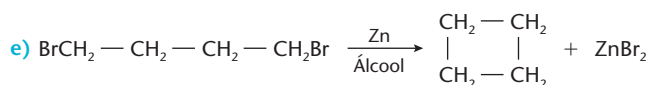
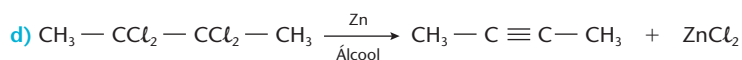
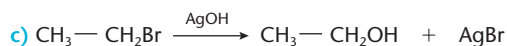
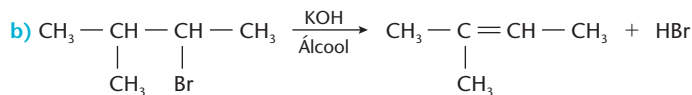
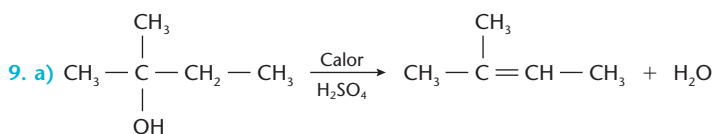
5. a) A: $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$; B: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

b) A: etanol; B: eteno



7. d

8. d





10. e 11. a 12. c
13. a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{HCl}$
b) $\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{CCl}_2 = \text{CH}_2$ ou $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ (cis e trans)
14. a) O propanotriol é um triálcool e a acroleína é um aldeído insaturado;
b) propenal
15. d 16. d
17. Devido à demora e à dificuldade em se detectar o agente causador do problema, somadas ao freqüente desinteresse dos responsáveis pelo problema.
18. O uso do mercúrio no garimpo de ouro, em muitos rios das regiões Norte e Centro-Oeste do Brasil.

19. a 20. c
21. b 22. b 23. b
24. As afirmativas (a), (b), (c) e (e) estão corretas.
25. São corretas as alternativas (01), (02), (04) e (32).
26. a) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$
hexa-2,4-dieno
- b) $\text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 + 2 \text{HBr}$
6-metil-hepta-1,5-dieno
27. b

Capítulo 11 O caráter ácido-básico na Química Orgânica

1. d

2. a) ácidos: H_2SO_4 e $\text{C}_2\text{H}_5 - \overset{\oplus}{\text{O}} - \text{C}_2\text{H}_5$; bases: $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ e HSO_4^-

- b) ácidos: H_2O e CH_3NH_3^+ ; bases: $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ e OH^-

3. b

4. $\alpha = 0,01$ ou 1% e 0,059 g CH_3COO^- por litro

5. a) $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{A}^-] = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HA}] \approx 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b) $\text{pH} = 3$; c) $\alpha = 0,02$ ou 2%

6. c 7. c 8. b 9. d 10. c 11. d 12. a 13. e

14. a 15. e 16. a 17. c 18. d 19. e 20. e

21. a) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{11}\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2^\uparrow$
b) É o gás carbônico (CO_2).

22. b 23. d 24. b 25. b

26. São corretas as alternativas (a), (d) e (e).

27. Somente a alternativa (1) é correta.

28. c

29. c

30. a) Por exemplo: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$

b) Por exemplo: $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

c) A: álcool; B: éter.

31. c 32. d

33. $\text{HC} \equiv \text{CH}$ (reage) e $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ (não reage)

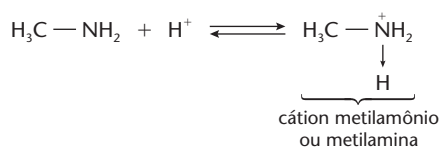
34. a 35. c 36. d 37. c

38. a 39. d 40. b 41. d

42. d 43. d

44. a) Maior que 7, pois o equilíbrio libera OH^- , que torna a solução básica.

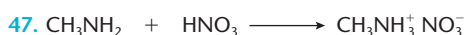
b) Porque o limão e o vinagre contêm ácidos que reagem com a metilamina, transformando-a no sal correspondente e diminuindo seu mau cheiro.



45. e

46. a) Porque os grupos NH_2 e NH recebem um próton (H^+), o que classifica as aminas como bases de Brönsted-Lowry.

b) A ordem crescente de basicidade é:
fenilamina < metilamina < dimetilamina.



A solução final será ácida ($\text{pH} < 7$), pois o sal formado é de base fraca e ácido forte.

48. c 49. b

50. São ácidos de Lewis: em (a), BF_3 ; em (b), Cu^{2+} ; em (c) Fe^{2+} .

São bases de Lewis: em (a), NH_3 ; em (b), NH_3 ; em (c) CN^- .

51. c

52. No conceito de Lewis, pois há doação/recepção de um par eletrônico. Atua como ácido, o $\text{:}\ddot{\text{S}}\text{:}$, pois é este participante que recebe o par eletrônico.

53. c

54. Porque os éteres reagem formando um sal de oxônio.

55. e

56. Por exemplo, quando há formação de subprodutos indesejados e nocivos ao ser humano e ao ambiente.

57. A Química que usa reações e processos que reduzem ou eliminam o uso ou geração de substâncias nocivas.

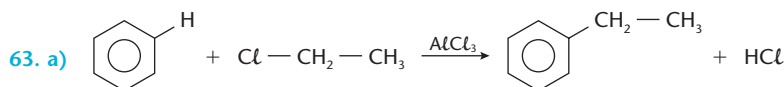
58. Por exemplo, evitar produção de resíduos, sintetizar produtos menos perigosos, buscar eficiência de energia etc.

59. F, V, F, V, F 60. São corretas as alternativas (02) e (32).



61. b

62. X: 1-hidróxi-4-metil-benzeno; Y: ácido 2-fenil-3-metil-pentanóico;
ordem crescente de acidez: $Z < X < Y$; há quatro isômeros.



b) A metilamina, sendo básica, irá reagir com o HCl formado na reação, deslocando o equilíbrio para a direita.

64. b

65. a

66. c

67. a

68. c

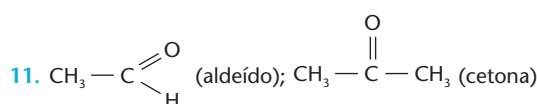
Capítulo 12 A oxidação na Química Orgânica

1. a) -2; b) -2; c) -1 2. b 3. a

4. a) zero; b) -1; c) +3; d) +1 5. d

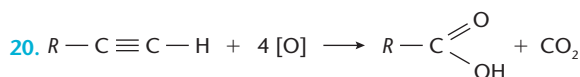
6. e 7. d 8. e 9. a

10. b

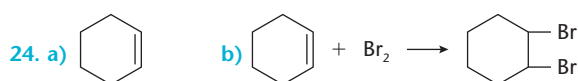


12. e 13. b 14. c 15. e

16. a 17. b 18. c 19. d

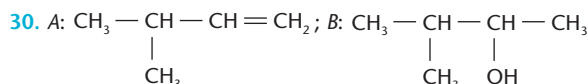


21. d 22. d 23. e



25. a 26. e 27. c 28. a

29. e

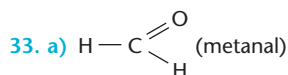


31. a

32. a) O etanol existente no vinho sofreu uma oxidação, originando ácido acético, que caracteriza o vinagre:



b) A garrafa não cheia contém maior quantidade de ar e, conseqüentemente, maior quantidade de O_2 , que aumenta a velocidade de oxidação do etanol. Além disso, "fora da geladeira" a temperatura é maior e acelera a oxidação do etanol.



b) O cobre metálico age como catalisador. No início, o cobre precisa ser aquecido, para que os reagentes atinjam o estado ativado. A seguir, o próprio calor da reação (que é exotérmica) mantém o cobre aquecido.

34. a) No reagente, dois grupos fenólicos (OH); no produto, dois



b) Oxidante: H_2O_2 ; redutor: difenol.

35. a 36. d 37. Apenas o item (3) está correto.

38. b 39. a 40. d

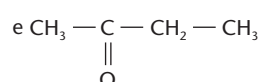
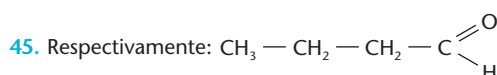
41. a) Porque a laranja contém ácido cítrico, que dificulta a oxidação da orto-hidroquinona.

b) fenol.

42. b

43. e

44. d



46. d 47. d 48. b 49. d

50. a) butan-2-ol; b) 14 g 51. c 52. b

53. a) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$; b) dupla troca

54. c



b) 15 mols de CO_2 e 20 mols de H_2O

56. a

57. d

58. d

59. e

60. c

61. e

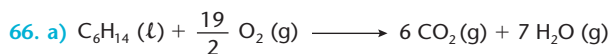
62. É amigo, evidentemente, quando respiramos, pois sem oxigênio não poderíamos viver. É inimigo na oxidação excessiva de nossas células, causando seu mau funcionamento e levando ao aparecimento de várias doenças.

63. Quando provoca a deterioração lenta dos alimentos e demais materiais, com o passar do tempo.

64. Com o uso de medicamentos apropriados e de antioxidantes que vão desde especiarias até antioxidantes sintéticos.

65. a) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

b) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ (cis e trans)



$$\Delta H = -3.883 \text{ kJ}$$



$$\Delta H = -4.498 \text{ kJ}$$

b) 6.343 kJ/mol; c) Seria maior que 3.883 kJ.

67. b 68. d

69. São corretas as alternativas (2) e (3). 70. e

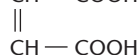
71. a) O_2 ; 2 mols de elétrons; b) 272 g de H_2O_2

72. a

73. a) É o processo II;

b) O processo II obedece aos princípios 2 e 3;

c) $\text{CH} - \text{COOH}$ (ácido (cis) maléico)

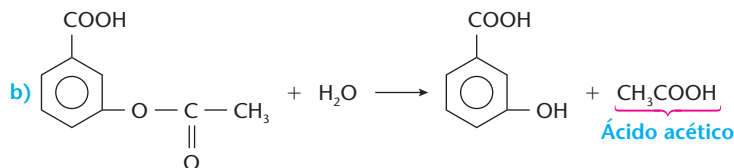


d) $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{COOH} \\ \parallel \\ \text{HOOC} - \text{CH} \end{array}$ (ácido (trans) maléico)

74. a) Oxidante: N_2O_4 ; redutor: $(\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{NH}_2$;
 b) Grande liberação de energia e formação de produtos não-nocivos;
 c) 10^{-10} Pa

Capítulo 13 Outras reações na Química Orgânica

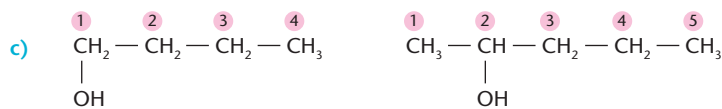
1. b 2. c 3. c 4. d 5. b
 6. a) Há dois grupos funcionais: $-\text{COOH}$ (ácido carboxílico) e $-\text{OOC}-\text{CH}_3$ (éster).



7. a

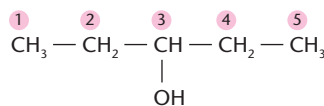


b) ácido acético + n-pentanol $\longrightarrow$ acetato de n-pentila + água

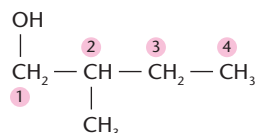


Pentan-1-ol

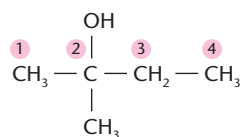
Pentan-2-ol



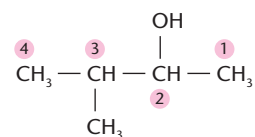
Pentan-3-ol



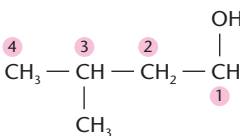
2-metil-butan-1-ol



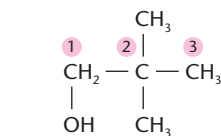
2-metil-butan-2-ol



3-metil-butan-2-ol



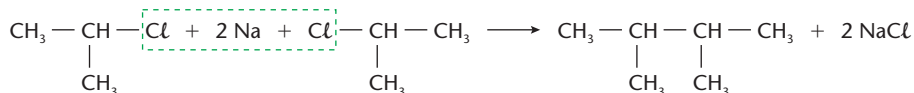
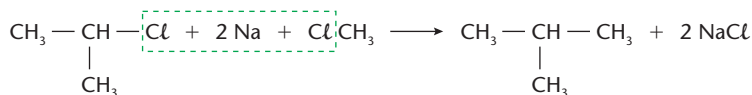
3-metil-butan-1-ol



2-dimetil-propan-1-ol

d) Reação de esterificação direta.

9. c 10. d 11. b 12. e 13. a 14. a 15. a

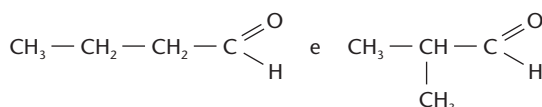


b) etano; 2 metil-propano; 2,3-dimetil-butano.

17. d 18. a 19. a 20. e 21. e 22. a

23. a) X: etanol, Y: brometo de etila, Z: butan-2-ol; W: butanona

b)



24. a 25. c

26. Aumentam a velocidade das reações, mas não alteram o rendimento, pois não modificam o ponto de equilíbrio da reação.

27. Porque reduzem a energia de ativação e, conseqüentemente, o tempo necessário à reação.

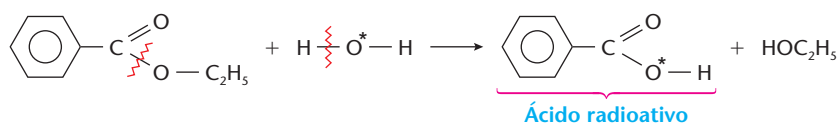
28. a 29. e 30. b

31. São corretas as alternativas (01), (04) e (32).

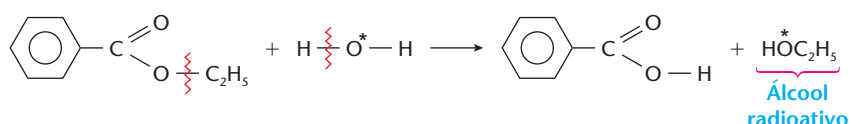
32. b

33. a) Indicando a água marcada (radioativa) por $\text{H} - \text{O}^* - \text{H}$, temos:

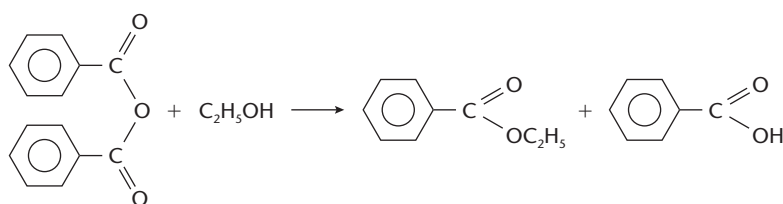
1ª hipótese:



2ª hipótese:



b)



34. a) B é o anidrido acético;

b) D é o CH_3COOH ;

c) 81 g

35. a) O agente desidratante retira água, deslocando o equilíbrio no sentido da produção do éster;

b) $[\text{RCOOR}'] = \frac{2}{3}$;

c) butanoato de isopropila

Capítulo 14 Glicídios

1. c

2. a) São cinco grupos alcoólicos e um aldeídico.

b) São os átomos 2, 3, 4 e 5.

3. d

4. c

5. d

6. d

7. b

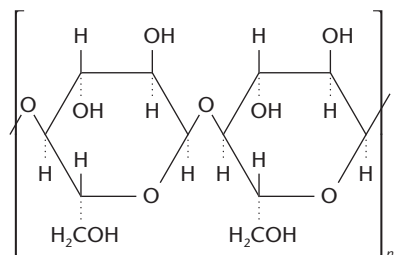
8. 88 g de CO_2

9. c

10. c

11. c

12. a)



b) A celulose.

13. a

14. b

15. d

16. e

17. e

18. e

19. b

20. b

21. Fazer nascer, de ascendentes ligeiramente diferentes, novos seres com qualidades melhoradas.

22. Gerar seres totalmente iguais entre si, a partir de uma única célula-mãe.

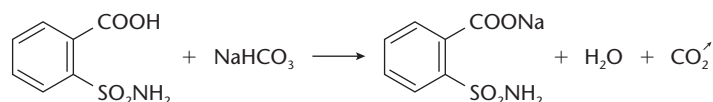
23. É inserir um pedaço de DNA de um organismo vivo no DNA de um segundo organismo, para obter um terceiro organismo, totalmente diferente dos iniciais.

24. c

25. e

26. a

27. a)

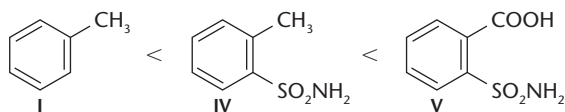


Podemos observar o borbulhamento do CO_2 .

b) As substâncias II e III são isômeros devido às posições diferentes dos substituintes no anel.



c)



I é apolar e V é a de maior polaridade, devido à presença da carboxila.

28. a) 638 mg de ciclamato;

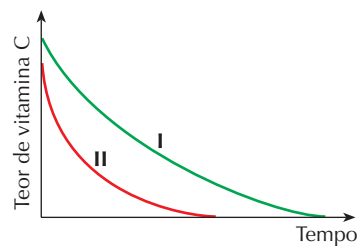
b) Aproximadamente 2 litros.

29. d 30. b

31. a) $C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \longrightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$

b) O abaixamento da temperatura do corpo diminui a velocidade das reações metabólicas e aumenta a quantidade de oxigênio dissolvido no sangue. Desse modo, a ocorrência de lesões irreversíveis nos órgãos ocorrerá em um intervalo de tempo maior.

32. a)



Assim como acontece com qualquer reação química, a velocidade de oxidação da vitamina C aumenta com o aumento de temperatura. Por esse motivo, o teor de vitamina C diminui mais rapidamente a 25 °C (curva II) do que a 4 °C (curva I).

b) Não ser prejudicial ao consumidor e não alterar o alimento processado.

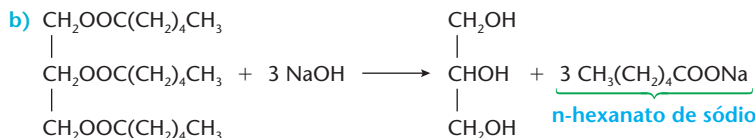
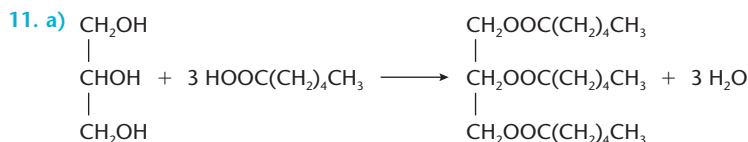
33. 31,6%

Capítulo 15 Lipídios

1. d 2. a 3. e 4. d

5. São corretas as alternativas (a), (c), (d) e (e).

6. b 7. d 8. e 9. c 10. c



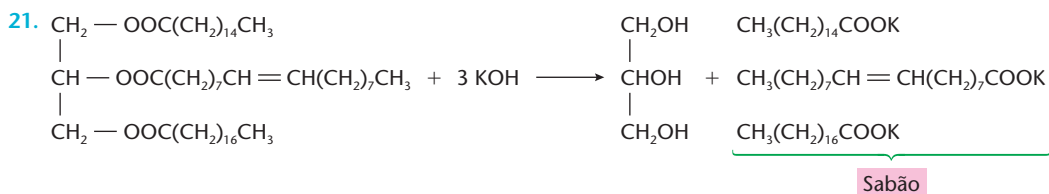
12. b 13. d

14. a) O álcool é o 1, 2, 3-propanotriol; o ácido graxo insaturado é o 3-metil-pentanóico.

b) Na glicerina, são os grupos OH e, nos ácidos, são os grupos COOH.

15. c 16. São corretas as alternativas (1), (2) e (3). 17. b 18. d 19. b

20. a) S: enxofre; b) 32 g/mol



22. b 23. e

24. São corretas as alternativas (a), (b), (c) e (f).

25. b 26. c

27. c 28. b

29. a) 23,4 g;

b) A ação de limpeza do sal é devida à emulsificação das partículas gordurosas.

30. d

31. Não, pois há produtos naturais, usados desde a Antiguidade.

32. ZnO; TiO₂; ácido p-amino-benzóico33. a) C₁₅H₃₁COONa;b) $3,6 \cdot 10^{-3}$ mol de sal

34. d

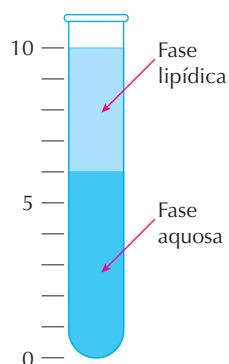
35. São corretas as alternativas (a), (b) e (d).

36. a) São insaturados os ácidos oléico e linoléico, o que pode ser constatado por suas fórmulas.

b) Será o óleo de milho, pois contém maior porcentagem do ácido linoléico, que é justamente o mais insaturado.

37. São corretas as alternativas (a) e (c).

38. a) A margarina "light" contém menos gorduras vegetais hidrogenadas do que a "normal". O tubo correspondente à margarina "light" é representado abaixo.



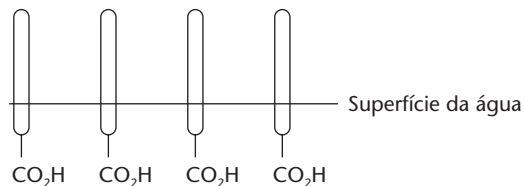
- b) O preço da gordura, na margarina "light", é duas vezes maior do que na "normal".

39. a) A gota de detergente espalha-se na superfície da água, afastando o talco.

- b) A extremidade polar do detergente dissolve-se na água e a parte apolar fica fora da água.

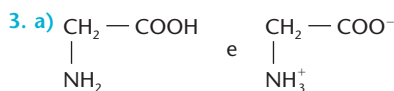
40. a) $C_{18}H_{32}O_2$;

- b)



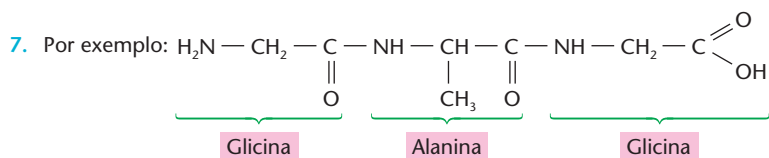
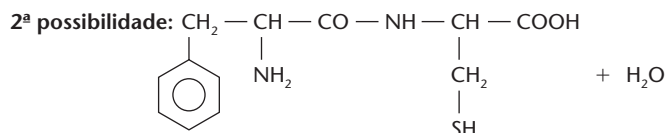
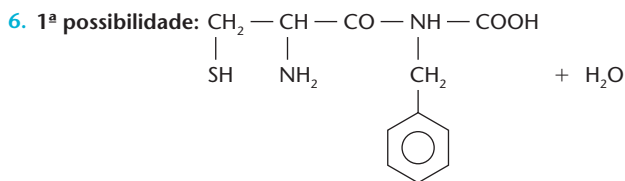
Capítulo 16 Aminoácidos e proteínas

1. e 2. a

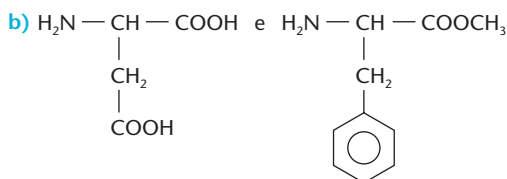


- b) A diminuição do pH (aumento da concentração de H^+) irá provocar a protonação do COO^- originando $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$

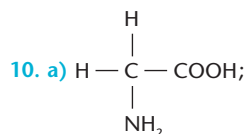
4. c 5. d



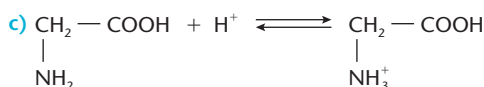
8. a) Aminoácidos (no caso dado, um deles está esterificado pelo grupo CH_3).



9. e

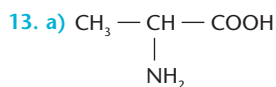


- b) Não, pois a molécula não é quiral;





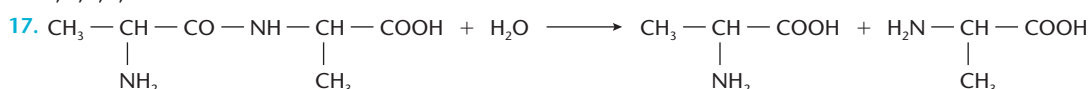
11. e 12. e



14. V, V, F, F, F

15. e

16. e



18. d

19. b

20. a

21. c

22. e

23. d

24. a

25. d

26. c

27. e

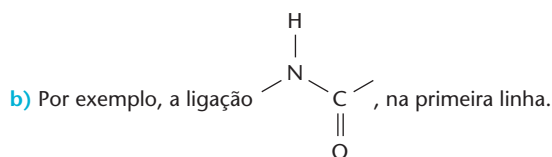
28. Técnicas inadequadas de transporte e armazenamento, e a “cultura do desperdício”.

29. Na África, devido às condições climáticas desfavoráveis e guerras intermináveis.

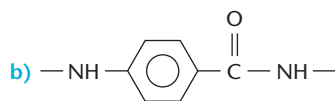
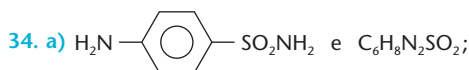
30. c

31. São corretas as alternativas (a), (b) e (d).

32. a) I: ponte dissulfeto; II: ponte de hidrogênio; III: ligação iônica.



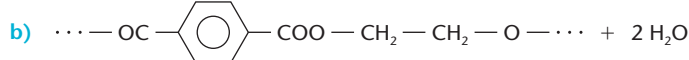
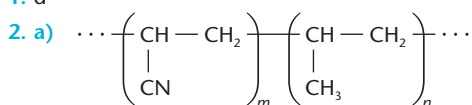
33. b



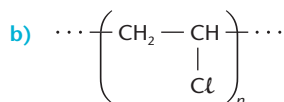
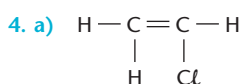
35. 0,27 g/L

Capítulo 17 Polímeros sintéticos

1. d



3. c



5. d

6. e

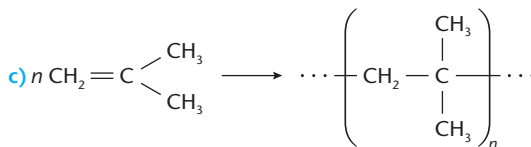
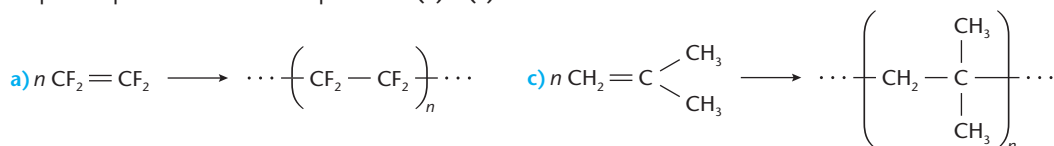
7. a

8. c

9. e

10. e

11. Só podem polimerizar-se os compostos de (a) e (c).



12. e

13. Todas as alternativas estão corretas.

14. d

15. d

16. b

17. b

18. c

19. a

20. a) isomeria cis-trans;

b) O ozônio “quebra” as moléculas do polímero, pois ataca as ligações duplas.



21. a 22. d 23. a

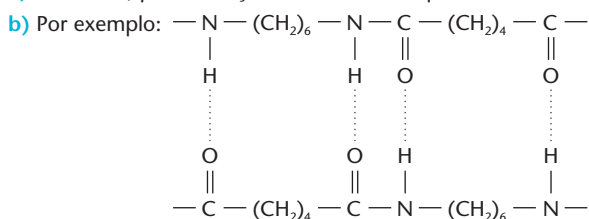
24. a) O grupo funcional do náilon é uma amida e o grupo funcional do dexton é um éster.

b) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$; funções álcool e ácido carboxílico

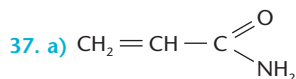
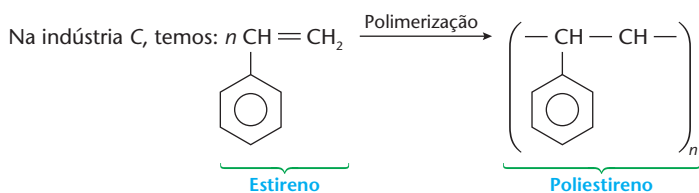
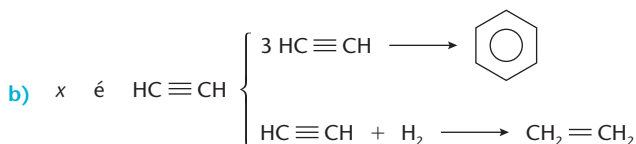
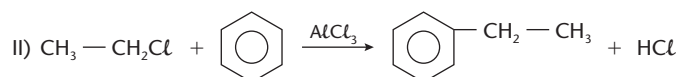
25. a 26. d 27. b 28. e 29. a 30. e

31. b 32. d 33. a 34. d

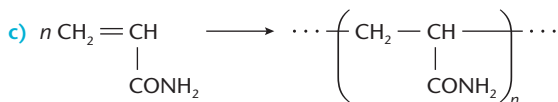
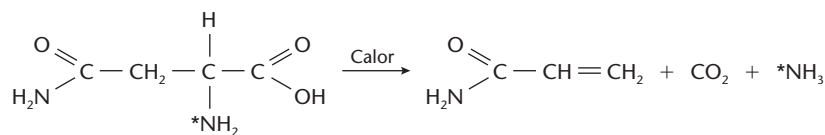
35. a) É o náilon, pois a atração intermolecular que une suas cadeias são do tipo "pontes de hidrogênio".



36. a) I) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$



b) A asparagina, onde já existe o grupo $-\text{CONH}_2$.



38. a) O polipropileno, cujas moléculas se atraem apenas por forças de Van der Waals.

b) O poli (ácido 3-aminobutanóico), cujas moléculas se atraem por pontes de hidrogênio.

c) A baquelita, cuja estrutura tridimensional "quebra" (se decompõe), mas não se funde.

39. a) 244,36 litros;

b) Como a massa do polietileno é a mesma que no caso anterior, o volume de etileno será o mesmo à mesma pressão e temperatura, ou seja, 244,36 L.



LISTA DE SIGLAS

Acafe-SC	Associação Catarinense das Fundações Educacionais
Ceeteps-SP	Centro Estadual de Educação Tecnológica “Paula Souza”
Cefet-PR	Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná
Cefet-RJ	Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio de Janeiro
Cesgranrio-RJ	Fundação Cesgranrio
Ceub-DF	Centro de Ensino Unificado de Brasília (atual Uniceub)
Covest-PE	Comissão do Vestibular das Universidades Federal e Federal Rural de Pernambuco
EEM-SP	Escola de Engenharia Mauá
Efoa-MG	Escola de Farmácia e Odontologia de Alfenas
Enem-MEC	Exame Nacional de Ensino Médio
Esal-MG	Escola Superior de Agronomia de Lavras
F. Cásper Líbero-SP	Faculdade Cásper Líbero
F. M. Pouso Alegre-MG	Faculdade de Medicina de Pouso Alegre
F. M. Santos-SP	Faculdade de Medicina de Santos
Faap-SP	Fundação Armando Álvares Penteado
Fatec-SP	Faculdade de Tecnologia de São Paulo
FCC-BA	Fundação Carlos Chagas da Bahia
FCM-MG	Faculdade de Ciências Médicas de Minas Gerais
FCMSCSP-SP	Faculdade de Ciências Médicas da Santa Casa de São Paulo
FEI-SP	Faculdade de Engenharia Industrial
FEQ-CE	Fundação Educacional Edson Queiroz
Fesp-PE	Fundação do Ensino Superior de Pernambuco
Fesp-SP	Faculdade de Engenharia de São Paulo
FGV-SP	Fundação Getúlio Vargas
FMABC-SP	Faculdade de Medicina do ABC
FMIT-MG	Faculdade de Medicina de Itajubá
FMTM-MG	Faculdade de Medicina do Triângulo Mineiro
Fuvest-SP	Fundação Universitária para o Vestibular
IME-RJ	Instituto Militar de Engenharia
ITA-SP	Instituto Tecnológico de Aeronáutica
Mackenzie-SP	Universidade Presbiteriana Mackenzie
Osec-SP	Organização Santamarense de Ensino e Cultura
PUC-Campinas-SP	Pontifícia Universidade Católica de Campinas
PUC-MG	Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
PUC-PR	Pontifícia Universidade Católica do Paraná
PUC-RJ	Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
PUC-RS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
PUC-SP	Pontifícia Universidade Católica de São Paulo
U. São Judas-SP	Universidade São Judas Tadeu



UCB-DF	Universidade Católica de Brasília
UCDB-MS	Universidade Católica Dom Bosco
UCSal-BA	Universidade Católica do Salvador
UCS-RS	Universidade de Caxias do Sul
Udesc	Universidade do Estado de Santa Catarina
Uece	Universidade Estadual do Ceará
UEL-PR	Universidade Estadual de Londrina
Uema	Universidade Estadual do Maranhão
UEMG	Universidade do Estado de Minas Gerais
UEM-PR	Universidade Estadual de Maringá
Uepa	Universidade do Estado do Pará
UEPG-PR	Universidade Estadual de Ponta Grossa
Uerj	Universidade Estadual do Rio de Janeiro
Uespi	Universidade Estadual do Piauí
Ufac	Fundação Universidade Federal do Acre
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UFC-CE	Universidade Federal do Ceará
Ufes	Universidade Federal do Espírito Santo
UFF-RJ	Universidade Federal Fluminense
UFG-GO	Universidade Federal de Goiás
UFJF-MG	Universidade Federal de Juiz de Fora
UFMA	Fundação Universidade Federal do Maranhão
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UFMS	Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
UFMT	Universidade Federal de Mato Grosso
UFPA	Universidade Federal do Pará
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFPeL-RS	Fundação Universidade Federal de Pelotas
UFPI	Fundação Universidade Federal do Piauí
UFPR	Universidade Federal do Paraná
UFRGS-RS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UFRN	Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UFRO	Fundação Universidade Federal de Rondônia
UFRRJ	Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UFSCar-SP	Fundação Universidade Federal de São Carlos
UFSE	Fundação Universidade Federal de Sergipe
UFSM-RS	Universidade Federal de Santa Maria
UFU-MG	Fundação Universidade Federal de Uberlândia
UFV-MG	Fundação Universidade Federal de Viçosa
UGF-RJ	Universidade Gama Filho

Reprodução proibida. Art. 184 do Código Penal e Lei 9.610 de 19 de fevereiro de 1998.





UMC-SP	Universidade de Mogi das Cruzes
Unama-PA	Universidade do Amazonas
UnB-DF	Fundação Universidade de Brasília
Unic-MT	Universidade de Cuiabá
Unicamp-SP	Universidade Estadual de Campinas
Unicap-PE	Universidade Católica de Pernambuco
Unicenp-PR	Centro Universitário Positivo
Uniderp-MS	Universidade para o Desenvolvimento do Estado e da Região do Pantanal
Unifesp	Universidade Federal de São Paulo
Unifor-CE	Universidade de Fortaleza
Unip-SP	Universidade Paulista
Unirio-RJ	Fundação Universidade do Rio de Janeiro
UniSantos-SP	Universidade Católica de Santos
Unisinos-RS	Universidade do Vale do Rio dos Sinos
Univali-SC	Universidade do Vale do Itajaí
UPE	Universidade de Pernambuco
USC-SP	Universidade do Sagrado Coração (Bauru)
UVA-CE	Universidade do Vale do Acaraú
Vunesp	Fundação para o Vestibular da Unesp

SUGESTÕES DE LEITURA PARA OS ALUNOS

▼ Ecologia

1. Samuel Murgel Branco, *O desafio amazônico*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.
2. Rosicler Martins Rodrigues, *O ser humano e o ambiente*, 1ª edição, 1997, Editora Moderna.
3. Júlio José Chiavenato, *O massacre da natureza*, 1ª edição, 1994, Editora Moderna.
4. Márcia Kupstas (org.), *Ecologia em debate*, 1ª edição, 1997, Editora Moderna.
5. Samuel Murgel Branco, *Água: origem, uso e preservação*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.
6. Carlos Minc, *Ecologia e cidadania*, 1ª edição, 1997, Editora Moderna.
7. Vera Lúcia Novaes, *Ozônio: aliado e inimigo*, 1ª edição, 1997, Editora Scipione.
8. Samuel Murgel Branco, *Energia e meio ambiente*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.

▼ Escolha profissional

1. Dulce Whitaker, *A escolha da carreira e globalização*, 2ª edição, 1997, Editora Moderna.
2. Eliane Arbex Rodrigues, *Escolher a profissão*, 1ª edição, 2004, Editora Scipione.

▼ História da Química, Ciência e Tecnologia

1. Attico Chassot, *A ciência através dos tempos*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.
2. José Atílio Vanin, *Alquimistas e químicos*, 1ª edição, 1994, Editora Moderna.
3. Bernard Vidal, *História da química*, 1ª edição, 1986, Edições 70.
4. Roberto Antônio Iannone, *A revolução industrial*, 1ª edição, 1993, Editora Moderna.
5. Andréa Guerra, *Galileu e o nascimento da ciência moderna*, 1ª edição, 1998, Editora Atual.
6. Roberto de Andrade Martins, *O universo: teoria sobre sua origem e evolução*, 1ª edição, 1994, Editora Moderna.
7. Silvério Crestana, *Centros e museus de ciência – visões e experiências*, 1ª edição, 1998, Editora Saraiva.
8. *Cientistas do Brasil*, 1ª edição, Depoimentos, 1998, SBPC.

▼ Petróleo

1. Jucy Neiva, *Conheça o petróleo*, 6ª edição, 1993, Editora Expressão e Cultura.
2. Ilmar Penna Marinho Júnior, *Águas profundas ou o petróleo é nosso?*, 1ª edição, 1998, Editora Revan.

3. Daniel Yergin, *O petróleo: uma história de ganância, dinheiro e poder*, 2ª edição, 1992, Editora Scritta.

▼ Agricultura e alimentos

1. Samuel Murgel Branco, *Natureza e agroquímicos*, 2ª edição, 2003, Editora Moderna.
2. Júlio Maria Andrade de Araújo, *Química de alimentos*, 3ª edição, 2004, Editora da Universidade Federal de Viçosa.
3. Altanir Jaime Gava, *Princípios de Tecnologia de alimentos*, 1984, Editora Nobel.
4. Mark Lambert, *Agricultura e meio ambiente*, 4ª edição, 1997, Editora Scipione.
5. Aldrin Moura de Figueiredo, *No tempo dos seringais: o cotidiano e a sociedade da borracha*, 2ª edição, 1997, Editora Atual.
6. Melhem Adas, *A fome – Crise ou escândalo?*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.

▼ Saúde

1. Rodolfo Telarolli Júnior, *Epidemias no Brasil*, 2ª edição, 2003, Editora Moderna.
2. Gesina L. Longenecker, *Como agem as drogas: o abuso das drogas e o corpo humano*, 1ª edição, 1998, Editora Quark do Brasil.
3. Beatriz Carlini Cotrim, *Drogas: mitos e verdades*, 9ª edição, 2000, Editora Ática.
4. Içami Tiba, *123 respostas sobre drogas*, 4ª edição, 2004, Editora Scipione.
5. Fátima Oliveira, *Bioética: uma face da cidadania*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.
6. Fátima Oliveira, *Engenharia Genética: o sétimo dia da criação*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.

▼ Plásticos

1. Eduardo Leite do Canto, *Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?*, 2ª edição, 2004, Editora Moderna.

▼ Lixo

1. Paulo Jorge Moraes Figueiredo, *A sociedade do lixo – os resíduos, a questão energética e a crise ambiental*, 2ª edição, 1995, Editora Unimep.
2. Francisco Luiz Rodrigues e Vilma Maria Cavinatto, *Lixo – De onde vem? Para onde vai?*, 2ª edição, 2003, Editora Moderna.
3. Sabetai Calderoni, *Os bilhões perdidos no lixo*, 4ª edição, 2003, Humanitas FFLCH-SP.
4. Francisco Capuano Scarlato e Joel Arnaldo Pontin, *Do nicho ao lixo*, 5ª edição, 1992, Editora Atual.



MUSEUS BRASILEIROS LIGADOS À CIÊNCIA

• Casa da Ciência

Centro Cultural de Ciência e Tecnologia da UFRJ
Rua Lauro Müller, 3 - Botafogo
22290-160 Rio de Janeiro (RJ)
tel/fax: (021) 2542-7494
e-mail: casadaciencia@casadaciencia.ufrj.br
site: <http://www.casadaciencia.ufrj.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1995
Especialidade: Ciências

• Coleção de Fósseis, Minerais e Rochas

Universidade Estadual Paulista. Instituto de Biociências,
Letras e Ciências Exatas
Rua Cristóvão Colombo, 2.265
15054-000 São José do Rio Preto (SP)
tel: (017) 221-2350 fax: (017) 221-2356
Natureza: Pública Data de criação: 1963
Especialidade: Rochas. Minerais. Fósseis

• Espaço Ciência

Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente
Complexo de Salgadinho
53111-960 Olinda (PE)
tel/fax: (081) 3301-6139 / 3301-6154 / 3301-6151
e-mail: pavao@ufpe.br
site: <http://www.espacociencia.pe.gov.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1994
Especialidade: Ciências

• Estação Ciência

Universidade de São Paulo. Pró-Reitoria de Cultura e
Extensão Universitária
Rua Guaicurus, 1.274
05033-002 São Paulo (SP)
tel: (011) 3673-7022 fax: (011) 3673-2798
site: <http://www.eciencia.usp.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1987
Especialidade: Ciências

• Museu de Minerais e Rochas Carlos Isotta

Departamento Nacional de Produção Mineral
Av. André Araújo, 2.150 - Aleixo
69060-001 Manaus (AM)
tel: (092) 611-1112 fax: (092) 611-1723
Natureza: Pública Data de criação: 1982
Especialidade: Minerais. Rochas. Mineração.
Metalurgia. Gemas

• Museu de Ciência e Tecnologia

Universidade Estadual da Bahia
Av. Jorge Amado, s/n
41710-050 Salvador (BA)
tel: (071) 231-9368
Natureza: Pública Data de criação: 1977
Especialidade: Ciência. Tecnologia

• Museu de Energia

Companhia Paranaense de Energia - Copel
Rua Desembargador Motta, 2.347
80420-190 Curitiba (PR)
tel: (041) 331-4407 / 310-5050, ramal 4407
fax: (041) 233-1592
Natureza: Pública Data de criação: 1994
Especialidade: Ciências

• Museu de Minerais Dr. Odorico Rodrigues de Albuquerque

Secretaria Estadual de Turismo
Rua Senador Pompeu, 350 - Centro
60025-000 Fortaleza (CE)
tel: (085) 231-3566
fax: (085) 218-1167
Natureza: Pública Data de criação: 1975
Especialidade: Minerais. Pedras ornamentais

• Museu de Geociências

Universidade de Brasília. Instituto de Geociências
Campus Universitário Darcy Ribeiro
70910-900 Brasília (DF)
tel: (061) 273-4735
fax: (061) 347-4062
Natureza: Pública Data de criação: 1960
Especialidade: Geociências

• Museu de História Natural e Jardim Botânico da UFMG

Universidade Federal de Minas Gerais
Rua Gustavo da Silveira, 1.035 - Santa Inês
31080-010 Belo Horizonte (MG)
tel: (031) 3461-7666
fax: (031) 3461-7486
Natureza: Pública Data de criação: 1968
Especialidade: Ciências naturais. Ciências da terra

• Museu de Mineralogia

Prefeitura Municipal de Congonhas. Fundação
Municipal de Cultura, Lazer e Turismo
Al. Cidade Matosinhos de Portugal, 153 - Romaria
36406-000 Congonhas (MG)
tel: (031) 3731-1300, ramal 302
fax: (031) 3731-3133
Natureza: Pública Data de criação: 1996
Especialidade: Mineralogia. Fósseis

• Museu de Ciência e Técnica

Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas
Praça Tiradentes, 20
35400-000 Ouro Preto (MG)
tel: (035) 3559-1526 fax: (031) 3559-1528
Natureza: Pública Data de criação: 2002
Especialidade: Mineralogia



- **Museu de Minerais e Rochas**

Universidade Federal de Uberlândia. Centro de Ciências Humanas e Artes. Geografia.
Av. Universitária, s/n - Bloco Q, Campus Santa Mônica
38400-902 Uberlândia (MG)
tel: (034) 3239-4229 fax: (034) 3239-4506
Natureza: Pública Data de criação: 1987
Especialidade: Paleontologia. Mineralogia. Geologia

- **Museu de Geologia**

Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Humanas, Letras e Artes. Geografia
Av. Colombo, 5.790 - Campus Universitário
87020-900 Maringá (PR)
tel/fax: (044) 261-4290, ramal 290
Natureza: Pública Data de criação: 1993
Especialidade: Geologia.

- **Museu Amsterdam Sauer de Pedras Preciosas e Minerais Raros**

Rua Garcia D'Ávila, 105 - Ipanema
22421-010 Rio de Janeiro (RJ)
tel: (021) 2512-1132 fax: (021) 2294-4728
Natureza: Privada Data de criação: 1989
Especialidade: Pedras preciosas. Minerais raros

- **Museu de Geologia**

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais.
Superintendência Regional de Porto Alegre.
Departamento de Gerência de Relações Institucionais e Desenvolvimento
Rua Banco da Província, 105 - Santa Teresa
90840-030 Porto Alegre (RS)
tel: (051) 3233-7311 fax: (051) 3233-7772
e-mail: pa@portoweb.gov.br
Natureza: Pública Data de criação: 1995
Especialidade: Geologia. Mineralogia. Gemologia. Petrografia.

- **Museu de Geociências**

Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências
Rua do Lago, 562 - Cidade Universitária
05508-080 São Paulo (SP)
tel: (011) 3091-3952 fax: (011) 3091-4670
site: <http://www.igc.usp.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1934
Especialidade: Geociências

- **Museu de Rochas, Minerais e Minérios**

Universidade de São Paulo. Escola Politécnica
Av. Prof. Martins Rodrigues, 2.373 - Butantã
05508-900 São Paulo (SP)
tel: (011) 3091-5435
Natureza: Pública Data de criação: década de 1940
Especialidade: Rochas. Minerais. Minérios

- **Museu Vivo de Ciência e Tecnologia de Campina Grande**

Secretaria Especial de Tecnologia e Informática
Prefeitura Municipal de Campina Grande
Largo do Açude Novo, s/nº - Centro
58100-000 Campina Grande (PB)
tel: (083) 310-6171 / 310-6319 / 310-6323
e-mail: beteca@globo.com
Natureza: Pública Data de criação: 1997
Especialidade: Ciências

- **Seara da Ciência Universidade Federal do Ceará**

Rua Paulino Nogueira, 315, bloco 1, térreo
Benfica - 60020-270 Fortaleza (CE)
tel: (085) 288-7375 / 288-7376 / 288-8391
fax: (085) 288-8333
e-mail: seara@npd.ufc.br
site: <http://www.searadaciencia.ufc.br>
Natureza: Pública Data de criação: 1999
Especialidade: Ciências



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALENCASTRO, R. B. & MANO, E. *Nomenclatura dos compostos orgânicos*. Rio de Janeiro, Guanabara, 1987.
- BROWN, W. H. *Introduction to Organic Chemistry*. 2. ed. Orlando, Saunders, 2000.
- BRUCE, P. Y. *Organic Chemistry*. 2. ed. New Jersey, Prentice-Hall, 1998.
- CAREY, F. A. *Organic Chemistry*. 4. ed. New York, McGraw-Hill, 2000.
- EMSLEY, J. *The consumer's Good Chemical Guide*. 1. ed. Oxford, W. H. Freeman, 1994.
- MARCH, J. & SMITH, M. B. *Advanced Organic Chemistry*. 5. ed. New York, John Wiley, 2001.
- McMURRY, J. & FAY, R. C. *Chemistry*. 3. ed. New Jersey, Prentice-Hall, 2001.
- MORRISON, R. T. & BOYD, R. N. *Organic Chemistry*. 6. ed. New Jersey, Prentice-Hall, 1992.
- PANICO, R. et al. *Guia IUPAC para a nomenclatura de compostos orgânicos*. Trad. Ana Cristina Fernandes et al. Lisboa, Lidel, 2002.
- PARTINGTON, J. R. *A short history of Chemistry*. 3. ed. New York, Dover, 1989.
- RIGAUDY, J. & KLESNEY, S. P. *Nomenclature of Organic Chemistry*. Oxford, Pergamon Press / IUPAC, 1979.
- SELINGER, B. *Chemistry in the marketplace; a consumer guide*. 5. ed. Sydney, Harcourt Brace, 1998.
- SOLOMONS, G. & FRYHLE, C. *Organic Chemistry*. 7. ed. New York, Prentice-Hall, 1998.
- STREITWIESER, A. et al. *Introduction to Organic Chemistry*. 4. ed. New Jersey, Prentice-Hall, 1998.
- THE MERCK INDEX. 12. ed. New Jersey, Merck & Co. Inc., 1997.
- VOLLHARDT, K. P. et al. *Organic Chemistry; structure and function*. 3. ed. New York, Freeman, 1999.

