

Reação orgânica: reação de substituição, transesterificação, saponificação, processo de Kolbe, processo de Dumas, síntese de Wurtz e síntese de Willanson

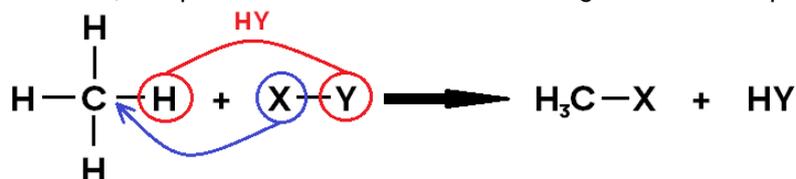
Resumo

Reações de Substituição

Falando de uma forma genérica, as reações de substituição são aquelas em que **SUBSTITUÍMOS** um hidrogênio de um composto orgânico por algum grupo de outro reagente, que em alguns casos será inorgânico e em outros casos, orgânico.

Isso ocorre quando colocamos o substrato (composto orgânico que terá um de seus H substituído) em contato com o reagente, em presença ou não de catalisador (a depender dos reagentes utilizados), e resulta em 2 outros compostos, funcionando de maneira análoga às reações de **DUPLA-TROCA** ou **DESLOCAMENTO**, que aprendemos na química inorgânica.

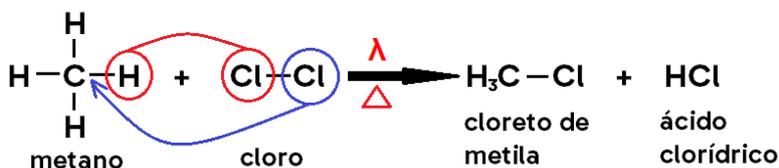
Veja o caso geral abaixo, em que o substrato é o metano e o reagente é um composto hipotético XY:



Obs.: As reações de substituição nos hidrocarbonetos são típicas de hidrocarbonetos saturados (alcanos e ciclanos), mas também pode ocorrer no benzeno. Neste material, no entanto, não abordaremos estes aromáticos ainda.

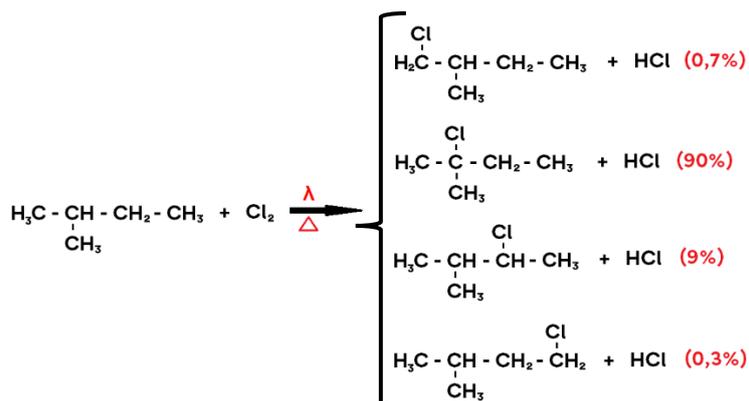
Halogenação

- Ocorre com adição de **HALOGÊNIOS** (Cl_2 ou Br_2 , uma vez que o F_2 é reativo demais, sendo até explosivo, e o I_2 tem reação lenta demais) aos alcanos e ciclanos;
- O hidrogênio é substituído por um dos átomos do halogênio molecular;
- Utiliza **LUZ (λ)** E **CALOR (Δ)** como catalisadores;
- Em alcano, os produtos formados são um **HALETO DE ALQUILA** e um **HIDRÁCIDO HALOGENADO**;



Importante à beça:

Ao fazermos a cloração do metilbutano, encontram-se os seguintes produtos com suas proporções:

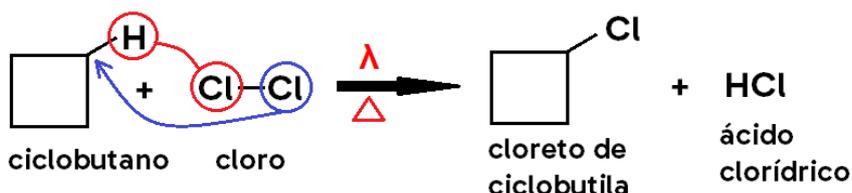


Como 90% dos produtos formados foram com substituição em hidrogênio terciário, 9% em hidrogênio secundário e 1% em hidrogênio primário, conclui-se que a **ORDEM DE REATIVIDADE DO HIDROGÊNIO** é a seguinte:



Sendo assim, o **PRODUTO PRINCIPAL** de uma substituição em alcano será aquele em que o grupo substituinte se ligou ao **CARBONO MENOS HIDROGENADO**.

- Em cicloalcano, os produtos formados são um **HALETO DE CICLOALQUILA** e um **HIDRÁCIDO HALOGENADO**;

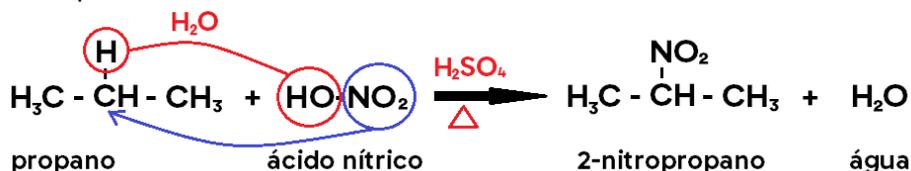


Obs.:

- Lembrando que caso o catalisador, em vez de luz e calor, fosse um ácido de Lewis, a reação seria a de adição, e não substituição, como já vimos;
- No ciclopropano, não ocorre a reação de substituição, mesmo em presença de luz e calor;
- No ciclopentano e no ciclohexano, não ocorre reação de adição, mesmo em presença de ácido de Lewis, devido à pouca tensão em seus anéis.

Nitração

- Ocorre com adição de **ÁCIDO NÍTRICO** concentrado (HNO₃) aos alcanos;
- O hidrogênio é substituído pelo grupo -NO₂ do ácido;
- Utiliza **ÁCIDO SULFÚRICO (H₂SO₄) E CALOR (Δ)** como catalisadores;
- Em um alcano, os produtos formados são um **NITROALCANO** e uma **ÁGUA**.



Sulfonação

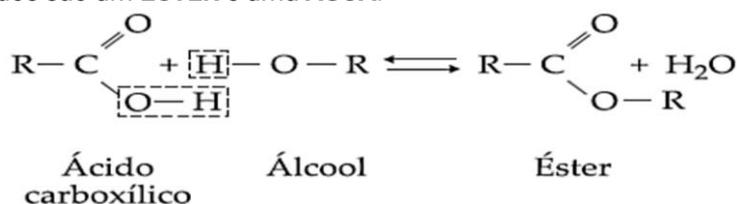
- Ocorre com adição de **ÁCIDO SULFÚRICO** concentrado (H_2SO_4) aos alcanos;
- O hidrogênio é substituído pelo grupo $-\text{SO}_3\text{H}$ do ácido;
- Utiliza **ANIDRIDO SULFÚRICO** (SO_3) como catalisador;
- Em um alcano, os produtos formados são um **ÁCIDO SULFÔNICO** e uma **ÁGUA**.



Obs.: Existem sais derivados de ácido sulfônico, obtidos pela substituição do H do $-\text{SO}_3\text{H}$ por cátions metálicos, através de reações de neutralização. O **detergente**, por exemplo, é composto por um sal de ácido sulfônico, enquanto que o sabão é um sal de ácido carboxílico.

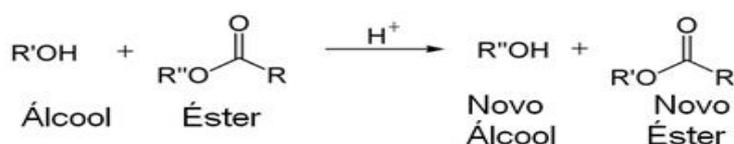
Esterificação

- Ocorre entre um **ÁLCOOL** e um **ÁCIDO CARBOXÍLICO**;
- Há a reação de OH da carboxila de ácido com H da hidroxila de álcool;
- Os produtos formados são um **ÉSTER** e uma **ÁGUA**.



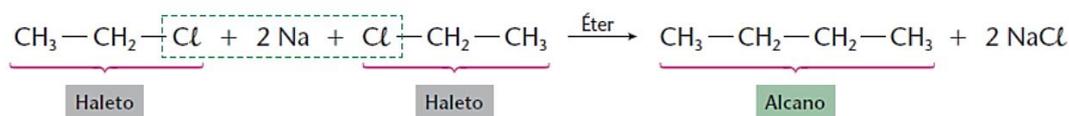
Transesterificação

- Ocorre entre um **ÁLCOOL** e um **ÉSTER**;
- Há a reação do radical do álcool com o carboxilato do éster;
- Utiliza **ácido** ou **base forte** como catalisador;
- Os produtos formados são um outro **ÁLCOOL** e um outro **ÉSTER**.



Síntese de Wurtz

- Ocorre entre **HALETOS ORGÂNICOS** e o **SÓDIO METÁLICO**;
- Há a reação entre os halogênios e o sódio metálico e a união dos dois radicais orgânicos;
- Utiliza um **éter** como catalisador;
- Os produtos formados são **HIDROCARBONETO** e **HALETO DE SÓDIO**.



Processo de Kolbe

- Ocorre com a eletrólise de 2 mol de **ÁCIDO CARBOXÍLICO**;
- Há a reação dos radicais dos ácidos carboxílicos e a oxidação das carboxilas a gás carbônico;
- Utiliza **corrente elétrica, base forte (KOH)** e **metanol** como catalisadores;
- Os produtos formados são **HIDROCARBONETO** e 2 mol de **CO₂**.



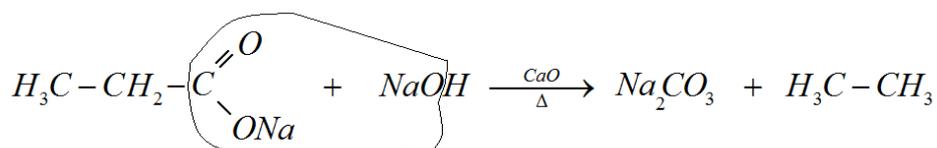
Síntese de Willamson

- Ocorre entre **HALETOS ORGÂNICOS** e **ALCÓXIDOS DE SÓDIO** ($R - ONa$);
- Há a reação do halogênio do haleto com o sódio do alcóxido;
- Utiliza geralmente **compostos básicos** como catalisadores;
- Os produtos formados são um **ÉTER** e o **CLORETO DE SÓDIO**.



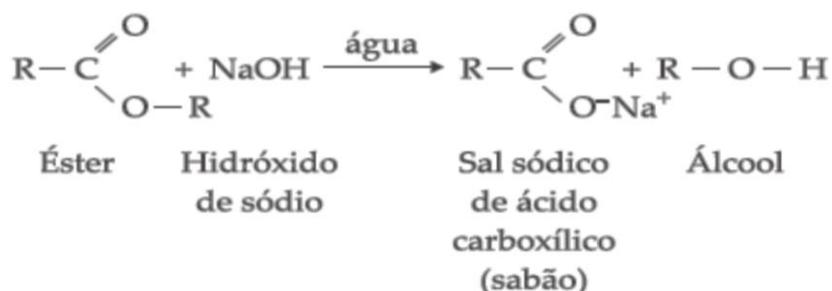
Processo de Dumas

- Ocorre entre **SAIS ORGÂNICOS** (cadeia acíclica e saturada) e **CAL SODADA** ($CaO + NaOH$);
- É realizada a seco e a **altas temperaturas**;
- O óxido de cálcio não participa da reação; Está presente apenas para reduzir a reatividade do NaOH;
- Os produtos formados são um **ALCANO** e o **CARBONATO DE SÓDIO**.



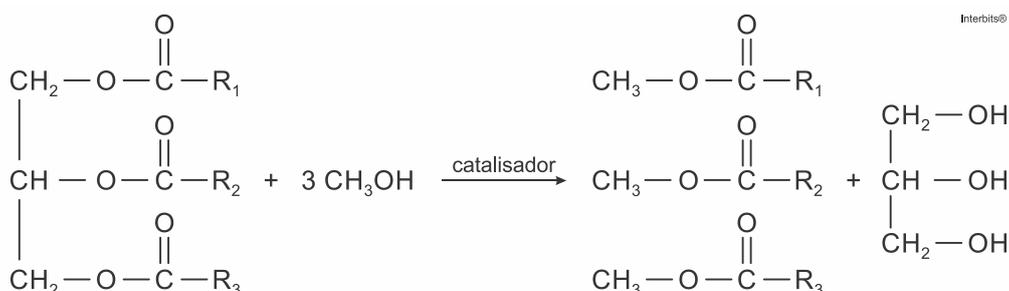
Saponificação

- Ocorre entre um **ÉSTER** (derivado de ácido graxo, isto é, de cadeia carbônica muito longa) e o **HIDRÓXIDO DE SÓDIO** ou de **POTÁSSIO**;
- Há a reação do sódio do hidróxido com o carboxilato do éster e da hidroxila do hidróxido com o radical ligado ao carboxilato;
- Utiliza **meio aquoso**;
- Os produtos formados são um **SAL SÓDICO/POTÁSSICO DE ÁCIDO CARBOXÍLICO** e um **ÁLCOOL**.



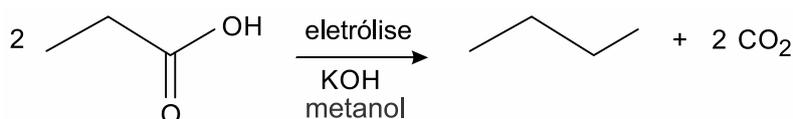
Exercícios

1. O biodiesel é um biocombustível obtido a partir de fontes renováveis, que surgiu como alternativa ao uso do diesel de petróleo para motores de combustão interna. Ele pode ser obtido pela reação entre triglicerídeos, presentes em óleos vegetais e gorduras animais, entre outros, e álcoois de baixa massa molar, como o metanol ou etanol, na presença de um catalisador, de acordo com a equação química:



A função química presente no produto que representa o biodiesel é

- a) éter.
 - b) éster.
 - c) álcool.
 - d) cetona.
 - e) ácido carboxílico.
2. Hidrocarbonetos podem ser obtidos em laboratório por descarboxilação oxidativa anódica, processo conhecido como eletrossíntese de Kolbe. Essa reação é utilizada na síntese de hidrocarbonetos diversos, a partir de óleos vegetais, os quais podem ser empregados como fontes alternativas de energia, em substituição aos hidrocarbonetos fósseis. O esquema ilustra simplificada esse processo.



AZEVEDO, D. C.; GOULART, M. O. F. Estereosseletividade em reações eletroquímicas. *Química Nova*. n. 2, 1997 (adaptado).

Com base nesse processo, o hidrocarboneto produzido na eletrólise do ácido 3,3-dimetil-butanoico é o

- a) 2,2,7,7-tetrametil-octano.
- b) 3,3,4,4-tetrametil-hexano.
- c) 2,2,5,5-tetrametil-hexano.
- d) 3,3,6,6-tetrametil-octano.
- e) 2,2,4,4-tetrametil-hexano.

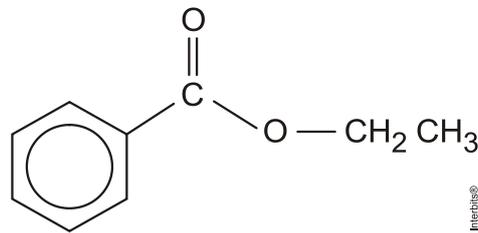
3. Reações de substituição radicalar são muito importantes na prática e podem ser usadas para sintetizar haloalcanos a partir de alcanos, por meio da substituição de hidrogênios por halogênios. O alcano que, por monocloração, forma apenas um haloalcano é o
- propano.
 - ciclobutano.
 - 2 – metilpropano.
 - 2,3 – dimetilbutano.
 - 1 – metilciclopropano.
4. Na reação do cloreto de iso-butila com sódio metálico, através da Síntese de Würtz, teremos como principal produto:
- 2,5-dimetil-hexano
 - n-octano
 - 2-metil-heptano
 - 3,4-dimetil-hexano
 - 2,3-dimetil-hexano
5. Nucleófilos (Nu^-) são bases de Lewis que reagem com haletos de alquila, por meio de uma reação chamada substituição nucleofílica (S_N), como mostrado no esquema:



A reação de S_N entre metóxido de sódio ($\text{Nu}^- = \text{CH}_3\text{O}^-$) e brometo de metila fornece um composto orgânico pertencente à função

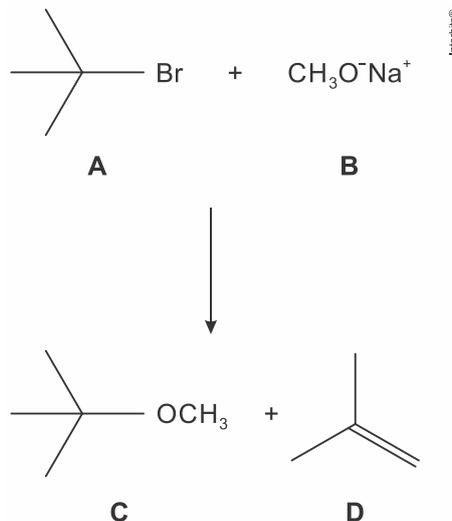
- éter.
- éster.
- álcool.
- haleto.
- hidrocarboneto.

6. A própolis é um produto natural conhecido por suas propriedades anti-inflamatórias e cicatrizantes. Esse material contém mais de 200 compostos identificados até o momento. Dentre eles, alguns são de estrutura simples, como é o caso do $C_6H_5CO_2CH_2CH_3$, cuja estrutura está mostrada a seguir.



O ácido carboxílico e o álcool capazes de produzir o éster em apreço por meio da reação de esterificação são, respectivamente,

- ácido benzoico e etanol.
 - ácido propanoico e hexanol.
 - ácido fenilacético e metanol.
 - ácido propiônico e ciclohexanol.
 - ácido acético e álcool benzílico.
7. A reação do 2-bromo-2-metilpropano (A) com o etóxido de sódio (B), usando etanol como solvente, leva a uma mistura de produtos C e D, apresentada abaixo.



Assinale a alternativa que preenche corretamente as lacunas do enunciado abaixo, na ordem em que aparecem.

Em relação aos produtos, é correto afirmar que C é formado por uma reação de _____; e D, por uma reação de _____.

- substituição – desidratação
- substituição – eliminação
- oxidação – desidrogenação
- adição – eliminação
- adição – desidratação

8. A incorporação de saberes e de tecnologias populares como, por exemplo, a obtenção do sabão de cinzas, a partir de uma mistura de lixívia de madeira queimada com grandes quantidades de gordura animal sob aquecimento, demonstra que já se sabia como controlar uma reação química, cuja finalidade, neste caso, era produzir sabão.

De acordo com o conhecimento químico, o sabão de cinzas se forma mediante a ocorrência de reações químicas entre a potassa, que é obtida das cinzas, e os ácidos graxos presentes na gordura animal.

www.if.ufrgs.br/ienci/artigos/Artigo_ID241/v15_n2_a2010.pdf Acesso em 21.09.2012. Adaptado

A palavra potassa é usada em geral para indicar o carbonato de potássio (K_2CO_3), que, em meio aquoso, sofre hidrólise. A produção do sabão é possível porque a hidrólise da potassa leva à formação de um meio fortemente

- ácido, promovendo a esterificação.
 - ácido, promovendo a saponificação.
 - alcalino, promovendo a esterificação
 - alcalino, promovendo a saponificação.
 - ácido, promovendo a hidrólise da gordura.
9. “O Gás Natural é um combustível fóssil que se encontra na natureza, normalmente em reservatórios profundos no subsolo, associado ou não ao petróleo. Assim como o petróleo, ele resulta da degradação da matéria orgânica, fósseis de animais e plantas pré-históricas, sendo retirado da terra através de perfurações. Inodoro, incolor e de queima mais limpa que os demais combustíveis, o Gás Natural é resultado da combinação de hidrocarbonetos gasosos, nas condições normais atmosféricas de pressão e temperatura, contendo, principalmente, metano.”

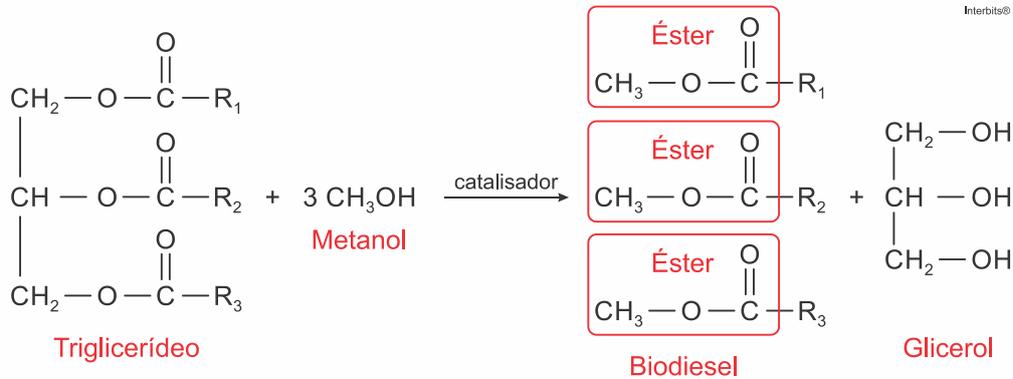
Disponível em: <http://www.bahiagas.com.br/gas-natural/o-que-e-gas-natural/>

O nome do composto resultante da trinitração do gás natural, é:

- amina terciária
 - 1,1,1-triaminometano
 - 1-trinitrometano
 - metanoato de trinitrogênio
 - trinitrometano
10. A reação de Williamson foi desenvolvida por Alexander Williamson em meados do século XIX. Tipicamente, ela envolve a reação de um íon alcóxido com um haleto de alquila e é importante na história da química orgânica, porque ajuda a provar a estrutura de éteres. A síntese do metóxi-etano, segundo o método Williamson, deve empregar como reagentes,
- Metanol e etanol.
 - Ácido metanoico e etanol.
 - Etóxido de sódio e clorometano.
 - Metóxido de cloro e sodioetano.
 - Etóxido de cloro e metano sódico.

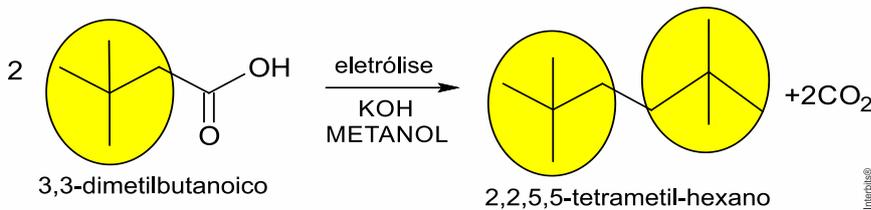
Gabarito

1. B

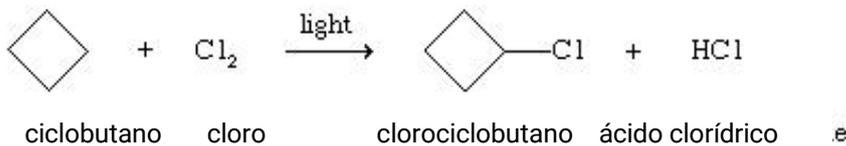


2. C

Para o ácido 3,3-dimetil-butanoico, vem:

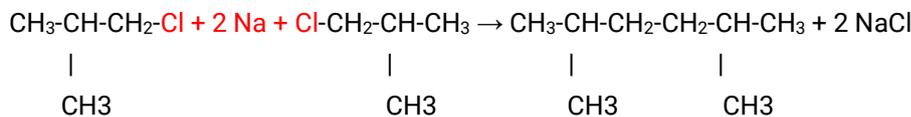


3. B



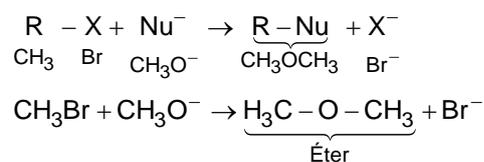
Para alcanos com mais de 3 carbonos, a halogenação irá formar uma mistura de diferentes compostos substituídos.

4. A



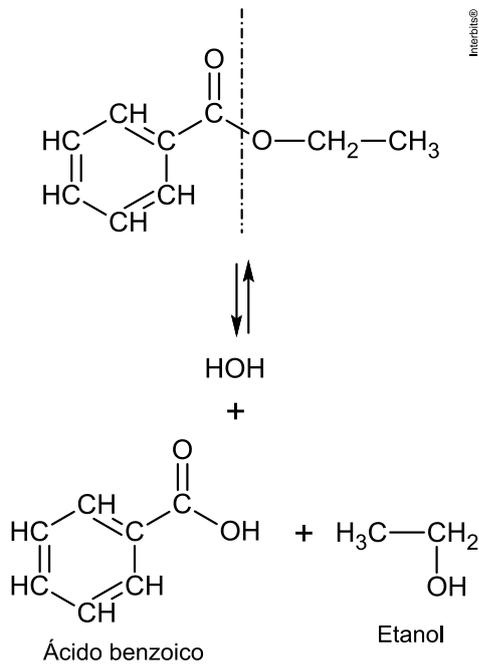
5. A

Substituindo Nu⁻ (CH₃O⁻) e o brometo de metila (CH₃Br) na equação fornecida no enunciado, vem:



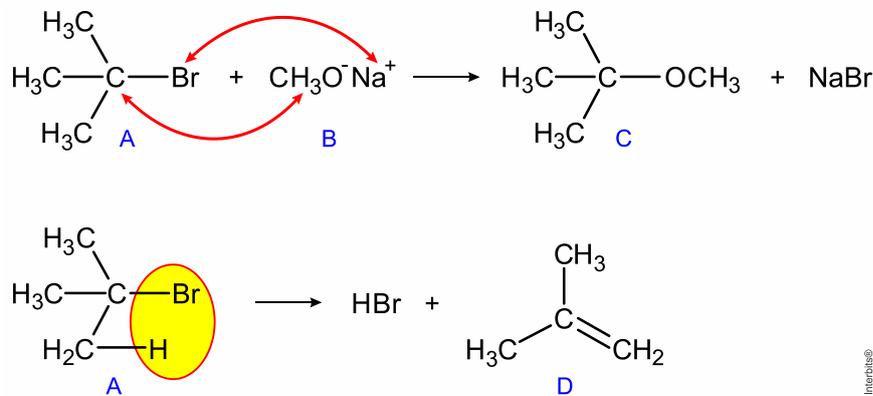
6. A

Teremos:



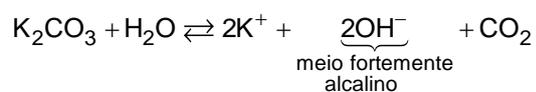
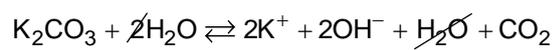
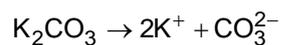
7. B

Em relação aos produtos, é correto afirmar que o metil-tercbutil-éter é formado por uma reação de substituição; e D, por uma reação de eliminação.

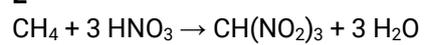


8. D

A produção do sabão é possível porque a hidrólise da potassa leva à formação de um meio fortemente alcalino, promovendo a saponificação.



9. E



10. C

