

QFL-2349 - Reatividade de Compostos Orgânicos II – 2017
Exercícios 05 – Compostos Heterocíclicos

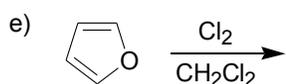
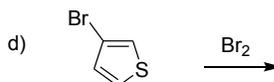
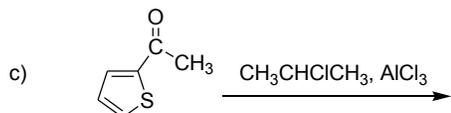
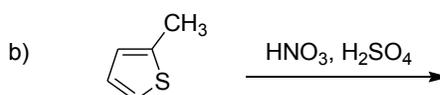
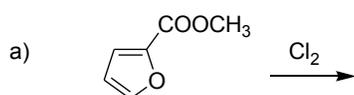
1. a) Ordene os seguintes compostos em ordem crescente de basicidade. Justifique. Depois de ter feito isso, procure os valores de pK_{aH} deles, para confirmar ou revisar a sua resposta.

N,N-dimetilamina, amônia, trietilamina, anilina, pirrol, piridina, imidazol e 1,2,4-triazol.

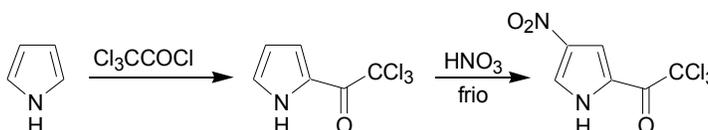
b) Ordene os compostos nitrogenados em ordem crescente de acidez. Justifique. Depois de ter feito isso, procure os valores de pK_a deles para confirmar ou revisar a sua resposta.

Amônia, dietilamina, pirrol, imidazol, anilina, 1,2,3-triazol e tetrazol.

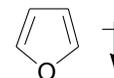
2. Dê o produto majoritário esperado em cada uma das seguintes reações. Explique como você escolheu a posição da substituição em cada caso.



3. Explique a seletividade observada nas reações ao lado.



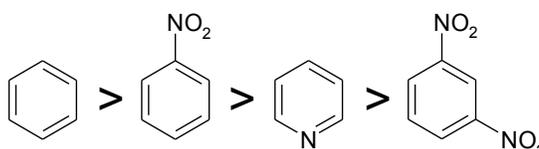
4. O momento dipolar do furano é de 0,7 D na direção indicada abaixo. Explique e compare com o momento dipolar do pirrol.



5. A reação entre piridina e um cloreto de acila, em meio aquoso, levará à formação de uma amida? Justifique a sua resposta.

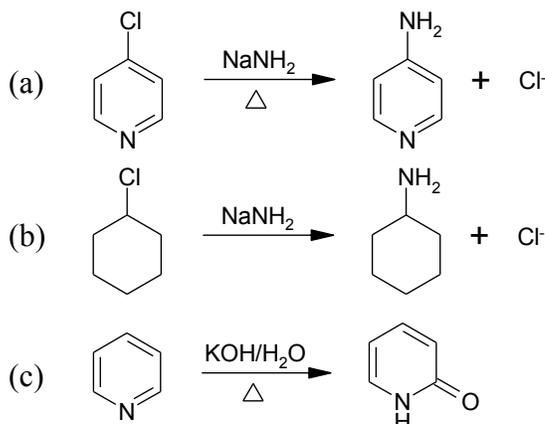
6. A reação entre piridina e *n*-cloroetano, na presença de $AlCl_3$, não leva a formação de produtos de substituição eletrofílica aromática; após isolamento em meio aquoso ácido obtêm-se os reagentes. Explique, indicando o “produto” formado antes do tratamento aquoso. Qual seria o produto esperado da reação de ambos, mas agora na ausência do ácido de Lewis em metanol como solvente e sob aquecimento?

7. Explique a ordem de reatividade frente à substituição eletrofílica de compostos aromáticos apresentada ao lado, empregando estruturas de ressonância.

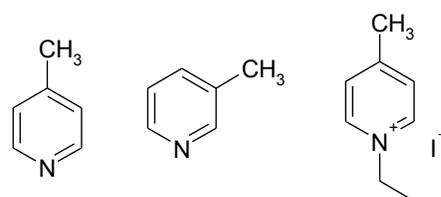


QFL-2349 - Reatividade de Compostos Orgânicos II – 2017
Exercícios 05 – Compostos Heterocíclicos

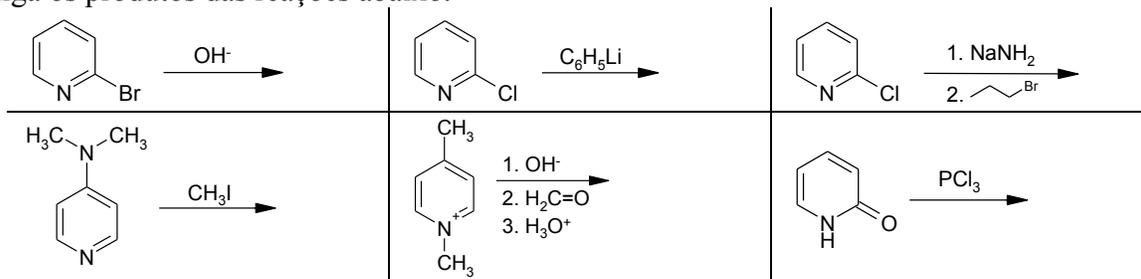
8. Proponha os mecanismos das reações abaixo. Ressalte as diferenças entre os mecanismos envolvidos em (a) e (b).



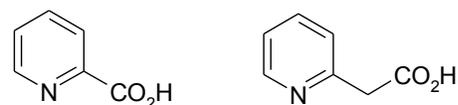
9. Coloque os compostos abaixo em ordem crescente de reatividade, frente à facilidade de remoção de um próton de um grupo metílico.



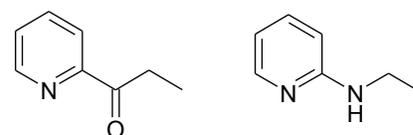
10. Prediga os produtos das reações abaixo.



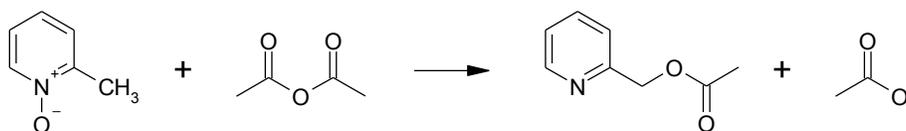
12. Qual dos compostos abaixo é descarboxilado mais facilmente? Explique, utilizando-se estruturas de ressonância se for o caso.



13. Um dos compostos ao lado reage por S_EAr predominantemente no carbono 3, enquanto que o outro sofre a substituição eletrofílica no carbono 4. Qual é qual?



14. Proponha um mecanismo para a reação abaixo.

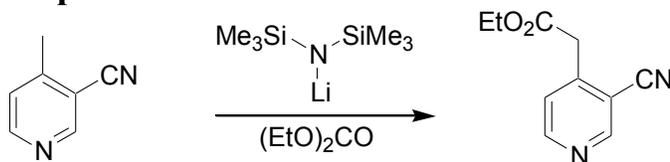


15. Dê o produto das reações a seguir. Explique, utilizando-se estruturas de ressonância se for o caso.



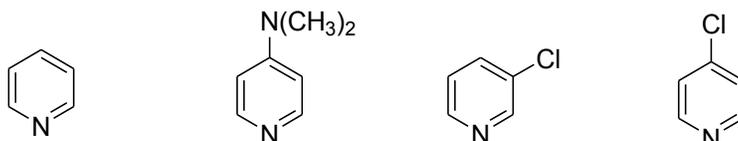
QFL-2349 - Reatividade de Compostos Orgânicos II – 2017
Exercícios 05 – Compostos Heterocíclicos

16. Dê o mecanismo da reação ao lado.

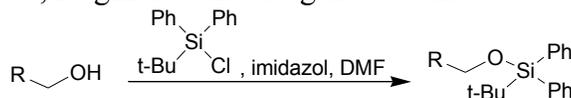


17. A piperidina é uma molécula polar. Em que direção aponta o vetor do dipolo? Responda a mesma questão para a piridina. Justifique.

18. Relacione os compostos com os valores de pK_{aH} 2,81; 3,83; 5,20; 9,70. Justifique.

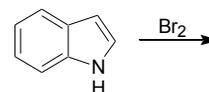


19. Proponha um mecanismo para a transformação abaixo, considerando que o imidazol tem duas funções: i) como base; ii) como catalisador, reagindo com o reagente de silício.

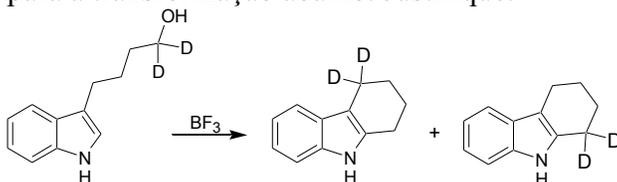


20. a) Escreva a estrutura do tautômero do tetrazol. b) Escreva a estrutura da base conjugada do tetrazol, procurando indicar todas as estruturas de ressonância. c) O pK_{a} do tetrazol é cerca de 5. Explique comparando com o imidazol (pK_{a} 14.5).

21. Indique o produto e o mecanismo da reação ao lado.



22. Proponha um mecanismo para a transformação abaixo. Justifique.

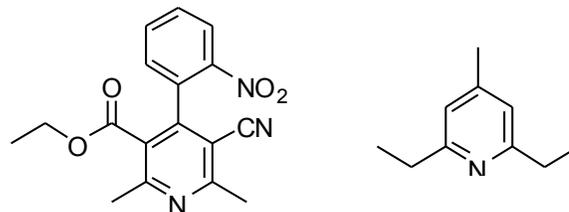


23. Dê o produto e o mecanismo das reações mostradas a seguir. Explique.



24. Indique a formação de pirrol, tiofeno e furano pelo método Paal-Knorr.

25. Mostre que reagentes e materiais de partida deverão ser utilizados para a síntese de Hantzsch dos compostos:



26. A partir do composto apresentado, elabore uma síntese para a formação de um anel heterocíclico de 6 membros com 1 nitrogênio. Mostre os intermediários da reação.

