QFL 1567 Reatividade de Compostos Orgânicos Multifuncionais
2018 – Prof. J. Wilhelm Baader

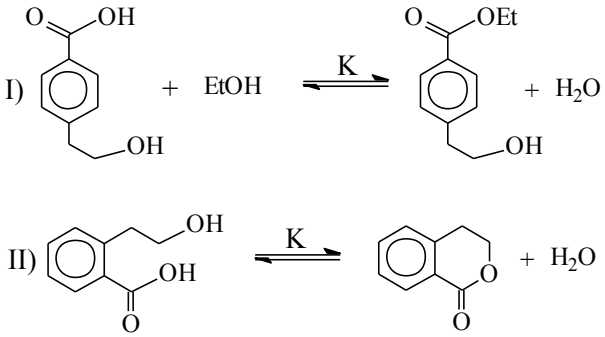
Exercícios 00 – Revisão
2018

01. Uma reação química leva aos dois produtos A e B, a relação dos quais depende das condições de reação. A -60^{o}C os rendimentos são de 80% em A e 20% em B são formados. Entretanto, à temperatura ambiente, 25% de A e 75% de B são formados. Além disso, ao aquecer a mistura de produtos obtidos a temperatura baixa para 25^{o}C, a relação de produtos muda para 25% em A e 75% em B. Explique estes resultados experimentais com base termodinâmica e cinética, utilizando-se diagramas energéticos de reação.

02. Sabendo-se que $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ e que ΔH^0 apresenta um valor praticamente constante para reações de esterificação ***inter*** e ***intramoleculares***, justifique os seguintes fatos experimentais:

a) A reação intermolecular (**I**) apresenta uma constante de equilíbrio K ~ 1;

b) A reação intramolecular (**II**) apresenta uma constante de equilíbrio K >> 1.



03. a) Mostre o mecanismo da cloração radicalar de 2-metilbutano para a formação de 2-cloro-2-metilbutano. Indique os passos de iniciação, propagação e terminação.

b) Mostre todos os produtos mono clorados possíveis e calcule as suas quantidades relativas, baseando-se na reatividade relativa dos hidrogênios primário, secundário e terciário: 1:2:5, respectivamente. Explique esta reatividade relativa.

c) Explique a maior seletividade do bromo em comparação com o cloro, considerando-se a energia das reações de propagação. Mostre diagramas de energia para o(s) passo(s) importante(s) nas reações com cloro e bromo.

d) Na fluoração de 2-metilbutano encontram-se na mistura de reação, além de 2-metilbutanos fluorados, compostos com cadeia de carbono mais curta. Explique.

(**Dados:** C-H: prim. 98, sec. 94,5, terc. 91; F_2: 38; Cl_2: 58; Br_2: 46; HF:136; HCl:103; HBr: 87,5; C-F: 105; C-Cl: 80; C-Br: 67; C-C: 85, dados em kcal/mol).

04. Escreva as estruturas de ressonância para as seguintes moléculas e indique a importância relativa das formas: nitrato, fenolato, fenol, etanolato, carboxilato, ácido carboxílico, radical alila, enol e enolato de acetaldeído, O_3, SO_2, N_2O, p-nitroanilina, 3-buten-2-ona.

05. a) Correlacione os valores de pK_a 17,0; 9,95 e 4,20 com fenol, ácido benzóico e 1-dodecanol. Justifique sua resposta através de estruturas de ressonância.
b) O ácido 2-hidroxibenzóico ($K_a = 1{,}05\ 10^{-3}$) é cerca de 20 vezes mais forte do que o ácido benzóico ($K_a = 6{,}3\ 10^{-5}$), ao passo que o ácido 4-hidroxibenzóico ($K_a = 2{,}5\ 10^{-5}$) é um ácido mais fraco que o benzóico. Explique.
c) O ciclopentadieno ($pK_a = 16$) possui acidez comparável a um álcool primário, enquanto que ciclopenteno possui $pK_a \sim 43$ e tolueno $pK_a = 40$. Explique.
d) A N,N-dimetilanilina e a anilina apresentam, aproximadamente, a mesma basicidade, porém, a 2,4,6-trinitro-N,N-dimetilanilina é uma base muito mais forte do que a 2,4,6-trinitroanilina. Por quê?

06. Ordene os membros de cada grupo segundo basicidade, nucleofilicidade e grupo abandonador. Explique brevemente suas respostas.

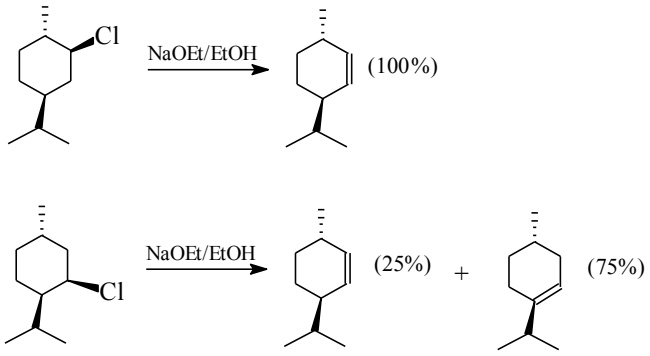
a) H_2O, OH^-, $CH_3CO_2^-$; b) Br^-, Cl^-, F^-, I^-; c) NH_2^-, NH_3, PH_2^-;

d) ^-OCN, ^-SCN; e) F^-, HO^-, $^-SCH_3$; f) H_2O, H_2S, NH_3.

07. a) Reações de S_N2 em halociclopropanos e halociclobutanos são muito mais lentas do que as reações dos haloalcanos secundários análogos. Sugira uma explicação. (Dica: Considere o efeito de tensão do anel sobre a energia do estado de transição.)
b) Com base na discussão no item a) e os seus conhecimentos químicos, qual sua previsão da velocidade de uma reação de S_N1 com os mesmos reagentes.

08. A reação de 3-cloro-2-butanol com hidróxido de sódio diluído leva a formação de 2,3-butanodiol. Do composto ***eritro*** obtém-se o isômero ***meso*** e do composto ***treo*** obtém-se o par de enantiômeros d/l. Explique estes fatos surpreendentes mostrando o mecanismo com fórmulas estereoquímicas.

09. Dados os resultados experimentais expostos abaixo e sabendo-se que ambas as reações mostram cinéticas de 2ª ordem:



a) Explique os produtos obtidos nos dois casos, mostrando o mecanismo detalhado da reação para a formação de cada produto, utilizando-se fórmulas estereoquímicas.

b) Explique porque a primeira reação ocorre de maneira regioseletiva e a segunda não.

c) Qual das reações deve ocorrer mais rapidamente? Justifique.

10. *Cis*-4-*t*-butil-*p*-toluenosulfonilciclo-hexano reage, rapidamente, com etóxido, formando o produto **A**; enquanto o isômero *trans* leva ao mesmo produto **A**, mais um produto **B**, em uma reação muito mais lenta. No primeiro caso observa-se uma cinética de segunda ordem, no segundo a velocidade de reação depende somente da concentração do substrato. O produto **A** descolora uma solução de Br_2 em CCl_4, porém, o produto **B** não mostra reação com este reagente.

(a) Explique estes resultados experimentais, em especial, a diferença de reatividade entre os dois isômeros, com base nos mecanismos envolvidos.

(b) Qual conclusão pode-se tirar de cada fato experimental?

(c) Qual a função do grupo *t*-butil neste exemplo?

11. Sabendo-se que a reação de eliminação do tosilato* de 3-fenil-2-butila (**1**) é um processo anti estereoespecífico, dê os produtos formados a partir dos estereoisômeros 2S, 3R e 2R, 3R de **1**, respectivamente. Desenhe as projeções de **Fischer** dos dois estereoisômeros e mostre o curso estereoquímico da reação através de projeções de **Newman** ou de **cavalete**.

(* 4-metilbenzenosulfonato)

12. Explicar os seguintes resultados experimentais:



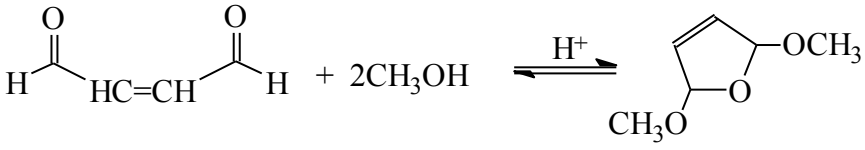
$C_2H_5O^-/C_2H_5OH$	55	24	21
***t*-BuO$^-$/*t*-BuOH**	25	70	5
$C_2H_5S^-/C_2H_5SH$	0	0	100

13. Formule o mecanismo da adição de álcool a compostos carbonílicos catalisado por ácido e base. Explique. Como se pode deslocar o equilíbrio para os produtos?

14. Formular o mecanismo da adição de uma amina primária, secundária e terciária a compostos carbonílicos. Estas reações funcionam melhor em condições levemente ácidas. Qual passo necessita de catálise ácida? O que acontece em condições muito ácidas ou básicas?

15. Compare a adição de um álcool e de uma amina primária a compostos carbonílicos. Qual a diferença elementar entre as duas reações? Mostre os passos importantes.

16. Sugira um mecanismo, passo a passo, para a reação abaixo:



17. A adição de bromo a 3,3-dimetil-1-buteno leva exclusivamente à formação de 1,2-dibromo-3,3-dimetilbutano. Entretanto, na adição de HCl a 3,3-dimetil-1-buteno são formados o 2-cloro-3,3-dimetilbutano e o 2-cloro-2,3-dimetilbutano em uma relação de 4:6.

a) Mostre o mecanismo da reação em ambos os casos;

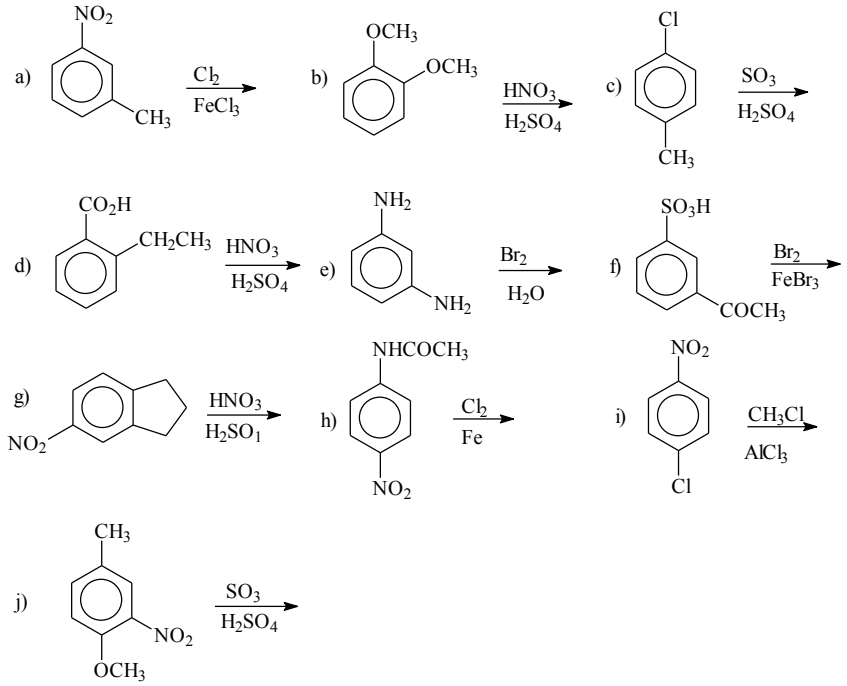
b) Qual informação importante com respeito ao mecanismo pode ser tirada destes resultados experimentais?

18. Formule o mecanismo da adição de bromo a a) 4-*t*-butilciclo-hexeno, b) ácido fumárico, e c) ácido maléico, utilizando-se fórmulas tridimensionais, e determine a configuração absoluta (R/S) dos produtos.

19. Mostre os mecanismos da adição iônica e radicalar de HBr a 1-penteno. Discuta a régio-química observada em cada caso e indique as condições experimentais para a ocorrência de cada mecanismo.

20. Coloque os seguintes compostos em ordem de reatividade S_N2 e S_N1: Cloretos de alquila primário, secundário e terciário, cloretos de alila e de benzila. Explique.

21. Escreva o principal produto (ou produtos) esperado(s) de cada uma das seguintes reações:



22. Partindo de benzeno, proponha uma síntese razoável para cada um dos seguintes arenos substituídos:

