PROVA 03 QFL 5920 e 1503 – 2018
Prof. J. Wilhelm Baader

Exercícios em grupo (vejam distribuição abaixo) entrega do dos exercícios até 3ª feira 11/12/2018 (Bloco 04 Sup., Sala 0462)

Distribuição de Grupos:

Grupo A: Angela, Bassim, Bruce, Jõao Pedro;

Grupo B: Daniel, Giovani, Gizele, Larissa;

Grupo C: Kevin, Luana, Marialy, Lucas;

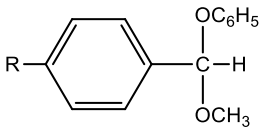
Grupo D: Matheus, Milane, Vitor, Vinícius, Pedro.

Vejam a seguir os exercícios para os quatro grupos.

PROVA GRUPOS 2018
GRUPO A

1. A adição de HCl a butadieno a 25ºC leva a formação de 80% de 3-cloro-1-buteno e de 20% de 1-cloro-2-buteno, entretanto, a 80ºC a relação dos produtos é invertida. Explique, mostrando diagramas de energia.

2. A hidrólise do acetal ao lado mostra catálise ácida geral e as constantes catalíticas (para catálise por ácido acético) e os valores de α de Bronsted são dados na tabela abaixo.

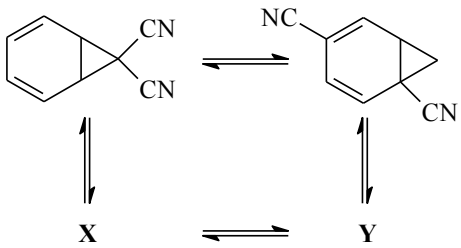


a) Descreva, de maneira geral e sucinta, como se obtém os valores de k_{CAT} e α.
b) Com base nos resultados experimentais expostos, mostre o estado de transição do passo lento desta reação para R = H e indica como este muda quando se trata do reagente com R = *m*-NO_2 e R = *p*-OCH_3.
c) Explique os resultados obtidos com base no mecanismo da reação.
d) Mostre um diagrama bidimensional para o passo lento da reação, indicando a locação do estado de transição em função da formação da ligação O-H e da quebra da ligação C-O para os derivados com R = *m*-NO_2, R = H e R = *p*-OCH_3. Justifique a sua escolha com os valores de α e os efeitos de substituinte.
e) Qual é o valor aproximado do ρ desta reação?

R	**σ**	**k_{CAT} (M^{-1} s^{-1})**	**α**
***m*-NO_2**	+ 0,71	0,00027	1,05
***m*-F**	+ 0,34	0.0022	0,92
***m*-OCH_3**	+ 0,10	0.0096	0,78
H	0	0,013	0,77
***p*-CH_3**	- 0,14	0,11	0,72
***p*-OCH_3**	- 0,28	0,28	0,68

3. Utilizando-se a teoria das orbitais de fronteira ***ou*** a teoria do estado de transição aromático / antiaromático (Hückel / Möbius), mostre o percorrer das seguintes transformações térmicas, escolhendo-se exemplos adequados (estereoquímica!).
a) Deslocamento 1,7-H; b) deslocamento 1,3-C; c) reação eletrocíclica com 8 elétrons; d) ciclo-adição [4+4].

4. Explique o percorrer da seguinte transformação, mostrando intermediários e indicando as reações envolvidas (tipo, número de elétrons, etc.). Dica: a transformação pode envolver vários passos.


CN
CN
NC
CN
X
Y

PROVA GRUPOS 2018
GRUPO B

1. Um estudo do mecanismo da reação de bromação de estireno (vinilbenzeno) levou às constantes de velocidade relativas para vários derivados substituídos no anel aromático, os quais foram correlacionados com os valores de σ^+. Esta correlação mostra duas regiões lineares com valores de ρ de Hammett diferentes. (ρ_1 = - 2,8 para substituintes atraentes de elétron e ρ_2 = - 4,4 para substituintes doadores de elétron) Quando β-metilestirenos (1-aril-2-metiletenos) são estudados obtém-se uma curva de correlação de Hammett similar. Além disso, a estereospecificidade da reação varia neste caso conforme a natureza eletrônica do substituinte no anel aromático. A reação ocorre de maneira estereoespecífica *anti* para substituintes atraentes de elétron, mas torna-se pouco estereoespecífica para substituintes doadores de elétron (63% *anti*, 37% *sin*, para OCH_3).

Com base nos resultados experimentais expostos acima, discuta o mecanismo da bromação de estirenos, justificando as duas regiões no gráfico de Hammett e a mudança na estereoespecificidade da reação.

2. Na hidrólise de di-terc-butil acetais de benzaldeídos substituídos foram obtidos os seguintes resultados experimentais:

(i) k_{obs} mostra dependência linear com a concentração do ácido catalisador (pH = const.);

(ii) para benzaldeído não substituído foi determinado um valor de α de Bronsted de 0,60, o qual aumenta com substituintes atraentes de elétron e diminuí com substituintes doadores de elétron;

(iii) a reação catalisada por ácido acético mostra um valor de ρ = - 2,0; com o íon hidrônio como catalisador obtém-se um valor de ρ = - 4,0;

(iv) os efeitos isotópicos para catálise com ácido acético e íon hidrônio são de k_{HA}/k_{DA} = 2,5 e k_{H3O+}/k_{D3O+} = 1,1, respectivamente.

Tendo em vista estes resultados experimentais:

a) Discuta a conclusão direta que pode ser tirada de cada resultado experimental acima, mostrando o estado de transição para o passo lento da reação.

b) Em um diagrama bidimensional da reação, mostre a mudança da posição do estado de transição (e do caminho da reação) com as propriedades eletrônicas dos substituintes (item ii).

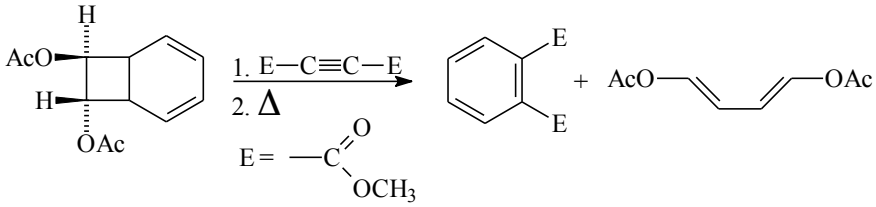
c) Discuta os valores de ρ e efeitos isotópicos obtidos para catálise com ácido acético e íon hidrônio (itens iii e iv).

d) Justifique porque neste caso observa-se este tipo de catálise ácida, ao contrário de acetais "comuns", que mostram catálise ácida específica.

3. Utilizando-se a teoria das orbitais de fronteira ou a teoria do estado de transição aromático / anti-aromático (Hückel / Möbius), mostre o percorrer das transformações abaixo. Mostre exemplos que ilustram a estereoquímica das transformações para ***duas*** das quatro reações.

a) deslocamento 1,3-H; **b)** deslocamento 1,5-C; **c)** reação de ciclo-adição [2+2]; **d)** transformação de ciclo-hexadieno para hexatrieno.

4. Explique o percorrer da seguinte transformação, mostrando intermediários e indicando as reações envolvidas (tipo, número de elétrons, etc.). Dica: a transformação pode envolver vários passos.



PROVA GRUPOS 2018
GRUPO C

1. A reação de eliminação de HF a partir de 1-fluor-2-ariletanos (**1**), 1,1-difluorariletanos (**2**) e 1,1,1-trifluor-2-ariletanos (**3**), com t-BuOK, mostra os seguintes resultados experimentais:

1: ρ=3,2, k_H/k_D = 4,5
2: ρ=3,6, k_H/k_D = 2,8
3: ρ=4,0, k_H/k_D = 1,9

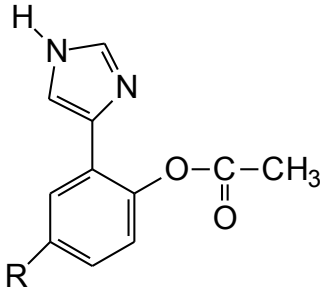
Não foi observado intercâmbio de deutério-hidrogênio nos derivados deuterados em posição Utilizando derivados de **1** com outros halogênios, ao invés de flúor, obtêm-se os seguintes resultados:

velocidades relativas: F / Cl / Br / I: 1 : 100 : 4000 : 30000
valores de ρ: Cl = 2,6 Br = 2,1 I = 1,8

a) Descreva com são efetuados os experimentos para a obtenção do efeito isotópico e os valores de ρ de Hammett, utilizando-se o exemplo acima.
b) Interprete os dados experimentais mostrados para **1** a **3**, indicando a conclusão mecanística que pode ser tirada de cada observação experimental e mostre um mecanismo detalhado (passo limitante, estado de transição, etc.) para esta reação.
c) Descreva de maneira geral, como se executa um experimento de intercâmbio de deutério-hidrogênio.
d) Discuta os resultados obtidos na série halogenada de **1**.

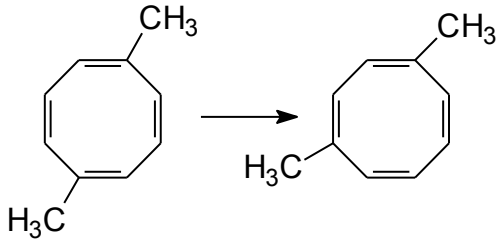
2. O composto abaixo, como pode ser facilmente visto por sua estrutura, é sujeito a catálise intramolecular na sua hidrólise.

a) Mostre os estados de transição para os vários tipos possíveis de catálise inter e intramolecular na hidrólise deste composto.
b) Mostre o diagrama de pH qualitativo esperado para a velocidade de hidrólise de **2** (R = H), sabendo-se que o pK_a de imidazol é 7 e que a catálise básica geral (ou nucleofílica) é menos eficiente que a catálise ácida.
c) Mostre um diagrama de pH análogo para o derivado deste composto com (R = NO_2).



3. Utilizando-se a teoria das orbitais de fronteira ***ou*** a teoria do estado de transição aromático / antiaromático (Hückel / Möbius), mostre o percorrer das seguintes transformações térmicas, escolhendo-se exemplos adequados (estereoquímica!).
a) Deslocamento 1,5-H; b) deslocamento 1,7-C; c) reação eletrocíclica com 6 elétrons; d) ciclo-adição [4+2].

4. Explique o percorrer da seguinte transformação, mostrando intermediários e indicando as reações envolvidas (tipo, número de elétrons, etc.). Dica: a transformação pode envolver vários passos.

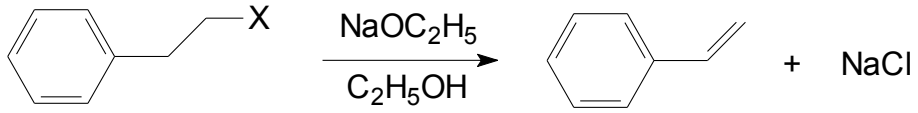


PROVA GRUPOS 2018
GRUPO D

1. O mecanismo da reação de eliminação mostrada abaixo foi estudado e foram determinados os efeitos isotópicos (k_H/k_D) e os valores de ρ de Hammett, os quais dependem do grupo de partida X.

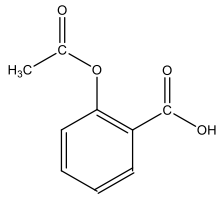
X	**Br**	**OTs**	**$^+S(CH_3)_2$**	**F**	**$^+N(CH_3)_3$**
k_H/k_D	7,1	5,7	5,1	4,5	3,0
ρ	2,14	2,27	2,70	3,12	3,77

Observação: os valores dos efeitos isotópicos foram obtidos com os derivados não substituídos no anel aromático.

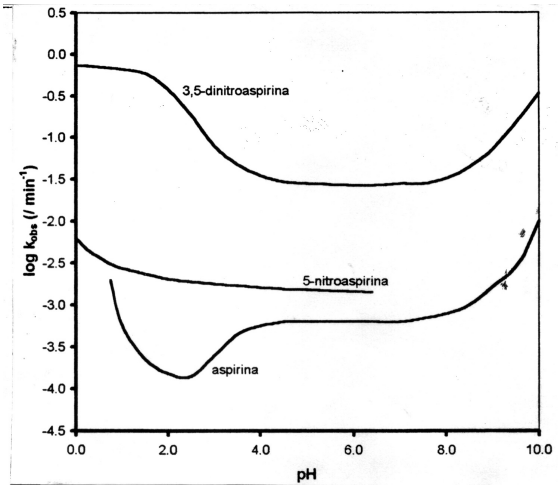


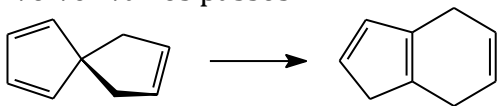
a) Descreva, de maneira geral, como são efetuados os experimentos para a obtenção do efeito isotópico e os valores de ρ de Hammett.
b) Interprete os dados experimentais mostrados na tabela acima, indicando a conclusão que pode ser tirada de cada observação experimental.
c) Mostre um diagrama bidimensional da reação e os estados de transição para os casos extremos. Indique como os dados experimentais levaram à formulação destes.
d) Para o caso do derivado com X=Br, discuta a variação esperada dos dados experimentais quando se utiliza uma base mais fraca.

2. Na hidrólise de aspirinas substituídas obtém-se a dependência da constante de velocidade observada (k_{obs}) com o pH da solução mostrada a seguir.



a) presente os estados de transição para os possíveis tipos de catálise intramolecular.
b) Para o caso da aspirina e do derivado 3,5-dinitro, indique o tipo de catálise ocorrendo em cada região de pH.
c) Explique a reatividade relativa dos derivados.
d) Em pH básico, a aspirina é hidrolisada mais rapidamente do que em pH ácido, enquanto que o contrário ocorre no caso do derivado 3,5-dinitro, Explique.



3. Utilizando-se a teoria das orbitais de fronteira ou a teoria do estado de transição aromático / anti-aromático (Hückel / Möbius), mostre o percorrer das transformações abaixo. Mostre exemplos que ilustram a estereoquímica das transformações para duas das quatro reações.
deslocamento 1,7-H; b) deslocamento 1,5-C; c) reação de ciclo-adição [2+2];
transformação de ciclo-hexadieno para hexatrieno.

4. Explique o percorrer da seguinte transformação, mostrando intermediários e indicando as reações envolvidas (tipo, número de elétrons, etc.). Dica: a transformação pode envolver vários passos.