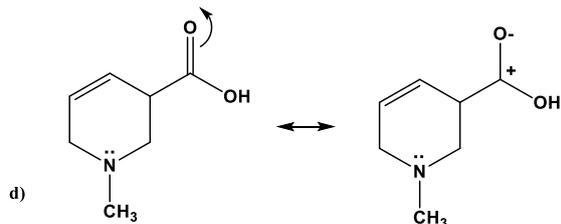
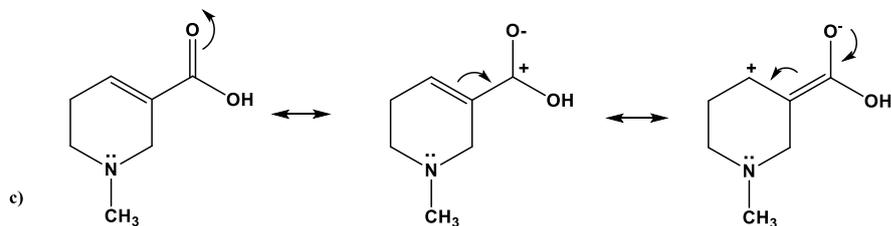
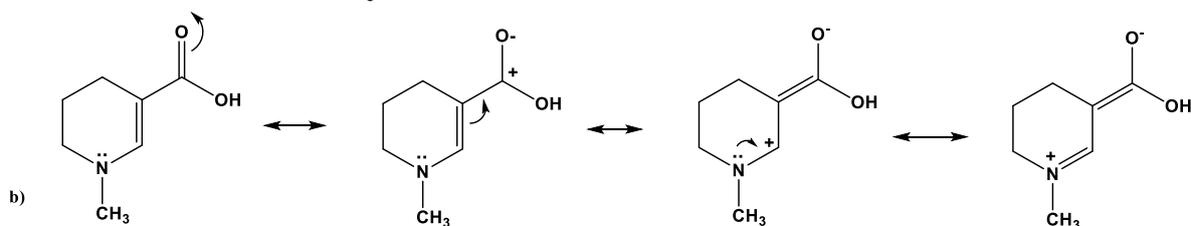
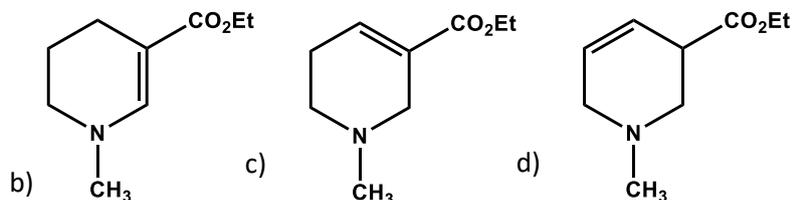
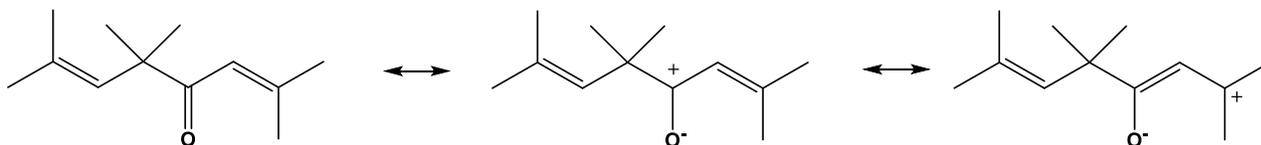
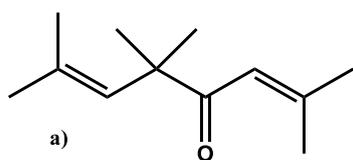


QFL1221 - Estrutura e Propriedades de Compostos Orgânicos Noturno (2020)
6ª Lista de exercícios (gabarito)

- 1) Qual alceno é mais estável em cada par? Justifique.
- 2-metil-2-penteno ou 2,3-dimetil-2-buteno (mais estável)
 - cis-3-hexeno ou trans-3-hexeno (mais estável)
 - trans-2-hexeno ou 2-metil-2-penteno (mais estável)

O número de substituintes alquílicos vai determinar a estabilidade dos alcenos. As medidas de calores de hidrogenação e os máximos de absorção no UV são em geral, condizentes com esses efeitos de grupos que podem contribuir para a doação de elétrons ao sistema π . Os efeitos são por indução e por hiperconjugação.

- 2) Represente todas as estruturas de ressonância possíveis para os compostos abaixo.

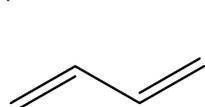


3) Os seguintes máximos de absorção foram observados para os compostos conjugados.

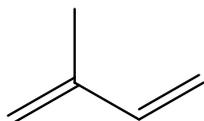
| | λ_{max} (nm) |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1,3-butadieno | 217 |
| 2-metil-1,3-butadieno | 220 |
| 1,3-pentadieno | 223 |
| 2,3-dimetil-1,3-butadieno | 226 |
| 2,4-hexadieno | 227 |
| 2,4-dimetil-1,3-pentadieno | 232 |
| 2,5-dimetil-2,4-hexadieno | 240 |

Quais conclusões podem ser inferidas sobre o efeito dos substituintes sobre os máximos de absorção?

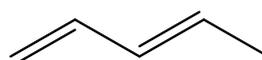
Quais são os efeitos de contribuição para os máximos de absorção causados pelos grupos alquílicos e por qual mecanismo?



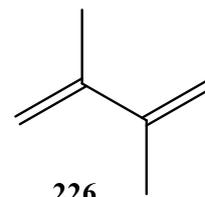
217



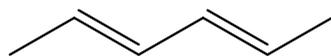
220



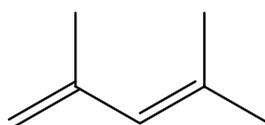
223



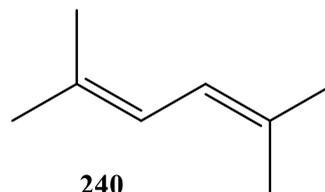
226



227



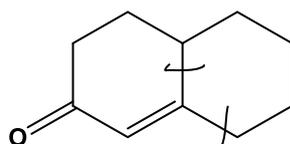
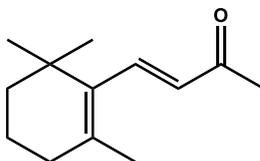
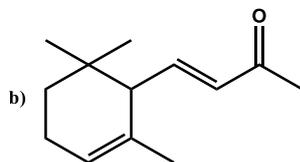
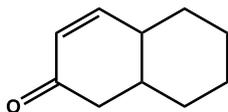
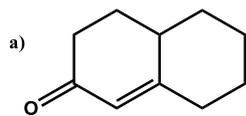
232



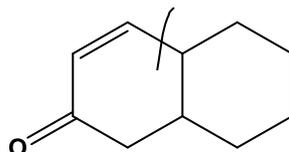
240

A justificativa é semelhante à da questão 1. Quanto maior o número de substituintes alquílicos, maior será a contribuição através dos efeitos indutivos e de hiperconjugação.

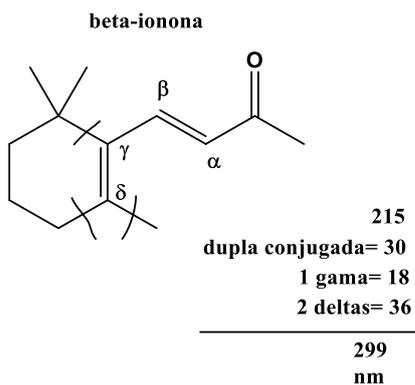
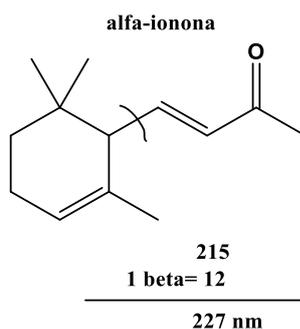
4) Calcule os máximos de absorção no Ultravioleta com base nas regras de Woodward e Fieser e tente diferenciar os pares de compostos. Utilize as tabelas fornecidas ao final da Lista.



$$\begin{array}{r} 215 \\ 2 \times \text{beta} = 24 \\ \text{dupla exocíclica} = 5 \\ \hline 244 \text{ nm} \end{array}$$

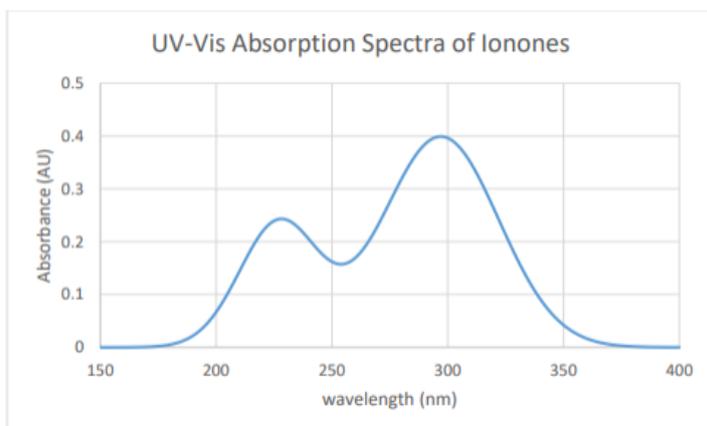


$$\begin{array}{r} 215 \\ 1 \text{ beta} = 12 \\ \hline 227 \text{ nm} \end{array}$$

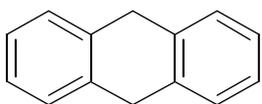


Para saber mais sobre as iononas: <https://en.wikipedia.org/wiki/Ionone>

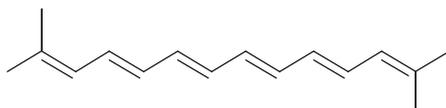
Espectro no UV de uma mistura de iononas:



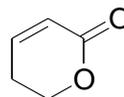
5) Quais dos compostos abaixo deve apresentar absorção na região visível do espectro eletromagnético?



a)



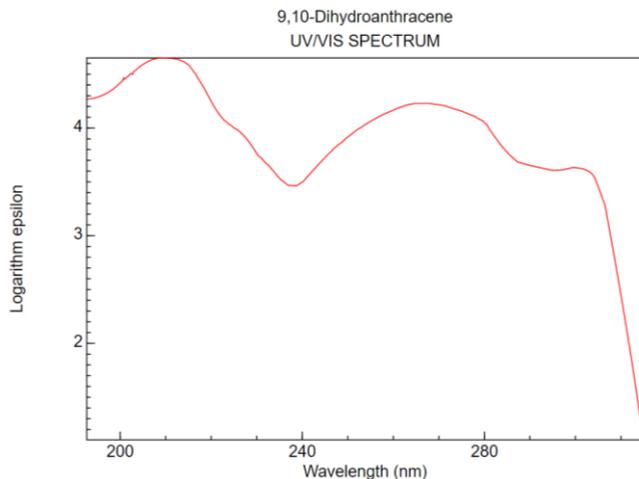
b)



c)



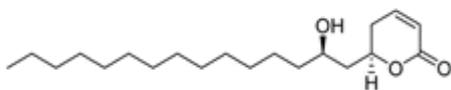
d)



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

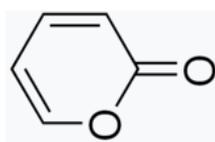
b) 2,11-dimetildodeca-2,4,6,8,10-pentaeno: $217 + 120 (4 \times 30) + 20 (4 \times 5) = 357$ nm (empregando os cálculos de W & F).

c) 5,6-dihidro-2H-piran-2-ona (valor observado na literatura para um derivado do composto c: 204 nm) Lit: DOI: [10.1021/acs.jnatprod.5b00187](https://doi.org/10.1021/acs.jnatprod.5b00187)



204 nm,

O valor base para um éster alfa-beta-conjugado alifático é 195 nm. Se o valor para uma enona em anel ou acíclica é de 215 nm, significa que o valor para um éster deve ser algo menor possivelmente por causa do efeito do oxigênio sobre a carbonila, diminuindo o efeito da conjugação da ligação dupla.

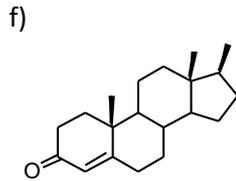
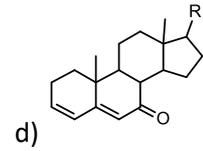
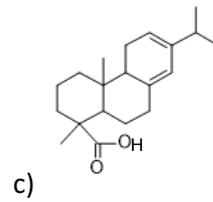
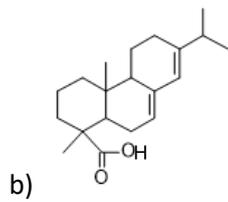
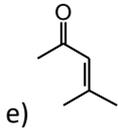


[2-pirona (numeração a partir do oxigênio da lactona, o carbono carbonílico é o carbono C-2, os carbonos 5,6 estão reduzidos, por isso dihidro)].

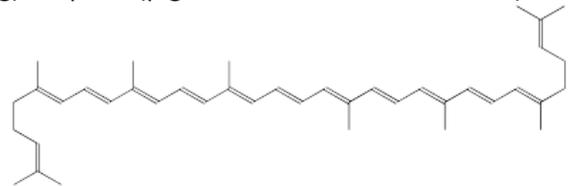
Um cálculo baseado nas regras de Woodward e Fieser para o polieno indica 357 nm ($217 + 120 + 20$) e é o que mais se aproxima do visível.

6) Calcule os máximos de absorção para os compostos abaixo utilizando as regras de Woodward e Fieser. Utilize as tabelas fornecidas a seguir.

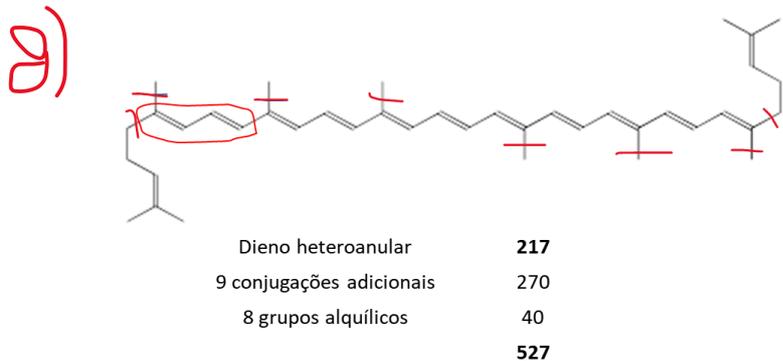
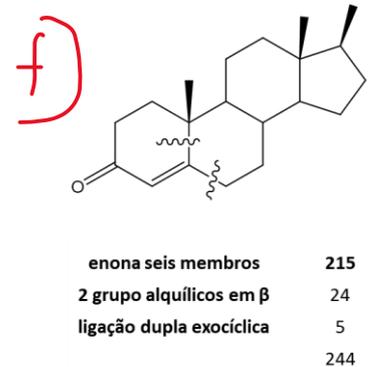
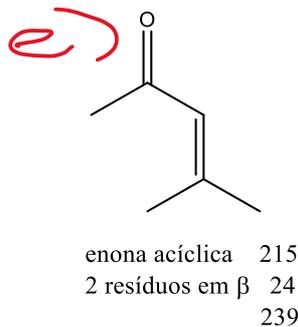
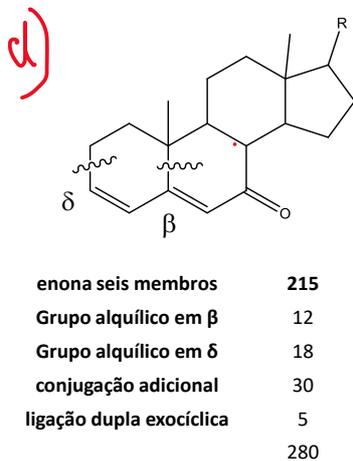
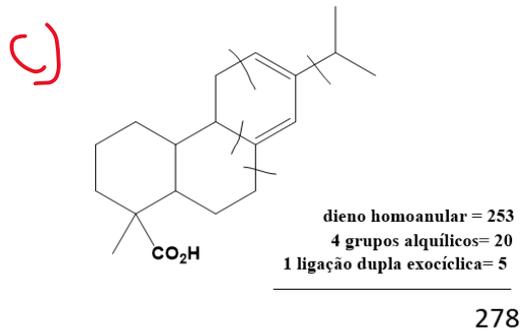
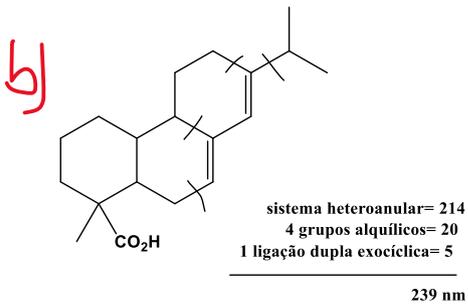
a) 2,4-dimetil-1,3-pentadieno



g) licopeno (pigmento vermelho do tomate)



a) Dado no problema 3, 232 nm (calculado: $217 + 15 = 232 \text{ nm}$).



Para polienos como o licopeno, constata-se que a regra de Woodward e Fieser não se aplica muito bem. De fato, há uma outra maneira de calcular que foi sugerida por Fieser e Kuhn para polienos com número de ligações duplas > 4 .