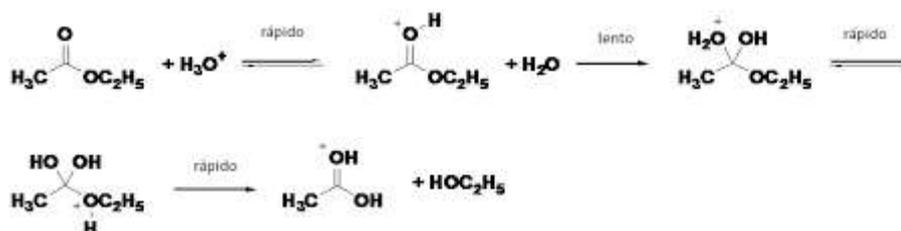


## QFL-0342 – Reatividade de compostos orgânicos

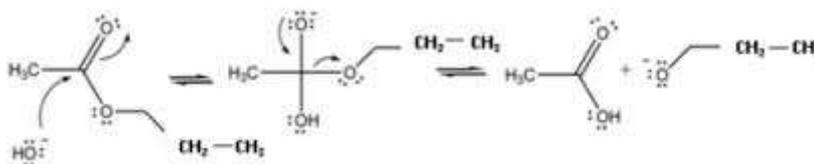
### Lista 04 – Substituição Nucleofílica na carboxila

1) Escreva o mecanismo da hidrólise do acetato de etila em:

- Meio ácido.
- Meio alcalino.



Libera o H<sup>+</sup> para a água do meio regenerando o catalisador



b)

Como o Etóxido é uma base muito forte pode capturar Um H<sup>+</sup> da água regenerando o catalisador

2) Escreva o mecanismo da reação de esterificação do ácido acético e álcool etílico:

- Em meio ácido.
- Explique por que não é possível obter o éster em meio alcalino.

Mecanismo: esterificação catalisada por ácido



Aqui eu tinha pronto com metanol, mas o mecanismo é o mesmo só trocar o metanol por etanol.

A reação de esterificação normalmente é feita em meio ácido porque em meio alcalino a reação de hidrólise é muito mais favorecida, isto é, a constante da reação é muito deslocada no sentido dos reagentes.

3) Na hidrólise de diversos benzoatos de alquila pode ser utilizado para estudar os mecanismos de reação. Responda:

- a) A hidrólise do *para*-nitrobenzoato de metila deve ocorrer mais lentamente ou mais rapidamente do que a hidrólise do *para*-metóxi benzoato de metila em meio alcalino? Justifique a resposta.

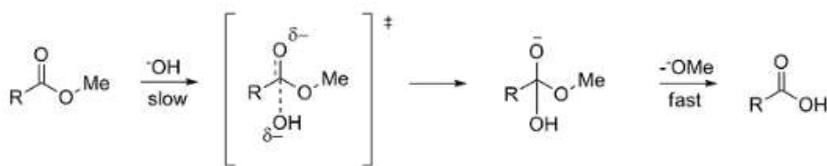
O mecanismo de hidrólise em meio alcalino depende da polarização da carbonila, quanto maior for o caráter positivo desse carbono mais rápida será a reação.

Portanto, a hidrólise do *p*-nitrobenzoato de metila será mais rápida que a do *p*-metóxi benzoato de metila, pois o grupo nitro é um grupo retirador de elétrons do anel. Pelas estruturas de ressonância que as posições mais polarizadas pelo grupo nitro são as posições em *o*- e *p*-. Assim, o grupo carbonílico terá um caráter mais positivo.

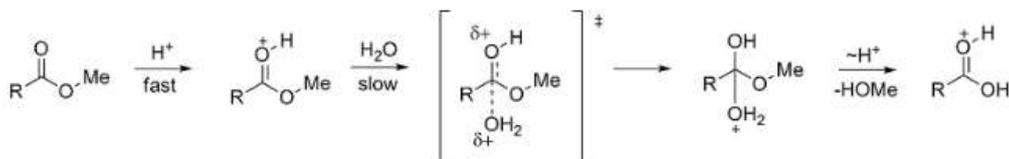
Já o grupo metoxila é um grupo doador de elétron aumentando a densidade eletrônica nas posições *o*- e *p*-, fazendo com que a carbonila fique menos polarizada.

- b) Os mecanismos de hidrólise do benzoato de metila e do benzoato de *tert*butila não são idênticos. Quais são as diferenças? Que tipo de experimento pode ser empregado para verificar se as propostas mecanísticas são coerentes?

Base Catalyzed Ester Hydrolysis:

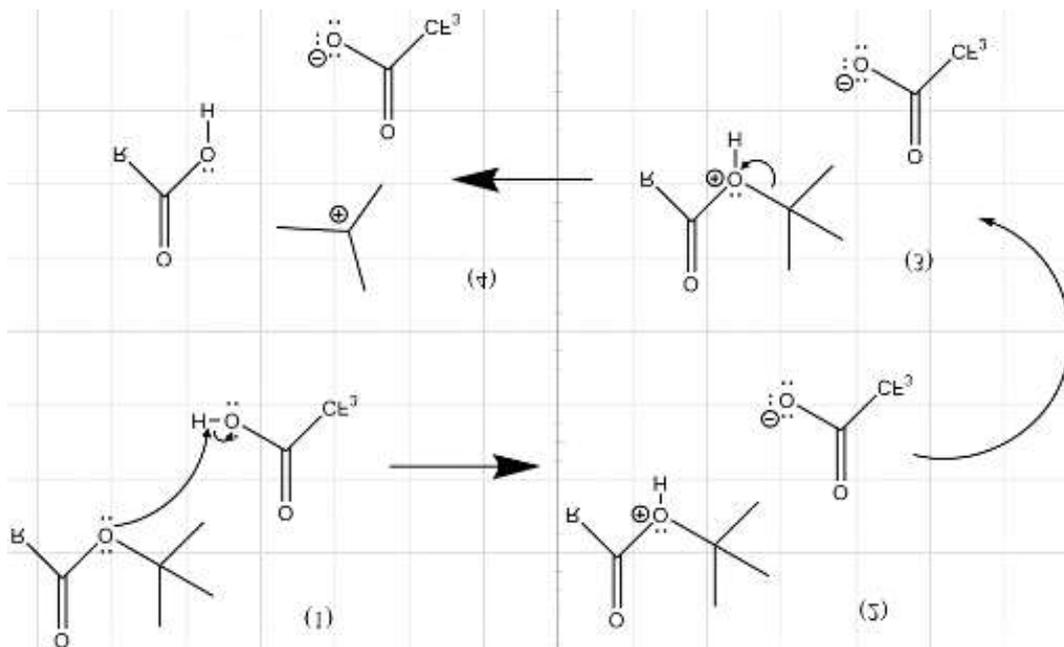


Acid Catalyzed Ester Hydrolysis:

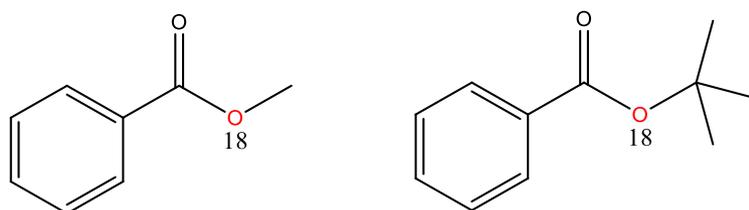


O benzoato de metila é um éster desimpedido, deixando o carbono carbonílico livre para o ataque pela água.

Já o benzoato de *tert*-butila é um éster impedido, o substituinte *tert*-butila é muito volumoso dificultando o ataque ao carbono carbonílico. Este substituinte é utilizado em síntese orgânica como um grupo protetor do grupo ácido carboxílico. Para a retirada desse grupo são necessárias condições mais drásticas. O ataque será no oxigênio da função éster e não no carbono carbonílico, em meio ácido, ou usando uma base muito forte como



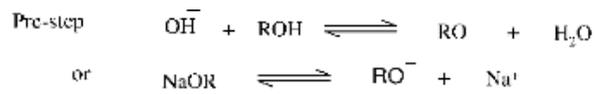
A comprovação das hipóteses para os mecanismos poderia ser feita utilizando marcação do oxigênio do éster com o isótopo  $^{18}\text{O}$ . No composto impedido o oxigênio marcado continuaria no ácido benzóico, enquanto no éster metílico a marcação ficaria no álcool.



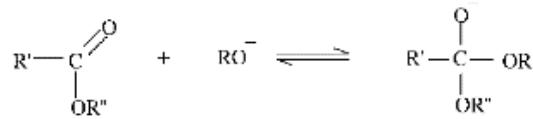
- 4) A esterificação a partir de um ácido carboxílico em meio alcalino é desfavorecida no equilíbrio, no entanto a transesterificação, em meio anidro ocorre com rendimentos razoáveis na presença de KOH catalítico. Explique.

A esterificação em meio alcalino, a partir de um ácido carboxílico, não ocorre porque a base desprotona o ácido formando o carboxilato correspondente. Esse produto por ter uma carga negativa não será atacado por nucleófilos.

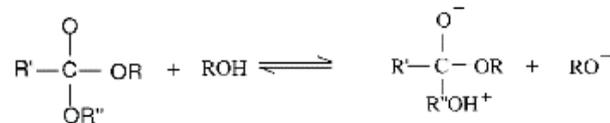
Na ausência de água a base pode abstrair o hidrogênio do álcool formando alcóxido correspondente. O mecanismo seria o análogo ao da hidrólise



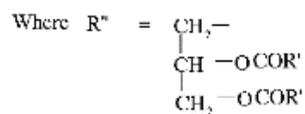
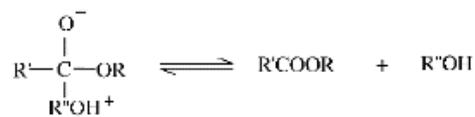
Step. 1.



Step. 2.



Step. 3.



$\text{R}' =$  Carbon chain of fatty acid

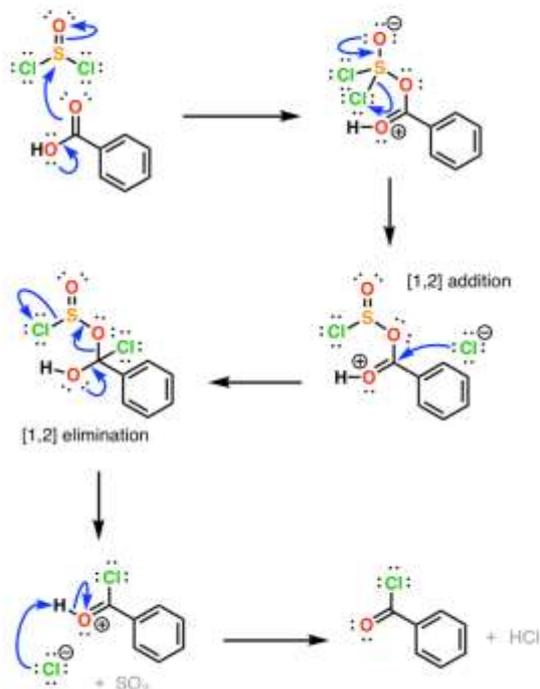
$\text{R} =$  Alkyl group of alcohol

5) Escreva o mecanismo da preparação do cloreto de benzoíla a partir do ácido benzóico e:

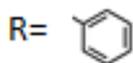
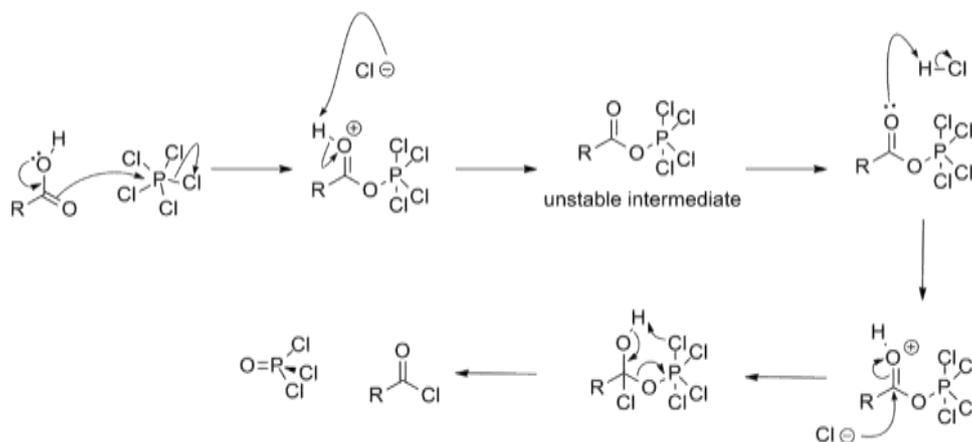
a) Cloreto de tionila.

#### Formation of acid chlorides

The conversion of carboxylic acids to acid chlorides is similar, but proceeds through [1,2]-addition of chloride ion to the carbonyl carbon followed by [1,2]-elimination to give the acid chloride,  $\text{SO}_2$ , and  $\text{HCl}$



b) Pentacloreto de fósforo.



6) Dê o(s) produto(s) das reações abaixo:

a) Adição lenta (gota a gota) de uma solução diluída de brometo de etil magnésio em uma solução diluída de cloreto de propionila também em clorofórmio.

Nessas condições controladas forma-se a cetona correspondente, 2-pentanona.

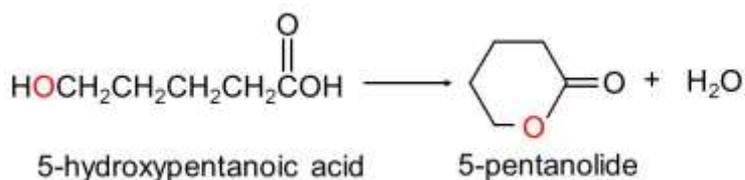
b) Adição rápida de uma solução concentrada de brometo de etil magnésio em uma solução concentrada de cloreto de propionila.

Nessas condições a temperatura da reação irá aumentar muito rapidamente e com o excesso do reagente de Grignard haverá uma nova adição desse reagente à cetona formada, obtendo-se como produto final o álcool terciário correspondente: 3-etil-pentan-3-ol

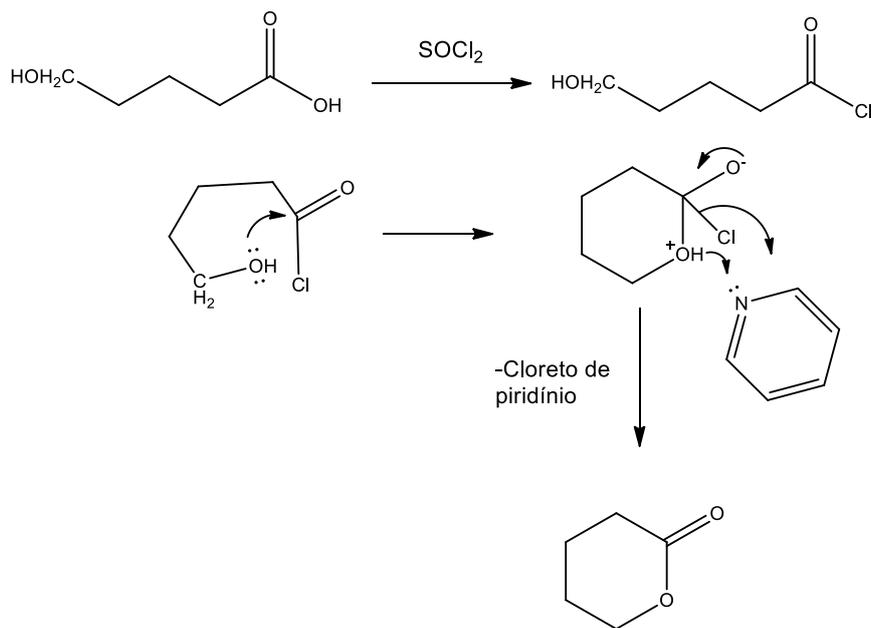
c) Adição de brometo de etil magnésio em ácido propiônico.

Como o ácido propiônico tem um Hidrogênio facilmente ionizável este irá atacar o carbânion o composto de Grignard formando o alcano correspondente, Etano, e o propionato de bormo e magnésio.

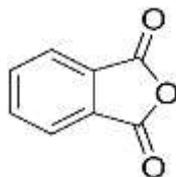
7) Dê o mecanismo e o produto da reação entre o ácido 5-hidróxipentanóico e SOCl<sub>2</sub>.



O cloreto de tionila forma o cloreto correspondente do ácido (mecanismo como em 5a), o que torna a carbonila muito ativada e pode ser facilmente atacada pela hidroxila em 5. Essa reação é facilitada porque a carbonila e o oxigênio do álcool formam um anel de seis membros, isto é, estão apenas a distância de uma ligação.

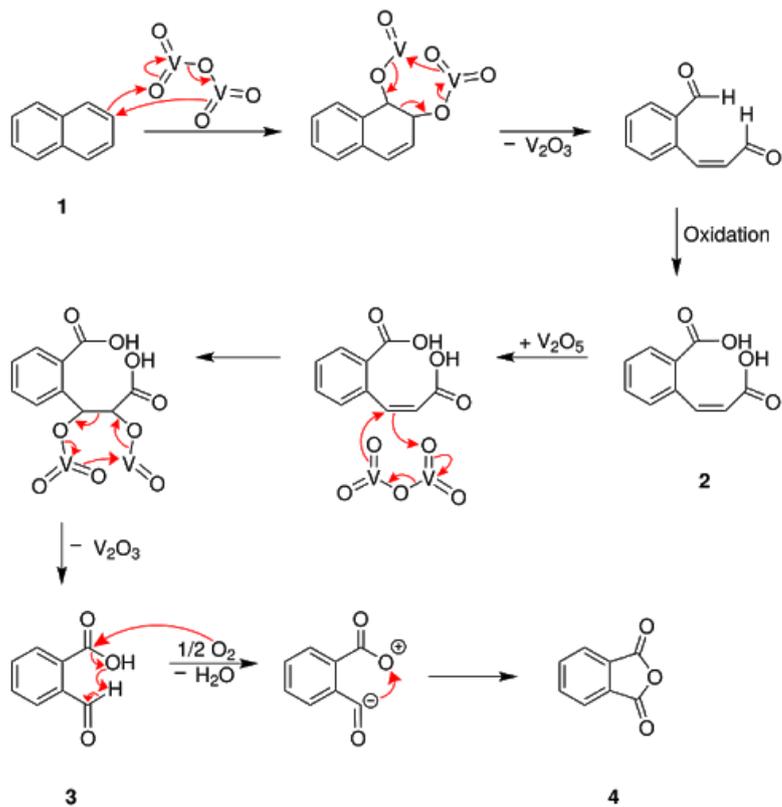


- 8) O anidrido ftálico (abaixo) pode ser produzido a partir (a) Naftaleno, (b) *ortoxileno* ou a partir da (c) desidratação do ácido ftálico. Procure na literatura os procedimentos e suas propostas mecanísticas. Compare elas.



As duas primeiras são reações de oxidação que se diferenciam nas condições de reação, para oxidar anéis aromáticos necessitamos oxidante mais fortes e menos intensa para a cadeia lateral, a última é a que necessita de condições mais suaves para acontecer

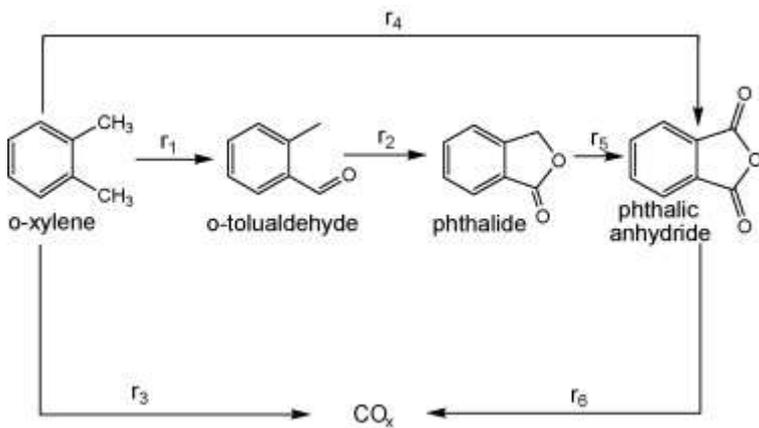
- a.1) Mecanismo de oxidação de aromáticos



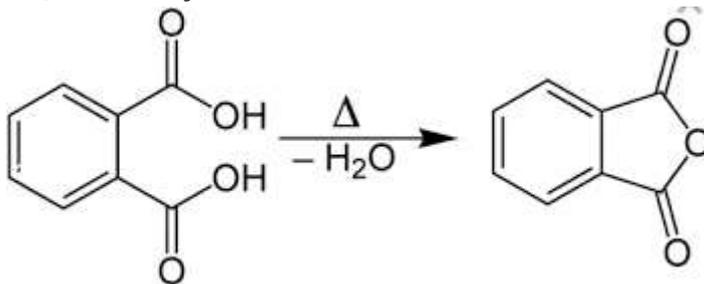
a.2) *ortoxileno*

Oxidação da cadeia lateral de aromáticos

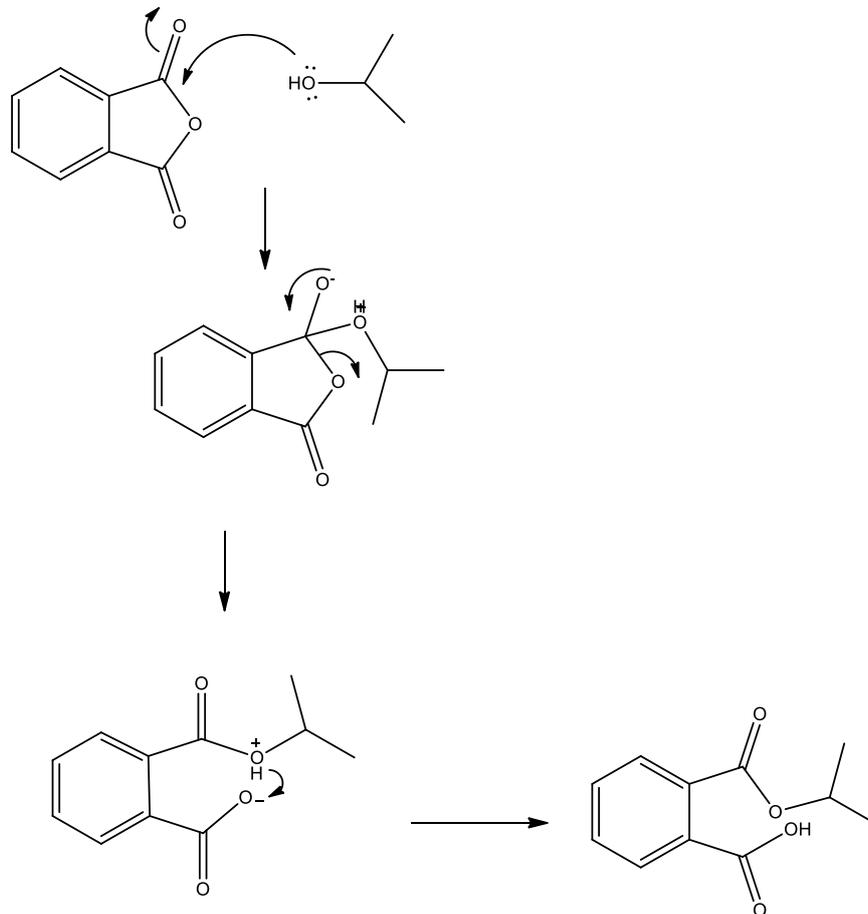
$K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$



a.3) desidratação do ácido ftálico



- a) Escreva o mecanismo da reação entre o anidrido ftálico (acima) e o álcool isopropílico gerando o monoéster correspondente.



- b) Por que a obtenção do diéster correspondente não é um procedimento simples?

Porque na quando na forma de anidrido as carbonilas possuem uma polarização maior sendo mais suscetíveis ao ataque nucleofílico das hidroxilas, isto é, são carboxilas mais ativadas para esse tipo de reação.

- c) Proponha uma maneira de se obter o *N*-fenilftalimida.

