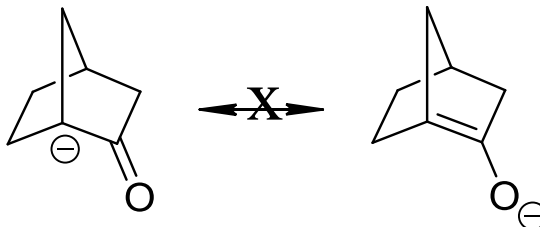


QFL-0341 – Estrutura e Propriedades de compostos orgânicos

Lista 02 – Ligações químicas deslocalizadas.

- 1) O calor de hidrogenação do s-trans-1,3-pentadieno é $-54,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor representa $6,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ a menos que o calor de hidrogenação do 1,4-pentadieno. Justifique.
- 2) Desenhe as estruturas de Lewis das moléculas ou íons abaixo e mostre em qual átomo está a carga formal (caso seja necessário). Nos íons em que a carga estiver deslocalizada, represente a movimentação eletrônica através de setas curvas.

a) CN^- b) CH_3NH_3^+ c) CH_3COO^- d) SO_4^{2-}
- 3) Represente, em um diagrama de energia, os orbitais moleculares π do 1,3,5-hexatrieno. Preencha estes orbitais com os elétrons disponíveis e indique o HOMO e o LUMO.
- 4) Justifique porque não ocorre a ressonância abaixo.



- 5) Desenhe todas as estruturas de ressonância do:
a) Benzeno b) Naftaleno c) Antraceno d) tetraceno
- 6) Na N,N-dimetilacetamida os ângulos de ligação (C-N-C) observados são de aproximadamente 120° , enquanto que para o ácido acético o ângulo de ligação (C-O-H) é de aproximadamente 105° . Explique este resultado experimental mostrando as estruturas de ressonância envolvidas e analisando a contribuição relativa de cada uma delas ao híbrido de ressonância. Compare a hibridização dos orbitais do nitrogênio (N,N-dimetilacetamida) e do oxigênio (ácido acético).
- 7) Considere a molécula do 1,3,5,7-ciclooctatetraeno e responda:

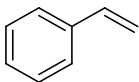
a) As ligações duplas nesta estrutura estão conjugadas?
b) Seria correto desenhar duas formas de ressonância para esta molécula da mesma forma que se faz para o benzeno?

8) Qual das seguintes estruturas é aromática de acordo com a regra de Hückel?

a)



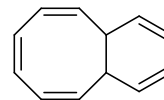
b)



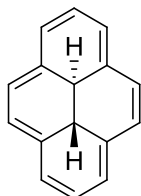
c)



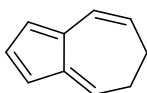
d)



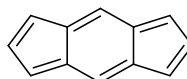
e)



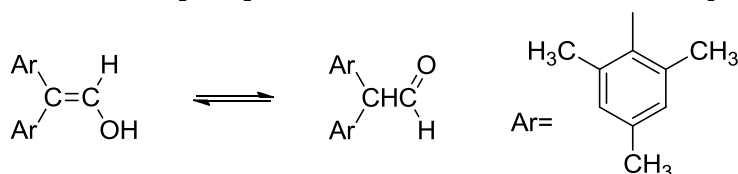
f)



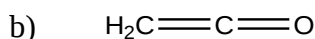
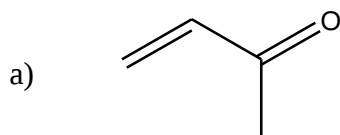
g)



9) Experimentalmente foi comprovado que o equilíbrio ceto-enólico mostrado abaixo é constituído por apenas 5% da forma cetônica. Justifique.



10) Sabe-se que o grupo carbonila, $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{R}'$, geralmente possui o oxigênio hibridizado sp, possuindo um par eletrônico de caráter p puro (HOMO) e um de caráter sp (menor energia). Discuta a participação destes pares na estabilização das moléculas abaixo:



11) Explique a estabilidade do cátion bis-fenílico e represente todas as estruturas canônicas de ressonância.

12) Desenhe as estruturas canônicas de ressonância do fenol e do tiofenol. Qual destes compostos deve possuir maior energia de ressonância? Justifique.

13) Desenhe as estruturas canônicas de ressonância da 1,4-benzoquinona e da 1,4-hidroquinona. Discuta a estabilidade relativa das duas moléculas e explique porque a 1,4-benzoquinona pode ser facilmente reduzida em meio ácido.

14) Pesquise as energias de ressonância do pirrol, furano, tiofeno e benzeno. Explique as diferenças encontradas.