

QFL 2349 Reatividade de Compostos Orgânicos II
2016 – Prof. J. Wilhelm Baader

Exercícios 01 – Dienos

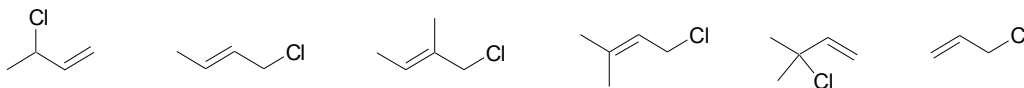
01. A reação de bromo com propeno pode prosseguir de duas maneiras diferentes, dependendo das condições de reação.

- a) Formule as duas equações de reação e especifique as condições experimentais em cada caso.
- b) Utilizando os valores da tabela de energia de ligação, calcular o valor de ΔH^0 para cada reação.
- c) Para a reação de adição, ΔS^0 é cerca de -35 e.u. e para a reação de substituição, o ΔS^0 é praticamente zero. Explique o porquê desta diferença.
- d) Calcular ΔG^0 para cada destas reações para 25°C e 600°C.
- e) As duas reações apresentam valores de E_a suficientemente baixos de modo que as reações se processam a temperatura ambiente. No entanto, E_a para a reação de adição é menor que para a reação de substituição. Baseado no exposto acima comente a relação dos produtos de adição e substituição a 25°C e a 600°C.

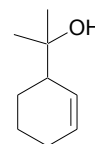
LIGAÇÃO	C-C	C=C	C-H	Br-Br	H-Br	C-Br
E (kcal/mol)	83	146	99	46	87	68

02. A reação de solvólise de 3-cloro-3-metil-1-buteno com acetato de potássio em ácido acético a 25 °C fornece uma mistura de produtos composta principalmente de 1-cloro-3-metil-2-buteno e quantidades menores de acetato de 3-metil-2-butenila. Após longo tempo de reação observa-se o acetato de 3-metil-2-butenila como único produto majoritário. Explique, mostrando os mecanismos envolvidos.

03. Coloque os cloretos de alquila abaixo em ordem crescente de reatividade para uma reação S_N1 e para uma reação S_N2 .



04. Partindo-se do ciclo-hexeno e outro reagente orgânico com no máximo três carbonos, proponha dois caminhos sintéticos razoáveis para a obtenção do álcool insaturado mostrado ao lado.



QFL 2349 Reatividade de Compostos Orgânicos II
2016 – Prof. J. Wilhelm Baader

05. a) Compare a bromação alílica de 1,3-pentadieno e de 1,4-pentadieno. Qual das reações ocorre mais rapidamente? Compare a mistura de produtos em ambos os casos e indique o(s) produto(s) principal(ais).

b) Compare a adição de H^+ a 1,3-pentadieno e 1,4-pentadieno e coloque um diagrama de energia. Qual reação é mais rápida e qual resulta o dieno protonado mais estável?

06. A reação de adição de Br_2 a alcenos ocorre com o envolvimento de um íon bromônio intermediário, entretanto, na mesma reação com dienos conjugados é formado um carbocátion como intermediário.

a) Explique o porquê desta diferença mecanística.

b) Mostre o mecanismo da bromação do 1,3-butadieno e indique o produto cinético e termodinâmico.

07. A adição de HCl a 1,3-butadieno à $25^\circ C$ leva a formação de 80% de 3-cloro-1-buteno e de 20% de 1-cloro-2-buteno, entretanto, a $80^\circ C$ a relação dos produtos é invertida. Explique, mostrando diagramas de energia potencial do percurso de reação.

08. Formule a adição de um mol de bromo a 2-metil-1,3-butadieno e a 4-metil-1,3-pentadieno. Mostre as estruturas de ressonância dos intermediários possíveis e discuta a importância relativa destas. Mostre todos os produtos que podem ser formados. Indique os produtos cinéticos e termodinâmicos e os produtos majoritários obtidos utilizando-se temperatura baixa.

09. a) Formule a reação de HBr com 1,3-pentadieno a baixa temperatura e em um solvente polar. Indique o produto majoritário e o produto cinético e termodinâmico, se for o caso.

b) Formule o mecanismo completo da mesma transformação em solvente apolar, temperatura alta e na presença de um peróxido.

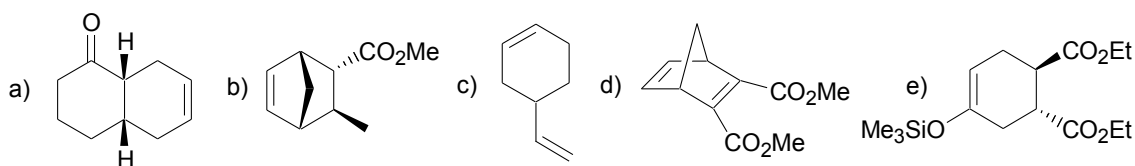
10. Mostre os produtos esperados da reação de 1,3-ciclo-heptadieno e de 2-metil-1,3-pentadieno com os seguintes reagentes: a) HI; b) Br_2 em H_2O ; c) IN_3 ; d) H_2SO_4 em etanol; e) HBr na presença de um peróxido.

QFL 2349 Reatividade de Compostos Orgânicos II
2016 – Prof. J. Wilhelm Baader

11. Desenhe os orbitais moleculares para os sistemas: *a) alil (propenil) e b) pentadienil* em ordem de energia decrescente (o mais energético no topo) e determine a sua simetria frente ao plano de simetria (σ) e o eixo de simetria C_2 . Colocar os elétrons presentes nos respectivos orbitais para o caso do cátion, do ânion e do radical.

Deste esquema de orbitais é possível prever a régio-química do ataque de reagentes apropriados a estes intermediários? Explique e compare com a abordagem por estruturas de ressonância.

12. Mostre como preparar os seguintes compostos utilizando-se a reação de Diels-Alder.



13. Mostre os produtos obtidos na reação de Diels-Alder dos dienófilos maleato de dietila e fumarato de dietila (dietil ésteres do ácido butenodióico *cis* e *trans*) com os seguintes dienos: a) 1,3-butadieno; b) *trans, trans*-2,4-hexadieno; c) 5,5-dimetoxiciclo-pentadieno; d) 1,2-dimetilenociclo-hexano.

Indique claramente a estereoquímica dos produtos.

14. A reação de *trans, trans*-2,4-hexadieno com um dienófilo deficiente em elétrons como o tetracianoetileno ocorre de maneira rápida e eficiente. Entretanto, a reação análoga do estereoisômero *cis, trans*-2,4-hexadieno ocorre com uma velocidade consideravelmente menor. Explique este fato, considerando-se inclusive equilíbrios conformacionais.

15. Mostre os orbitais moleculares envolvidos na reação de Diels-Alder entre um alceno e um 1,3-dieno. Mostre a interação entre o HOMO do dieno e o LUMO do dienófilo e *vice versa*. Quais conclusões podem ser tiradas a partir disso.

16. Utilizando-se a abordagem da questão anterior, verifique a viabilidade da reação análoga à Diels-Alder entre dois alcenos, a qual levaria à formação de ciclobutanos.