QUI055 - Química	Pontuação ↓		
Data: 05/02/2025	Questões: 3	Pontos totais: 3,0	
Matrícula:	Nome:		

Questão	Pontos	Nota
1	1,0	
2	1,0	
3	1,0	
Total:	3,0	

Instruções:

- 1. Justifique todas as suas respostas.
- 2. Entregue as repostas manuscritas com essa folha anexa.
- 3. A Tabela Periódica dos Elementos está ao final da prova.

Valores de eletronegatividade de Pauling (χ) .

Elemento	χ	Elemento	χ	Elemento	χ	Elemento	χ
\mathbf{F}	3,98	О	3,44	Cl	3,16	N	3,04
Br	2,96	I	2,66	\mathbf{S}	2,58	\mathbf{C}	2,55
Н	2,20	Р	2,19	В	2,04	Si	1,90

1. (1,0) A reação do 2-metilpropeno com BH_3 em Et_2O (éter etílico) e, em seguida, H_2O_2 em uma solução 3 mol L^{-1} de NaOH gerou o 2-metilpropan-1-ol. Então, a reação desse álcool com clorocromato de piridínio (PCC) em diclorometano (CH_2Cl_2) gerou o 2-metilpropanal, conforme mostra a síntese abaixo.

(a) As condições reacionais de formação do 2-metil propan-1-ol poderiam ser trocadas para uma solução 10 % (100 g $\rm L^{-1})$ de $\rm H_2SO_4?$ Caso não, qual produto seria formado preferencialmente, nesse caso? (b) Na etapa de formação do 2-metilpropanal, observou-se que rendimentos maiores são obtidos quando a reação é feita com o sistema vedado, solventes secos e com as vidrarias purgadas com N₂ ou Ar (argônio). Além disso, quando o sistema é exposto ao ar, **particularmente** em dias úmidos, observa-se a formação do ácido 2-metilpropanoico como contaminante. Justifique as observações experimentais.

Ácido 2-metilpropanoico

2. (1,0) Ao reagir o anisol (metoxibenzeno) com bromo molecular (Br₂) na presença de brometo de ferro(III) (FeBr₃), obteve-se o 4-bromoanisol. Então, esse produto foi reagido com (i) tiras de magnésio metálico em éter etílico (Et₂O), (ii) butan-2-ona e, em seguida, (iii) uma solução aquosa saturada de cloreto de amônio, formando o 2-(4-metoxifenil)butan-2-ol. A síntese é ilustrada abaixo.

$$OCH_3 \xrightarrow{Br_2} Br$$

$$OCH_3 \xrightarrow{Br_2} Br$$

$$OCH_3 \xrightarrow{SR_2} Br$$

2-(4-metoxifenil)butan-2-ol

- (a) Justifique a regioquímica observada na formação do 4-bromoanisol.
- (b) Mostre o mecanismo de formação do álcool terciário a partir do 4-bromoanisol.
- (c) Ao utilizar gotas de H_2SO_4 concentrado e aquecer a mistura à 60 °C ao invés de usar uma solução saturada de NH_4Cl , observou-se a formação do subproduto $\bf A$ mostrado abaixo. Justifique essas observações experimentais.

3. (1,0) Ao reagir o benzaldeído com hidreto de lítio e alumínio (LiAlH₄) em THF, adicionar uma solução de H₂SO₄ 10 g L⁻¹ (1 %, m/v) e então reagir o produto com tribrometo de fósforo (PBr₃), obteve-se o brometo de benzila. Ao reagir o brometo de benzila com tiras de magnésio metálico em THF anidro, 2-hidroxietanal e, em seguida, uma solução saturada de NH₄Cl, esperava-se obter o 1-feniletano-1,2-diol (**A**). Todavia, obteve-se tolueno (metilbenzeno) e o próprio 2-hidroxetanal como produtos majoritários. A síntese é mostrada abaixo.

H 1. LiAlH₄, THF

$$2. H_3O^+$$

 $3. PBr_3$

Br 1. Mg, THF
 $2. H_3O^+$
 $3. NH_4Cl$

OH

A

(não observado)

- (a) Considerando que as condições reacionais de reduções com boroidreto de sódio (NaBH₄) tendem a ser mais brandas que as usadas para o LiAlH₄, essa troca seria possível na síntese do brometo de benzila?
- (b) Justifique a formação majoritária do tolueno e do 2-hidroxietanal ao invés do produto ${\bf A}$.
- (c) Qual estratégia de síntese poderia ser utilizada para a obtenção de **A** a partir do brometo de benzila?

