

QUI022 - Química Orgânica: Prova 2 (Módulos 1 a 11)			Pontuação ↓
Data: 04/12/2024	Questões: 3	Pontos totais: 35	
Matrícula:			Nome:

<i>Questão</i>	<i>Pontos</i>	<i>Nota</i>
1	15	
2	10	
3	10	
Total:	35	

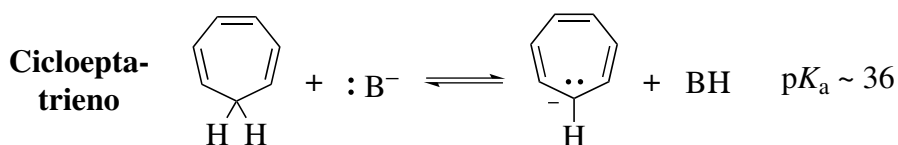
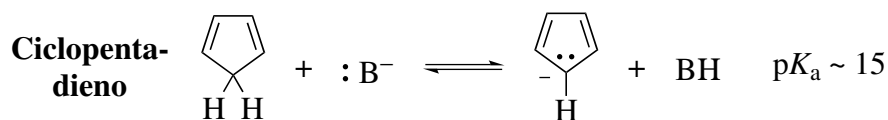
Instruções:

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
F	3,98	O	3,44	Cl	3,16	N	3,04
Br	2,96	I	2,66	S	2,58	C	2,55
H	2,20	P	2,19	B	2,04	Si	1,90

1. (15 pontos) Uma aluna foi analisar o pK_a de uma série de hidrocarbonetos cíclicos insaturados e se deparou com um resultado interessante. Ela observou que, enquanto o pK_a do ciclopentadieno é em torno de 15, o do cicloheptatrieno é em torno de 36. Ou seja, a desprotonação do ciclopentadieno leva à formação de uma base mais fraca e mais **estável** que a do cicloheptatrieno. Justifique essas observações experimentais. Considere que a base usada foi a mesma para ambos os casos (B^-).



Resposta:

Para analisar a estabilidade das bases conjugadas, pode-se verificar a aromaticidade de ambas. Como ambas são cíclicas, planares e totalmente conjugadas, basta utilizar a regra de Hückel para verificar se são aromáticas ou antiaromáticas.

Para o ânion ciclopentadienil, o somatório de elétrons π é igual a 6 devido ao par de elétrons não-ligantes que estão conjugado com o sistema π . Sendo assim,

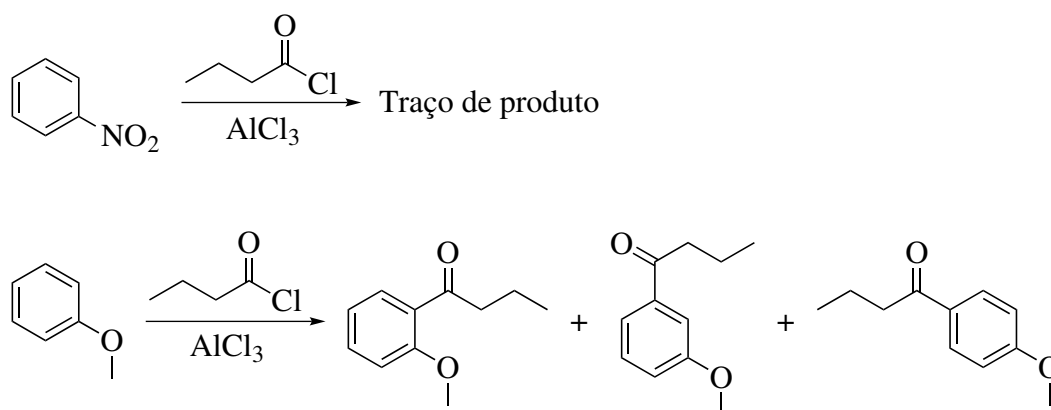
$$4n + 2 = \sum e^- \pi \therefore 4n + 2 = 6 \therefore n = 1.$$

Logo, o ânion é aromático. Para o ânion cicloheptatrienil, o somatório de elétrons π é igual a 8 e a regra de Hückel fornece

$$4n + 2 = \sum e^- \pi \therefore 4n + 2 = 8 \therefore n = \frac{3}{2}.$$

Logo, o ânion é antiaromático. Sendo assim, o pK_a do ciclopentadieno é menor que do cicloheptatrieno pois sua base conjugada é mais estável, por ser aromática.

2. (10 pontos) Ao comparar uma série de resultados de acilação de Friedel Crafts em análogos do benzeno usando o cloreto de butanoíla na presença de $AlCl_3$, um aluno observou que a acilação do nitrobenzeno produziu apenas traços de produto e que a reação, no geral, não produziu resultados satisfatórios. Todavia, a acilação do anisol (metoxibenzeno) produziu uma mistura dos produtos *o*-, *m*- e *p*-dissubstituídos com um rendimento bruto de 90 %.



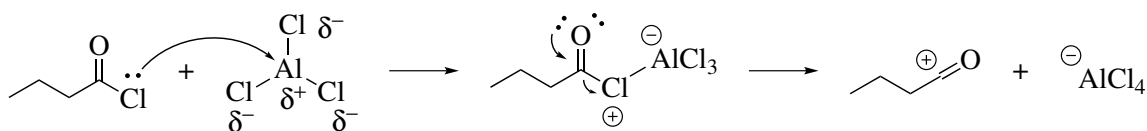
- (a) Justifique a formação de apenas traços de produto na reação de acilação do nitrobenzeno.
- (b) Considerando que a reação formou 87 % do produto *p*-dissubstituído, 11 % do *o*-dissubstituído e 2 % do *m*-dissubstituído, justifique a regiosseletividade observada. Use o mecanismo da reação para justificar sua resposta.

Resposta:

Na letra a, a acilação do nitrobenzeno fornece apenas traços do produto pois o grupo nitro é um retirador de elétrons por efeito indutivo e conjugativo. Dessa forma, ele retira densidade eletrônica do anel aromático e o torna menos nucleofílico, diminuindo a velocidade da reação e os rendimentos da acilação.

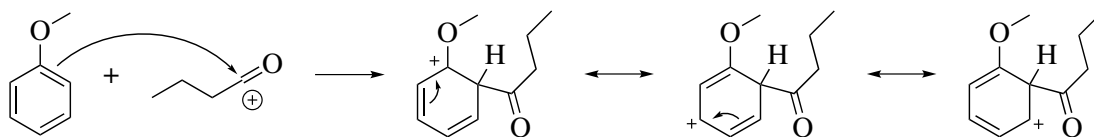
Na letra b, o mecanismo da reação é mostrado abaixo.

1. Formação do eletrófilo

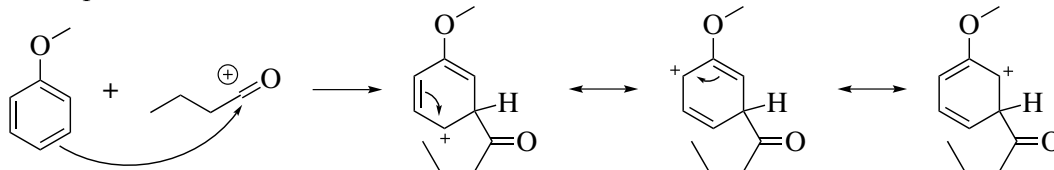


2. Formação do complexo- σ

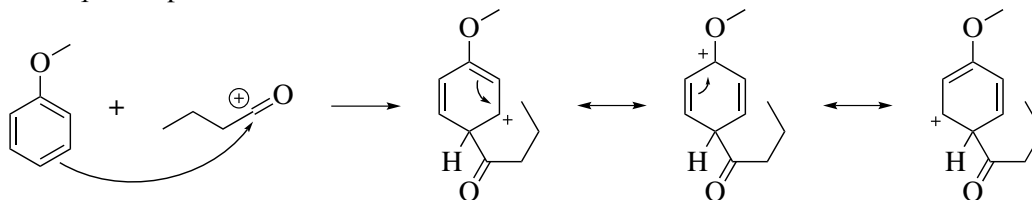
a. Ataque em orto



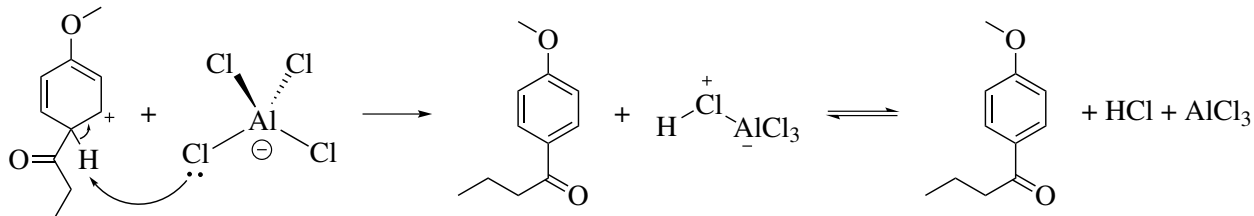
b. Ataque em meta



c. Ataque em para



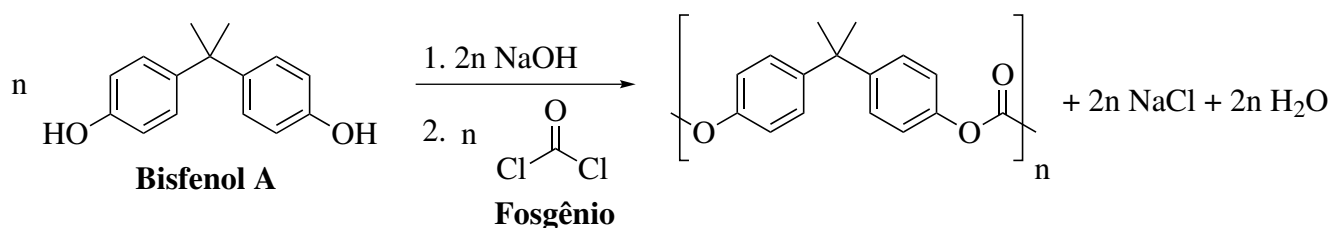
3. Regeneração da aromaticidade



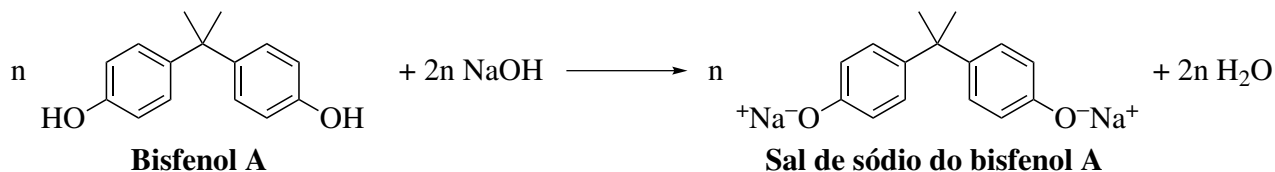
Como se pode ver, os produtos de acilação *orto* e *para* dissustituídos são oriundos de ataques nucleofílicos que geram espécies mais estáveis pelo efeito doador de elétrons do grupo metóxi. A formação preferencial do produto *para* se dá pelo fator espacial, já que o grupo $-\text{OCH}_3$,

nesse caso, foi volumoso suficiente para dificultar a aproximação do eletrófilo nas posições *orto*.

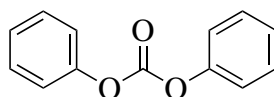
3. (10 pontos) Policarbonatos são polímeros termoplásticos de policondensação de extrema importância para a indústria química, com propriedades mecânicas interessantes para aplicações que exijam resistência mecânica, como em materiais de construção e componentes de segurança em automóveis. A síntese de um policarbonato a base de bisfenol A e fosgênio é mostrada abaixo e envolve a desprotonação do bisfenol A com hidróxido de sódio e pela subsequente adição de fosgênio (COCl_2), formando o polímero desejado.



- (a) Por que a primeira etapa da reação – *i.e.*, desprotonação do bisfenol A com hidróxido de sódio – é importante para a eficiência da reação?



- (b) Mostre o mecanismo da **primeira** substituição nucleofílica no carbono acílico, na qual **um** equivalente do sal de sódio do bisfenol A reage com **um** equivalente de fosgênio (COCl_2).
- (c) O carbonato de difenila é uma alternativa industrial consideravelmente menos tóxica que o fosgênio. Todavia, sabe-se que o desempenho da reação de produção do policarbonato com o fosgênio é significativamente superior ao do carbonato de difenila. Justifique essa observação.



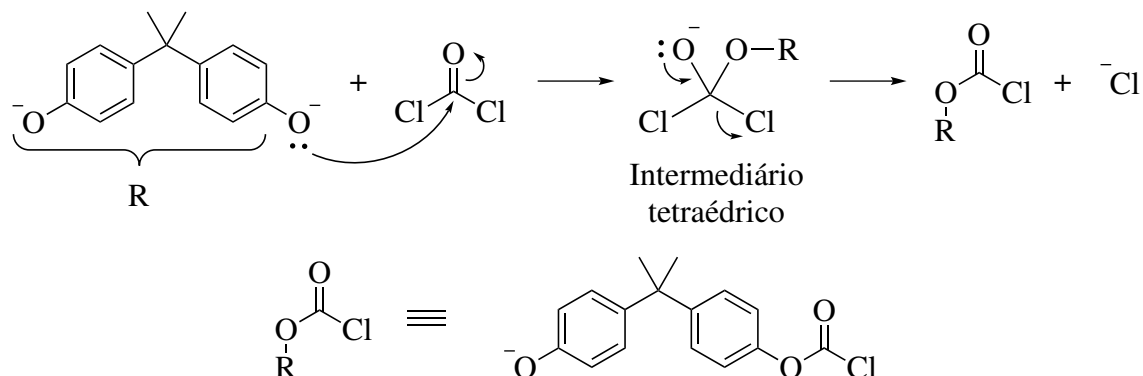
Carbonato de difenila

Resposta:

Na letra a, a primeira etapa da reação é importante pois a desprotonação do bisfenol A faz

com que um nucleófilo fraco ($R-OH$) se torne um nucleófilo mais forte ($R-O^-$), favorecendo a reação.

Na letra b, o mecanismo é mostrado abaixo. Há uma etapa de adição nucleofílica (ataque nucleofílico) do sal de sódio à carbonila do fosgênio, formando o intermediário tetraédrico, seguida de uma eliminação do ânion Cl^- .



Na letra c, percebe-se que o fosgênio libera um ânion Cl^- em solução ao realizar a reação de substituição nucleofílica no carbono acílico, enquanto o carbonato de difenila libera o ânion $Ph-O^-$. Considerando os ácidos conjugados das respectivas bases, tem-se que o ácido clorídrico (HCl) é mais forte que o fenol ($PhOH$), gerando, portanto, uma base mais fraca e mais estável em solução. Logo, o desempenho reacional do fosgênio é superior pela carbonila ser mais reativa.

Tabela Periódica dos Elementos

18 V III A

[illegible]