

QUI055 - Química Orgânica II: Prova 3 (Módulos 1 a 5)			Pontuação ↓
Data: 29/01/2025	Questões: 3	Pontos totais: 3,0	
Matrícula:			Nome:

<i>Questão</i>	<i>Pontos</i>	<i>Nota</i>
1	1,0	
2	1,0	
3	1,0	
Total:	3,0	

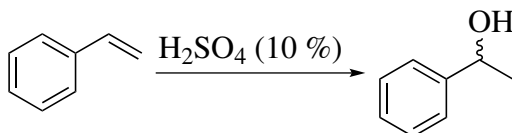
Instruções:

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.

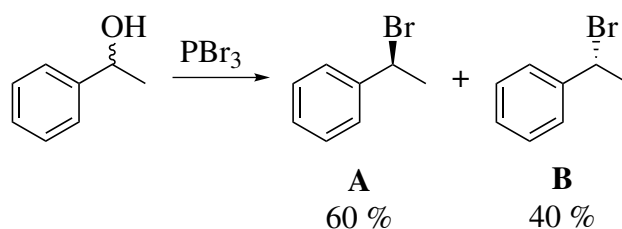
Valores de eletronegatividade de Pauling (χ).

Elemento	χ	Elemento	χ	Elemento	χ	Elemento	χ
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. (1,0) Ao reagir o vinilbenzeno (estireno) com ácido sulfúrico diluído (10 % ou 100 g L⁻¹), obteve-se o 1-feniletanol como produto majoritário, como mostra a reação abaixo:

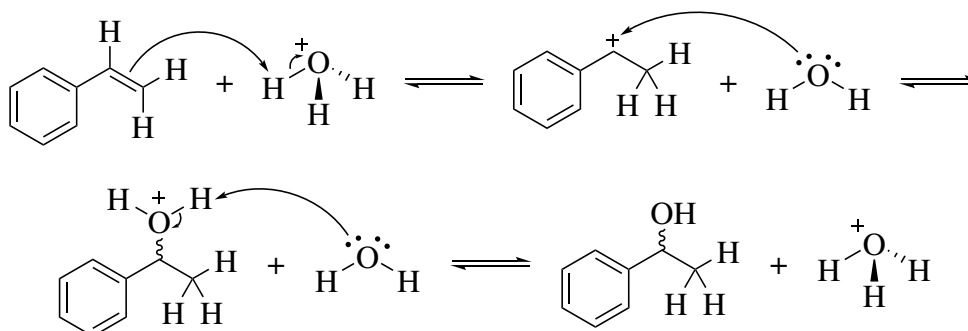


- (a) Considerando que a reação foi feita à 25 °C, mostre seu mecanismo de formação e justifique a regioquímica e a estereoquímica observada.
- (b) Uma aluna ficou interessada em descobrir se a reação em questão produz excesso de um determinado enantiômero. Para tal, ela reagiu o 1-feniletanol com PBr₃ e verificou que o produto continha 60 % de **A** e 40 % de **B**. Com base nessas informações, mostre a proporção dos enantiômeros do 1-feniletanol formada pela reação do estireno com H₂SO₄ (100 g L⁻¹).



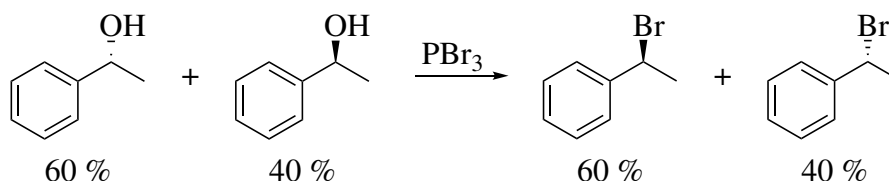
Resposta:

Na letra a, o mecanismo da reação de hidratação é mostrado abaixo.

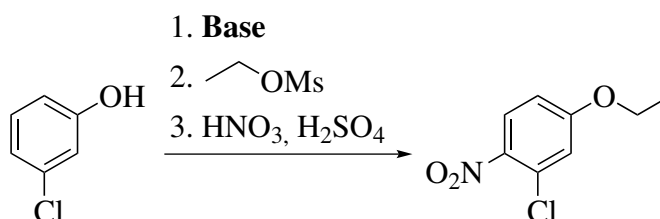


Observa-se a formação do carbocátion secundário e benzílico de forma preferencial, pois é o mais estabilizado por efeitos conjugativos ($\pi_{\text{C}=\text{C}} \rightarrow 2p$) e hiperconjugativos ($\sigma_{\text{C}-\text{H}} \rightarrow 2p$). Além disso, a estereoquímica é indefinida pela formação do intermediário carbocátion carbocatiônico, cujo orbital $2p$ vazio não possui preferência aparente por alguma de suas faces.

Na letra b, como a reação de formação de haletos a partir de álcoois utilizando PBr_3 causa inversão de configuração no átomo de carbono, a proporção dos enantiômeros do álcool parental será de 60 % do (*R*)-1-feniletanol e 40 % do (*S*)-1-feniletanol.



2. (1,0) Considere as reações mostradas abaixo para a transformação do 3-clorofenol no 3-cloro-1-etoxi-4-nitrobenzeno.

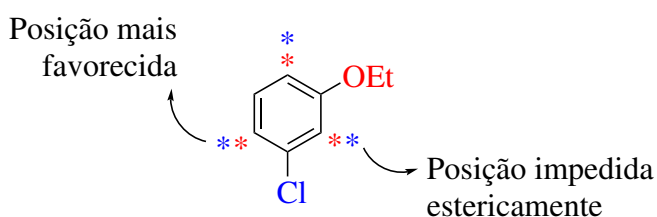


- (a) Considerando que o pK_a do 3-clorofenol é igual a 8,99, qual das bases entre o hidreto de sódio (NaH, $pK_aH = 36$), hidróxido de sódio (NaOH, $pK_aH = 14$) e bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$, $pK_aH = 6,3$) seria a mais recomendada para que a reação em questão ocorra com melhor rendimento global?
- (b) Justifique a regioquímica observada para o processo 3 – *i.e.*, reação com HNO_3 e H_2SO_4 .

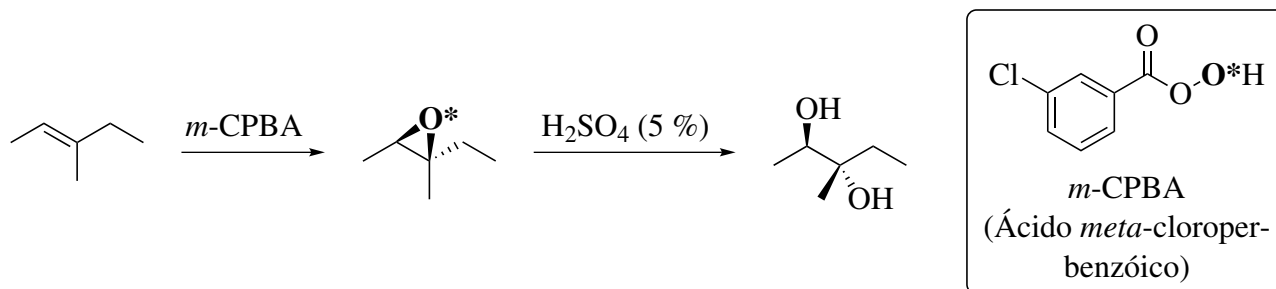
Resposta:

Para que a reação ocorra com melhores rendimentos, a base utilizada deverá ser a mais forte possível, desde desprotona apenas o grupo $-OH$. Como nenhuma das bases possui pK_aH maior que 43, pode-se escolher o composto mais básico dentre os três. Sendo assim, o hidreto de sódio, NaH, provocará o maior deslocamento do equilíbrio na direção do fenolato – *i.e.*, fenol desprotonado –, garantindo que a etapa 2 ocorra com maiores rendimentos.

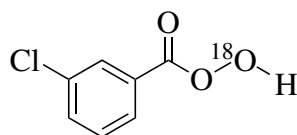
Na letra b, o grupo etóxi ($-OEt$) é *o/p*-dirigente, por ser doador de densidade eletrônica e ativador do anel aromático. Embora o cloreto seja desativante do anel aromático, também é um grupo *o/p*-dirigente. Sendo assim, há um efeito cooperativo de orientação e, nesse caso, o efeito estérico irá desempatar, orientando a entrada do grupo $-NO_2$ na posição *para* ao grupo etóxi, de modo a minimizar impedimentos estéricos no TS da formação do complexo σ .



3. (1,0) Ao reagir o (*E*)-3-metilpent-2-eno com ácido *meta*-cloroperbenzóico (*m*-CPBA), obteve-se o epóxido (2*R*,3*R*)-2-etil-2,3-dimetiloxirano e seu enantiômero. Quando esse epóxido foi tratado com ácido sulfúrico diluído (5 % ou 50 g L^{-1}), obteve-se o (2*R*,3*S*)-3-metilpentano-2,3-diol e seu enantiômero como produtos majoritários.



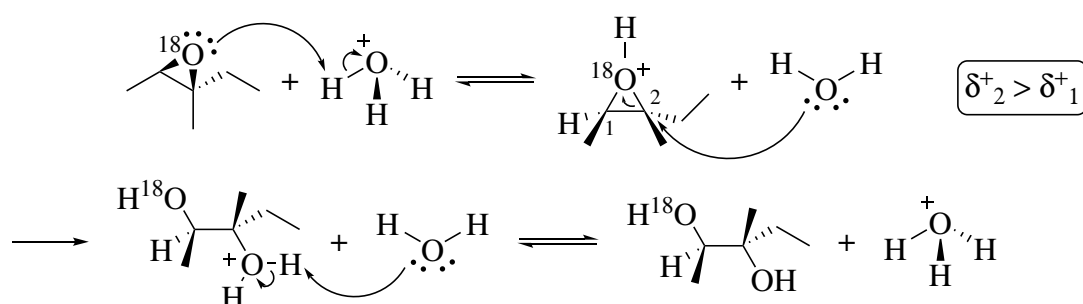
- (a) Caso o ácido *meta*-cloroperbenzóico utilizado fosse marcado isotopicamente com ^{18}O , conforme mostrado abaixo, qual dos dois átomos de oxigênio do diol seria um ^{18}O ?



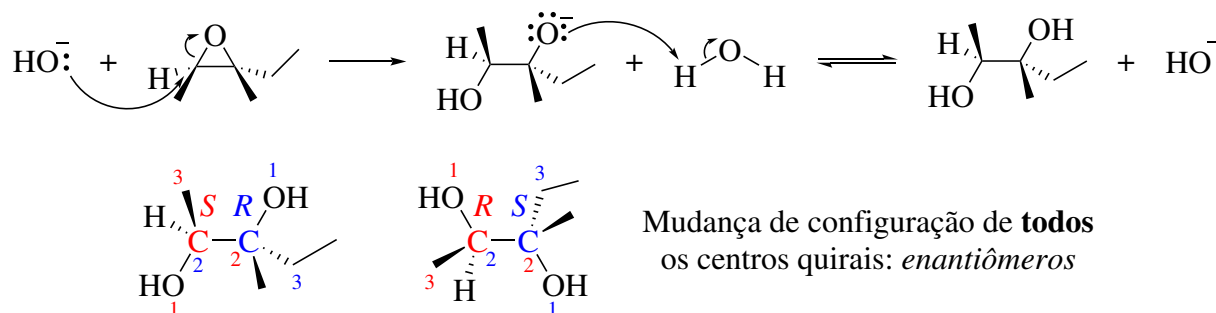
- (b) Caso o epóxido em questão fosse reagido com uma solução aquosa 3 mol L^{-1} de hidróxido de sódio (NaOH), mostre qual produto seria formado e qual a relação estereoisomérica entre esse produto e o (2*R*,3*S*)-3-metilpentano-2,3-diol.

Resposta:

Na letra a, como o oxigênio do grupo OH do peroxiácido é responsável por formar o epóxido e como a abertura de epóxidos em meio ácido ocorre pelo ataque nucleofílico *anti* no átomo de carbono mais substituído, o oxigênio marcado isotopicamente será aquele pertencente ao carbono 2.



Na letra b, a abertura do epóxido ocorre com o ataque nucleofílico no carbono menos substituído, pois o meio é básico e, nesse caso, o efeito estérico é dominante em comparação ao eletrônico.



Além disso, como mostrado, todos os centros quirais do produto formado pela abertura em meio básico tiveram sua configuração invertida. Logo, os produtos são enantiômeros.

Tabela Periódica dos Elementos

18 VIIIA

1 IA

11

3

19

37

55

87

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118

118