

QUI022 - Química Orgânica: Prova 2 (Módulos 1 a 9)	Pontuação ↓
Data: 30/10/2024 Questões: 4 Pontos totais: 25	
Matrícula: _____ Nome: _____	

<i>Questão</i>	<i>Pontos</i>	<i>Nota</i>
1	6	
2	6	
3	7	
4	6	
Total:	25	

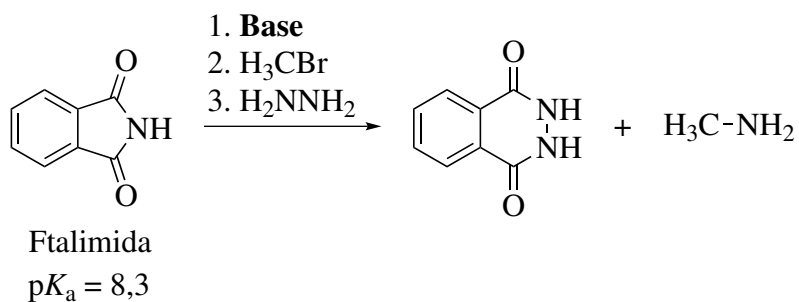
Instruções:

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).

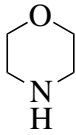
Elemento	χ	Elemento	χ	Elemento	χ	Elemento	χ
F	3,98	O	3,44	Cl	3,16	N	3,04
Br	2,96	I	2,66	S	2,58	C	2,55
H	2,20	P	2,19	B	2,04	Si	1,90

1. (6 pontos) A síntese de Gabriel é uma metodologia muito empregada para sintetizar aminas primárias. Essa reação utiliza a ftalimida e é conduzida em três etapas. Na primeira, a ftalimida é desprotonada por uma base. Depois, o produto dessa reação reage com um haleto de alquila (no caso, o brometo de metila). Então, adiciona-se hidrazina (H_2NNH_2) para gerar a amina primária (no caso, a metilamina).



Suponha que você irá reproduzir essa síntese em laboratório e, para a etapa de desprotonação, você possui três reagentes à sua disposição, dispostos na tabela abaixo.

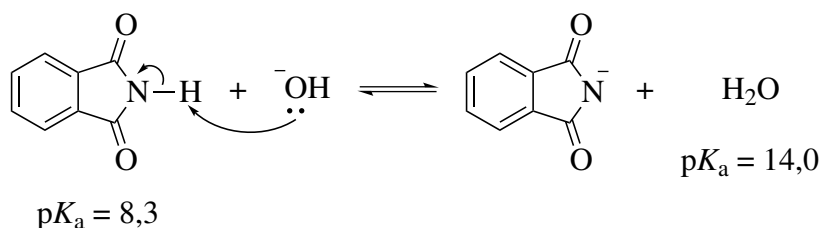
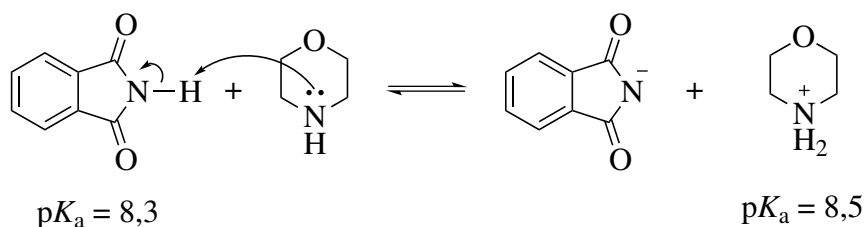
Tabela 1: Almoxarifado de substâncias a serem usadas na primeira etapa da síntese Gabriel com seus respectivos valores de pK_aH (valor de pK_a do ácido conjugado).

Reagente	pK_aH
 (Morfolina)	8,50
KOH (Hidróxido de potássio)	14,0
NaHCO ₃ (Bicarbonato de sódio)	6,35

Qual reagente você usaria para desprotonar a ftalimida de forma mais eficiente?

Resposta:

Considerando que o pK_a da ftalimida é igual a 8,3, a desprotonação ideal será feita com bases cujo pK_aH (pK_a do ácido conjugado) seja superior ao da ftalimida. Sendo assim, percebe-se que o bicarbonato de sódio (NaHCO₃), cujo pK_aH é 6,35, não é adequado para promover a desprotonação. Então, a morfolina e o hidróxido de potássio, pK_aH iguais a 8,50 e 14,0, respectivamente, são adequados.

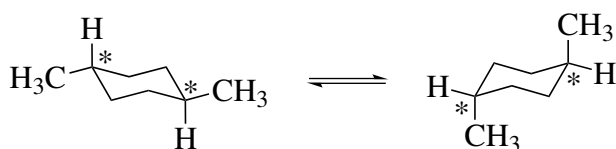


Como se pode observar, ambos os equilíbrios envolvem a formação de um ácido conjugado com valor de pK_a maior que o do composto inicial. Sendo assim, o ΔG no sentido direto fica negativo e a reação fica espontânea. Todavia, percebe-se que a diferença entre a acidez da ftalimida e da água é maior que entre a ftalimida e a morfolina protonada – *i.e.*, $\Delta pK_a = 5,7$ e $0,2$, respectivamente. Logo, considera-se que o equilíbrio envolvendo o hidróxido é mais

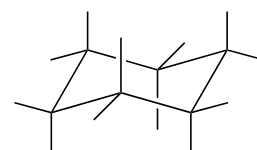
deslocado na direção de formação dos produtos que o envolvendo a morfolina. Sendo assim, a base mais recomendada, nesse caso, seria o KOH.

2. (6 pontos) Sabe-se que a conformação cadeira de análogos do cicloexano é a mais estável para esse tipo de composto. Além disso, sabe-se que duas conformações cadeira podem estar em equilíbrio em solução. Considere os dois equilíbrios químicos dispostos abaixo.

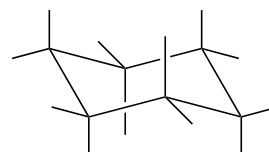
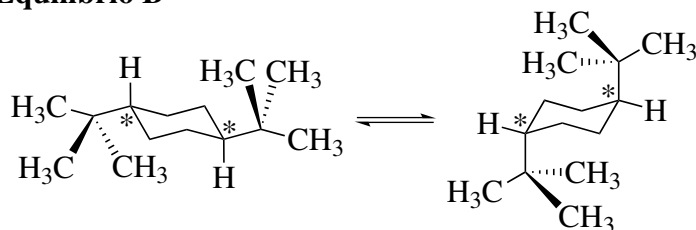
Equilíbrio A



Modelos de cadeira



Equilíbrio B



- (a) Indique se os substituintes dos átomos de carbono marcados com um asterisco (*) possuem geometria relativa *cis* ou *trans*.
- (b) Qual dos dois equilíbrios é mais deslocado para a conformação cadeira com os substituintes alquil na posição equatorial?

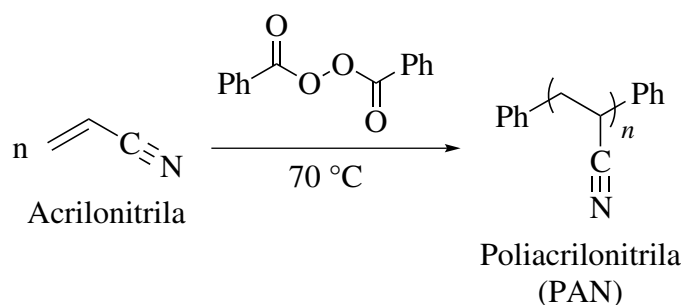
Resposta:

Na letra a, tem-se que a disposição relativa dos substituintes não muda para as cadeiras, pois se trata da mesma estrutura química. Sendo assim, o Equilíbrio A possui os substituinte metil ($-\text{CH}_3$) em *trans*, pois ambos estão em direções opostas em relação ao plano médio das ligações C–C da cadeira. No Equilíbrio B, observa-se o mesmo fenômeno, já que os substituinte *terc*-butil ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) também estão em *trans*.

Na letra b, tem-se que ambos os equilíbrio estarão deslocados para a cadeira que possui os substituintes na posição equatorial – *i.e.*, as primeiras estruturas – para minimizar as interações 1,3-diaxiais desestabilizantes. Todavia, sabe-se que o volume dos substituintes é diretamente proporcional à intensidade da repulsão estérica 1,3-diaxial. Logo, a conformação cadeira com os substituintes na posição equatorial do Equilíbrio B é mais favorecida.

3. (7 pontos) Membranas de ultrafiltração e de osmose reversa são muito importantes para gerar água potável própria para consumo. Um polímero muito utilizado em membranas de ultrafil-

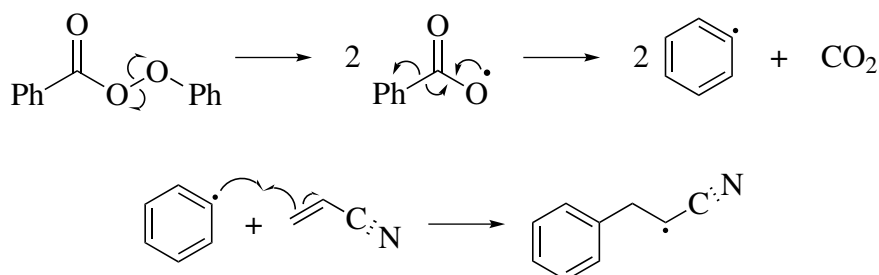
tração é a poliacrilonitrila. A reação geral de formação do polímero a partir da acrilonitrila na presença de peróxido de benzoíla é mostrada abaixo.



- (a) Mostre o mecanismo da etapa de iniciação da reação radicalar. Qual a força motriz dessa reação?
- (b) Por que a reação de poliadição ocorre na ligação C=C da acrilonitrila ao invés da ligação C≡N?

Resposta:

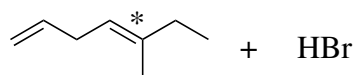
Na letra a, o mecanismo da etapa de iniciação da reação radicalar é mostrado abaixo



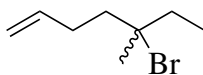
Como se pode ver, o peróxido de benzoíla formou dois radical fenil e uma molécula de CO₂. Então, o radical fenil é responsável por iniciar a reação radicalar, formando uma ligação C–C com um monômero da acrilonitrila. A força motriz da reação de formação do radical fenila é a liberação de CO₂ no sistema, aumentando consideravelmente sua entropia.

Na letra b, a reação de poliadição ocorre na ligação C=C pois possui o orbital antiligante de mais alta energia. Ao considerar todas as ligações do composto, tem-se orbitais σ C–C, C–H e C–N e orbitais π C–C e C–N. Enquanto orbitais π são mais energéticos que os σ , orbitais π^* são menos energéticos que os σ^* . Dentre os orbitais π C–C e C–N, a eletronegatividade do átomo de nitrogênio faz com que os orbitais π C–N tenham energia menor que os π C–C. Portanto, a ligação C=C possui orbitais ligantes de maior energia, favorecendo a reação radicalar.

4. (6 pontos) Em um departamento de pesquisa e desenvolvimento de uma multinacional farmacêutica, um químico foi incumbido de fazer a reação descrita abaixo.



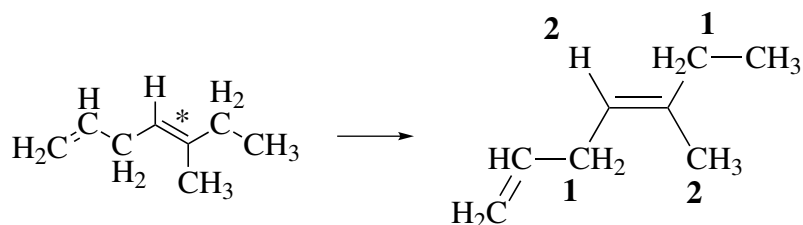
- (a) Indique se a ligação dupla marcada com um asterisco é *E* ou *Z*.
- (b) A reação descrita pode gerar dois produtos. Todavia, observou-se que o produto majoritário formado possui a seguinte estrutura:



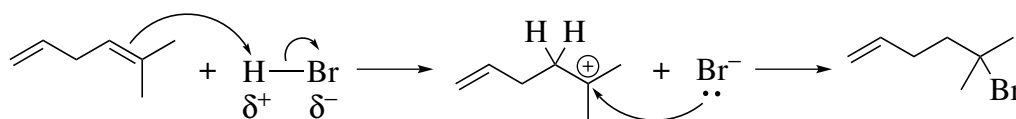
Mostre o mecanismo de formação desse produto e justifique sua formação preferencial em detrimento do outro possível produto.

Resposta:

Na letra a, a ligação é *E*, pois os substituintes de maior prioridade estão em faces opostas da ligação C=C.



Na letra b, o mecanismo de formação do composto em questão é mostrado abaixo.



A adição do HBr à ligação C=C em questão se dá pelo fato dela ser a mais substituída e, por consequência, ter o orbital *pi* mais alto em energia por possuir o maior número de hiperconjugações. Similarmente, a adição de HBr levou à formação do carbocátion terciário, mais estável pela estabilização por hiperconjugação com três grupos alquil ao invés de dois.

1 IA

1

H

Hidrogênio

2 IA

2

He

Hélio

3

3

Li

Lítio

4

4

Be

Bélio

5

5

B

Boro

6

6

C

Carbono

7

7

N

Nitrogênio

8

8

O

Oxigênio

9

9

F

Fluor

10

10

Ne

Neônio

11

11

Na

Sódio

12

12

Mg

Magnésio

13

13

Al

Alumínio

14

14

Si

Silício

15

15

P

Fósforo

16

16

S

Enxofre

17

17

Cl

Cloro

18

18

Ar

Argônio

19

19

K

Potássio

20

20

Ca

Cálcio

21

21

Sc

Escândio

22

22

Ti

Titânio

23

23

V

Vanádio

24

24

Cr

Cromo

25

25

Mn

Manganes

26

26

Fe

Ferro

27

27

Co

Cobalto

28

28

Ni

Níquel

29

29

Cu

Cobre

30

30

Zn

Zinco

31

31

Ga

Gálio

32

32

Ge

Germanio

33

33

As

Arsênio

34

34

Se

Selênio

35

35

Br

Bromo

36

36

Kr

Kriptônio

37

37

Rb

Rubídio

38

38

Sr

Estrôncio

39

39

Y

Ítrio

40

40

Zr

Zircônio

41

41

Nb

Níbio

42

42

Mo

Molibdênio

43

43

Tc

Tecnécio

44

44

Ru

Rutênio

45

45

Rh

Ródio

46

46

Pd

Paládio

47

47

Ag

Prata

48

48

Cd

Cádmio

49

49

In

Índio

50

50

Sn

Estanho

51

51

Sb

Antimônio

52

52

Te

Telúrio

53

53

I

Iodo

54

54

Xe

Xenônio

55

55

Cs

Césio

56

56

Ba

Bário

57-71

Lantanídeos

72

72

Hf

Háfio

73

73

Ta

Tântalo

74

74

W

Tungstênio

75

75

Re

Rênio

76

76

Os

Ósmio

77

77

Ir

Iródio

78

78

Pt

Platina

79

79

Au

Ouro

80

80

Hg

Merúrio

81

81

Tl

Tálio

82

82

Pb

Chumbo

83

83

Bi

Bismuto

84

84

Po

Polônio

85

85

At

Astato

86

86

Rn

Radônio

87

87

Fr

Frâncio

88

88

Ra

Rádio

89-103

Actinídeos

104

104

Rf

Ruterfórdio

105

105

Db

Dúbio

106

106

Sg

Seabórgio

107

107

Bh

Bóhrio

108

108

Hs

Hássio

109

109

Mt

Meitnério

110

110

Ds

Darmstádio

111

111

Rg

Roentgênio

112

112

Cn

Copernício

113

113

Nh

Nihônio

114

114

Fl

Flevório

115

115

Mc

Moscóvio

116

116

Lv

Livermório

117

117

Ts

Tenessino

118

118

Og

Oganessônio

119

119

Uue

Ununénio

120

120

Uub

Unbúbio

121

121

Uut

Untrécio

122

122

Uuq

Unquécio

123

123

Uuh

Unheptécio

124

124

Uuq

Unqúécio

125

125

Uuh

Unheptécio

126

126

Uuq

Unqúécio

127

127

Uuh

Unheptécio

128

128

Uuq

Unqúécio

129

129

Uuh

Unheptécio

130

130

Uuq

Unqúécio

131

131

Uuh

Unheptécio

132

132

Uuq

Unqúécio

133

133

Uuh

Unheptécio

134

134

Uuq

Unqúécio

135

135

Uuh

Unheptécio

136

136

Uuq

Unqúécio

137

137

Uuh

Unheptécio

138

138

Uuq

Unqúécio

139

139

Uuh

Unheptécio

140

140

Uuq

Unqúécio

141

141

Uuh

Unheptécio

142

142

Uuq

Unqúécio

143

143

Uuh

Unheptécio

144

144

Uuq

Unqúécio

145

145

Uuh

Unheptécio

146

146

Uuq

Unqúécio

147

147

Uuh

Unheptécio

148

148

Uuq

Unqúécio

149

149

Uuh

Unheptécio

150

150

Uuq

Unqúécio

151

151

Uuh

Unheptécio

152

152

Uuq

Unqúécio

153

153

Uuh

Unheptécio

154

154

Uuq

Unqúécio

155

155

Uuh

Unheptécio

156

156

Uuq

Unqúécio

157

157

Uuh

Unheptécio

158

158

Uuq

Unqúécio

159

159

Uuh

Unheptécio

160

160

Uuq

Unqúécio

161

161

Uuh

Unheptécio

162

162

Uuq

Unqúécio

163

163

Uuh

Unheptécio

164

164

Uuq

Unqúécio

165

165

Uuh

Unheptécio

166

166

Uuq

Unqúécio

167

167

Uuh

Unheptécio

168

168

Uuq

Unqúécio

169

169

Uuh

Unheptécio

170

170

Uuq

Unqúécio

171

171

Uuh

Unheptécio

172

172

Uuq

Unqúécio

173

173

Uuh

Unheptécio

174

174

Uuq

Unqúécio

175

175

Uuh

Unheptécio

176

176

Uuq

Unqúécio

177

177

Uuh

Unheptécio

178

178

Uuq

Unqúécio

179

179

Uuh

Unheptécio

180

180

Uuq

Unqúécio

181

181

Uuh

Unheptécio

182

182

Uuq

Unqúécio

183

183

Uuh

Unheptécio

184

184

Uuq

Unqúécio

185

185

Uuh

Unheptécio

186

186

Uuq

Unqúécio

187

187

Uuh

Unheptécio

188

188

Uuq

Unqúécio

189

189

Uuh

Unheptécio

190

190

Uuq

Unqúécio

191

191

Uuh

Unheptécio

192

192

Uuq

Unqúécio

193

193

Uuh

Unheptécio

194

194

Uuq

Unqúécio

195

195

Uuh

Unheptécio

196

196

Uuq

Unqúécio

197

197

Uuh

Unheptécio

198

198

Uuq

Unqúécio

199

199

Uuh

Unheptécio

200

200

Uuq

Unqúécio

201

201

Uuh

Unheptécio

202

202

Uuq

Unqúécio

203

203

Uuh

Unheptécio

204

204

Uuq

Unqúécio

205

205

Uuh

Unheptécio

206

206

Uuq

Unqúécio

207

207

Uuh

Unheptécio

208

208

Uuq

Unqúécio

209

209

Uuh

Unheptécio

210

210

Uuq

Unqúécio

211

211

Uuh

Unheptécio

212

212

Uuq

Unqúécio

213

213

Uuh

Unheptécio

214

214

Uuq

Unqúécio

215

215

Uuh

Unheptécio

216

216

Uuq

Unqúécio

217

217

Uuh

Unheptécio

218

218

Uuq

Unqúécio

219

219

Uuh

Unheptécio

220

220

Uuq

Unqúécio

221

221

Uuh

Unheptécio

222

222

Uuq

Unqúécio

223

223

Uuh

Unheptécio

224

224

Uuq

Unqúécio

225

225

Uuh

Unheptécio

226

226

Uuq

Unqúécio

227

227

Uuh

Unheptécio

228

228

Uuq

Unqúécio

229

229

Uuh

Unheptécio

230

230

Uuq

Unqúécio

231

231

Uuh

Unheptécio

232

232

Uuq

Unqúécio

233

233

Uuh

Unheptécio

234

234

Uuq

Unqúécio

235

235

Uuh

Unheptécio

236

236

Uuq

Unqúécio

237

237

Uuh

Unheptécio

238

238

Uuq

Unqúécio

239

239

Uuh

Unheptécio

240

240

Uuq

Unqúécio

241

241

Uuh

Unheptécio

242

242

Uuq

Unqúécio

243

243

Uuh

Unheptécio

244

244

Uuq

Unqúécio

245

245

Uuh

Unheptécio

246

246

Uuq

Unqúécio

247

247

Uuh

Unheptécio

248

248

Uuq

Unqúécio

249

249

Uuh

Unheptécio

250

250

Uuq

Unqúécio

251

251

Uuh

Unheptécio

252

252

Uuq

Unqúécio

253

253

Uuh

Unheptécio

254

254

Uuq

Unqúécio

255

255

Uuh

Unheptécio

256

256

Uuq

Unqúécio

257

257

Uuh

Unheptécio

258

258

Uuq

Unqúécio

259

259

Uuh

Unheptécio

260

260

Uuq

Unqúécio

261

261

Uuh

Unheptécio

262

262

Uuq

Unqúécio

263

263

Uuh

Unheptécio

264

264

Uuq

Unqúécio

265

265

Uuh

Unheptécio

266

266

Uuq

Unqúécio

267

267

Uuh

Unheptécio

268

268

Uuq

Unqúécio

269

269

Uuh

Unheptécio

270

270

Uuq

Unqúécio

271

271

Uuh

Unheptécio

272

272

Uuq

Unqúécio

273

273

Uuh

Unheptécio

274

274

Uuq

Unqúécio

275

275

Uuh

Unheptécio

276

276

Uuq

Unqúécio

277

277

Uuh

Unheptécio

278

278

Uuq

Unqúécio

279

279

Uuh

Unheptécio

280

280

Uuq

Unqúécio

281

281

Uuh

Unheptécio

282

282

Uuq

Unqúécio

283

283

Uuh

Unheptécio

284

284

Uuq

Unqúécio

285

285

Uuh

Unheptécio

286

286

Uuq

Unqúécio

287

287

Uuh

Unheptécio

288

288

Uuq

Unqúécio

289

289

Uuh

Unheptécio

290

290

Uuq

Unqúécio

291

291

Uuh

Unheptécio

292

292

Uuq

Unqúécio

293

293

Uuh

Unheptécio

294

294

Uuq

Unqúécio

295

295

Uuh

Unheptécio

296

296

Uuq

Unqúécio

297

297

Uuh

Unheptécio

298

298

Uuq

Unqúécio

299

299

Uuh

Unheptécio

300

300

Uuq

Unqúécio

301

301

Uuh

Unheptécio

302

302

Uuq

Unqúécio

303

303

Uuh

Unheptécio

304

304

Uuq

Unqúécio

305

305

Uuh

Unheptécio

306

306

Uuq

Unqúécio

307

307

Uuh

Unheptécio

308

308

Uuq

Unqúécio

309

309

Uuh

Unheptécio

310

310

Uuq

Unqúécio

311

311

Uuh

Unheptécio

312

312

Uuq

Unqúécio

313

313

Uuh

Unheptécio

314

314

Uuq

Unqúécio

315

315

Uuh

Unheptécio

316

316

Uuq

Unqúécio

317

317

Uuh

Unheptécio

318

318

Uuq

Unqúécio

319

319

Uuh

Unheptécio

320

320

Uuq

Unqúécio

321

321

Uuh

Unheptécio

322

322

Uuq

Unqúécio

323

323

Uuh

Unheptécio

324

324

Uuq

Unqúécio

325

325

Uuh

Unheptécio

326

326

Uuq

Unqúécio

327

327

Uuh

Unheptécio

328

328

Uuq

Unqúécio

329

329

Uuh

Unheptécio

330

330

Uuq

Unqúécio

331

331

Uuh

Unheptécio

332

332

Uuq

Unqúécio

333

333

Uuh

Unheptécio

334

334

Uuq

Unqúécio

335

335

Uuh

Unheptécio

336

336

Uuq

Unqúécio

337

337

Uuh

Unheptécio

338

338

Uuq

Unqúécio

339

339

Uuh

Unheptécio

340

340

Uuq

Unqúécio

341

341

Uuh

Unheptécio

342

342

Uuq

Unqúécio

343

343

Uuh

Unheptécio

344

344

Uuq

Unqúécio

345

345

Uuh

Unheptécio

346

346

Uuq

Unqúécio

347

347

Uuh

Unheptécio

348

348

Uuq

Unqúécio

349

349

Uuh

Unheptécio

350

350

Uuq

Unqúécio

351

351

Uuh

Unheptécio

352

352

Uuq

Unqúécio

353

353

Uuh

Unheptécio

354

354

Uuq

Unqúécio

355

355

Uuh

Unheptécio

356

356

Uuq

Unqúécio

357

357

Uuh

Unheptécio

358

358

Uuq

Unqúécio

359

359

Uuh

Unheptécio

360

360

Uuq

Unqúécio

361

361

Uuh

Unheptécio

362

362

Uuq

Unqúécio

363

363

Uuh

Unheptécio

364

364

Uuq

Unqúécio

365

365

Uuh

Unheptécio

366

366

Uuq

Unqúécio

367

367

Uuh

Unheptécio

368

368

Uuq

Unqúécio

369

369

Uuh

Unheptécio

370

370

Uuq

Unqúécio

371

371

Uuh

Unheptécio

372

372

Uuq

Unqúécio

373

373

Uuh

Unheptécio

374

374</