

QUI055 - Química Orgânica II: Prova 1 (Módulos 1 e 2)			Pontuação ↓
Data: 15/01/2025	Questões: 4	Pontos totais: 3,0	
Matrícula:			Nome:

Questão	Pontos	Nota
1	0,5	
2	1,0	
3	1,0	
4	0,5	
<b>Total:</b>	3,0	

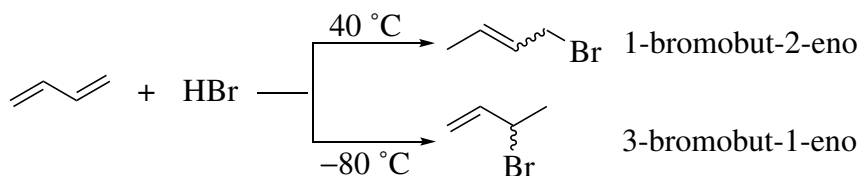
**Instruções:**

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 ( $\chi$ ).

Elemento	$\chi$	Elemento	$\chi$	Elemento	$\chi$	Elemento	$\chi$
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

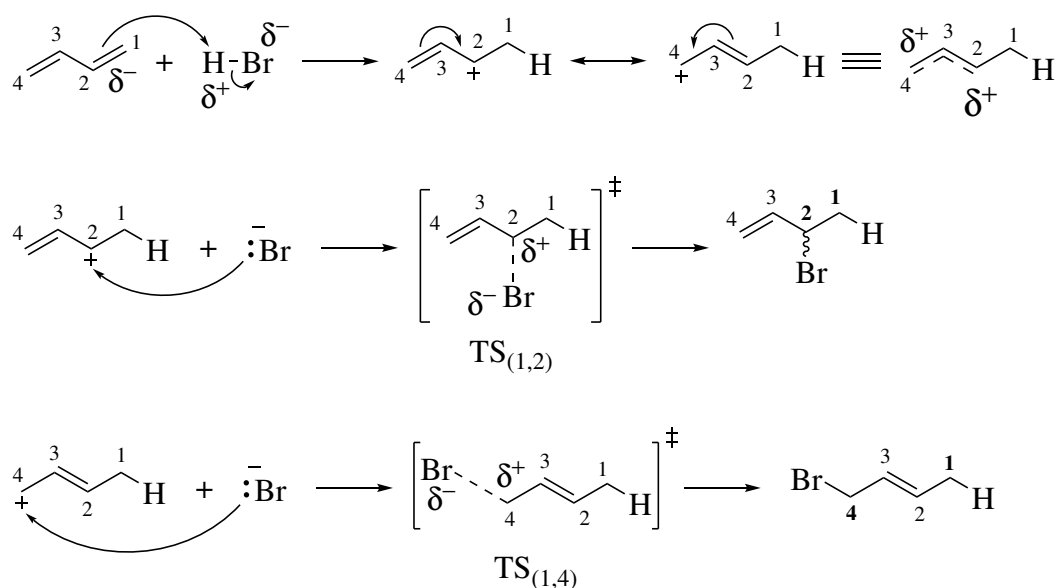
1. (0,5) Ao reagir o *s-trans*-buta-1,3-dieno com ácido bromídrico à 40 °C e à -80 °C, o 1-bromobut-2-eno e o 3-bromobut-1-eno são formados, respectivamente.



Justifique a formação majoritária de cada produto indicado nas suas respectivas condições.

**Resposta:**

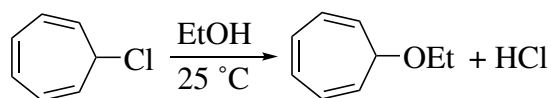
O *s-trans*-buta-1,3-dieno é um composto conjugado cujo orbital HOMO possui maior coeficiente nos carbonos 1 e 4. Além disso, na presença de HBr e temperaturas mais altas – *i.e.*, 40 °C –, a reação estará sobre controle termodinâmico, no qual o  $\Delta G$  é a variável que será preponderante ( $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ ). Em temperaturas mais baixas – *i.e.*, –80 °C –, a reação estará sobre controle cinético, no qual a  $E_a$  é a variável preponderante ( $k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ ). Então, a reação sob controle cinético irá produzir o produto oriundo do estado de transição (TS) menos energético e a sob controle termodinâmico, o produto menos energético.



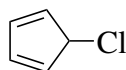
Como se pode observar, o produto de adição-1,2 é menos estável que o de adição-1,4, pela ligação C=C estar menos substituída. Logo, esse produto é favorecido no equilíbrio e sob controle termodinâmico – *i.e.*, 40 °C. Porém, o produto de adição-1,2 é obtido pelo estado de transição  $TS_{(1,2)}$ , que é mais estável que o  $TS_{(1,4)}$  pelo brometo formar a ligação com o carbono com a carga parcial positiva ( $\delta^+$ ) mais intensa – *i.e.*, formar a ligação com o carbono cujo coeficiente é o maior no LUMO. Então, o produto de adição-1,2 é o favorecido sob controle cinético.

É importante destacar que o  $TS_{(1,2)}$  é favorecido em ambas as condições de reação. Todavia, sob controle termodinâmico, o produto de adição-1,2 consegue ser formado de forma reversível para, então, formar o produto de adição-1,4 pela formação do  $TS_{(1,4)}$ . Sob controle cinético, a formação do produto de adição-1,2 é irreversível.

2. (1,0) Considere a reação mostrada abaixo.



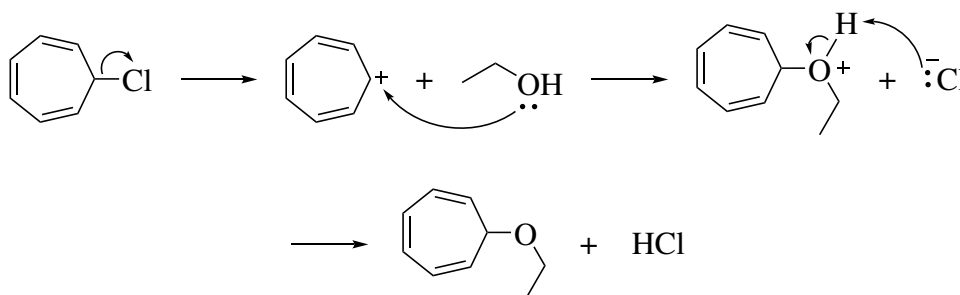
- (a) Mostre o mecanismo da reação em questão.
- (b) Sabe-se que essa reação não ocorre quando se usa o 5-cloropenta-1,3-dieno, cuja estrutura é mostrada abaixo. Justifique a diferença de reatividade observada.



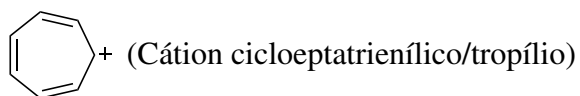
5-clorociclopenta-1,3-dieno

### Resposta:

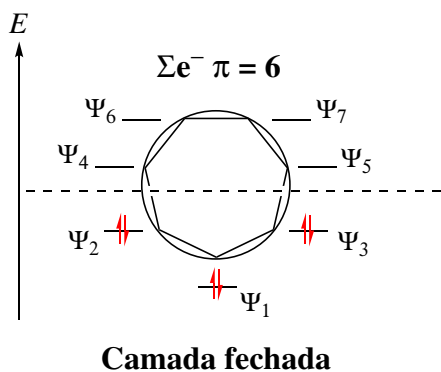
Na letra a, o uso de um solvente polar prótico, temperatura ambiente e presença de um substrato cujo carbocátion formado é estável são condições propícias para uma reação do tipo  $\text{S}_{\text{N}}1$ .



Na letra b, a reação não ocorre com o 5-clorociclopenta-1,3-dieno pelo carbocátion formado a partir desse substrato ser anti-aromático e consideravelmente instável.



*a. Frost*

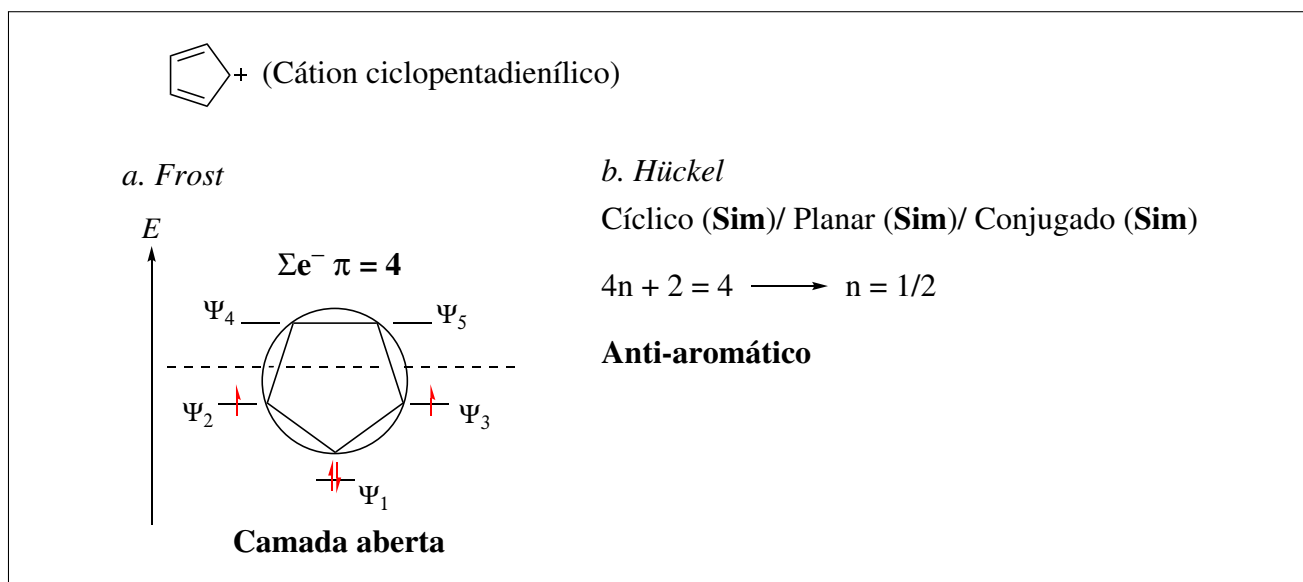


*b. Hückel*

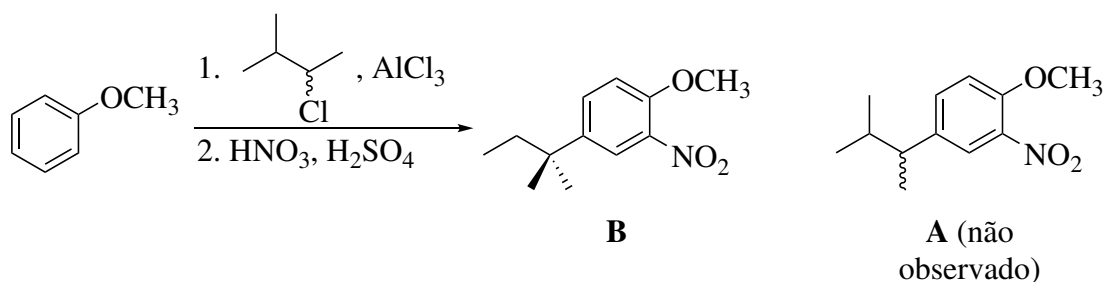
Cíclico (**Sim**)/ Planar (**Sim**)/ Conjugado (**Sim**)

$$4n + 2 = 6 \longrightarrow n = 1$$

**Aromático**



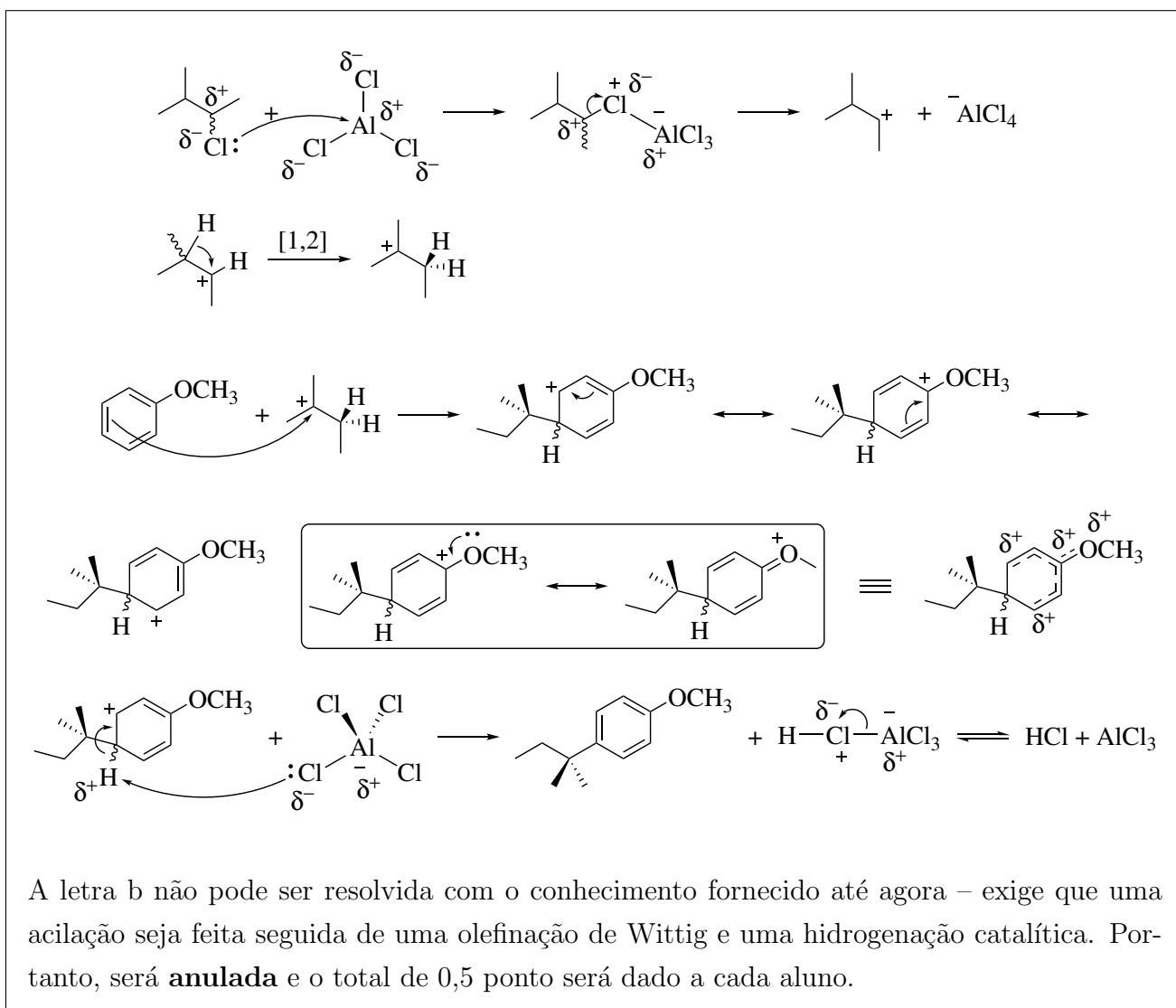
3. (1,0) Ao reagir o anisol (metoxibenzeno) com o 2-cloro-3-metilbutano e cloreto de alumínio(III) e, então, com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico, esperava-se obter o 4-(3-metilbut-2-il)-2-nitroanisol (**A**). Todavia, observou-se que o 4-(2-metilbut-2-il)-2-nitroanisol (**B**) foi formado majoritariamente.



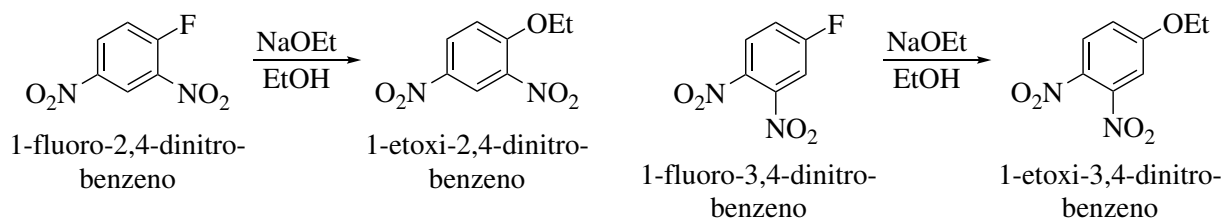
- (a) Justifique a formação preferencial de **B** ao invés de **A**.
- (b) Sugira uma rota sintética para obter **A** a partir do anisol como produto majoritário.

**Resposta:**

Na letra a, a formação preferencial de **B** ocorre pelo rearranjo do carbocátion formado durante a etapa de alquilação de Friedel-Crafts.



4. (0,5) Sabe-se que a reação do 1-fluoro-2,4-dinitrobenzeno com etóxido de sódio em etanol, formando 1-etoxi-2,4-dinitrobenzeno, é consideravelmente mais rápida que a reação do 1-fluoro-3,4-dinitrobenzeno com os mesmos reagentes, formando 1-etoxi-3,4-dinitrobenzeno. Justifique a diferença nas velocidades de reação.



### Resposta:

A reação com o primeiro composto é mais rápida que a com o segundo pois se trata de uma  $S_NAr$ , considerando que o anel aromático possui três substituintes retiradores de elétrons

em ambos os casos e que o NaOEt é um nucleófilo/base forte. Sendo assim, o primeiro composto possui os grupos retiradores nas posições *orto* e *para* ao grupo abandonador ( $F^-$ ), o que fornece uma estabilização mais eficiente da carga negativa desenvolvida na formação do intermediário (complexo de Meisenheimer). O segundo composto não consegue estabilizar tal carga de forma tão eficiente, pois o grupo  $NO_2$  na posição *meta* não é capaz de retirar elétrons do carbono com  $\delta^-$  por conjugação – *i.e.*, o primeiro composto possui grupos retiradores ligados à dois dois átomos de carbono com maiores coeficientes no HOMO, enquanto no segundo, os grupos se ligam à apenas um desses carbonos.

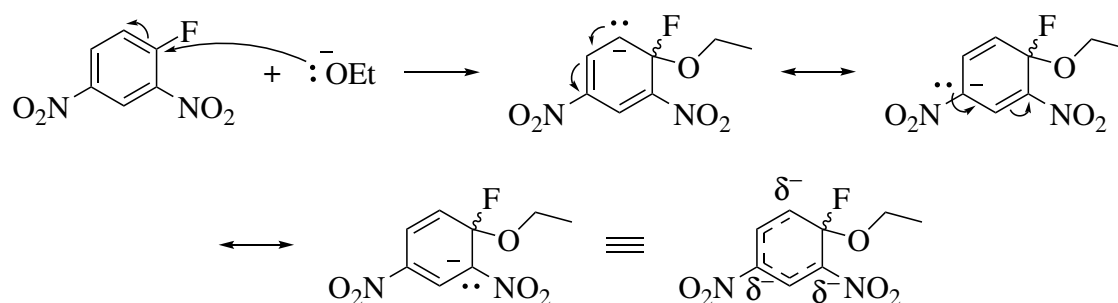


Tabela Periódica dos Elementos																	
18 VIIIA																	
24.0025																	
HeHélio																	
1020.180																	
NeNeônio																	
1839.948																	
ArArgônio																	
3683.8																	
KrKriptônio																	
54131.29																	
XeXenônio																	
86222																	
RnRadônio																	
118294																	
OgOganessônio																	
13 IIIA14 IVA15 VA16 VIA17 VIIA																	
510.811	612.011	714.007	815.999	918.998													
BBoro	CCarbono	NNitrogênio	OOxigênio	FFlúor													
1326.982	1428.086	1530.974	1632.065	1735.453													
AlAlumínio	SiSilício	PFósforo	SSulfúre	ClCloro													
3169.723	3272.64	3374.922	3478.96	3579.904													
GaGálio	GeGermanínio	AsArsênio	SeSelênio	BrBromo													
49114.82	50118.71	51121.76	52127.6	53126.9													
InÍndio	SnEstanho	SbAntimônio	TeTelúrio	Iodo													
81204.38	82207.2	83208.98	84209	85210													
TlTálio	PbChumbo	BiBismuto	PoPolônio	AtAstató													
113284	114289	115288	116293	117292													
NhNhilônio	FlFlevório	McMoscóvio	LvLivermório	TsTenessino													
66162.50	67164.93	68167.26	69168.93	70173.04													
DyDisprósio	HoHólmio	ErÉrbio	TmTúlio	LuLutécio													
64157.25	65158.93	66162.50	67164.93	68167.26													
GdGadolínio	TbTérbio	DyDisprósio	HoHólmio	ErÉrbio													
63151.96	64157.25	65158.93	66162.50	67164.93													
EuEurópio	GdGadolínio	TbTérbio	DyDisprósio	HoHólmio													
95243	96247	97247	98251	99252													
AmAmericío	CmCúrio	BkBerquélio	CfCalifórnio	EsEinstenío													
94244	95243	96247	97247	98251													
PuPlutónio	AmAmericío	BkBerquélio	CfCalifórnio	EsEinstenío													
93237	94244	95243	96247	97247													
NpNetúnio	PuPlutónio	AmAmericío	BkBerquélio	CfCalifórnio													
92238.03	93237	94244	95243	96247													
UUrânio	NpNetúnio	PuPlutónio	AmAmericío	BkBerquélio													
91231.04	92238.03	93237	94244	95243													
PaProtactínio	UUrânio	NpNetúnio	PuPlutónio	AmAmericío													
90232.04	91231.04	92238.03	93237	94244													
ThTório	PaProtactínio	UUrânio	NpNetúnio	PuPlutónio													
89227	90232.04	91231.04	92238.03	93237													
AcActínio	ThTório	PaProtactínio	UUrânio	NpNetúnio													
57138.91	58140.12	59140.91	60144.24	61145													
LaLantânio	CeCério	PrPraseodímio	NdNeodímio	PmPromécio													
55132.91	56137.33	57138.91	58140.12	59140.91													
BaBário	TaTântalo	W Tungsténio	ReRénio	OsÓsmio													
88226	89227	90232.04	91231.04	92238.03													
RaRádio	RfRuterfórdio	DbDúbnio	SgSeabúrgio	BhBóhrio													
87223	88226	89227	90232.04	91231.04													
FrFrancio	RaRádio	DbDúbnio	SgSeabúrgio	BhBóhrio													
55132.91	56137.33	57138.91	58140.12	59140.91													
CsCésio	BaBário	TaTântalo	W Tungsténio	ReRénio													
86222	87223	88226	89227	90232.04													
RnRadônio	AtAstató	PoPolônio	BiBismuto	PbChumbo													
84209	85210	86222	87223	88226													
Iodo	TeTelúrio	SbAntimônio	PoPolônio	BiBismuto													
53126.9	54131.29	55132.91	56137.33	57138.91													
XeXenônio	Kriptônio	Argônio	Neônio	Hélio													

Metais alcalinos

Metais alcalinos terrosos

Metais

Semi-metais

Ametais

Halogénios

Gases nobres

Lantanídeos/Actinídeos

Preto: natural

Cinza: feito em

laboratório

Z

A

Símbolo

Nome