

<b>QUI022 - Química Orgânica: Prova 2 (Módulos 1 a 9)</b>			<b>Pontuação ↓</b>
Data: 04/11/2024	Questões: 4	Pontos totais: 25	
Matrícula:			Nome:

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

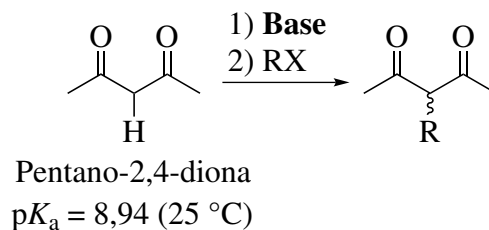
**Instruções:**

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 ( $\chi$ ).

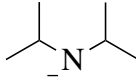
Elemento	$\chi$	Elemento	$\chi$	Elemento	$\chi$	Elemento	$\chi$
F	3,98	O	3,44	Cl	3,16	N	3,04
Br	2,96	I	2,66	S	2,58	C	2,55
H	2,20	P	2,19	B	2,04	Si	1,90

1. (6 pontos) A alquilação de compostos 1,3-dicarbonílicos é uma estratégia de síntese útil para acessar compostos polifuncionalizados. Um exemplo dessa reação é mostrada abaixo e é conduzida em duas etapas. Na primeira, a pentano-2,4-diona tem seu hidrogênio mais ácido abstraído por uma base. O ânion formado é subsequentemente reagido com um haleto de alquila (RX), introduzindo o substituinte alquil na matriz 1,3-dicarbonílica.



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.

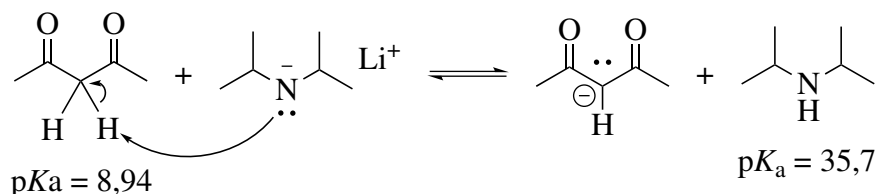
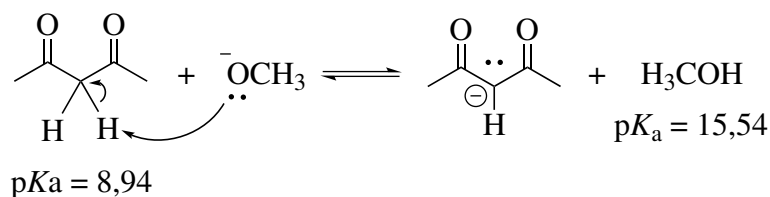
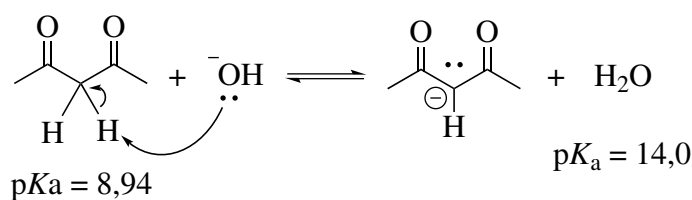
Tabela 1: Almoxarifado de substâncias a serem usadas na primeira etapa da alquilação da pentano-2,4-diona com seus respectivos valores de  $pK_aH$  (valor de  $pK_a$  do ácido conjugado), em 25 °C.

Reagente	$pK_aH$
KOH (Hidróxido de potássio)	14,0
NaOCH <sub>3</sub> (Metóxido de sódio)	15,54
 Li <sup>+</sup>	35,7
(Diisopropilamideto de lítio - LDA)	

Qual reagente você usaria para desprotonar a pentano-2,4-diona de forma mais eficiente? Escreva o mecanismo da etapa de desprotonação utilizando a base que você escolheu.

### Resposta:

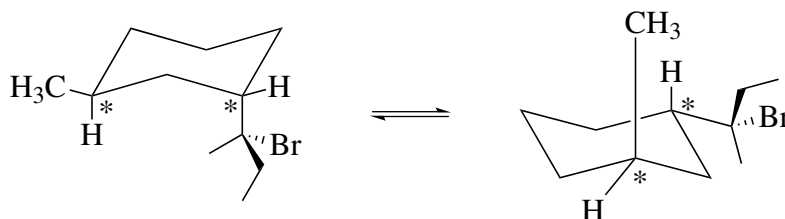
Considerando que o  $pK_a$  da pentano-2,4-diona é igual a 8,94, a desprotonação ideal será feita com bases cujo  $pK_aH$  ( $pK_a$  do ácido conjugado) seja superior ao da pentano-2,4-diona. Sendo assim, percebe-se que todas as bases utilizadas possuem  $pK_aH$  adequado para promover a desprotonação de forma eficiente.



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  $\Delta G$  no sentido direto fica negativo e a reação fica espontânea. Todavia, percebe-se que a diferença entre a acidez da pentano-2,4-diona e da diisopropilamina é maior que entre a ftalimida e os outros ácidos

conjugados – i.e.,  $\Delta pK_a = 26,76$ ; 6,6 e 5,06, respectivamente. Logo, considera-se que o equilíbrio envolvendo o LDA é o mais deslocado na direção de formação dos produtos. Sendo assim, a base mais recomendada, nesse caso, seria o LDA.

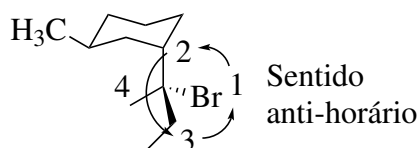
2. (6 pontos) Sabe-se que a conformação cadeira de análogos do cicloexano é a mais estável para esse tipo de composto. Além disso, sabe-se que duas conformações cadeira de um mesmo composto estabelecem um equilíbrio em solução. Considere o equilíbrio químico abaixo.



- (a) Indique se os substituintes dos átomos de carbono marcados com um asterisco (\*) possuem geometria relativa *cis* ou *trans*. Além disso, para cada um desses substituintes, indique se possui configuração *R* ou *S*.
- (b) Qual conformação cadeira é a mais favorecida no equilíbrio?

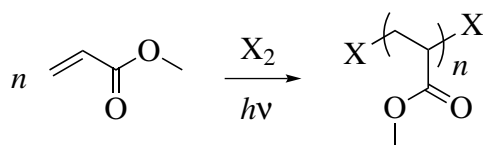
### Resposta:

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 substituintes metil ( $\text{CH}_3$ ) e o 1-bromobutan-2-il em *trans*, pois ambos estão em direções opostas em relação ao plano médio das ligações C–C da cadeira. O substituinte metil possui quatro átomos iguais ligados ao átomo de carbono e, portanto, não é um carbono quiral. O outro centro, todavia, possui configuração absoluta *S*.



Na letra b, tem-se que a conformação cadeira mais favorecida no equilíbrio é a que contém o grupo mais volumoso na posição equatorial, diminuindo as interações 1,3-diaxiais desestabilizantes. Logo, a conformação da direita é mais favorecida no equilíbrio.

3. (7 pontos) O poliacrilato de metila (PMA) é um polímero muito empregado em acabamentos de produtos têxteis e é produzido por uma reação de poliadição, conforme mostrado abaixo.



X = Cl, Br ou I

(a) Os valores das ligações X-X, em  $\text{kJ mol}^{-1}$ , estão mostrados na tabela abaixo.

Tabela 2: Valores de energia para a homólise da ligação X-X (X = Cl, Br e I), em  $\text{kJ mol}^{-1}$ .

Ligação	$\Delta G, \text{X-Y} \longrightarrow \text{X}\cdot + \text{Y}\cdot$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Cl-Cl	243
Br-Br	192
I-I	151

Considerando que a radiação vermelha possui energia igual a  $170,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ , qual dos halogênios você usaria para promover a poliadição com rendimentos apreciáveis na presença dessa radiação?

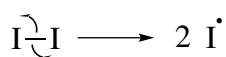
(b) Mostre o mecanismo da formação do poliacrilato de metila (PMA) a partir do acrilato de metila e o halogênio usado na questão anterior, na presença de radiação vermelha.

**Resposta:**

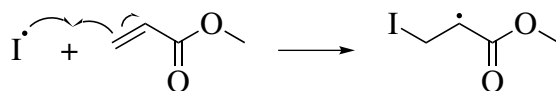
Na letra a, considerando que a radiação vermelha possui energia igual a  $170,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  e que a radiação é quantizada, apenas a ligação I-I seria fraca o suficiente para que a radiação fosse capaz de induzir a cisão homolítica e gerar dois radicais I·.

Na letra b, o mecanismo é mostrado abaixo.

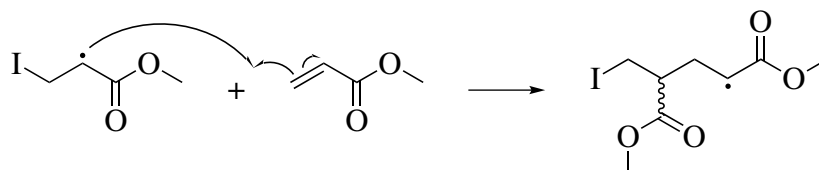
*Formação do iniciador*



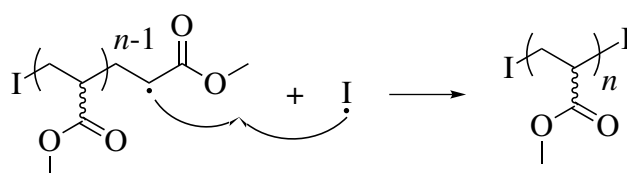
*Iniciação*



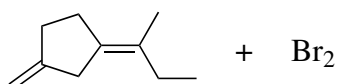
*Propagação*



*Término*



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

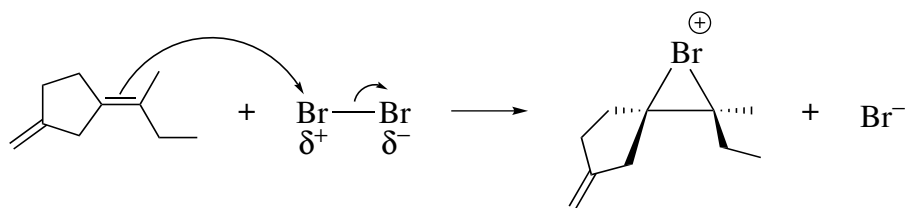


- (a) Indique se as ligações duplas do alceno utilizado são *E* ou *Z*.
- (b) Qual das ligações duplas do substrato é a mais reativa? Mostre o mecanismo da formação do produto majoritário e, caso tal produto possua estereoisômeros, mostre-os e indique as configurações de seus carbonos quirais como *R* ou *S*.

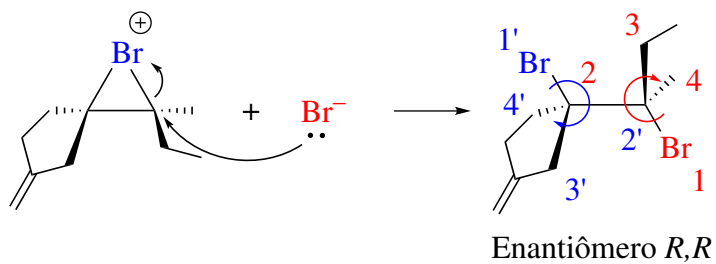
### Resposta:

Na letra a, a ligação dupla à esquerda possui dois substituintes iguais (H), não possuindo estereoisômeros. A dupla à direita é *Z*, pois os substituintes de maior prioridade estão na mesma face da ligação dupla.

Na letra b, a ligação dupla mais substituída é a mais reativa, pelo fato do maior número de hiperconjugações aumentar a energia do orbital ocupado de maior energia (HOMO), no caso o  $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ . O mecanismo de formação do produto majoritário é mostrado abaixo.



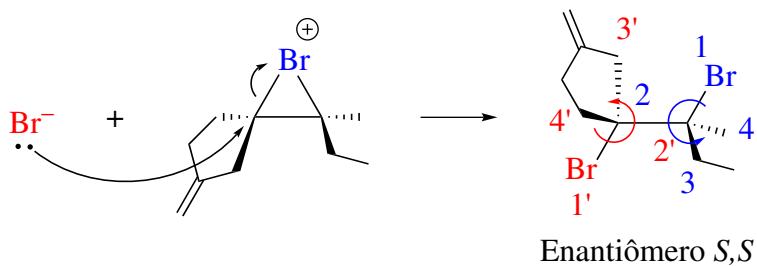
*Caminho A:*



C-Br: grupo de menor prioridade para trás e sentido horário (*R*)

C-Br: grupo de menor prioridade para trás e sentido horário (*R*)

*Caminho B:*



C-Br: grupo de menor prioridade para frente e sentido horário (*S*)

C-Br: grupo de menor prioridade para trás e sentido anti-horário (*S*)

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