

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	1,0	
2	0,5	
3	1,0	
4	0,5	
Total:	3,0	

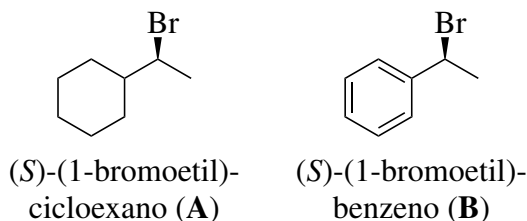
Instruções:

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.

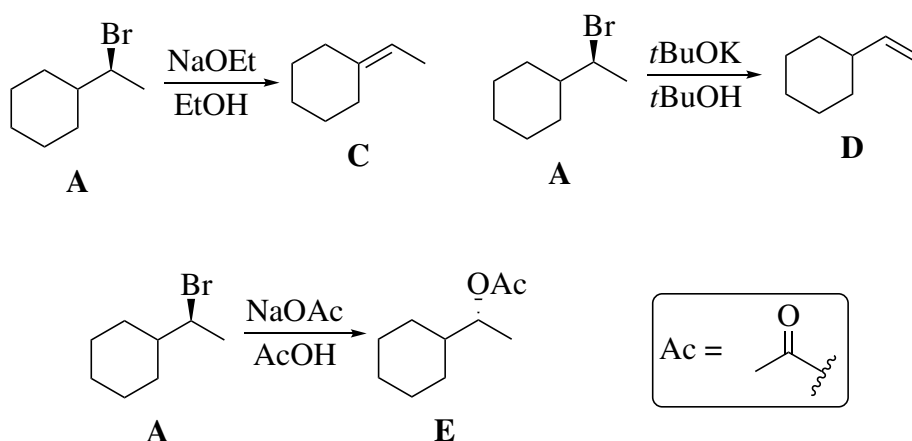
Valores de eletronegatividade de Pauling (χ).

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

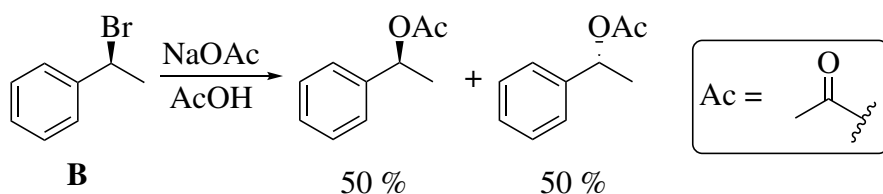
1. (1,0) Ao conduzir um estudo sobre competição entre reações de eliminação e substituição, um pesquisador decidiu estudar o comportamento do (*S*)-(1-bromoetil)cicloexano (**A**) e do (*S*)-(1-bromoetil)benzeno (**B**) sob diferentes condições.



- (a) Primeiramente, ele observou que, na presença de etóxido de sódio em etanol, o produto majoritário era o etilidenocicloexano (**C**). Na presença de *tert*-butóxido de potássio em *tert*-butanol, o produto majoritário era o vinilcicloexano (**D**). Na presença de acetato de sódio em ácido acético, o produto majoritário foi o acetato de (*R*)-1-cicloexiletila (**E**). Explique a formação majoritária dos produtos em suas respectivas condições.



(b) Quando o (*S*)-(1-bromoetil)cicloexano (**A**) é trocado pelo (*S*)-(1-bromoetil)benzeno (**B**) e reagido com acetato de sódio em ácido acético, observou-se a formação de uma mistura racêmica do acetato de (*R*)- e (*S*)-1-cicloexiletila. Justifique os resultados obtidos em comparação com o obtido no item anterior.

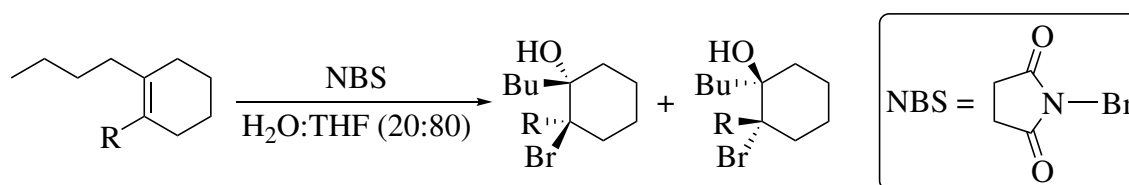


Resposta:

Na letra **a**, o produto majoritário **C** é obtido por usar uma *base forte* com um *substrato secundário*, favorecendo o mecanismo E2 com o produto de Zaitsev – *i.e.*, dupla mais substituída. O produto majoritário **D** é favorecido por usar uma *base forte e volumosa* com um *substrato secundário*, favorecendo o mecanismo E2 com o produto de Hofmann – *i.e.*, dupla menos substituída, favorecida pelo impedimento estérico da base. O produto majoritário **E** é favorecido pelo uso de uma *base fraca e nucleofílica* – *i.e.*, macia pela conjugação do grupo acetato – com um *substrato secundário*, favorecendo S_N2, que é comprovada pela inversão de configuração do produto.

Na letra **b**, observou-se a formação de um racemato, sendo um indicativo que ocorreu S_N1, pois a formação do carbocátion faz com que o acetato possa atacar qualquer uma de suas faces. A formação do carbocátion é favorecida frente ao derivado com cicloexano por ser benzílico, que é altamente estável pela conjugação do orbital 2*p* vazio do carbocátion com sistema π do anel aromático (π_{C=C} → 2*p*).

2. (0,5) Uma pesquisadora decidiu analisar a reatividade de análogos do 1-butilcicloex-1-eno em uma reação de formação da haloidrinas.



Durante seus testes de reatividade, a pesquisadora observou que reagir o 1-butilcicloex-1-eno ($R = -H$, **A**), o 1-butil-2-metilcicloex-1-eno ($R = -CH_3$, **B**) e o 1-butil-2-cianocicloex-1-eno ($R = -CN$, **C**) com NBS (*N*-bromosuccinimida) na presença de uma solução $H_2O:THF$ 20:80 (v:v) resultou em diferentes velocidades de reação, como mostra a **Tabela 1**.

Tabela 1: Valores de constante de velocidade relativa (k_{rel}) obtidos para a reação de análogos do 1-butilcicloex-1-eno com NBS e uma solução $H_2O:THF$ 20:80 (v:v).

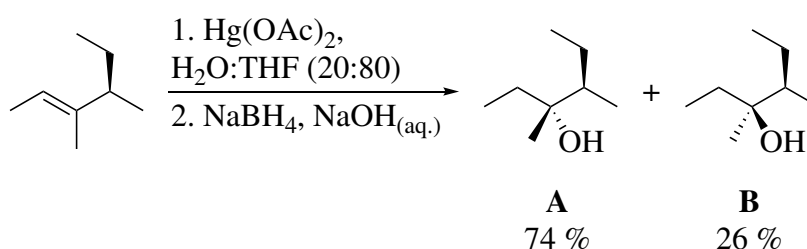
R	Análogo	k_{rel}
-H	1-butilcicloex-1-eno (A)	1
-CH ₃	1-butil-2-metilcicloex-1-eno (B)	40
-CN	1-butil-2-cianocicloex-1-eno (C)	0,05

Forneça uma racionalização dos valores de k_{rel} .

Resposta:

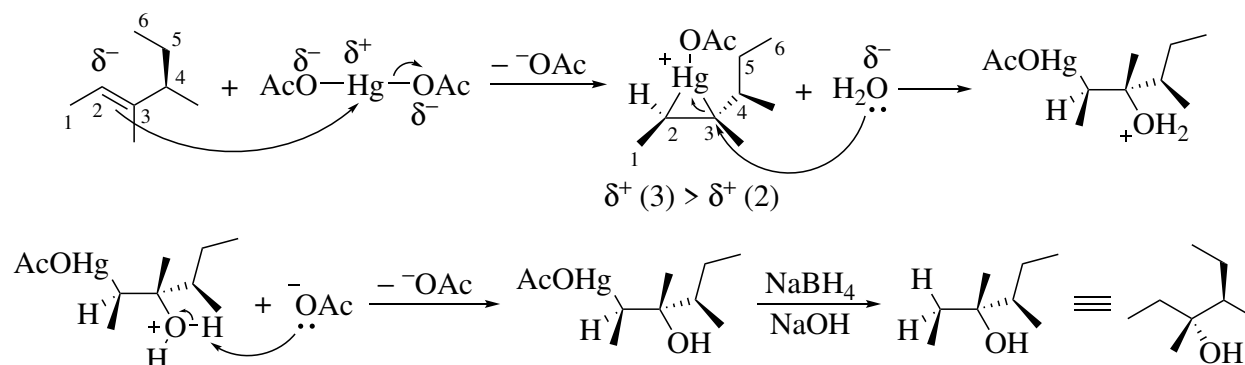
Observa-se um efeito estritamente eletrônico para a reação, já que a substituição do H pelo grupo $-CH_3$ aumentou a velocidade da reação, devido ao caráter σ -doador (hiperconjugação) – promovendo interações do tipo $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi_{C=C}^*$. Em contrapartida, a velocidade com o grupo ciano diminuiu por ser um substituinte π -retirador, removendo densidade eletrônica da ligação $C=C$ por interações do tipo $\pi_{C=C} \rightarrow \pi_{C\equiv N}^*$. Vale a pena ressaltar que os efeitos doadores modulam a velocidade da reação por modificarem a energia do HOMO da reação – *i.e.*, $\pi_{C=C}$ – para mais ou menos e tornando o sistema mais ou menos nucleofílico, respectivamente.

3. (1,0) Ao reagir o (*R,E*)-3,4-dimetilex-2-eno com acetato de mercúrio(II) dissolvido em uma solução $H_2O:THF$ 20:80 (v:v) e depois com $NaBH_4$ em uma solução aquosa 3 mol L^{-1} de $NaOH$, dois produtos foram obtidos. Mostre a formação dos produtos e justifique as porcentagens obtidas de cada isômero.



Resposta:

O mecanismo para a formação do produto **A** é mostrado a seguir.



A formação do produto **B** ocorre pela formação do intermediário mercurínio pela outra face da ligação C=C. Observou-se que o isômero com o grupo OH *trans* ao grupo etil foi formado em maior quantidade quando comparado ao *cis*. Isso pode ser explicado pelo impedimento estérico fornecido pelo substituinte durante a etapa de S_N2 ao mercurínio pela água que, considerando o resultado experimental, foi mais preponderante que o impedimento estérico durante a formação desse intermediário. Esse impedimento durante a etapa de S_N2 fez com que o ataque fosse efetuado, preferencialmente, pela face oposta ao grupo etil.

4. (0,5) Um grupo de pesquisadores ficou encarregado de comparar duas metodologias de hidratação para uma série de alcenos análogos ao propeno. Esses métodos incluíam (i) reagir o composto com uma solução aquosa 50 g L⁻¹ de H₂SO₄ à temperatura ambiente e (ii) reagir o alceno com uma solução H₂O:THF 20:80 (v:v) de acetato de mercúrio(II), Hg(OAc)₂, e tratar o produto com boroidreto de sódio, NaBH₄, em uma solução 3 mol L⁻¹ de NaOH. Os pesquisadores compilaram os dados obtidos na **Tabela 2**.

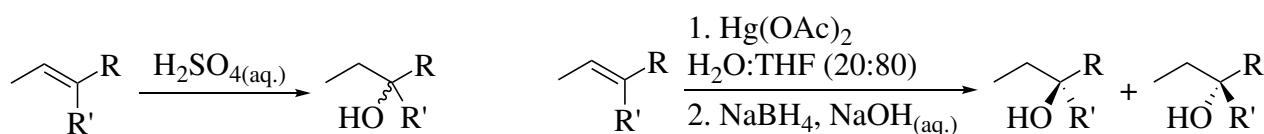


Tabela 2: Valores de constante de velocidade relativa (k_{rel}) obtidos para diferentes análogos do propeno utilizando (i) uma solução aquosa 50 g L⁻¹ de H₂SO₄ à temperatura ambiente ($k_{\text{rel,H}_3\text{O}^+}$) e (ii) uma solução H₂O:THF 20:80 (v:v) de Hg(OAc)₂ e, em seguida, NaBH₄ em uma solução 3 mol L⁻¹ de NaOH ($k_{\text{rel,Hg}}$).

R	R'	$k_{\text{rel,H}_3\text{O}^+}$	$k_{\text{rel,Hg}}$
-H	-H	1	1
-H	-CH ₃	20	0,8
-CH ₃	-CH ₃	40	15

Forneça uma racionalização dos dados obtidos pelos pesquisadores.

Resposta:

Pode-se observar que, para a hidratação da ligação C=C na presença de H₃O⁺, o efeito foi predominantemente eletrônico, já que o aumento da substituição dessa ligação resultou no aumento da velocidade da reação para ambas as substituições comparadas ao par H/H – 20 vezes para a dupla dissubstituída e 40 para a trissubstituída. Esse efeito eletrônico está relacionado ao aumento da energia do HOMO do alceno – *i.e.*, $\pi_{\text{C}=\text{C}}$ – pela interação $\sigma_{\text{C-H}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{C}}$, tornando o composto mais reativo nessa reação.

Todavia, observa-se uma competição para a reação de oximercuração, na qual o alceno dissustituído foi menos reativo que o monossustituído, provavelmente pela preponderância do efeito estérico que aumenta a energia do TS para a formação do mercurínio e/ou da abertura desse intermediário pela água. Porém, o efeito eletrônico volta a ser decisivo quando se compara o trissustituído com o dissustituído.

Tabela Periódica dos Elementos

18 V III A

[illegible]