

INTRODUÇÃO À QUÍMICA ORGÂNICA

SOLUÇÕES DOS PROBLEMAS

## Errata

1.1 i)  $\text{CH}_3\text{H}_5\text{FO}$  deve ler-se  $\text{C}_3\text{H}_5\text{FO}$

1.7 a)  $(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2\text{OH}$  deve ler-se  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$

## Índice

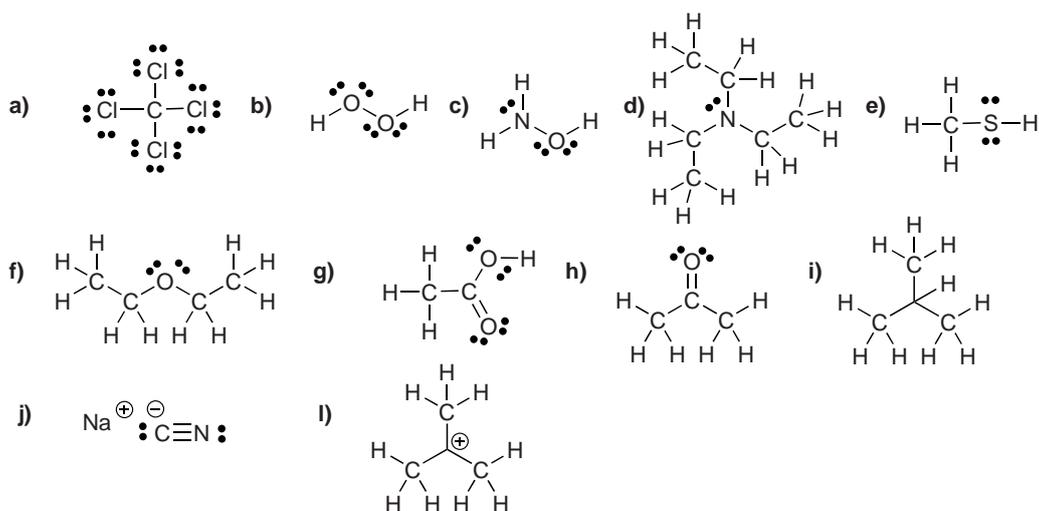
A.1 LIGAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS	p. 3
A.2 DESLOCALIZAÇÃO E CONJUGAÇÃO ELETRÔNICA	p. 8
A.3 ESTEREOQUÍMICA	p. 13
A.4 UMA REAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA: NOÇÕES FUNDAMENTAIS	p. 19
A.5 REAÇÕES ÁCIDO-BASE	p. 22
A.6 SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM ÁTOMOS DE CARBONO SATURADOS	p. 26
A.7 ELIMINAÇÃO	p. 31
A.8 REAÇÕES NÃO RADICALARES EM INSATURAÇÕES CARBONO-CARBONO	p. 36
A.9 REAÇÕES RADICALARES	p. 40
A.10 ADIÇÃO NUCLEÓFILA AO GRUPO CARBONILO	p. 41
A.11 SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM GRUPOS CARBONILO	p. 43
A.12 SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM GRUPOS CARBONILO COM PERDA DO OXIGÊNIO CARBONÍLICO	p. 49
A.13 OXIDAÇÃO-REDUÇÃO: INTERCONVERSÃO ENTRE ÁLCOOIS E GRUPOS CARBONILO	p. 51
A.14 QUÍMICA DO CARBONO $\alpha$ EM GRUPOS CARBONILO	p. 52
A.15 ADIÇÃO CONJUGADA	p. 56
A.16 AROMÁTICOS	p. 58

## A.1 LIGAÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURA EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS

## Problema 1.1

a) 1; b) 0; c) 2; d) 1; e) 0; f) 0; g) 1; h) 0; i) 1; j) 1.

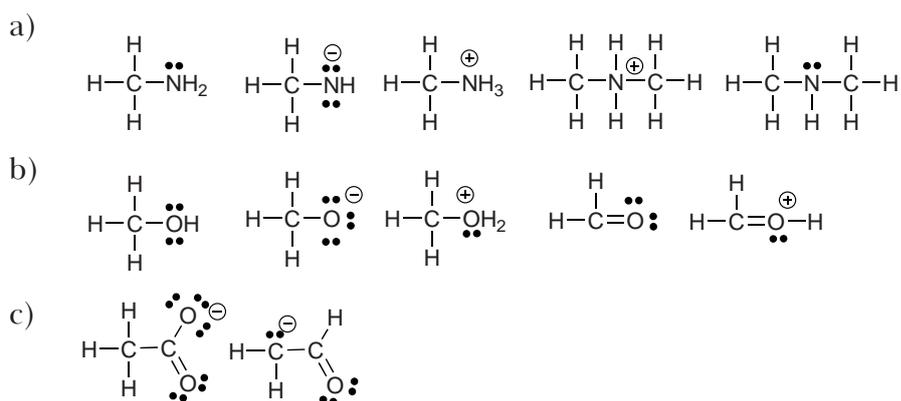
## Problema 1.2



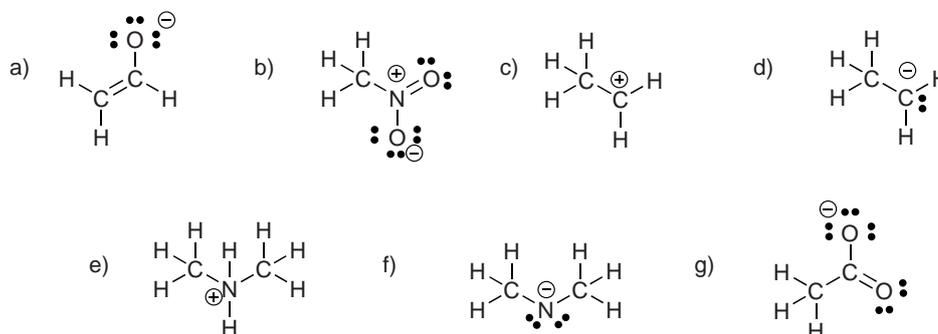
## Problema 1.3

a) 0, +1. b) -1, 0, +1. c) -1, 0, +1. d) -1, 0.

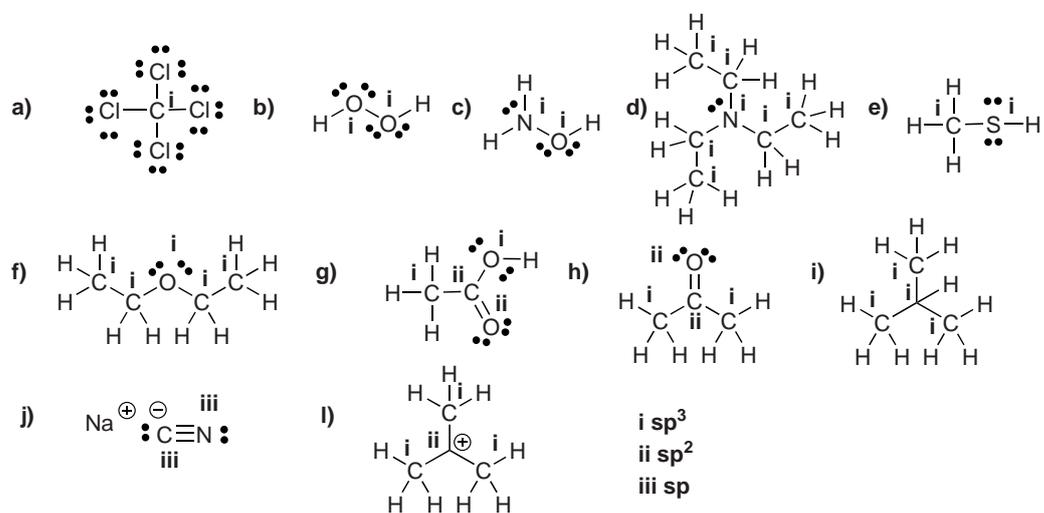
## Problema 1.4



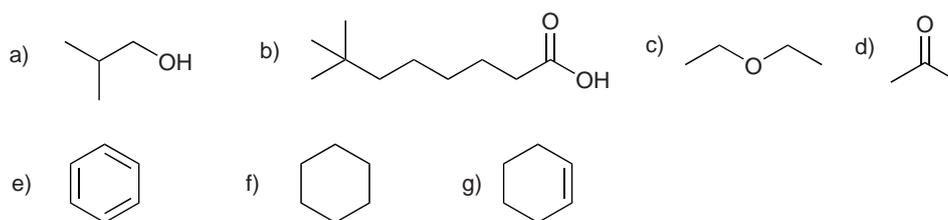
## Problema 1.5



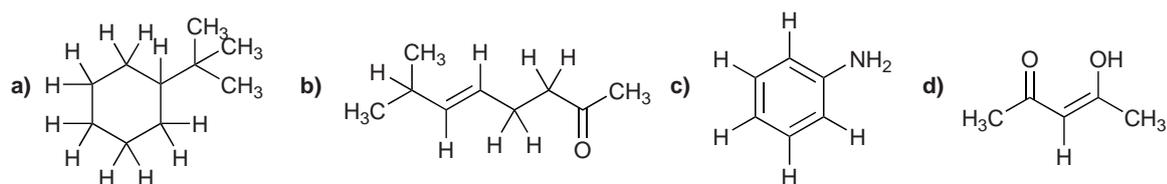
## Problema 1.6

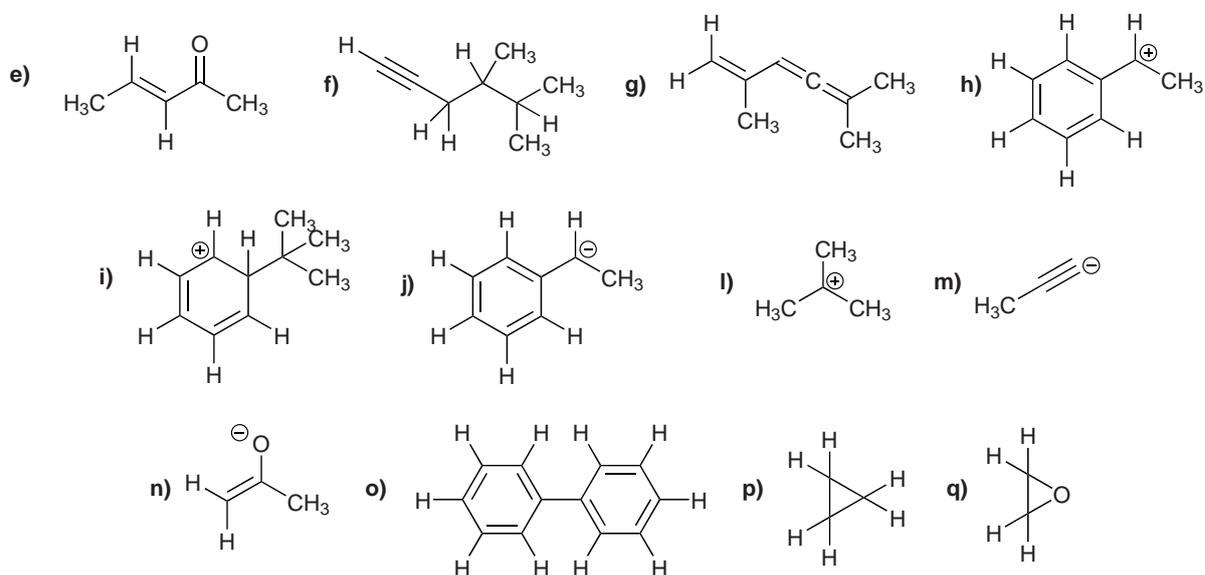


## Problema 1.7

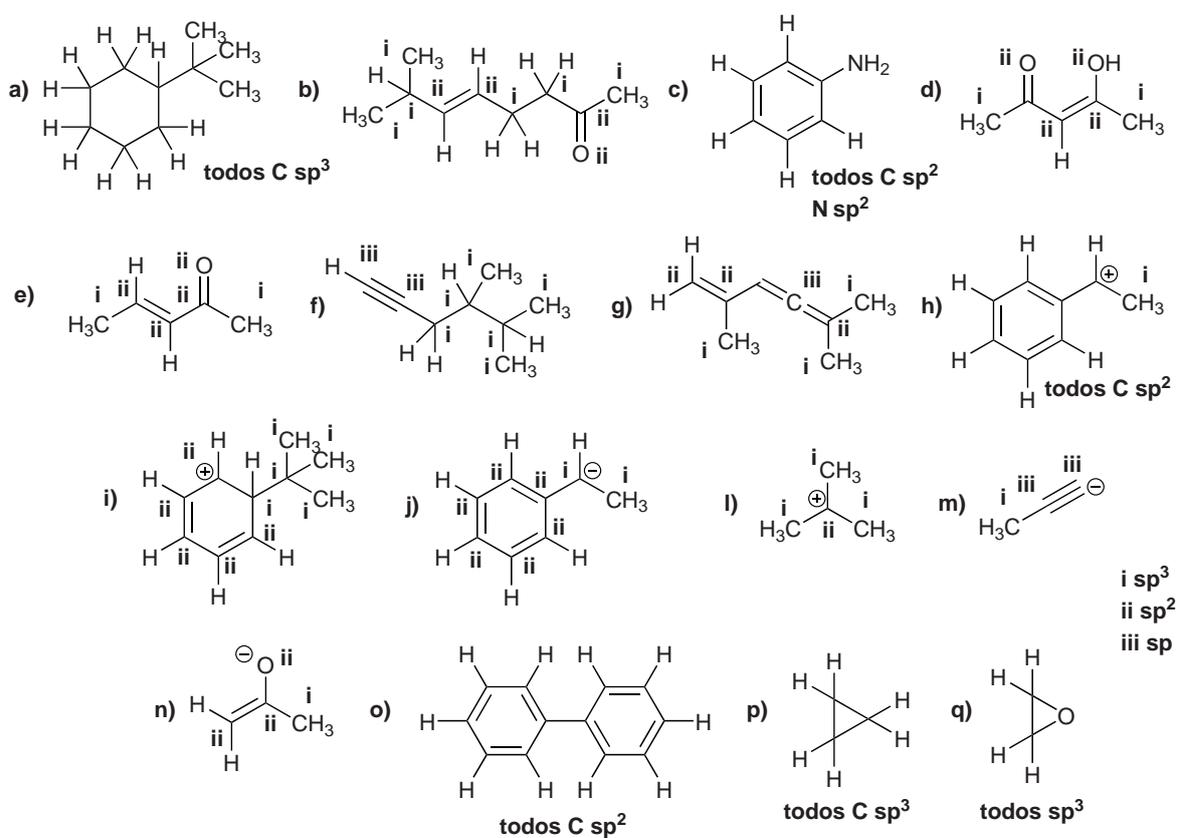


## Problema 1.8

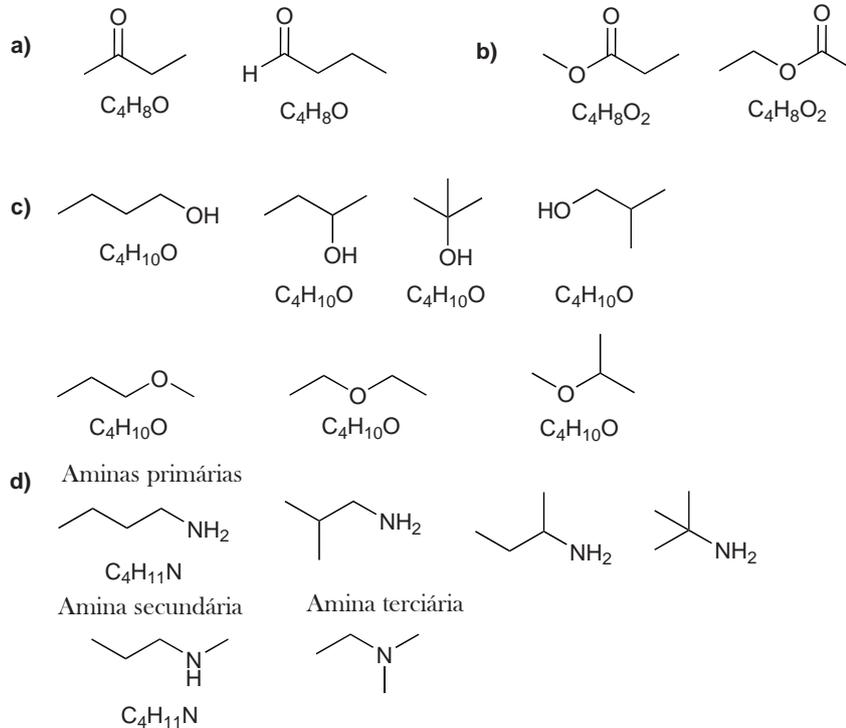




Problema 1.9



## Problema 1.10



## Problema 1.11

- Vanilina;
- MTBE, citalopram
- Cisteína, histamina, gabapentina.
- Ranitidina
- Gabapentina, captopril
- $(CH_3)_2CH$  no aroma da maçãs
- Sertralina, coniina.
- Nicotina, citalopram, ranitidine.
- Paracetamol, aspartame, captopril.
- Aroma de maçãs, aspartame, componentede supercola.
- Vanilina, paracetamol.
- Gabapentina (amina, ácido carboxílico), paracetamol (fenol, amida), citalopram (nitriolo, éter, amina) e captopril (ácido carboxílico, amida, tiol).
- Cisteína, odor da toranja e do texugo, marcado do gás natural, captopril.
- Feromona da mosca, odor do texugo, estireno, componente da supercola, ranitidine.
- Em MTBE, o carbono com três grupos metilo; aroma do óleo de rosas, o carbono com

dois grupo metilo; citalopram (o átomo de carbono to éter cíclico ligado ao anel aromático com o flúor); gabapentina (o átomo de carbono do ciclo ligado aos dois substituintes).

q) Ionona.

r) TNT, ranitidina.

s) Amida e ésteres, ver i, e j.

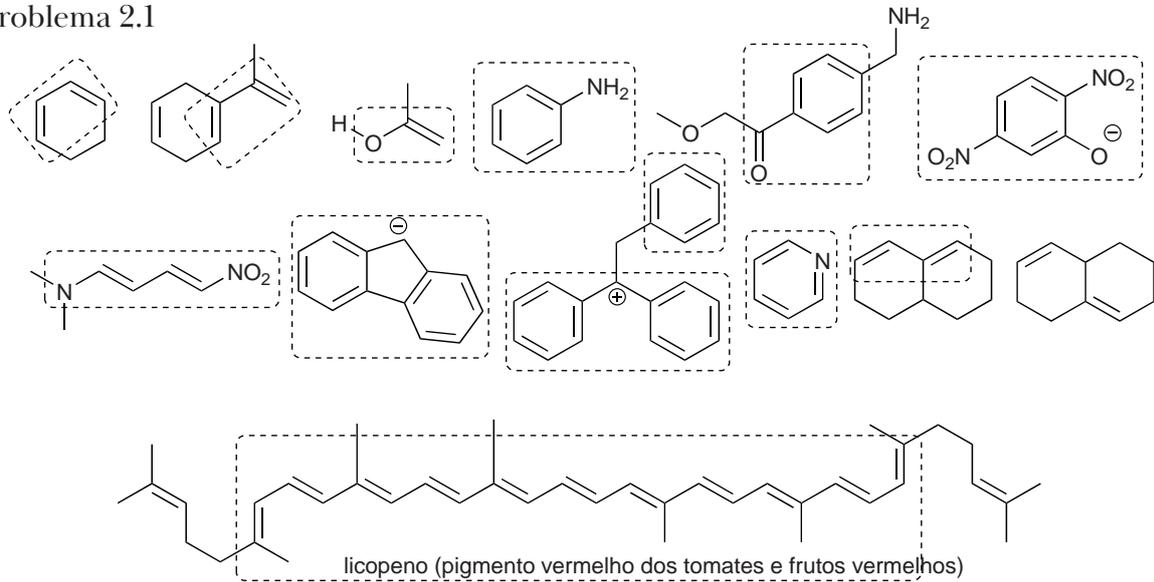
t)  $\text{Me}_3\text{C}$  em MTBE.

u)  $\text{PhCH}_2$ , no aspartame.

v) Éster, nitrilo e alceno.

## A.2 DESLOCALIZAÇÃO E CONJUGAÇÃO ELETRÔNICA

## Problema 2.1

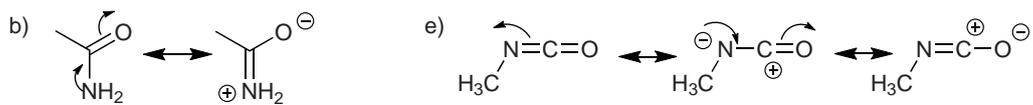


## Problema 2.2

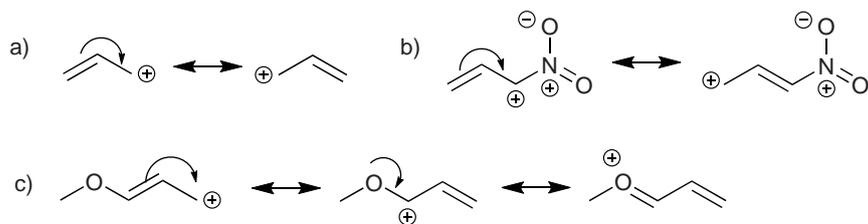
ver pg 36.

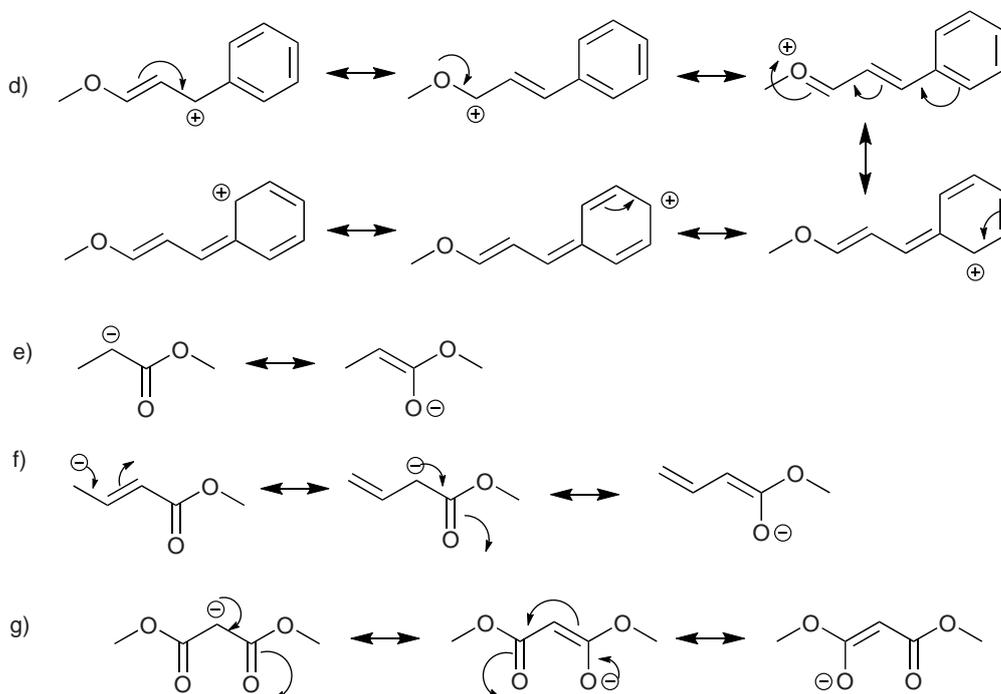
## Problema 2.3

a) Não; b) Sim; c) Não, segunda estrutura impossível (N com 10 elétrons valência); d) Não; e) Sim.



## Problema 2.4





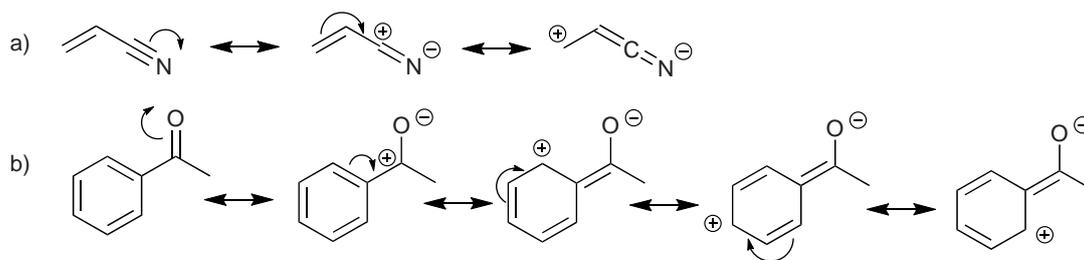
### Problema 2.5

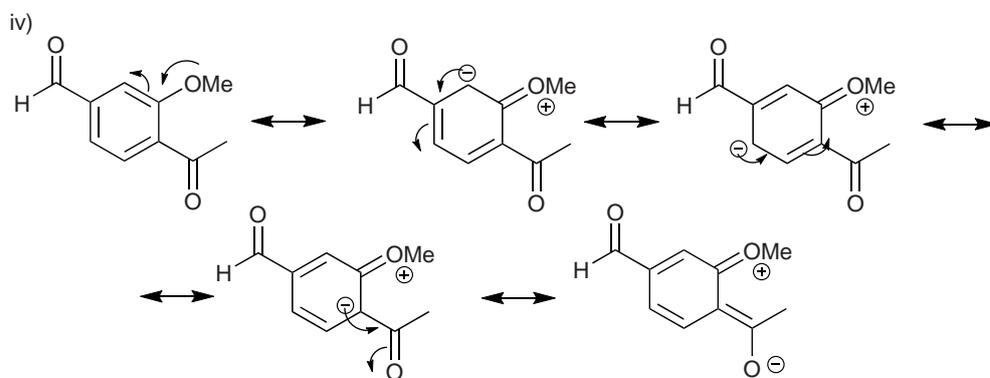
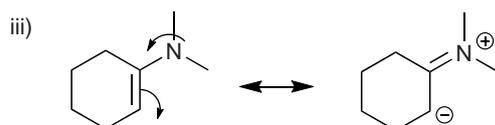
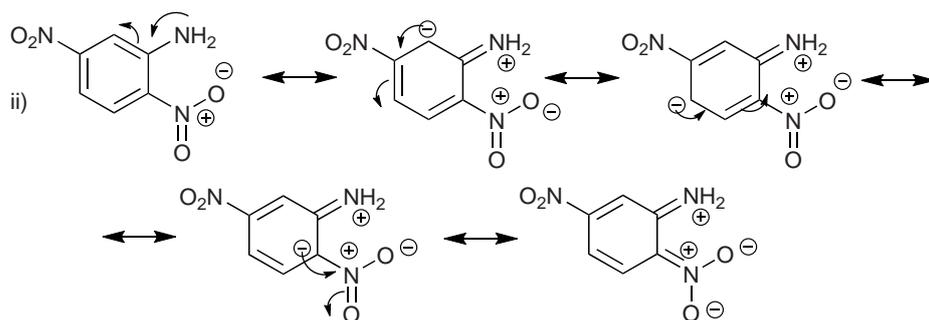
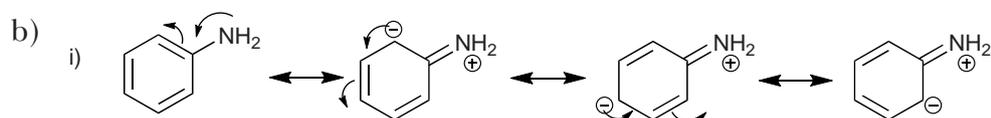
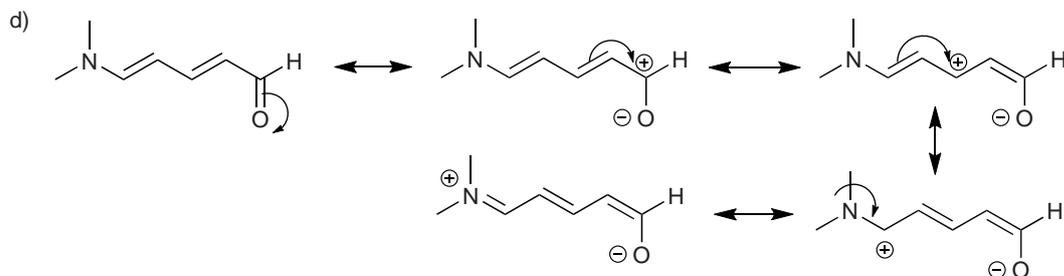
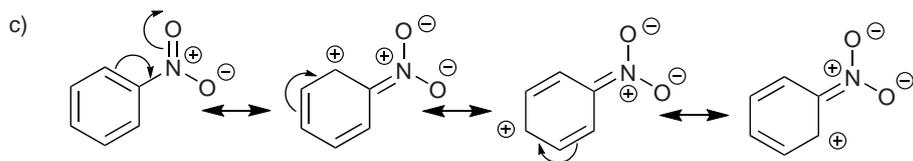
a) No carbonato existem três contributores idênticos, com carga num átomo de oxigénio. Todas as ligações C–O são idênticas e a carga negativa está distribuída por todos os oxigénios.

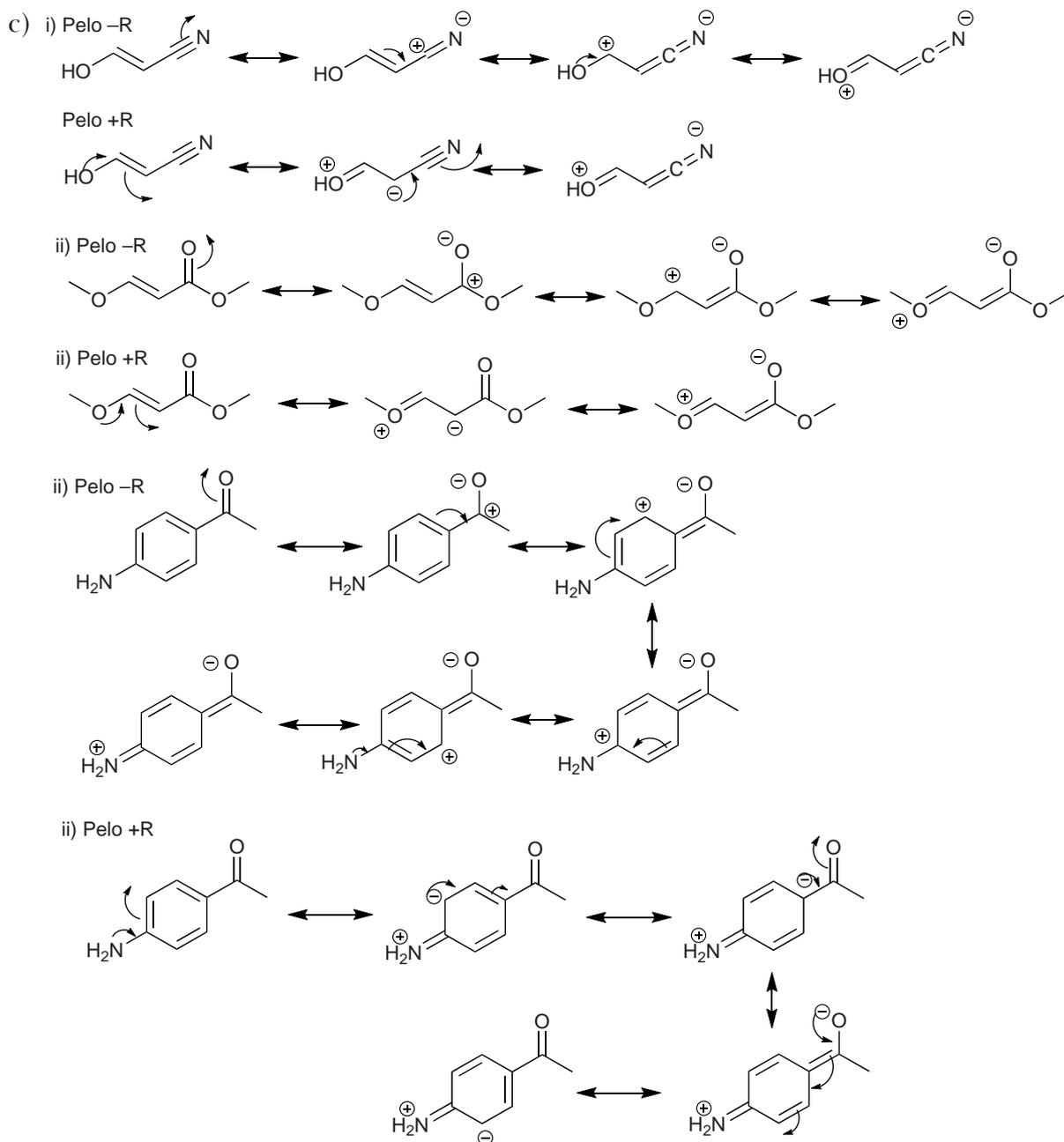
b) No acetato existem dois contributores idênticos, com carga num átomo de oxigénio. Todas as ligações C–O são idênticas e a carga negativa está distribuída por todos os oxigénios.

c) O benzeno tem dois contributores idênticos: olhando a dois átomos de carbono consecutivos, num dos contributores há uma ligação simples entre eles, enquanto no segundo uma ligação dupla. A estrutura do benzeno é regular.

### Problema 2.6







### Problema 2.7

a) O átomo de flúor remove densidade eletrônica e diminui a basicidade, sendo A menos básico do que B.

b) Tal como em a) a existência de grupos eletroatratores reduz a densidade de carga no oxigênio e a basicidade. Assim, o último composto é o menos básico, seguido pelo primeiro. O composto sem átomos de flúor será o mais básico.

**Problema 2.8**

- a) O primeiro composto é aromático, o segundo não o é (não tem sexteto eletrônico em conjugação cíclica).
- b) Ambos os compostos aromáticos.
- c) Os compostos aromáticos são: com sexteto eletrônico em conjugação cíclica, ii, iii e v; com dez elétrons em conjugação cíclica, viii e ix; com catorze elétrons em conjugação cíclica, xi.

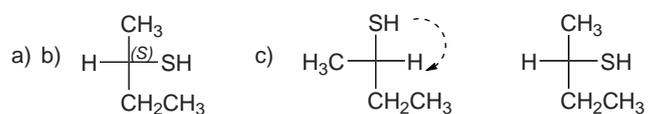
## A.3 ESTEREOQUÍMICA

Problema 3.1 ver p. 58

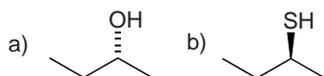
Problema 3.2 ver p. 59

Problema 3.3 ver p. 59

Problema 3.4

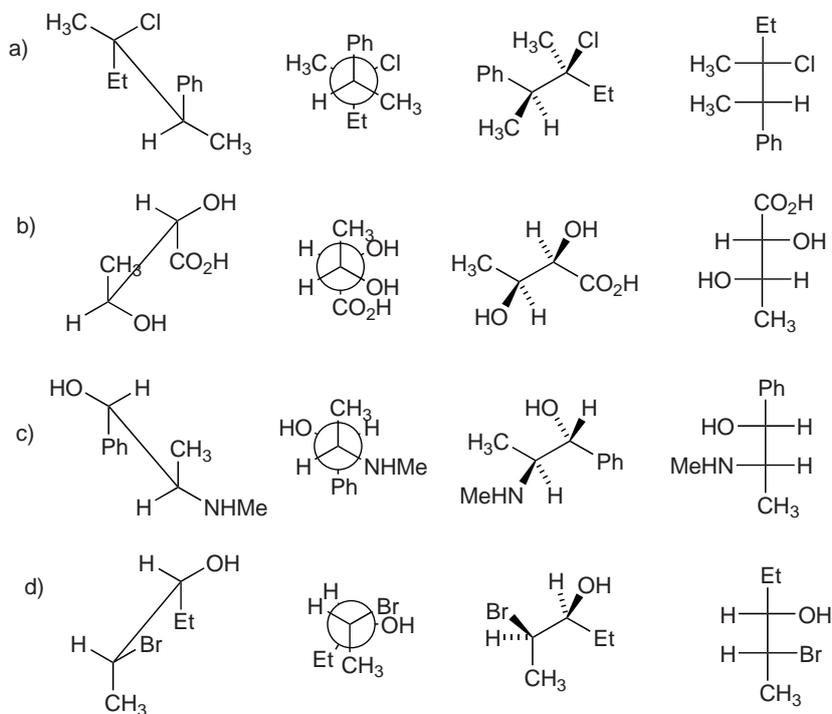


Problema 3.5

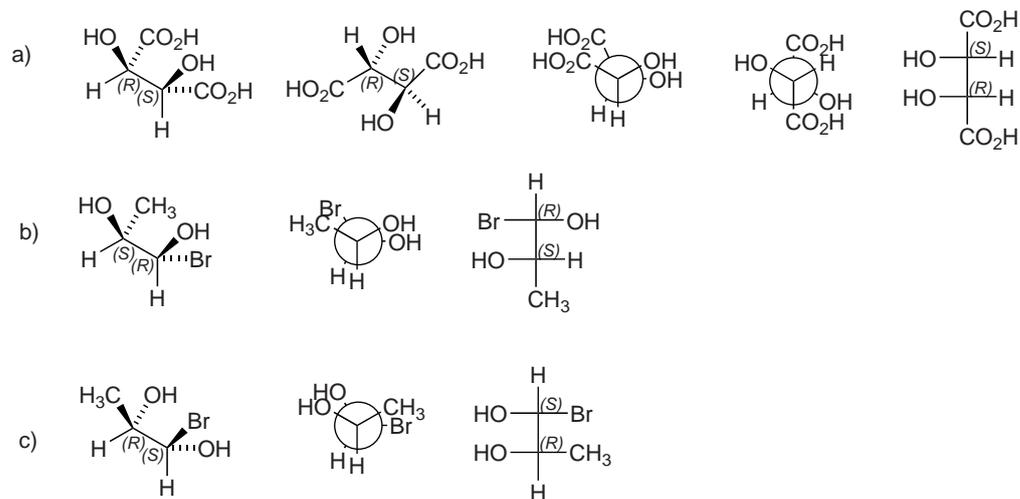


Problema 3.6 ver p. 61

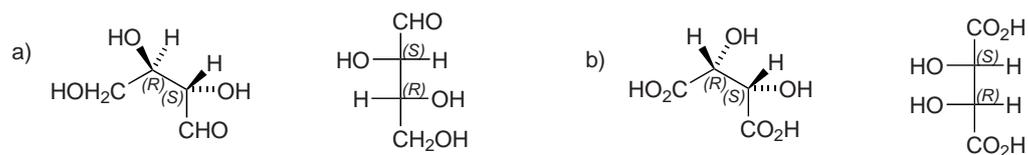
Problema 3.7



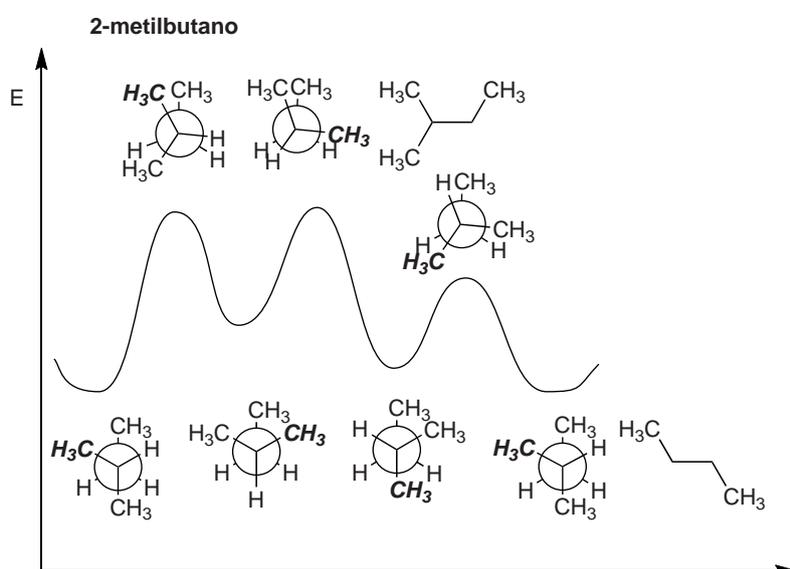
## Problema 3.8



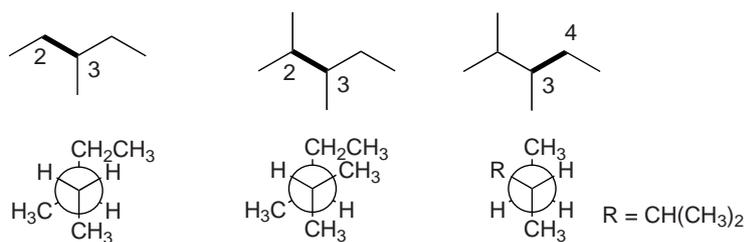
## Problema 3.9



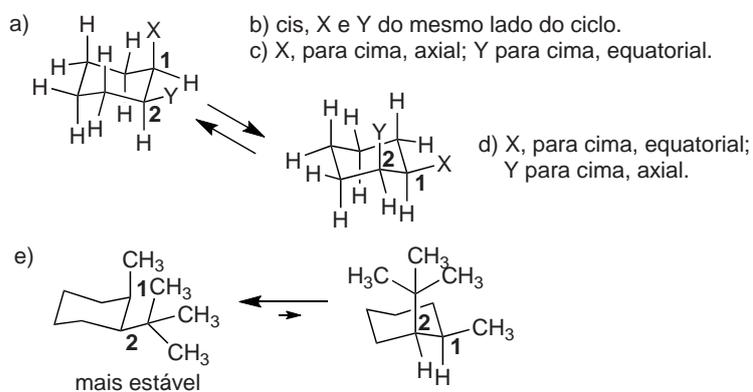
## Problema 3.10



## Problema 3.11

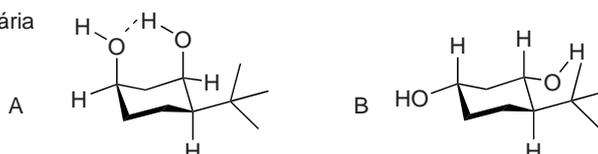


## Problema 3.12



## Problema 3.13

Apenas em A temos a proximidade necessária à formação da ponte de hidrogénio.

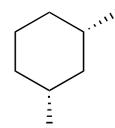
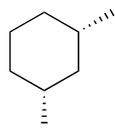
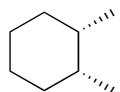
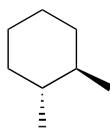
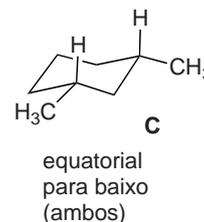
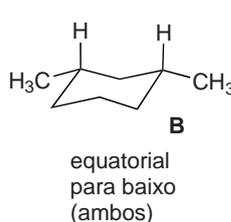
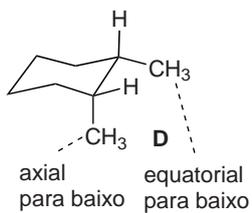
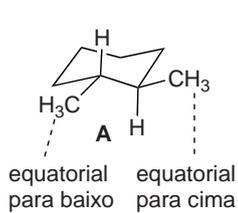


## Problema 3.14

(1*R*,2*R*)-1,2-dimethylcyclohexane

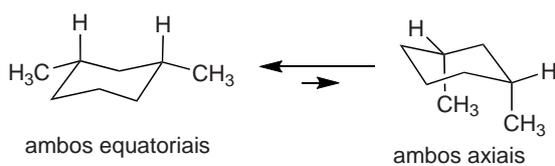
(1*R*,2*S*)-1,2-dimethylcyclohexane

B = C.  
(1*R*,3*S*)-1,3-dimethylcyclohexane (1*R*,3*S*)-1,3-dimethylcyclohexane

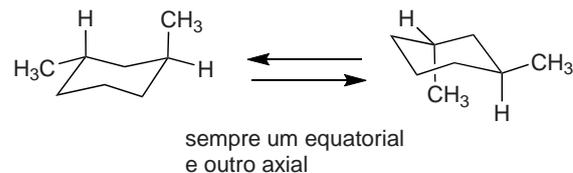


## Problema 3.15

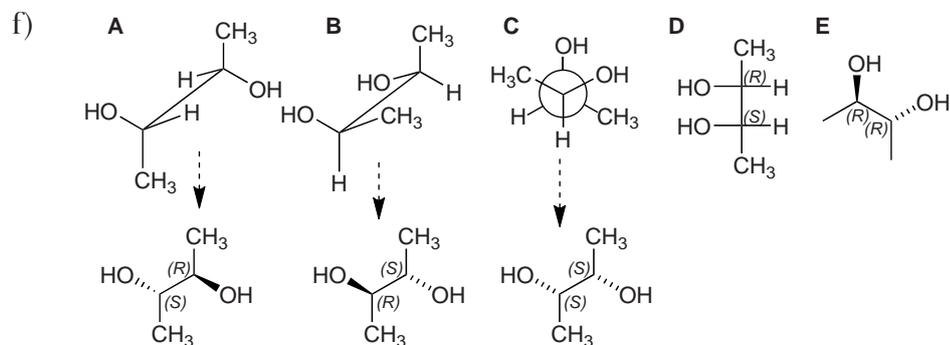
Composto *cis* (mais estável)



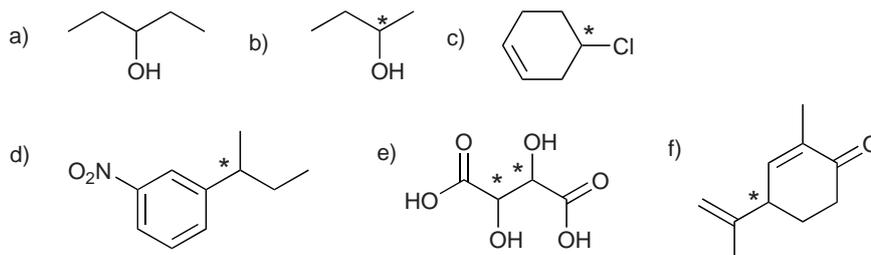
Composto *trans*



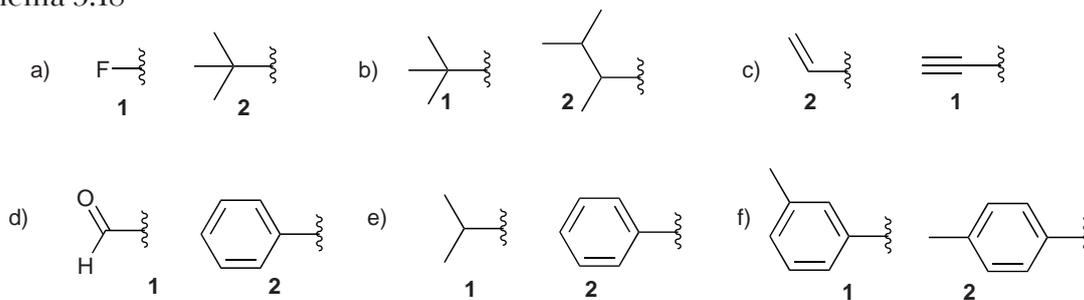
Problema 3.16 a) Mesmo composto; b) Enantiômeros; c) Diastereómeros; d) Mesmo composto; e) Mesmo composto;



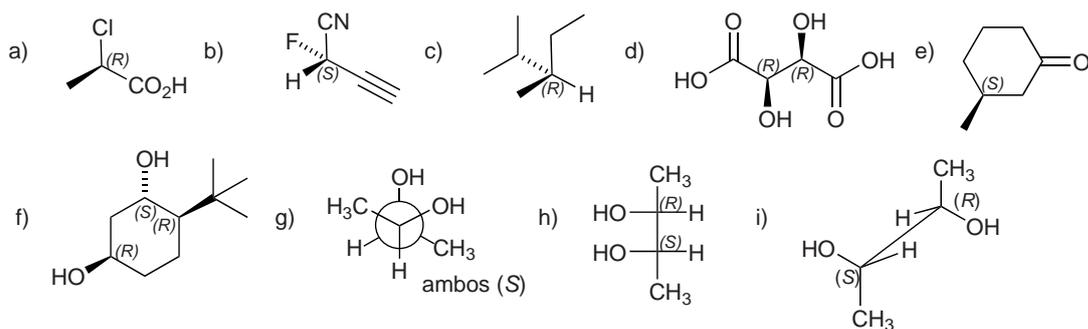
Problema 3.17



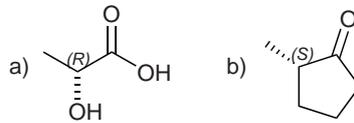
Problema 3.18



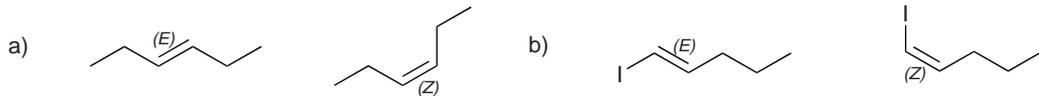
Problema 3.19



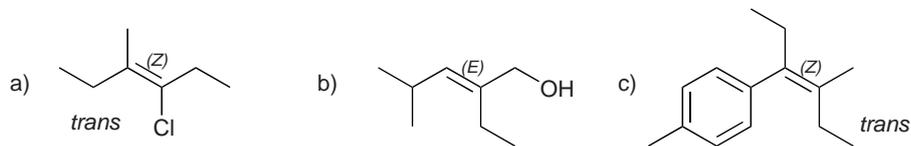
## Problema 3.20



## Problema 3.21



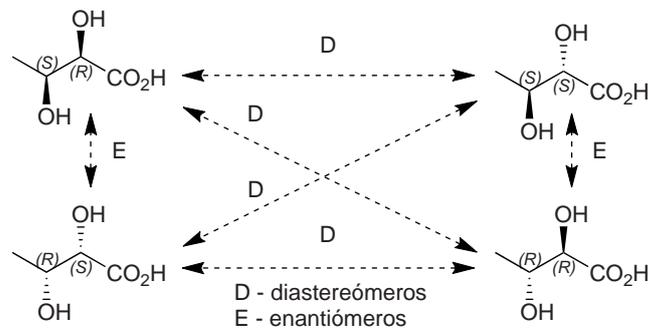
## Problema 3.22



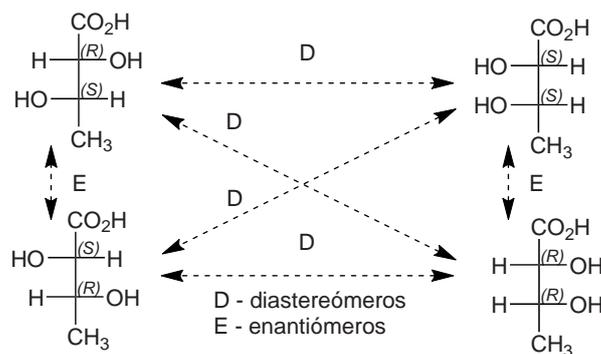
## Problema 3.23

O composto apresenta um átomo de carbono assimétrico e também pode ter isômeros *E/Z* em torno da ligação dupla CC: Assim temos quatro isômeros: *R/Z*, *R/E*, *S/E*, *S/Z*.

## Problema 3.24

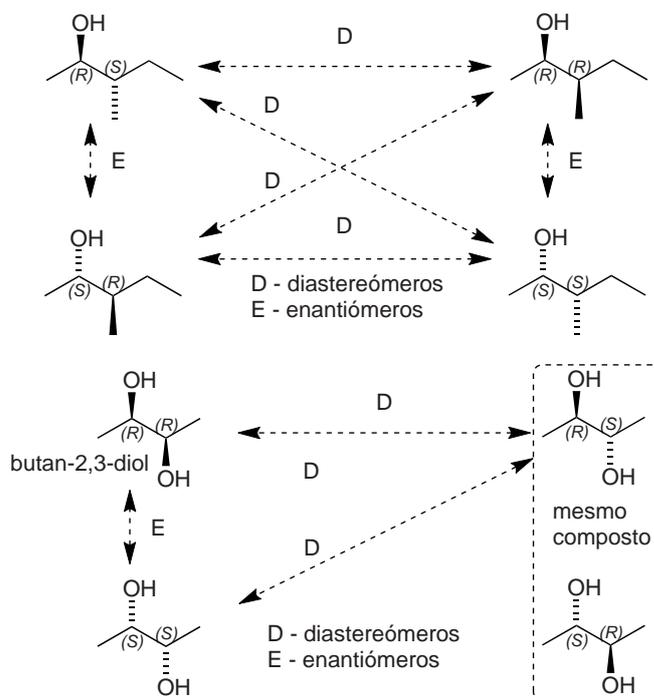


## Problema 3.25



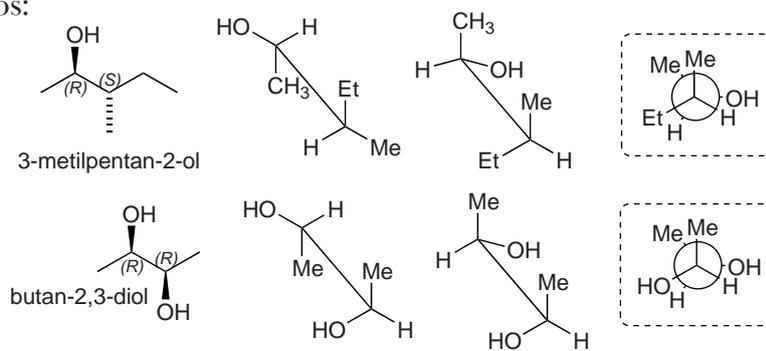
## Problema 3.26

a, b)

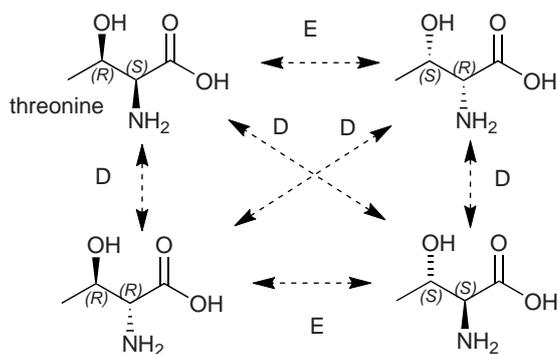


d) Não.

e) Dois exemplos:



## Problema 3.27



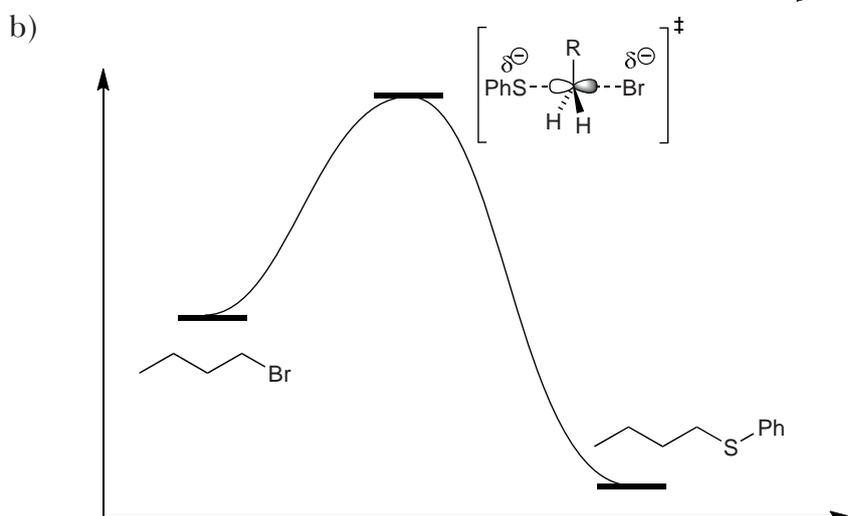
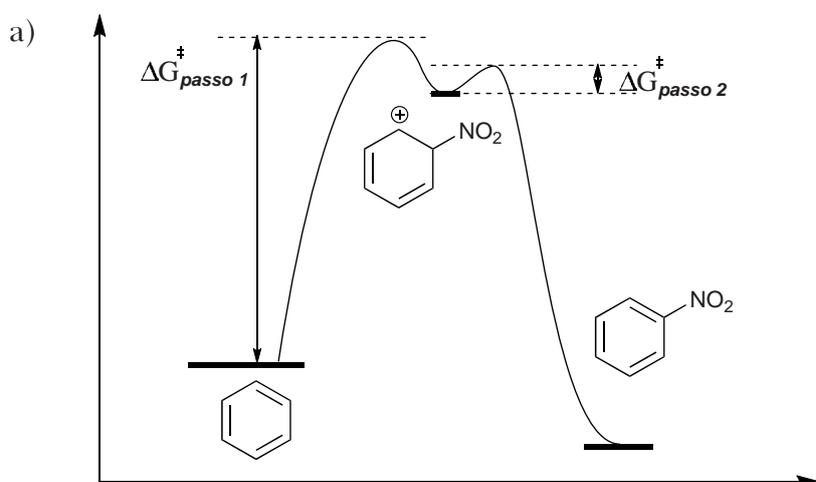
## A.4 UMA REAÇÃO EM QUÍMICA ORGÂNICA: NOÇÕES FUNDAMENTAIS

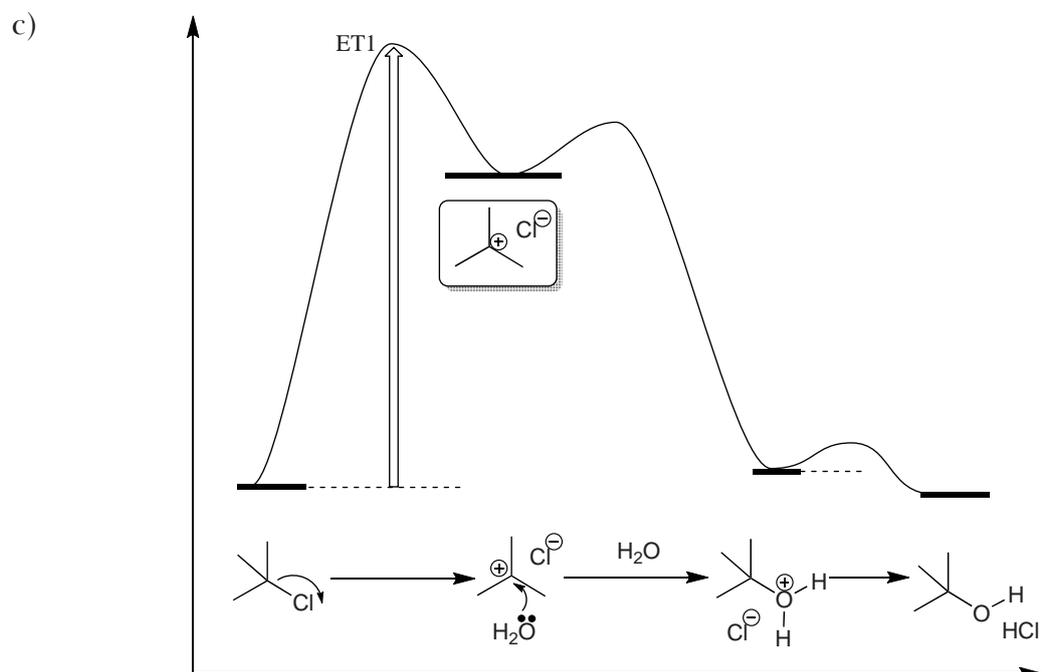
### Problema 4.1

a) Substituição; b) Substituição; c) Adição; d) Eliminação; e) Substituição; Adição.

### Problema 4.2

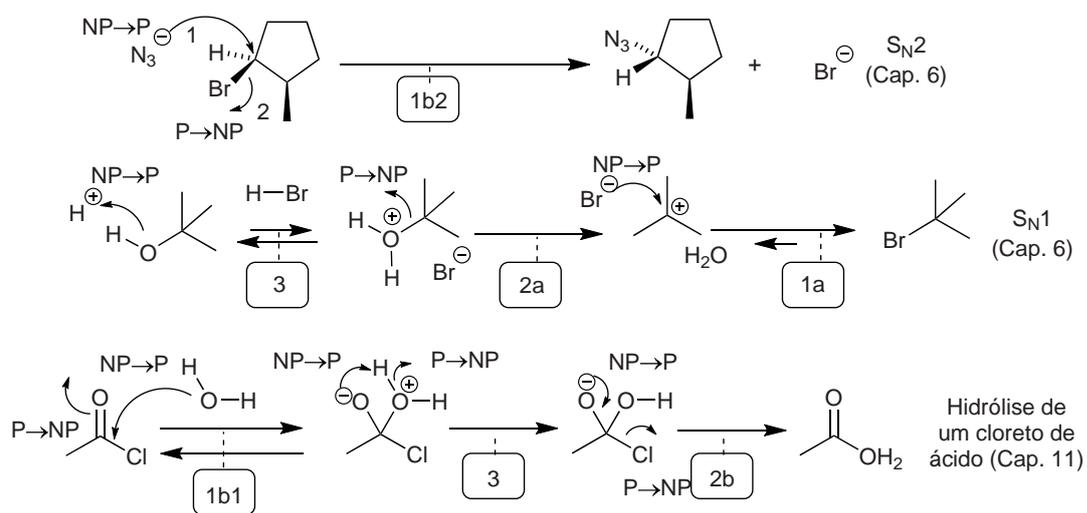
Esboce o perfil energético para as seguintes reações. Nota: observe a eventual presença de intermediários e a estabilidade destes.

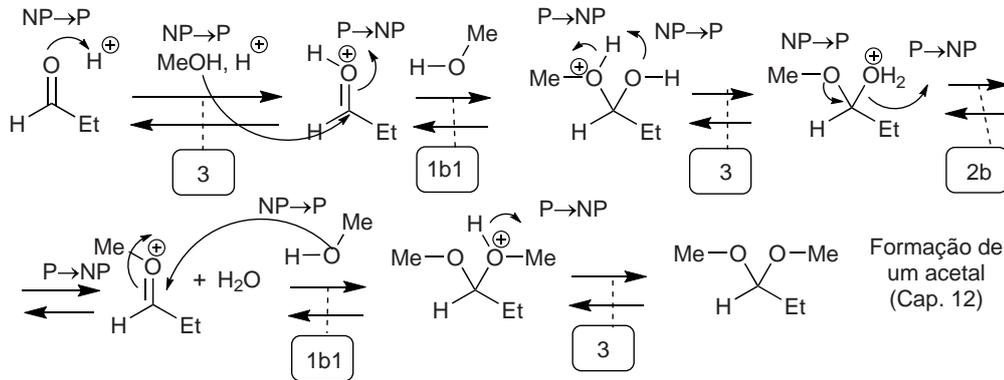
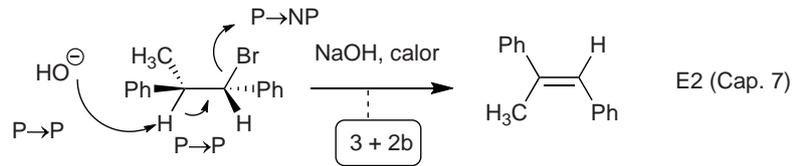
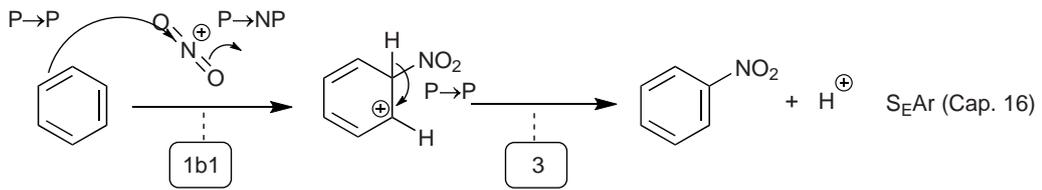
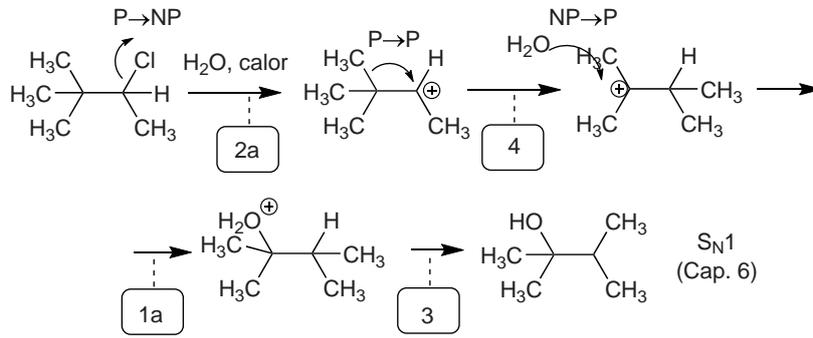




d) Idêntico a a).

Problema 4.3 e 4.4





## A.5 REAÇÕES ÁCIDO-BASE

## Problema 5.1

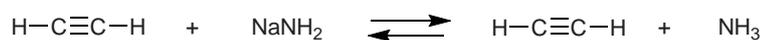
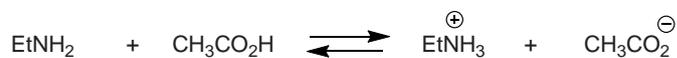
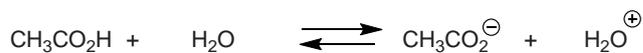
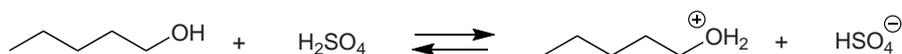
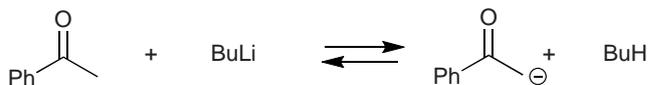
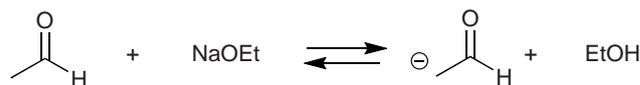
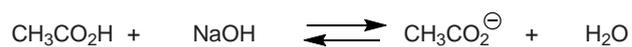
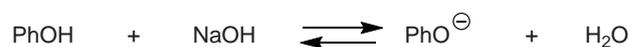
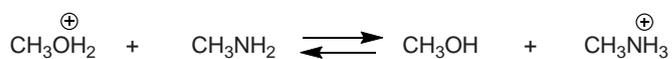
a)  $\text{Cl}^-$ ; b)  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ; c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$ ; d)  $\text{HSO}_4^-$ ; e)  $\text{PhO}^-$ ; f)  $\text{EtNH}^-$ 

## Problema 5.2

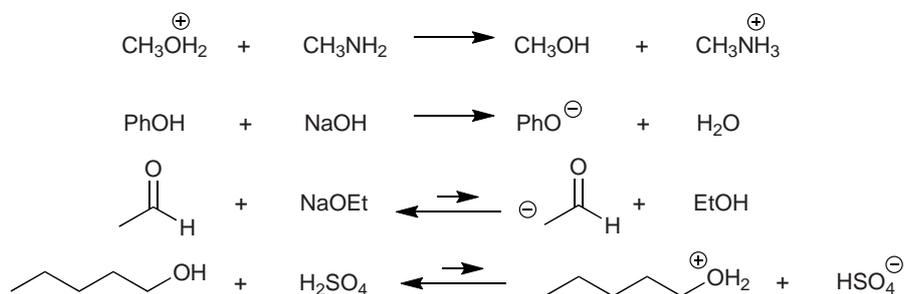
a)  $\text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; c)  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ ; d)  $\text{HBr}$ ; e)  $\text{PhNH}_3^+$ ; f)  $\text{NH}_3$ ; g) *n*-BuH (Bu = butil)

## Problema 5.3

a)



b)



Problema 5.4

Para i)  $\text{NEt}_3$  (10,8),  $\text{Ph}_3\text{CNa}$  (33),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$  (50),  $(\text{CH}_3)_3\text{CNa}$  (50).Para ii)  $\text{NEt}_3$  (10,8),  $\text{Ph}_3\text{CNa}$  (33),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$  (50),  $(\text{CH}_3)_3\text{CNa}$  (50).Para iii)  $\text{NEt}_3$  (10,8),  $\text{Ph}_3\text{CNa}$  (33),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$  (50),  $(\text{CH}_3)_3\text{CNa}$  (50).Para iv)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$  (50),  $(\text{CH}_3)_3\text{CNa}$  (50).Para v)  $\text{Ph}_3\text{CNa}$  (33),  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$  (50),  $(\text{CH}_3)_3\text{CNa}$  (50).

Problema 5.5 Amina, álcool, tiol.

Problema 5.6

A deslocalização eletrônica da carga negativa da base permite a sua estabilização. O 2,4-dinitrofenol e o 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico) tem respectivamente dois e três contributores estáveis com carga em átomos de oxigênio dos grupos nitro, o que aumenta drasticamente a sua acidez, reduzindo os pKa.

Problema 5.7 Um maior número de grupos  $\text{CF}_3$  estabiliza a carga negativa, tornando o composto mais ácido. Assim, o composto menos ácido é o metanol, e o mais ácido o que contém três grupos  $\text{CF}_3$ .

Problema 5.8 A remoção do próton indicado forma uma base aromática com 10 elétrons em conjugação tornando o próton assinalado é anormalmente ácido.

Problema 5.9

a) Os diversos compostos resultam da desprotonação do  $\text{CH}_2$  e reprotonação. Ao ser desprotonado, obtém-se um anião deslocalizado, podendo a carga negativa ser "colocada" em qualquer átomo do anel. A reprotonação dos vários aniões produz a mistura observada.

b) Não. A desprotonação não consegue ser efetuada (o anião não é aromático).

#### Problema 5.10

A desprotonação do ciclopenta-1,3-dieno produz um anião aromático, sendo o pKa anormalmente baixo para um próton num átomo de carbono. No caso do buta-1,3-dieno tal não sucede.

#### Problema 5.11

a) 2.º, 3.º, 1.º; b) 2.º, 1.º; c) 2.º, 1.º, 3.º; d) 1.º, 2.º.

#### Problema 5.12

O grande aumento de acidez de  $\text{PhCH}_3$  para  $\text{Ph}_2\text{CH}_2$  é devido à existência de um segundo anel aromático que permite uma extensa deslocalização da carga negativa da base. No entanto, ao ser "adicionado" um terceiro anel aromático, a conjugação plena não é possível devido ao impedimento estereoquímico, o que se traduz apenas num pequeno aumento de acidez.

#### Problema 5.13 Basicidade crescente:

- a) 2.º, 1.º, 3.º.
- b) 2.º, 1.º, 3.º.
- c) 3.º, 1.º, 2.º.

#### Problema 5.14

- a)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NNa}$ ,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{Li}$ .
- b)  $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{ONa}$ ,  $\text{PhONa}$ ,  $\text{EtONa}$ .
- c) 1.º, 3.º, 2.º.

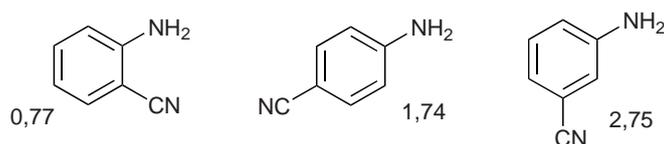
Problema 5.15 O zwitterião é  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-$  e resulta do facto do grupo amina ser básico e do grupo  $\text{CO}_2\text{H}$  ser ácido.

#### Problema 5.16

a) O par eletrónico do átomo de azoto pode ser deslocalizado para os grupos nitro, estando menos disponível para captar um próton, sendo os compostos menos básicos. No isómero *meta*, tal deslocalização do par eletrónico do átomo de azoto não é permitida,

b) Além do efeito de ressonância, o efeito indutivo do grupo nitro torna o isômero *orto* menos básico.

c) É uma situação análoga à dos isômeros da nitroanilina.



#### Problema 5.17

a) Na difenilamina ( $\text{Ph}_2\text{NH}$ ) o par eletrônico do azoto está deslocalizado por dois anéis aromáticos, enquanto que na anilina por apenas um anel. Assim, a difenilamina é muito menos básica do que a anilina.

b) A bis(4-nitrofenil)amina será muito menos básica, dado que o par eletrônico do átomo de azoto pode ser deslocalizado até aos dois grupo nitro, estando menos disponível para captar um próton.

#### Problema 5.18

Não. A amida não é básica o suficiente para captar um próton do grupo ácido.

#### Problema 5.19

Ao contrário da protonação do grupo alcóxido, a protonação do oxigénio do grupo carbonilo produz uma base estabilizada por ressonância.

#### Problema 5.20

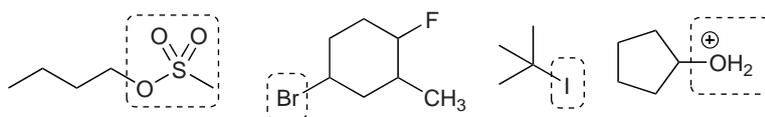
O par eletrônico do N faz parte do 10 elétrons aromáticos e não é básico.

## A.6 SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM ÁTOMOS DE CARBONO SATURADOS

### Problema 6.1

- a) E+; b, c, d) Nu fraco; e) Bom E+; f) I- excelente Nu; g, h) Bom Nu  
i) Bom Nu; j) Nu fraco; l) E+; m) Bom E+; n) Muito bom E+.

### Problema 6.2



### Problema 6.3

- a) 1.º, 5.º, 4.º, 2.º, 3.º. b) 1.º, 3.º, 4.º, 2.º.

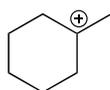
### Problema 6.4

- a)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{O}^-$       b)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$       c)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$   
d)  $t\text{-BuO}^-$ ,  $n\text{-BuO}^-$       e)  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,

### Problema 6.5 ver p. 150.

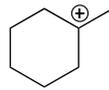
### Problema 6.6

- a) catião 3º estável



- b) tal como está não tem GS possível. Não forma catião.

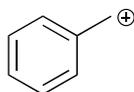
- c) catião 3º estável



- d) catião 2º aceitável



- e) catião 1º benzílico (estabilizado por ressonância)



- f) não forma catião (GS em C  $\text{sp}^2$ )

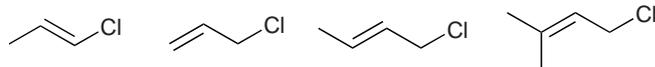
- g) não forma catião (GS em C primário)

- h) catião 1º aceitável (estabilizado por ressonância)

### Problema 6.7 Reatividade crescente:

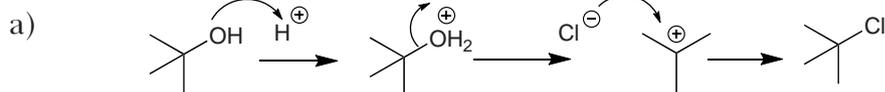
- a)  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$   
b)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$   
c)  $\text{PhI}$ ,  $\text{Ph}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ ;  $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ;

d)



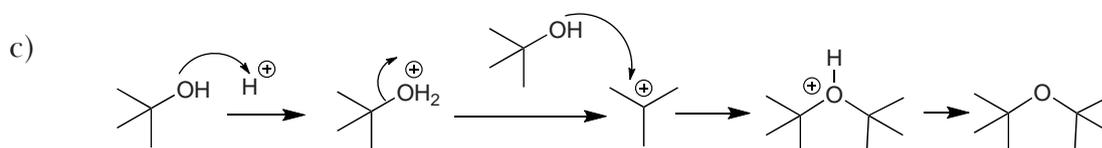
## Problema 6.8

Explique as seguintes observações, mostrando o mecanismo das transformações. Quando for pertinente, inclua estereoquímica nos produtos de reação.

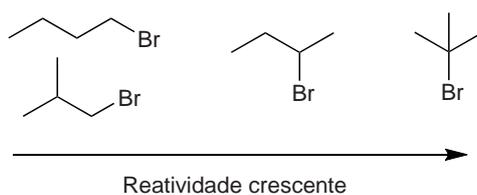


Sem ácido não há reação  
(OH<sup>-</sup> não é grupo de saída)

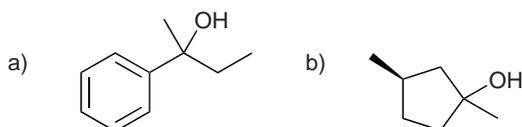
b) É uma S<sub>N</sub>1. Apenas sai o cloro no carbono anexo ao oxigênio, pois este permite estabilizar o catião intermediário por um efeito +R.



## Problema 6.9

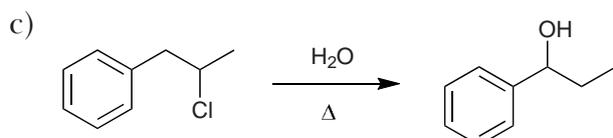


Problema 6.10 Ambas as reações são S<sub>N</sub>1.



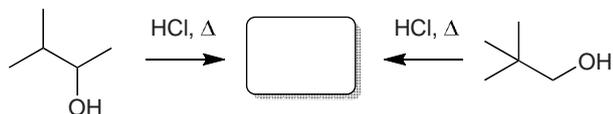
## Problema 6.11

Proponha mecanismo para as seguintes transformações.



## Problema 6.12

Escreva o produto e mecanismo das reações e explique porque ambas dão origem ao mesmo produto.



## Problema 6.13

a)  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ , eletrófilo;  $\text{NaN}_3$  nucleófilo.

b) Não. Um catião estabilizado por ressonância permite  $\text{S}_{\text{N}}1$  e a  $\text{S}_{\text{N}}2$  também é possível.

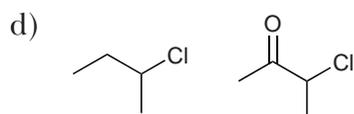
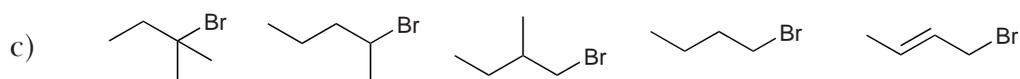
c) É uma  $\text{S}_{\text{N}}2$ .

d) A velocidade duplica com concentração de azida for duplicada e quadriplica se ambas as concentrações forem duplicadas?

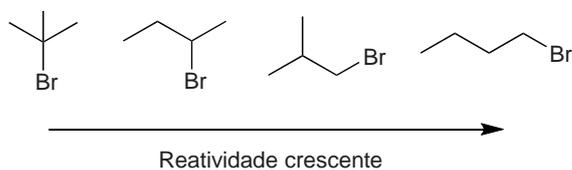
## Problema 6.14

a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$

b)  $\text{PhI}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{Br}$



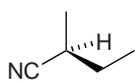
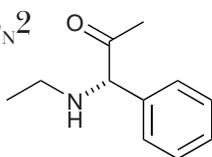
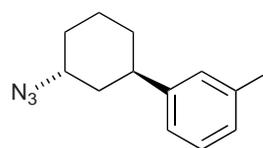
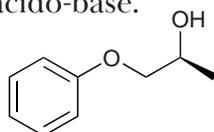
## Problema 6.15



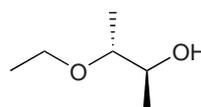
Problema 6.16 ver p. 166.

Problema 6.17 ver p. 167.

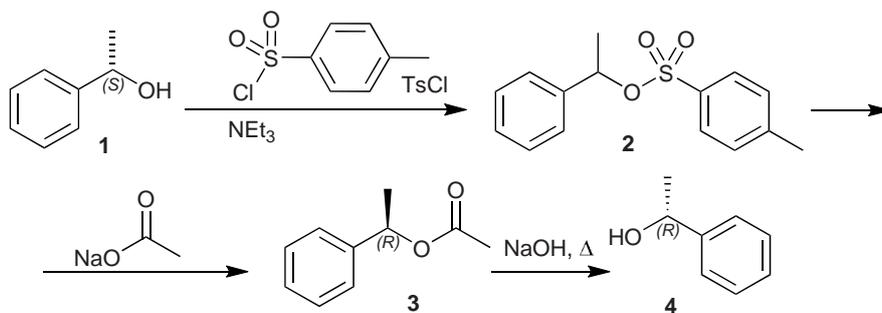
## Problema 6.18

a)  $S_N2$ b)  $S_N2$ c)  $S_N2$ d)  $S_N2$  após ácido-base.

e)



## Problema 6.19 Considere a seguinte sequência.

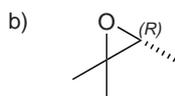
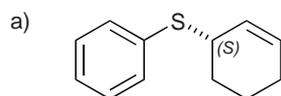
a) 1 (*S*) e 4 (*R*). São enantiômeros e um dos passos deve ser uma  $S_N2$ .

b) Não.

c) Não

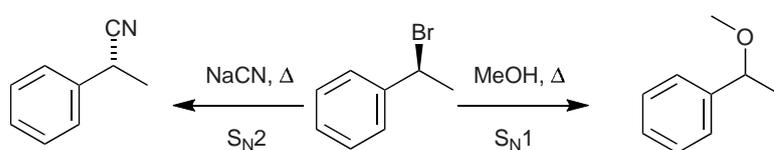
d) É o passo 2/3.

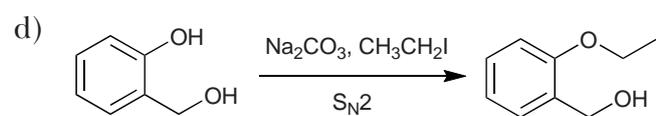
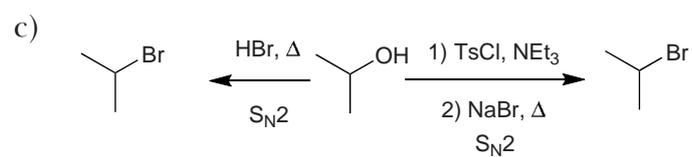
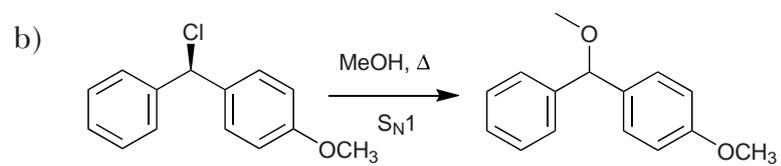
## Problema 6.20

São ambas  $S_N2$ .

## Problema 6.21

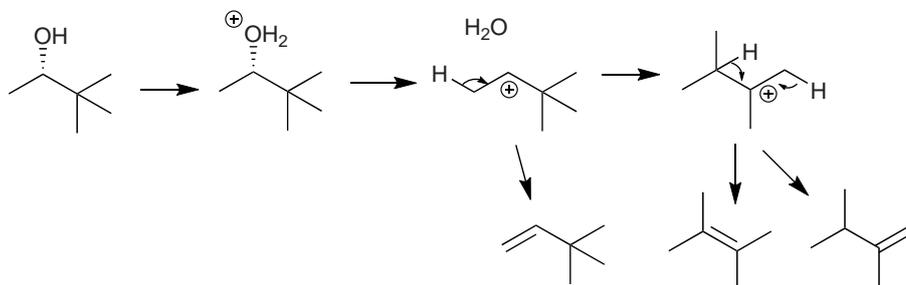
a)



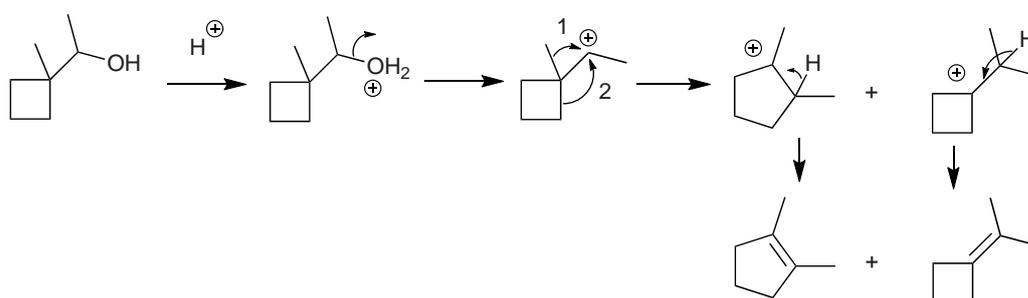




## Problema 7.5



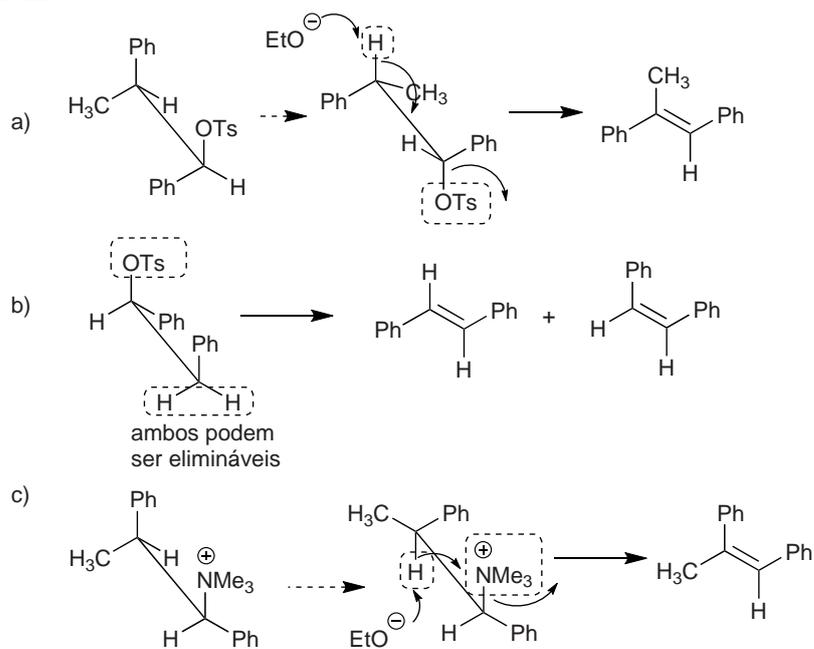
## Problema 7.6

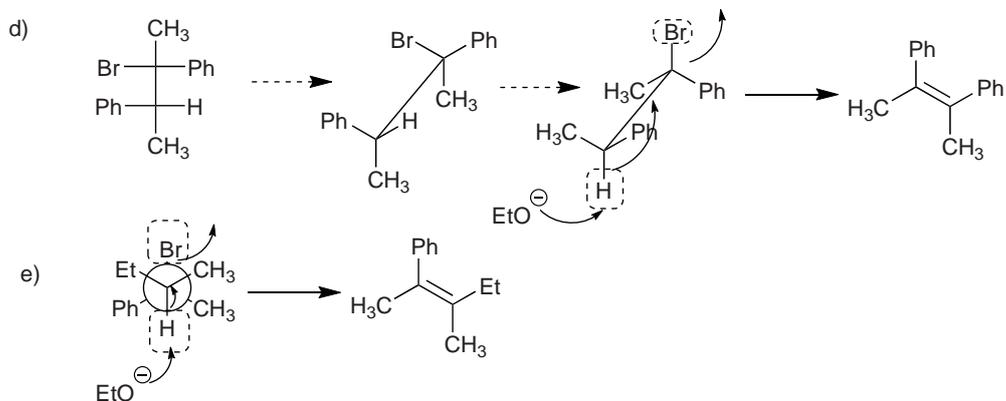


Problema 7.7 veja p. 190.

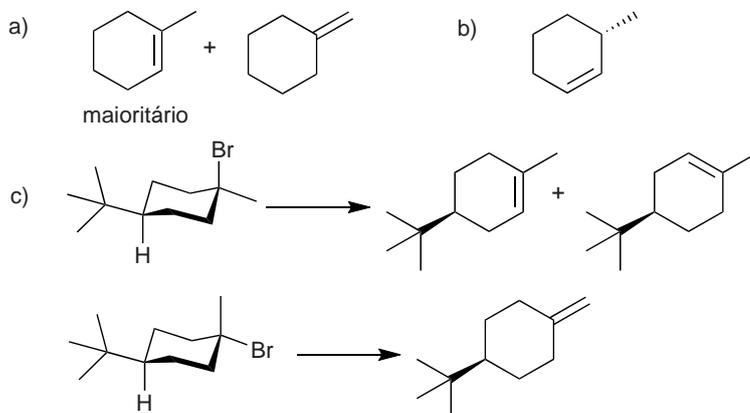
Problema 7.8 ver esquema p. 191.

## Problema 7.9



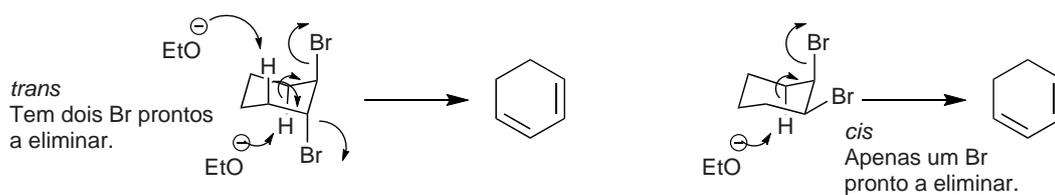


## Problema 7.10

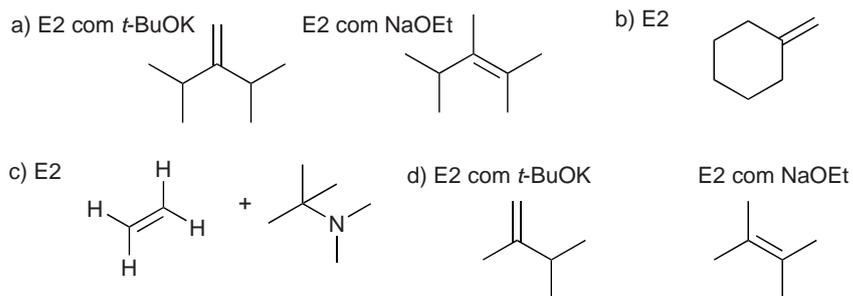


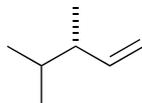
d) No isômero *cis*, o Br está axial na conformação mais estável, sendo a E2 mais rápida do que no isômero *trans*.

## Problema 7.11

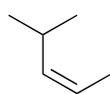


## Problema 7.12

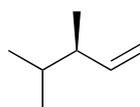
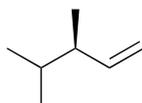


e) E2 com *t*-BuOK

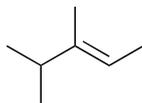
E2 com NaOEt



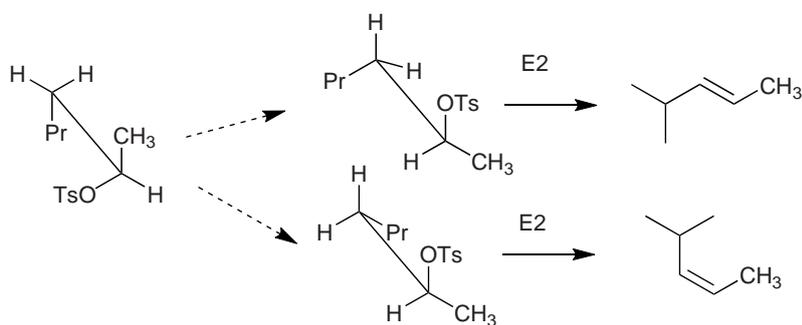
f) E2

g) E2 com *t*-BuOK

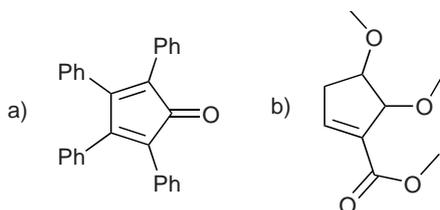
E2 com NaOEt



## Problema 7.13



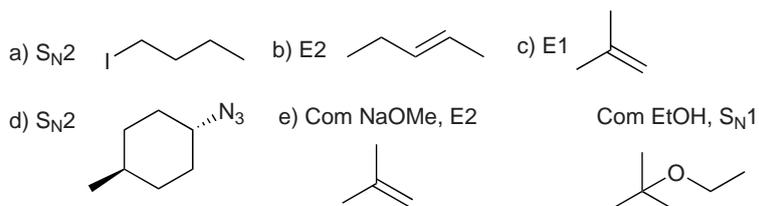
Problema 7.14 Ambas as eliminações são do tipo E1cB.



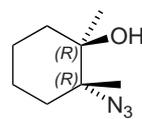
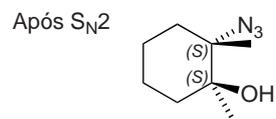
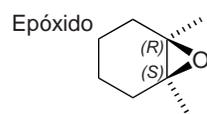
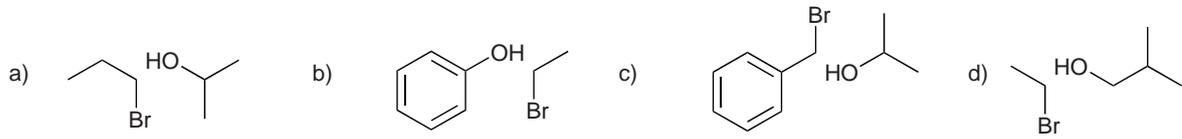
Problema 7.15 a) E1cB; b) E2; c) E1; d) E2.

Problema 7.16 Os produtos resultam de formação de um cátion intermediário terciário, ataque de água e etanol ao intermediário reativo ou eliminação E1 para produzir o alceno.

## Problema 7.17

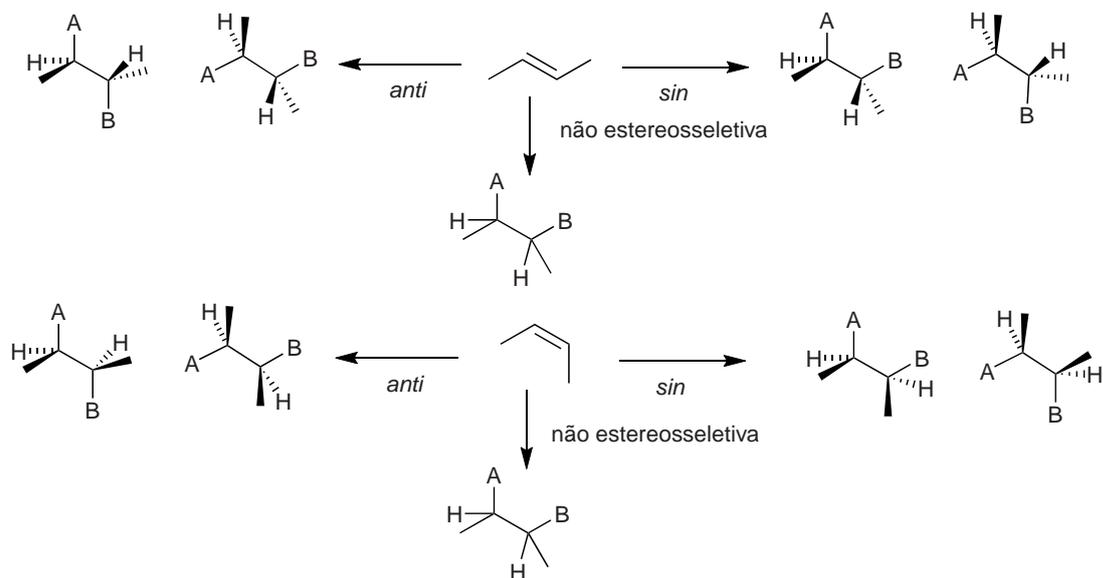


## Problema 7.18

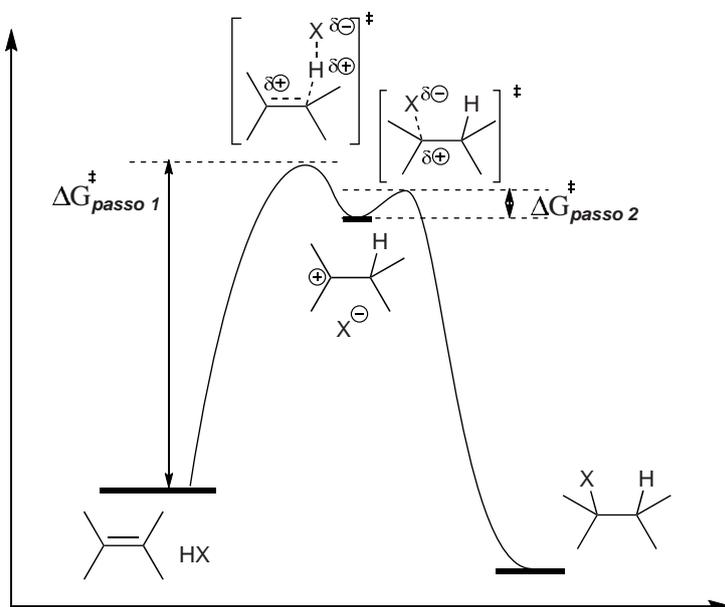


## A.8 REAÇÕES NÃO RADICAIRES EM INSATURAÇÕES CARBONO-CARBONO

## Problema 8.1



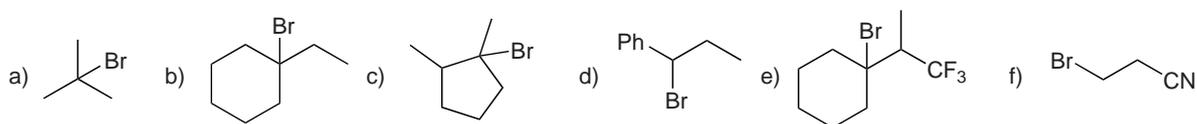
## Problema 8.2



## Problema 8.3

A adição de  $\text{H}^+$  ocorre de modo a formar o cátion intermediário mais estável, terciário e não adjacente ao grupo  $\text{CF}_3$ .

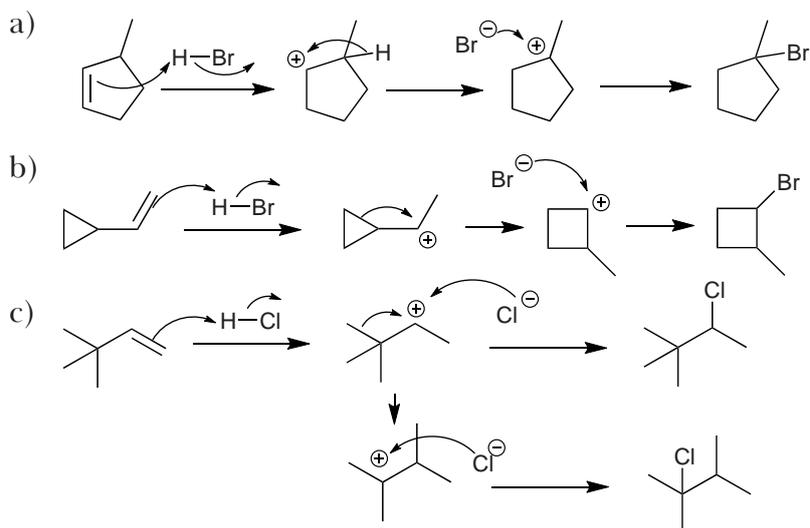
Problema 8.4



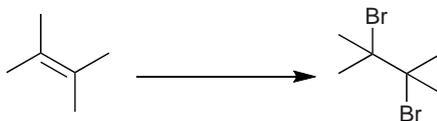
Problema 8.5

O catião mais estável gerado como intermediário em ambos os casos é idêntico.

Problema 8.6

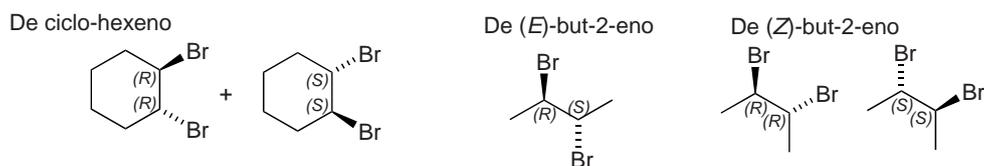


Problema 8.7 Usando o mecanismo da p. 213, temos como produto:



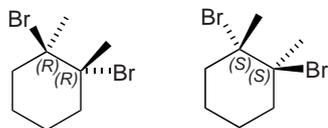
Problema 8.8

Mecanismo p. 213.

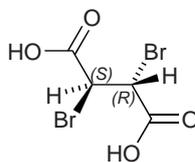


## Problema 8.9 Mecanismo p. 213.

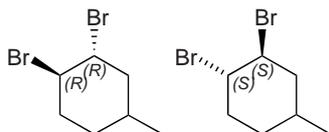
a)



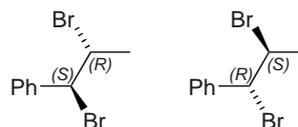
b)



c)

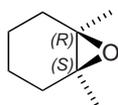


d)

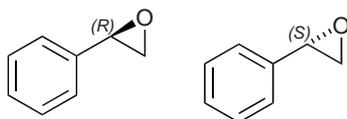


## Problema 8.10 Mecanismo p. 217.

a)



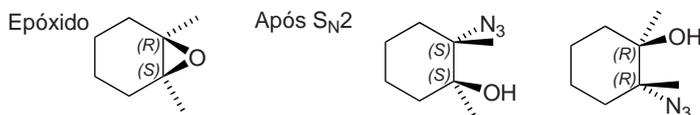
b)



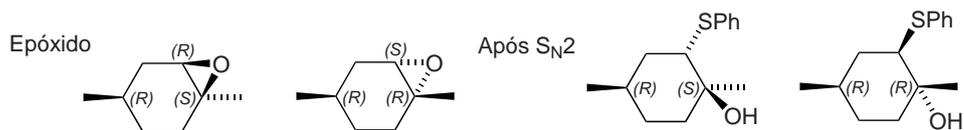
## Problema 8.11

Epoxidação (p. 217) seguida de  $S_N2$ .

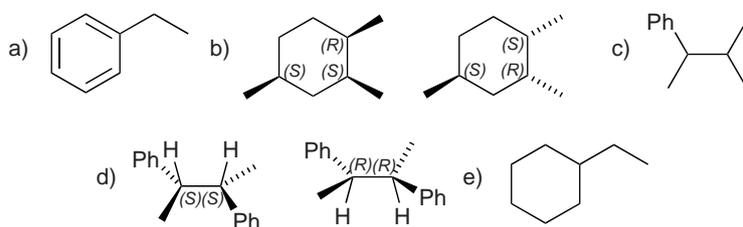
a)



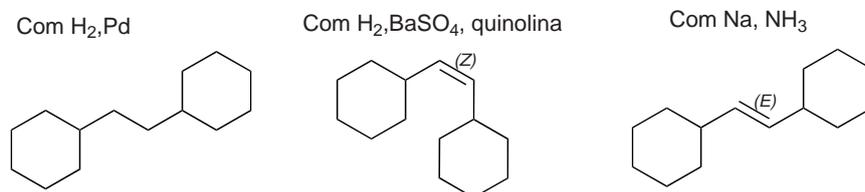
b)



## Problema 8.12

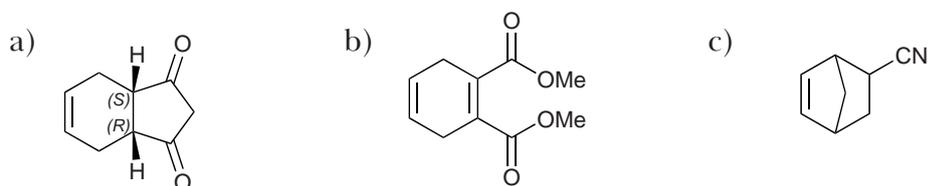


## Problema 8.13



## Problema 8.14

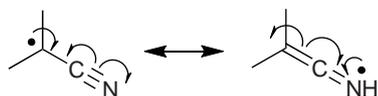
Preveja os produtos obtidos nas seguintes reações, mostrando o mecanismo e indicando a estereoquímica dos produtos.



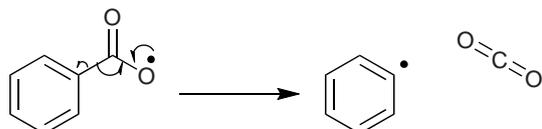
Problema 8.15 A reação de Diels-Alder exige um dieno em *s-cis*. O ciclopenta-1,3-dieno encontra-se bloqueado nessa conformação, mas o buta-1,3-dieno não. A configuração mais estável do *s-trans* no buta-1,3-dieno torna a reação de Diels-Alder mais lenta, em comparação com a reação com o ciclopenta-1,3-dieno.

## A.9 REAÇÕES RADICALARES

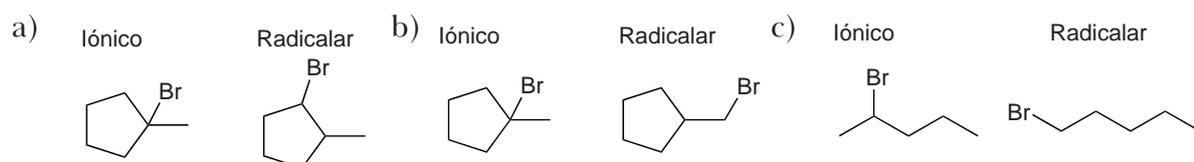
### Problema 9.1



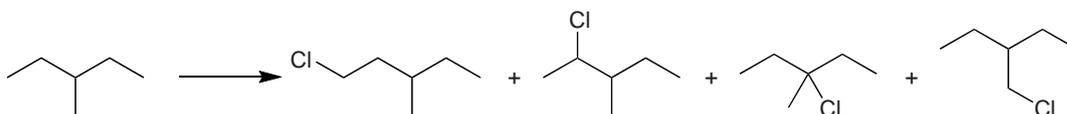
### Problema 9.2



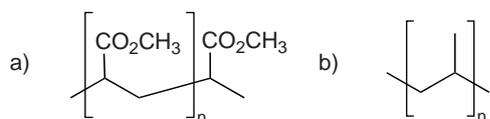
### Problema 9.3 Mecanismo radicalar pp. 234-235.



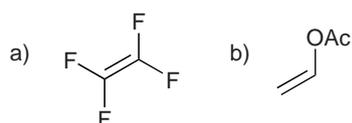
### Problema 9.4 Mecanismo radicalar p. 237.



### Problema 9.5 Mecanismo radicalar p. 239.

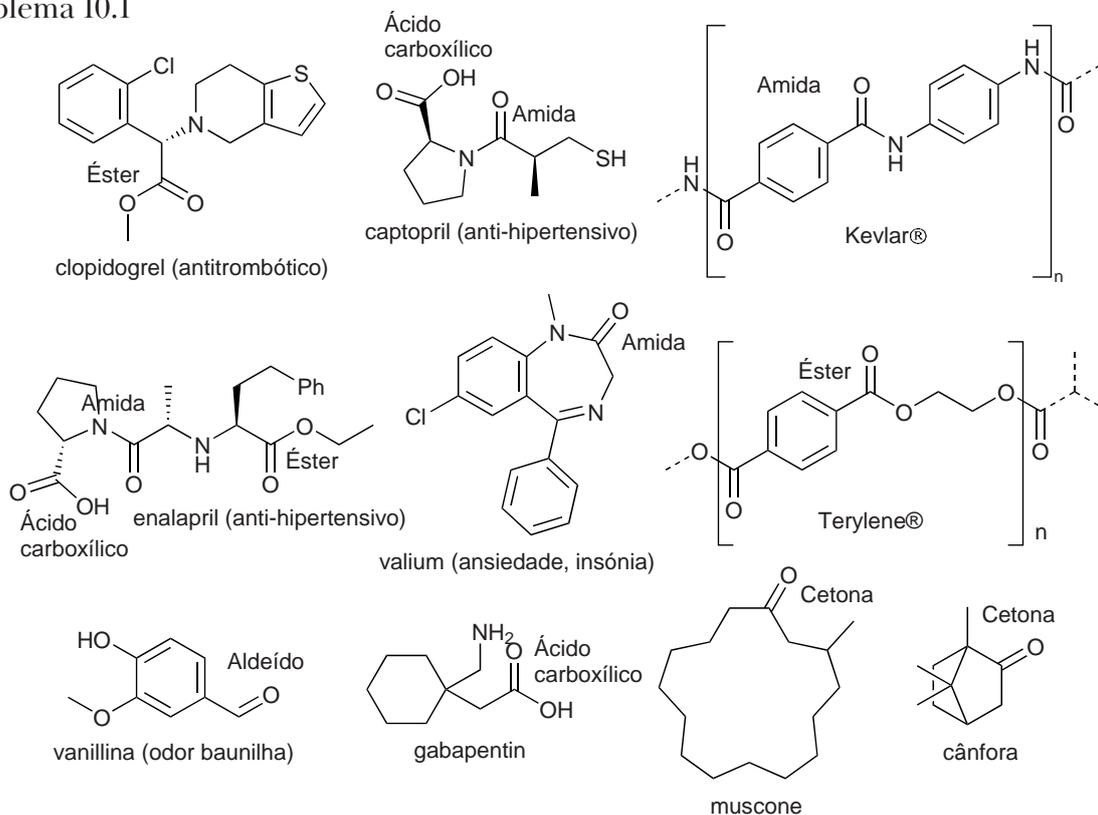


### Problema 9.6

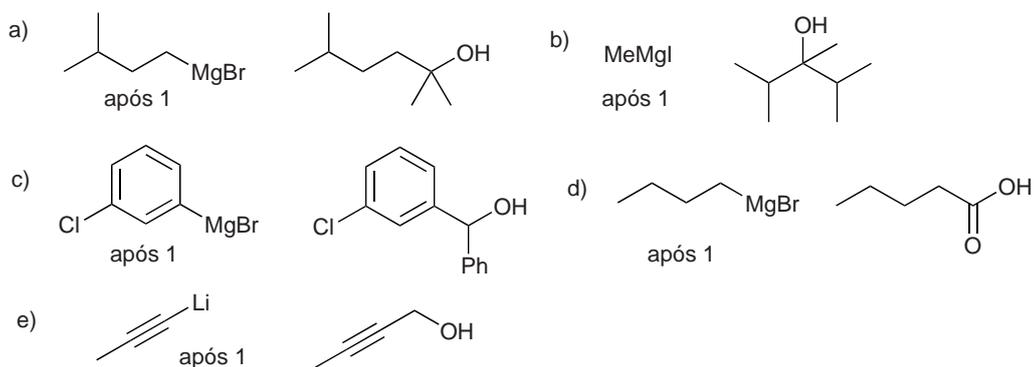


## A.10 ADIÇÃO NUCLEÓFILA AO GRUPO CARBONÍLO

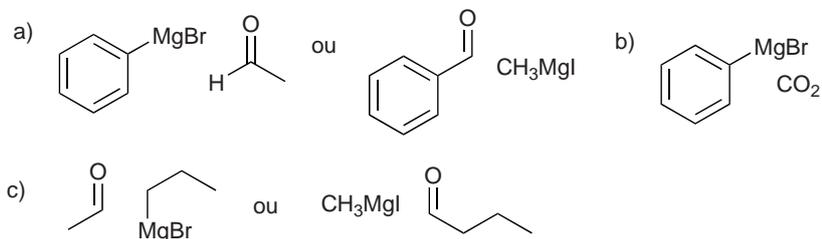
## Problema 10.1



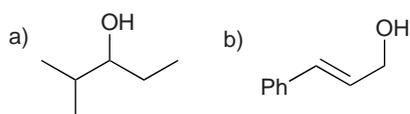
## Problema 10.2 Mecanismo pp. 251-253.



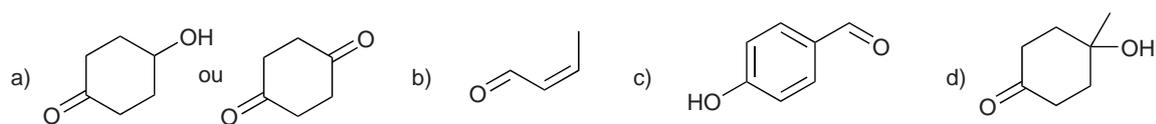
## Problema 10.3



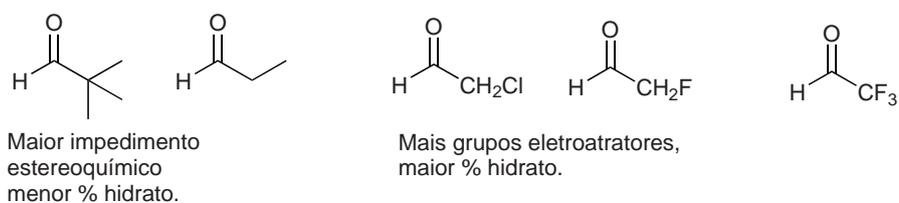
## Problema 10.4 Mecanismo pp. 254-256.



## Problema 10.5



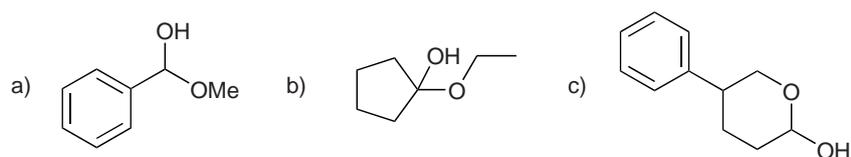
## Problema 10.6



## Problema 10.7

O maior impedimento estereoquímico no primeiro caso torna o hidrato mais instável, tendo menor percentagem deste no equilíbrio, em comparação com a segunda molécula.

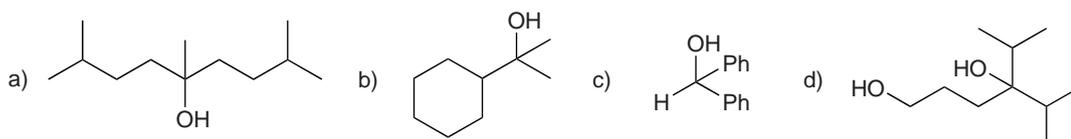
## Problema 10.8 Mecanismo p. 258.



## A.11 SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM GRUPOS CARBONIL

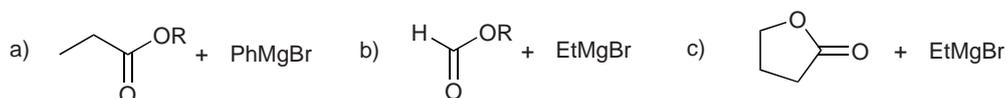
## Problema 11.1

Reação de organometálicos com ésteres, mecanismo pp. 265-266.

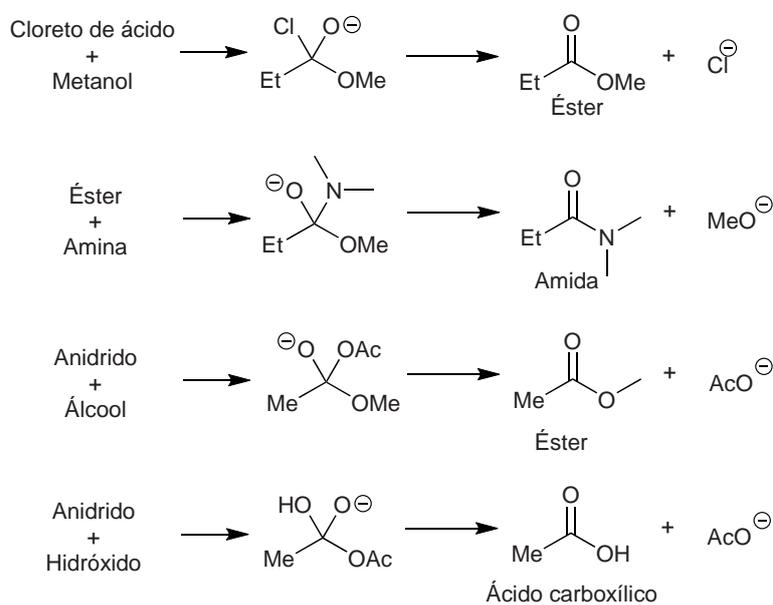


## Problema 11.2

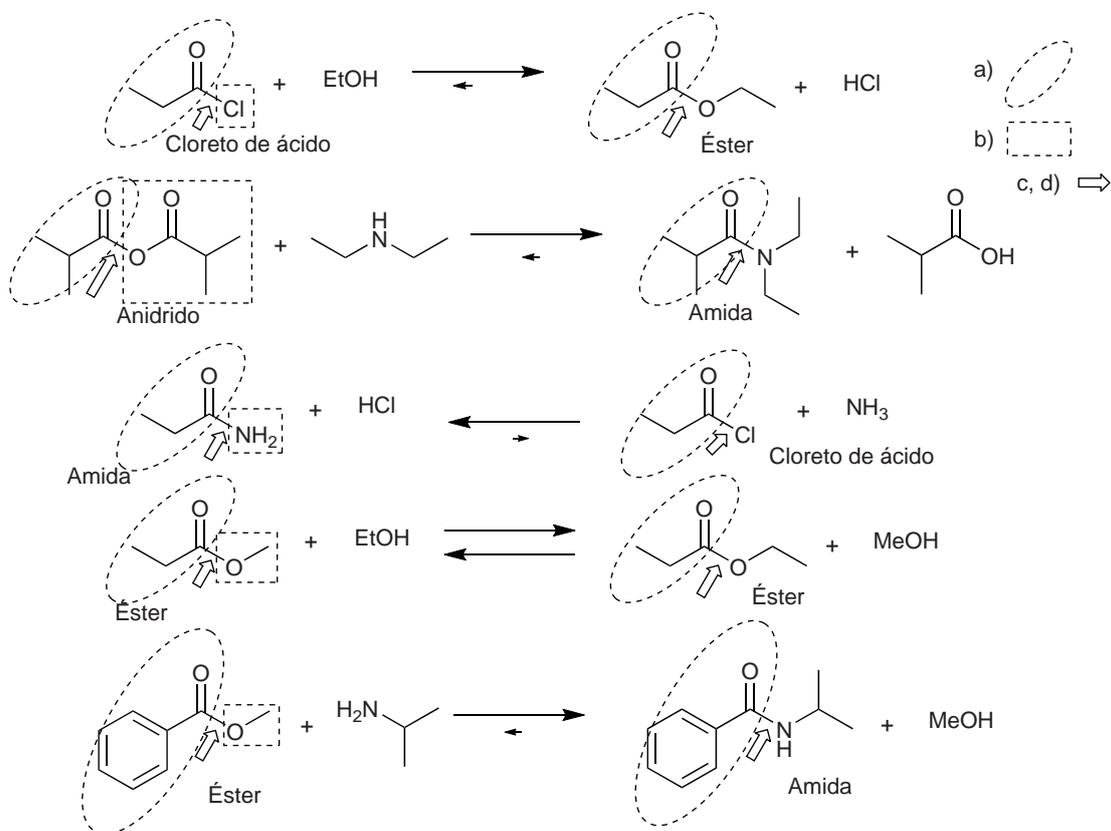
Reação de organometálicos com ésteres, mecanismo pp. 265-266.



## Problema 11.3

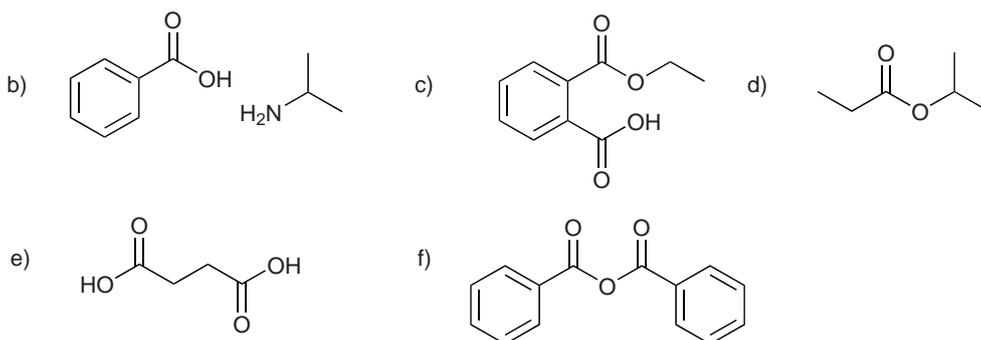


## Problema 11.4



## Problema 11.5

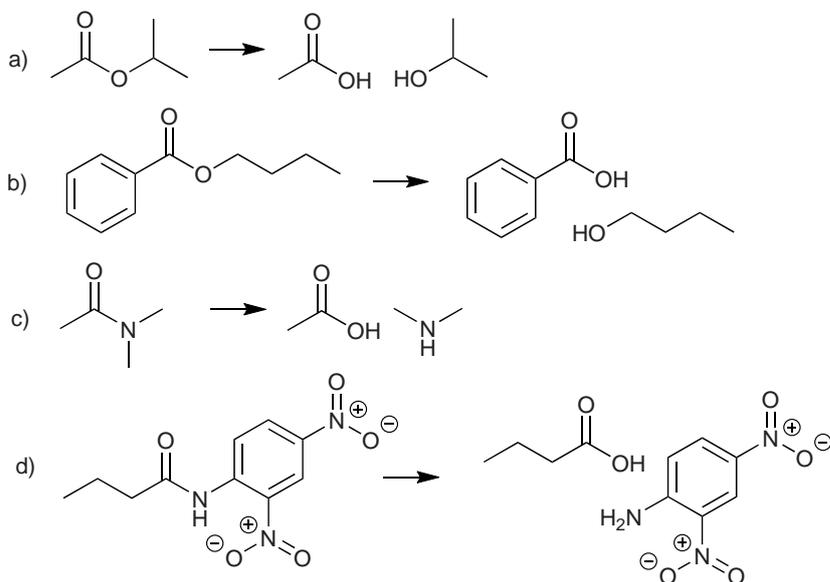
a) Não favorável (seria conversão direta de uma amida num éster).



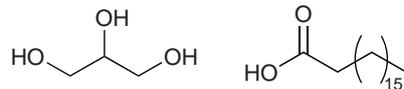
## Problema 11.6

Quando a reação se inicia, ocorre liberação de HCl que protonará a benzilamina ainda não reagida e impedindo que esta reaja para a formação da amida. O rendimento será baixo.

Problema 11.7 Mecanismo pp. 273-274 (para a e b, ésteres). Mecanismo p. 274 (para c e d, amidas).



Problema 11.8 Hidrólise básica de ésteres, mecanismo pp. 273-274.

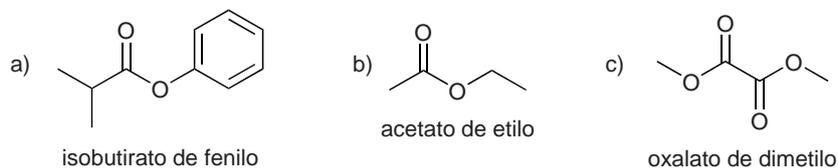


Problema 11.9 Mecanismo p. 275 (para a e b, ésteres). Mecanismo p. 275 (para c e d, amidas).

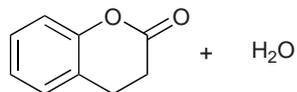
Problema 11.10 Mecanismo p. 275 (para c e d, amidas).

Produto obtido:  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$ .

Problema 11.11 As reações são esterificações de Fischer (mecanismo p. 276).



Problema 11.12 A reação é uma esterificação de Fischer (mecanismo p. 276).



Problema 11.13

a) Deverá ser de 1. b) Aumentar a concentração de etanol em solução e/ou destilar o metanol formado no decurso da reação direta.

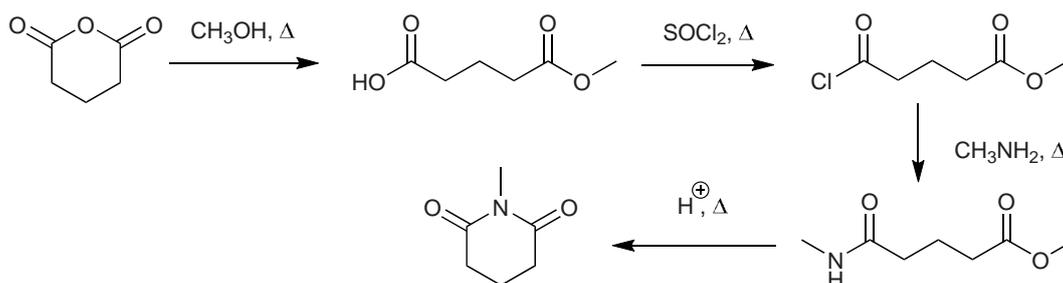
Problema 11.14 O etóxido promove uma reação ácido-base com o ácido carboxílico obtendo-se um ião carboxilato que não reage como eletrófilo.

Problema 11.15

a) No Nylon-6, após uma hidrólise da amida em meio ácido (mecanismo p. 274) obtém-se um composto que é simultaneamente amina e ácido carboxílico ( $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$ ). O grupo amina deste composto atacará nova molécula de amida formando-se nova ligação amida. A continuação do processo dará o polímero.

b) Os dois grupos álcool do diol reagem com os ácidos carboxílicos do di-ácido para a formação do polímero. A reação é uma esterificação de Fischer, mecanismo p. 276.

Problema 11.16



Problema 11.17

1) butanoato de etilo;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

a)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; hidrólise a ácido carboxílico  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

b)  $\text{Me}_2\text{NH}$ ; conversão a amida  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{NMe}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

c)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ; não há reação

d)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ ; transesterificação (conversão a outro éster)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

e)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , hidrólise a ácido carboxílico  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

2) ácido butírico;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$

a)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , não há reação

b)  $\text{Me}_2\text{NH}$ , reação ácido-base  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^- + \text{Me}_2\text{NH}_2^+$

c)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ; não há reação (ou ambos os ácido carboxílicos ficam parcialmente ionizados)

d)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ ; esterificação de Fischer  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

e)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; reação ácido-base  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ .

3) cloreto de butanoílo;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$

a)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; conversão a ácido carboxílico  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H} + \text{HCl}$ .

b)  $\text{Me}_2\text{NH}$ ; conversão a amida  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CONMe}_2 + \text{HCl}$ .

c)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$  conversão a anidrido  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2(\text{CO})\text{O}(\text{CO})\text{CH}_3$

d)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$  conversão a éster  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3$

e)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  conversão a ácido carboxílico  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

4) *N,N*-dimetilacetamida.

a)  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  conversão a ácido carboxílico  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H} + \text{Me}_2\text{NH}$

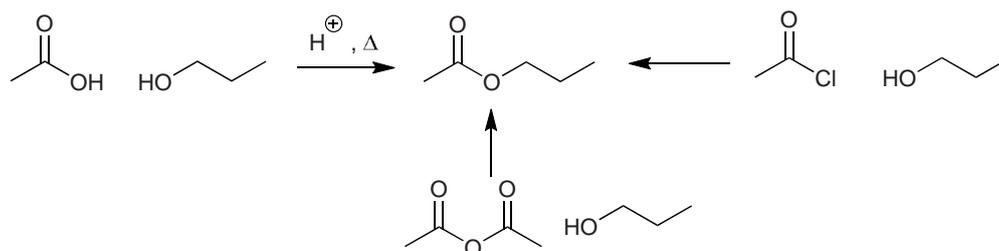
b)  $\text{Me}_2\text{NH}$ ; não há reação

c)  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ; não há reação

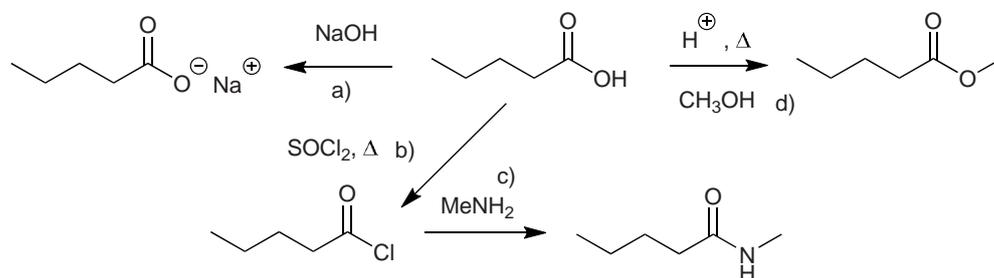
d)  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}^+$ ; não há reação

e)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  conversão a ácido carboxílico  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H} + \text{Me}_2\text{NH}$  (após neutralização).

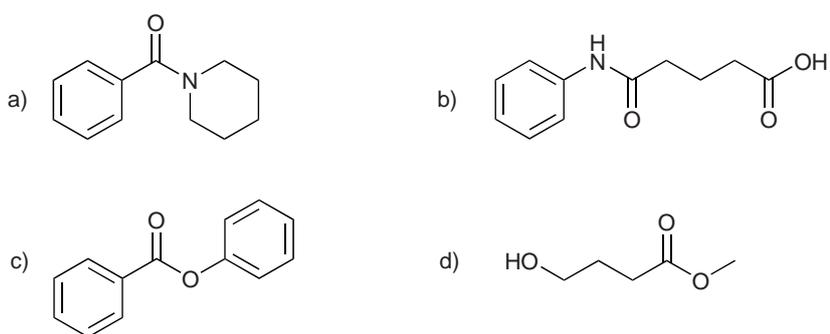
### Problema 11.18



## Problema 11.19

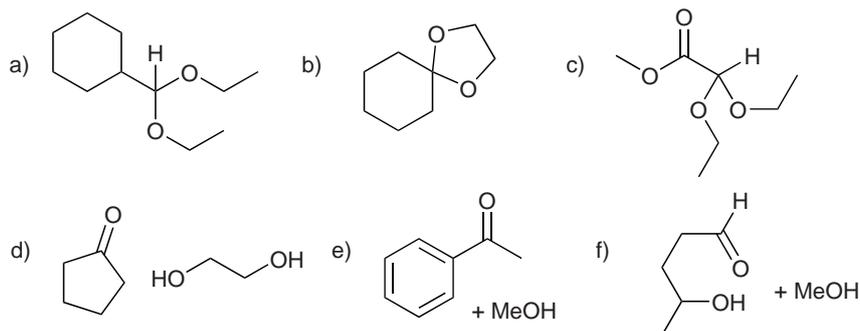


## Problema 11.20

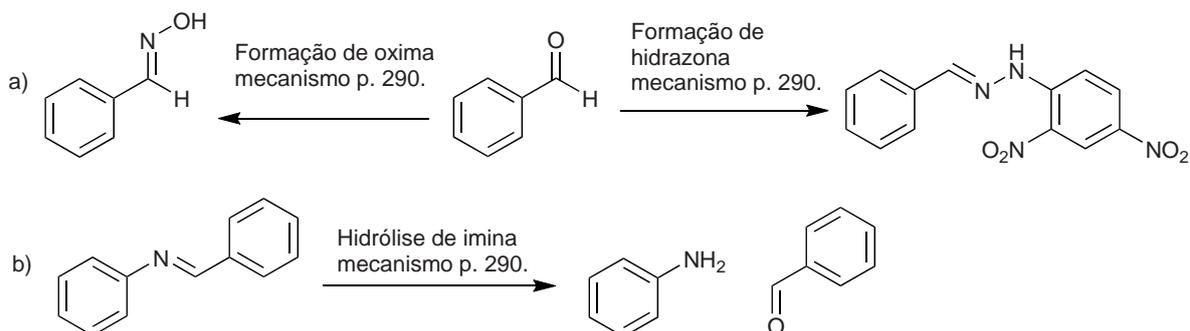


## A.12 SUBSTITUIÇÃO NUCLEÓFILA EM GRUPOS CARBONÍLO COM PERDA DO OXIGÊNIO CARBÔNICO

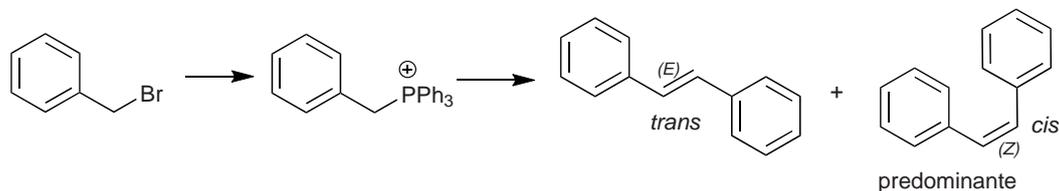
Problema 12.1 a, b e c são formações de acetais. D, e e f são hidrólises de acetais. Mecanismos p. 286.



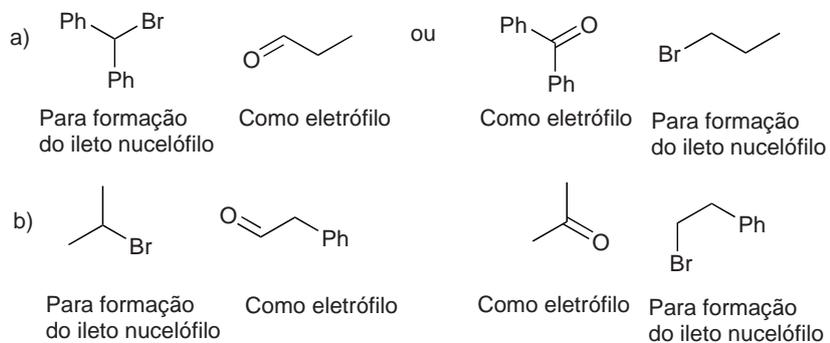
Problema 12.2



Problema 12.3

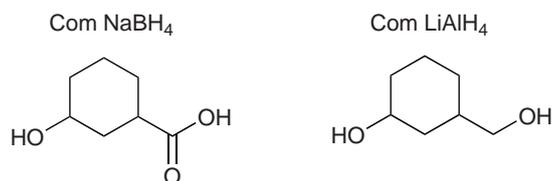


## Problema 12.4

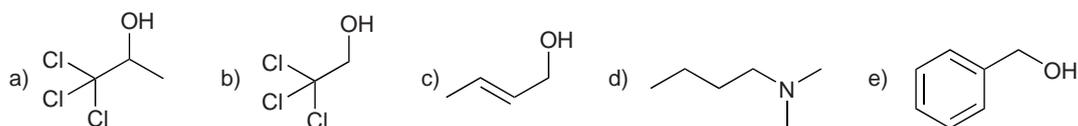


### A.13 OXIDAÇÃO-REDUÇÃO: INTERCONVERSÃO ENTRE ÁLCOOIS E GRUPOS CARBONILO

#### Problema 13.1

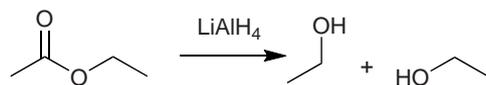


#### Problema 13.2



#### Problema 13.3

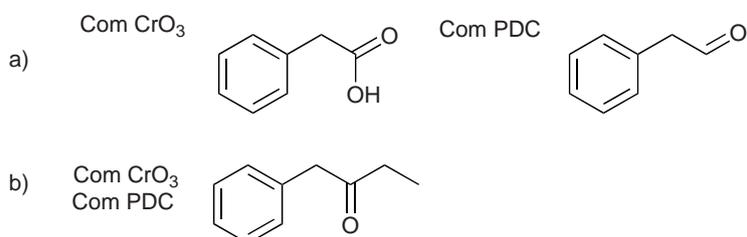
- a) O hidreto reage com água dando íão hidróxido e hidrogénio por uma reação ácido-base.
- b) O hidreto é consumido pelo éster ocorrendo uma redução deste a álcool.



- c) Não O boro-hidreto não reage bem com a água.

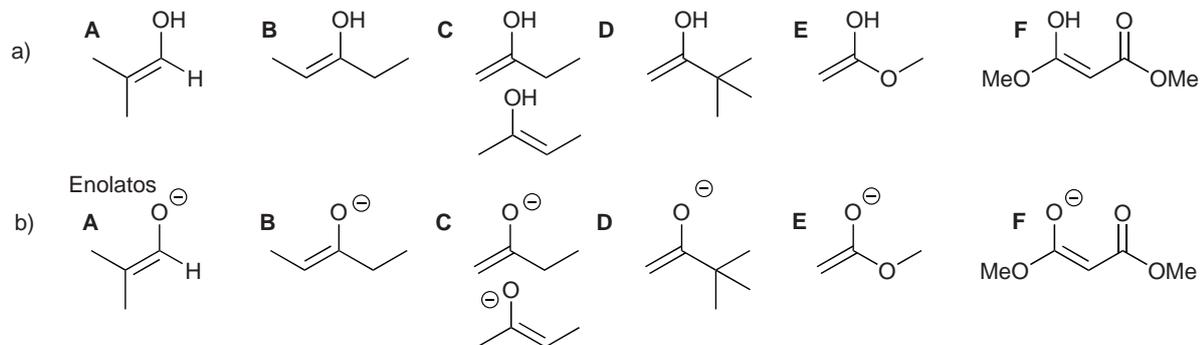
#### Problema 13.4

Escreva os produtos das seguintes reações.



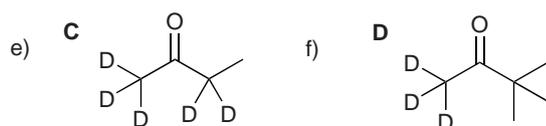
A.14 QUÍMICA DO CARBONO  $\alpha$  EM GRUPOS CARBONILO

## Problema 14.1

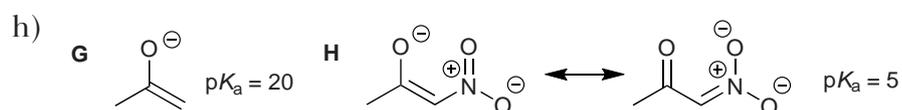


c) F, tem conjugação com o outro grupo carbonilo.

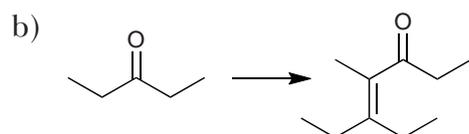
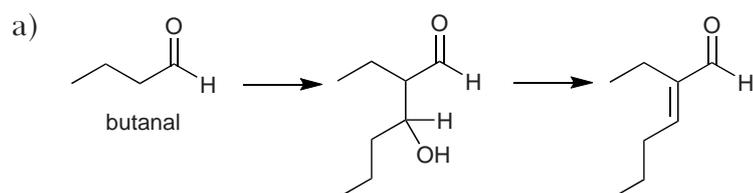
d) F o anião está conjugado com os dois grupos carbonilo.



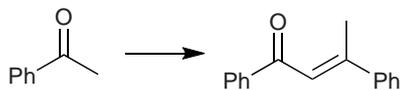
g) Se usarmos NaOEt observa-se transesterificação e temos parte do éster como etílico.



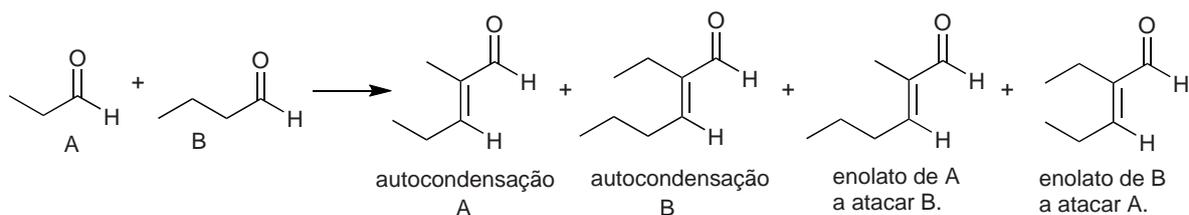
## Problema 14.2 Adição e condensações aldólicas ver mecanismo pp. 316-318.



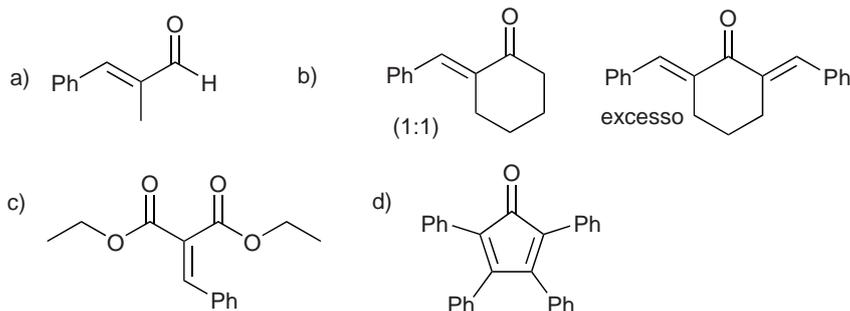
Problema 14.3 Adição e condensações aldólicas ver mecanismo pp. 316-318.



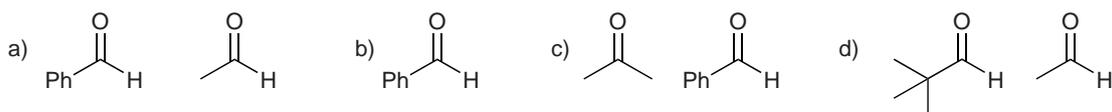
Problema 14.4 Adição e condensações aldólicas ver mecanismo pp. 316-318.



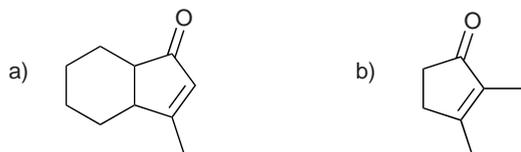
Problema 14.5 Condensações aldólicas cruzadas, ver mecanismo pp. 320-321.



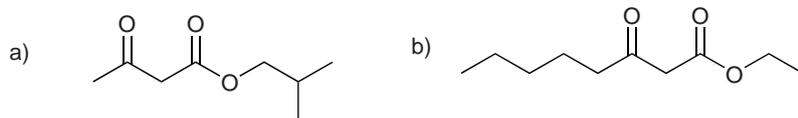
Problema 14.6



Problema 14.7 Condensações aldólicas intramoleculares, pp. 322-323.

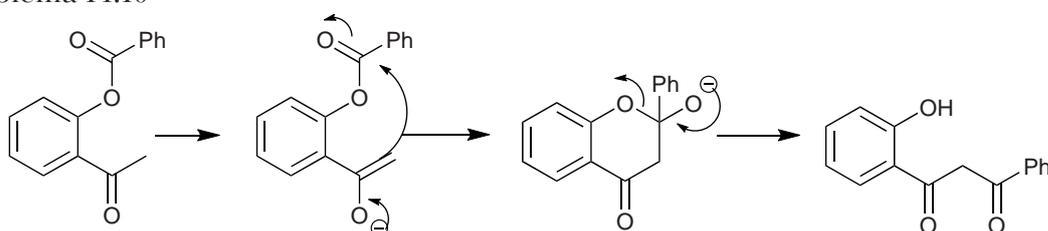


Problema 14.8 Condensação de Claisen, mecanismo p. 325.



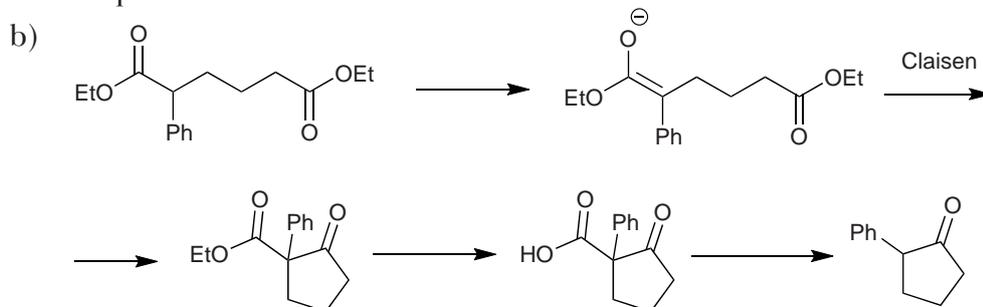
Problema 14.9 Por descarboxilação, por hidrólise do éster a ácido carboxílico e aquecimento deste em meio ácido (mecanismo p. 327).

Problema 14.10



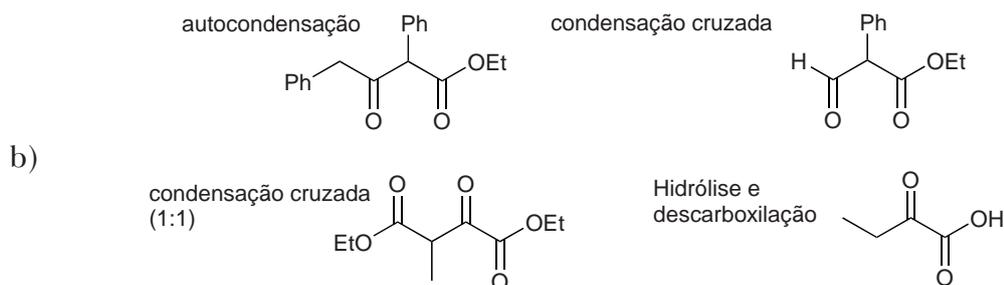
Problema 14.11 Condensação de Claisen (mecanismo p. 329) e hidrólise com descarboxilação (mecanismo p. 327).

a) Um dos enolatos é muito mais facilmente formado e será esse o grupo nucleófilo: apenas um produto é obtido.

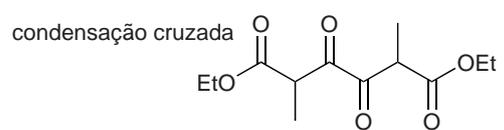


Problema 14.12

a) Para a esquerda, autocondensação de Claisen (p. 325). Para a direita condensação de Claisen cruzada (pp. 330-331).



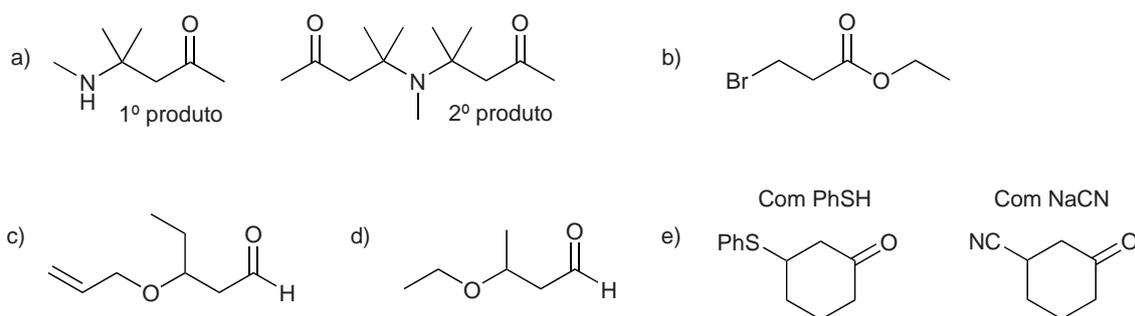
c)



## A.15 ADIÇÃO CONJUGADA

### Problema 15.1

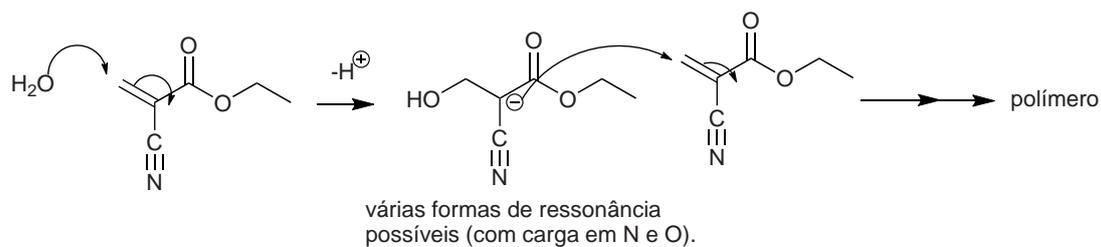
- Adição conjugada de uma amina (mecanismo p. 341).
- Adição conjugada de um brometo (mecanismo p. 338).
- Adição conjugada de um álcool em meio básico (mecanismo p. 341).
- Adição conjugada de um álcool em meio básico e ácido (mecanismo pp. 341-342).
- Adição conjugada de um tiol e cianeto.



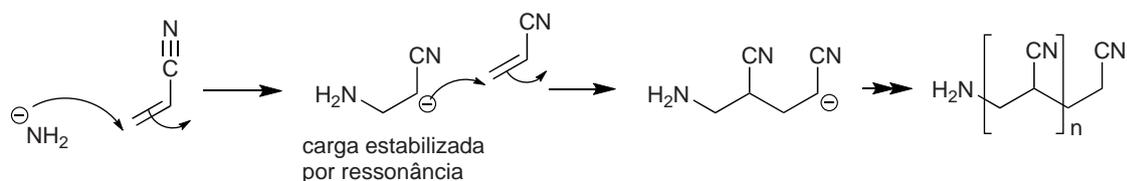
### Problema 15.2

- os dois grupo eletrófilos ( $\text{CO}_2\text{Et}$  e  $\text{CN}$ ) tornam o composto muito eletrófilo e a adição de um nucleófilo fraco (ex: água) é suficiente para que uma adição conjugada se dê.

b)



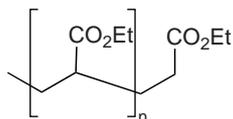
### Problema 15.3



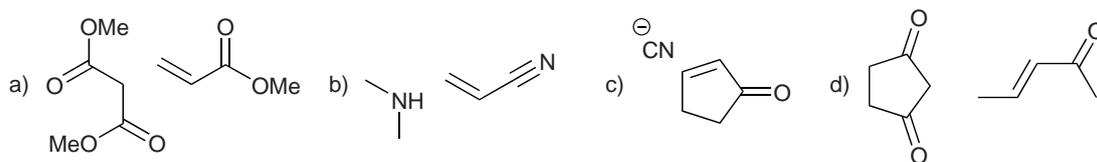
Problema 15.4 Mecanismo idêntico ao do problema 15.3 (acima).

## Problema 15.5

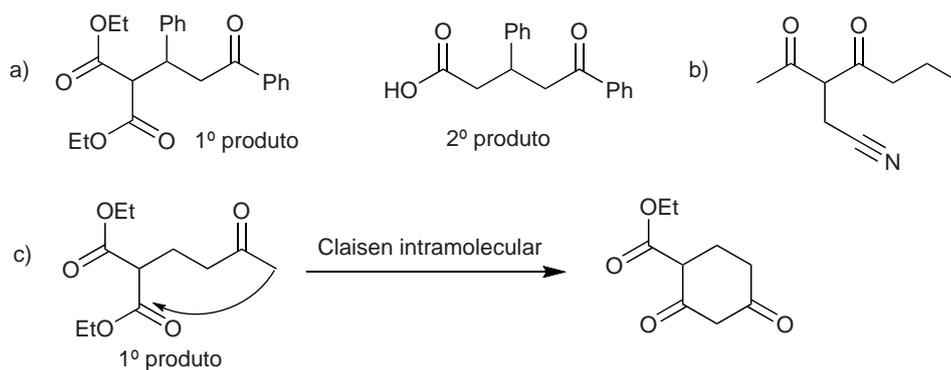
É o segundo monômero. O primeiro não permite uma adição conjugada. Apenas um dos seguintes compostos pode ser polimerizado usando uma reação de adição conjugada.



## Problema 15.6

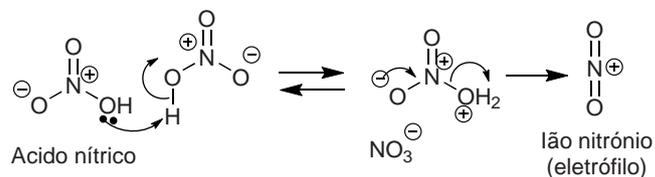


Problema 15.7 São todas adições conjugadas de carbaníons estáveis (pp. 344-346).

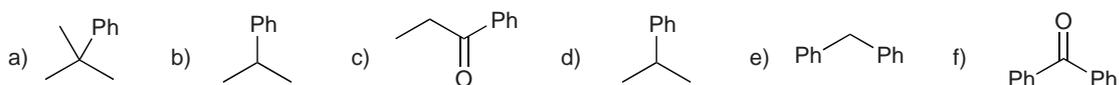


## A.16 AROMÁTICOS

## Problema 16.1

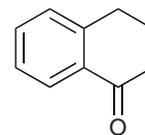


## Problema 16.2

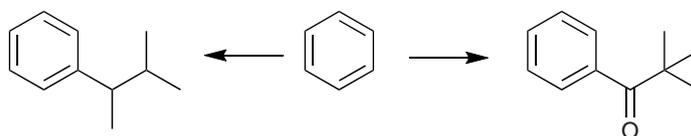


## Problema 16.3

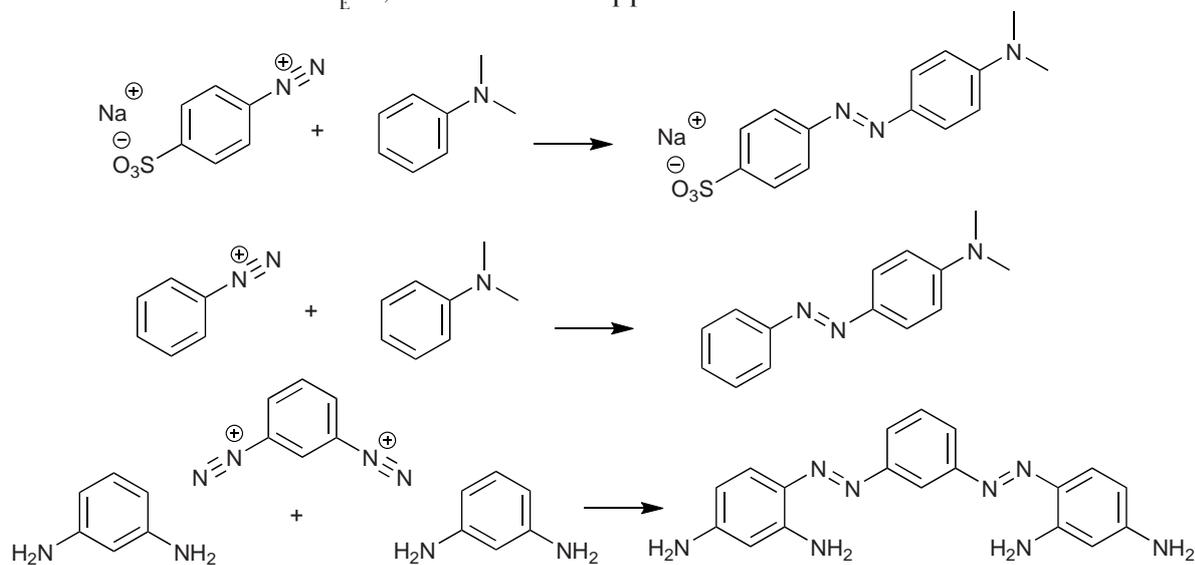
a) Acilação de Friedel-Crafts, intramolecular (mecanismo p. 357).



b) Alquilação de Friedel-Crafts com rearranjo do catião intermediário (para a esquerda, mecanismo pp. 355-356) e acilação de Friedel-Crafts (para a direita, mecanismo p. 357).



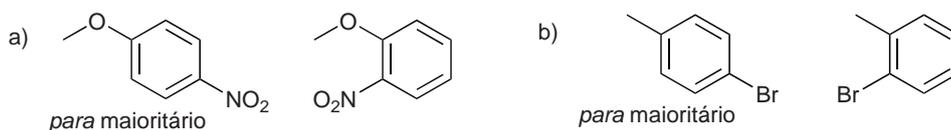
Problema 16.4 É uma S<sub>E</sub>Ar, ver mecanismo pp. 359-360.



## Problema 16.5

a) Nitração por  $S_EAr$ , mecanismo p. 354, orientação pp. 363-364.

b) bromação por  $S_EAr$ , mecanismo p. 355, orientação p. 365.



Problema 16.6 A reação é uma sulfonação por  $S_EAr$  (mecanismo p. 358) e o grupo t-butilo é orientador *orto/para* (p. 364). No entanto, o impedimento estereoquímico acrescido em posição *orto* torna este produto impossível de obter. Apenas o produto de sulfonação em *para* é observado.

## Problema 16.7

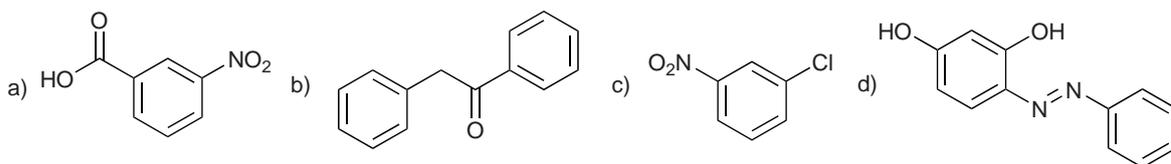
Escreva o mecanismo e os produtos obtidos nas seguintes reações.

a) Nitração por  $S_EAr$ , mecanismo p. 354, orientação pp. 366-367.

b) Acilação por  $S_EAr$ , mecanismo p. 357.

c) Cloração por  $S_EAr$ , mecanismo p. 355, orientação pp. 366-367.

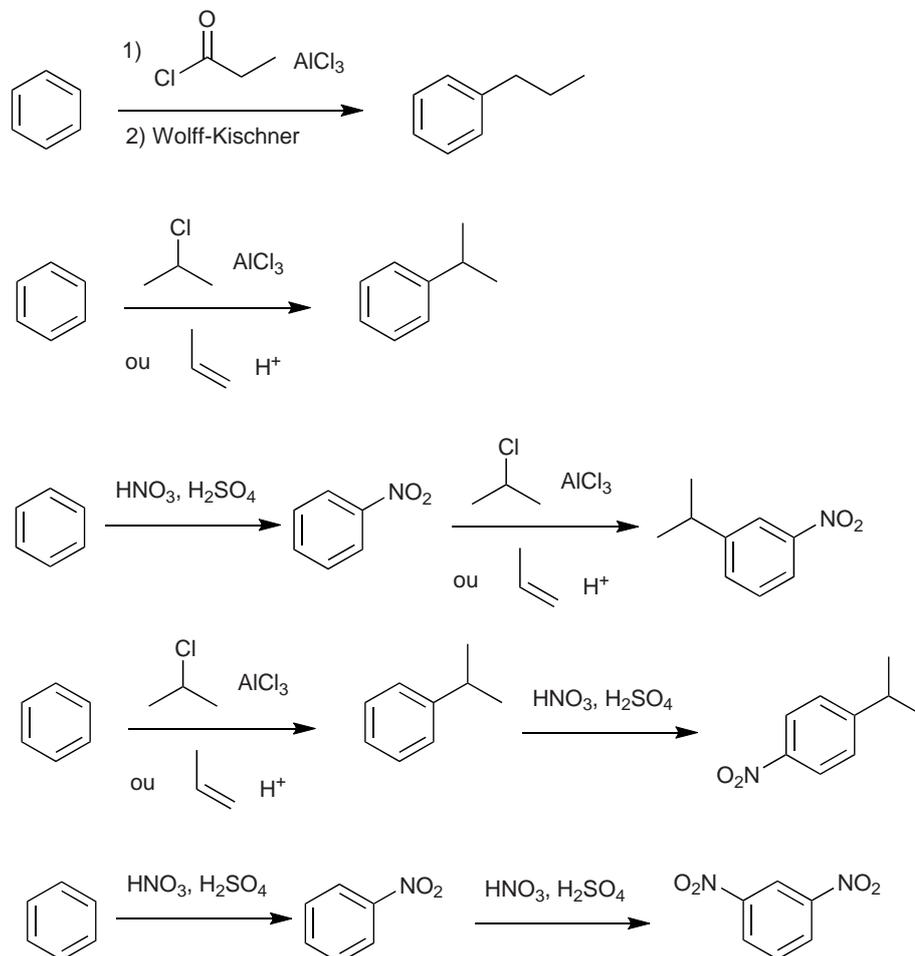
d) Acoplamento diazótico por  $S_EAr$ , mecanismo p. 359-360.



## Problema 16.8

No primeiro composto o grupo é doador, logo *orto/para* diretor numa  $S_EAr$ . No segundo caso, a conjugação do anel aromático com o grupo CN eletroatrator torna-o *meta* diretor numa  $S_EAr$ .

## Problema 16.9

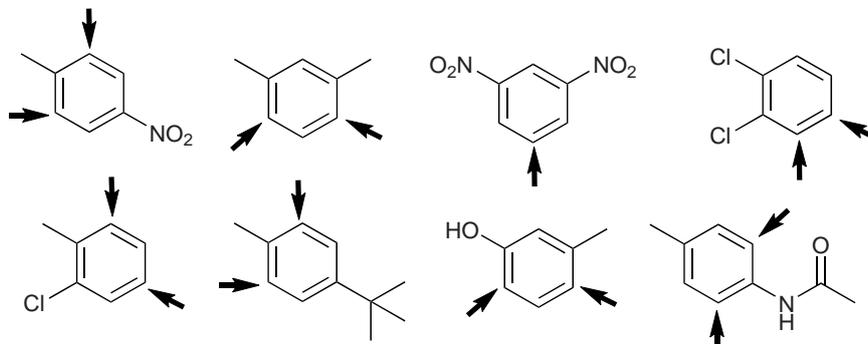


## Problema 16.10

Coloque os seguintes compostos por ordem crescente de reatividade numa  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ .

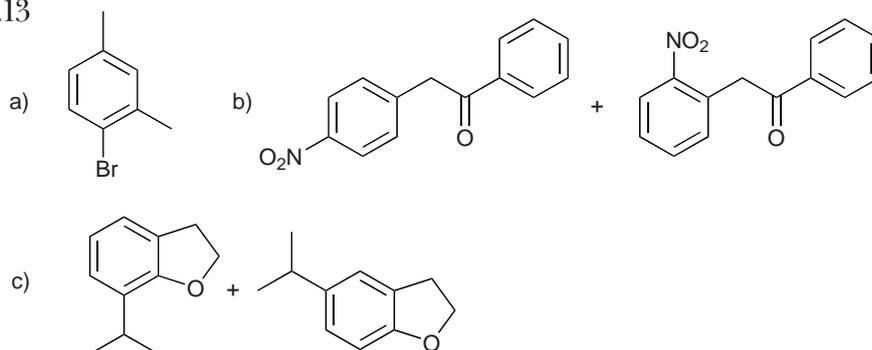
- $\text{PhCO}_2\text{CH}_3$ ;  $\text{PhOCOCH}_3$ ,  $\text{PhONa}$ ;
- Benzeno, tolueno, *m*-xileno, *p*-xileno (xileno = dimetilbenzeno);
- 3º; 2º; 1º.
- 3º, 2º, 4º, 1º.
- 2º, 1º, 3º.

## Problema 16.11

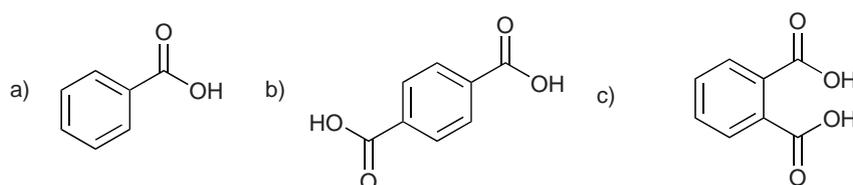


Problema 16.12 Em meio ácido (com  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o grupo amina é protonado e temos uma  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$  em *meta*. Na ausência de ácido o grupo  $\text{NMe}_2$  é *orto/para* diretor, sendo observado essencialmente o produto em *para*.

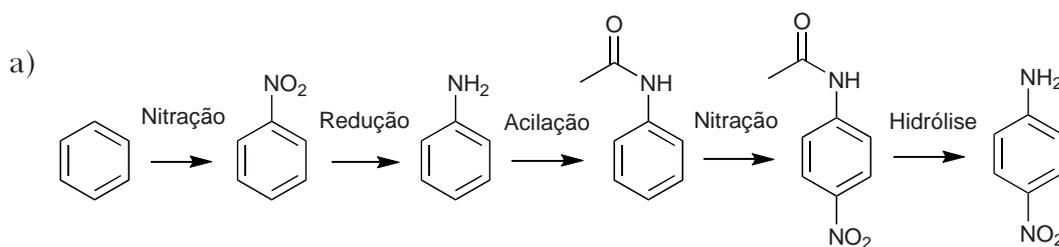
## Problema 16.13

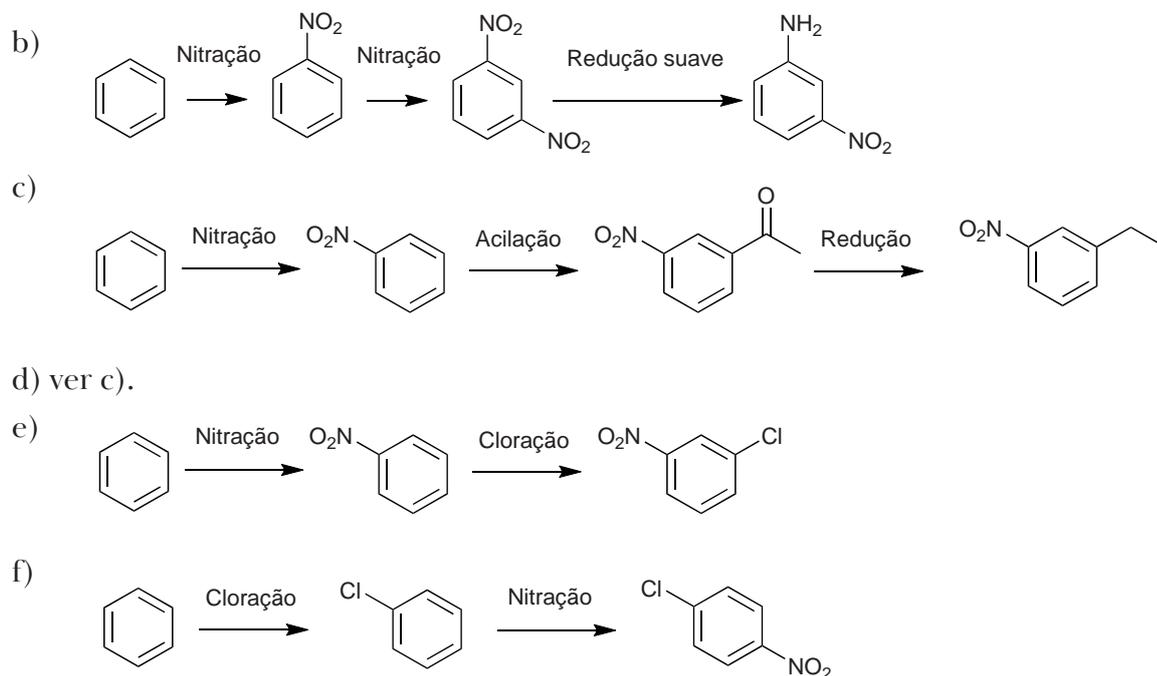


## Problema 16.14



## Problema 16.15





### Problema 16.16

a) 1)  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\Delta$ ; 2)  $\text{H}_2$ , Pd/C ou Fe, HCl,  $\Delta$ ; 3)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (AcCl), base ou  $\text{Ac}_2\text{O}$ , base;

4)  $\text{FeBr}_3/\text{Br}_2$ ,  $\Delta$ ; 5)  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta$ .

b) 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2)  $\text{FeBr}_3/\text{Br}_2$ ,  $\Delta$ ; 3)  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\Delta$ .

