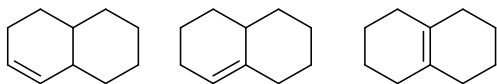


QFL 2340- Estrutura e Propriedade de Compostos Orgânicos - 2014

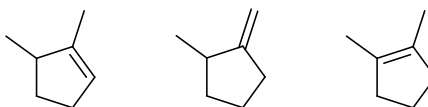
Lista 03: Ligações Químicas Deslocalizadas

1. Classifique os seguintes alquenos em ordem de estabilidade da dupla ligação e em ordem crescente de calor de hidrogenação:

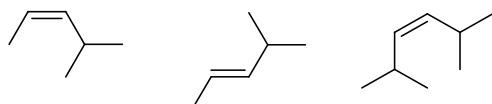
a)



b)



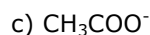
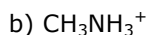
c)



d) 2,3-dimetil-2-buteno, *cis*-3-hexeno, *trans*-4-octeno e 1-hexeno

2. O calor de hidrogenação do *s-trans*-1,3-pentadieno é $-54,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor representa $6,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ a menos que o calor de hidrogenação do 1,4-pentadieno. Justifique.

3. Desenhe as estruturas de Lewis das moléculas ou íons abaixo e mostre em qual átomo está a carga formal (caso seja necessário). Nos íons em que a carga estiver deslocalizada, represente a movimentação eletrônica através de setas curvas.



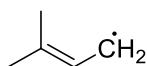
4. Escreva todas as formas canônicas para a acetona. Explique qual delas deve contribuir mais.

5. Desenhe 3 estruturas de ressonância para o CH_3CNO (O ligado ao N). Indique o maior e menor contribuinte para o híbrido de ressonância. Justifique. Procure representar todos os pares de elétrons não compartilhados.

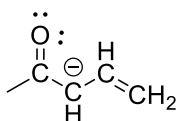
6. Represente, em um diagrama de energia, os orbitais moleculares π do 1,3,5-hexatrieno. Preencha estes orbitais com os elétrons disponíveis e indique o HOMO e o LUMO.

7. Mostre todas as formas canônicas para as moléculas abaixo e determine qual delas é a mais importante.

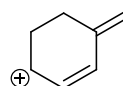
a)



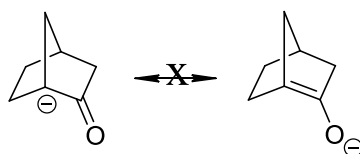
b)



c)



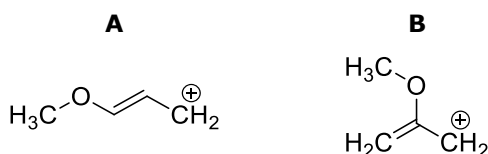
8. Justifique porque não ocorre a ressonância abaixo.



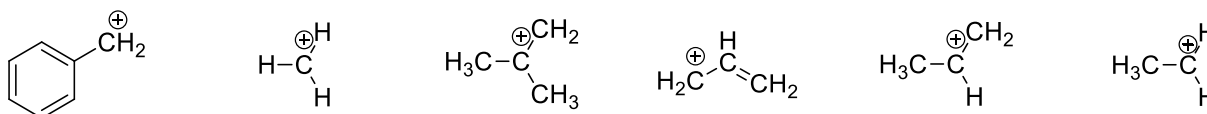
9. a) Escreva todas as estruturas de ressonância do antraceno. b) Desenhe todas as estruturas de ressonância do tetraceno.

10. Na *N,N*-dimetilacetamida os ângulos de ligação observados são de aproximadamente 120° , enquanto que para o ácido acético o ângulo entre a ligação C-O e O-H é de aproximadamente 105° . Explique este resultado experimental mostrando as estruturas de ressonância envolvidas e analisando a contribuição relativa de cada uma delas ao híbrido de ressonância.

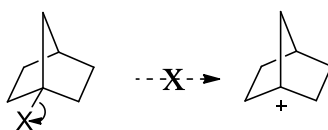
11. Quais dos seguintes carbocátions é mais estável?



12. Coloque em ordem crescente de estabilidade os carbocátions abaixo.



13. Explique porque não ocorre a saída do ânion X^- na molécula A para a formação do correspondente carbocátion B mostrado abaixo.



14. Considere a molécula do 1,3,5,7-ciclooctatetraeno e responda: a) As ligações duplas nesta estrutura estão conjugadas? b) Seria correto desenhar duas formas de ressonância para esta molécula da mesma forma que se faz para o benzeno?

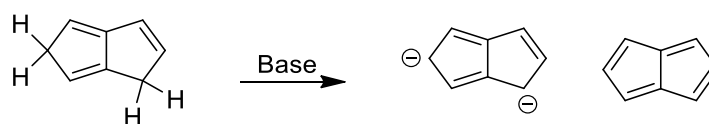
15. A hidrogenação completa do 1,3,5,7-ciclo-octatetraeno é exotérmica em cerca de $-101 \text{ Kcal mol}^{-1}$. A hidrogenação do ciclo-octeno ocorre com $\Delta H^\circ = -23 \text{ Kcal mol}^{-1}$. Estes dados estão consistentes com o esperado?

16. O trieno A pode ser prontamente desprotonado duas vezes para fornecer o diânion estável B. No entanto, um análogo de B (neutro), o tetraeno (C) é extremamente instável. Explique.

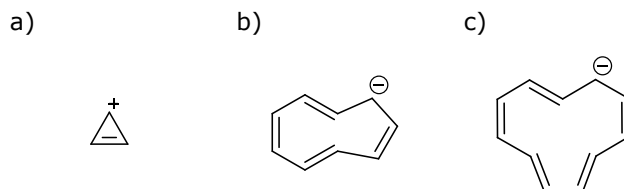
A

B

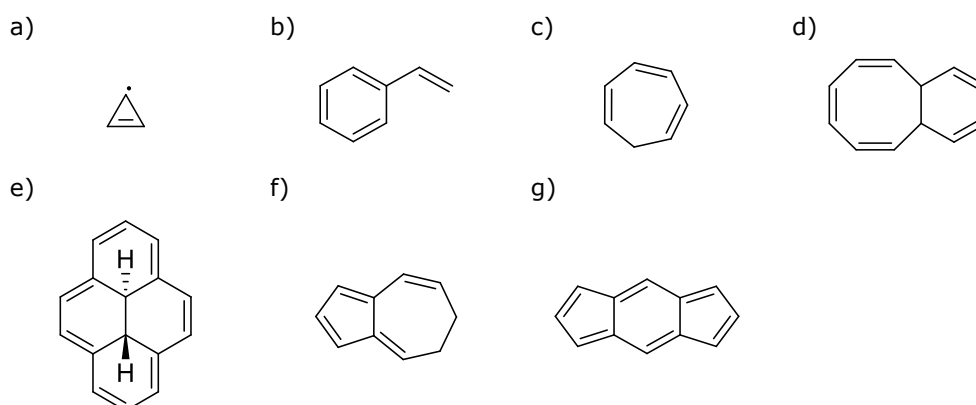
C



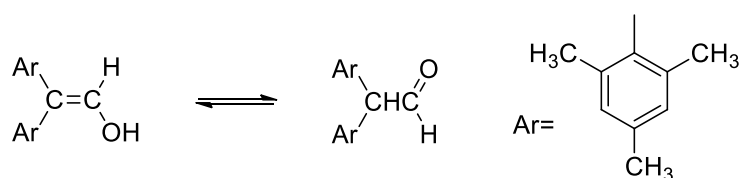
17. Considerando a regra de Hückel, descreva as seguintes moléculas como aromáticas, anti-aromáticas ou não aromáticas.



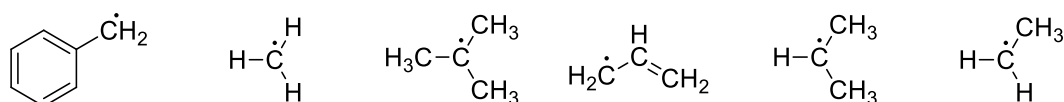
18. Qual das seguintes estruturas é aromática de acordo com a regra de Hückel?



19. Experimentalmente foi comprovado que o equilíbrio ceto-enólico mostrado abaixo é constituído por apenas 5% da forma cetônica. Justifique.



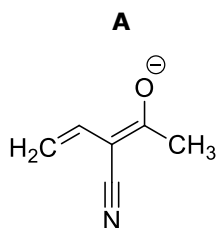
20. Coloque os radicais abaixo em ordem crescente de estabilidade. Justifique.



21. Explique o equilíbrio tautomérico mostrado abaixo para o fenol, relacionando com o equilíbrio observado para a acetona.



22. a) Desenhe três estruturas de ressonância relevantes adicionais para **A** b) Coloque o conjunto de quatro estruturas resultantes em ordem crescente de energia. Se duas ou mais estruturas de ressonância são similares em energia, coloque-as no mesmo nível. Inclua todos os pares de elétrons não compartilhados em todas as estruturas.



23. Desenhe 3 estruturas de ressonância para o CH_3CNO (O ligado ao N). Indique o maior e menor contribuinte para o híbrido de ressonância. Justifique. Procure representar todos os pares de elétrons não compartilhados.

24. Desenhe todas as estruturas de ressonância para o ácido 4-nitrobenzóico e para o ácido acetilsalicílico e coloque os conjuntos de estruturas em ordem crescente de energia.