

01. Discuta a acidez relativa dos seguintes compostos:

a) fenol, p-fluorofenol, m-fluorofenol, p-metoxifenol, m-metoxifenol, p-nitrofenol, o,p-dinitrofenol, m-nitrofenol.

b) ácido benzóico, ácido p-fluorobenzóico, ácido m-fluorobenzóico, ácido p-metoxibenzóico, ácido m-metoxibenzóico, ácido p-nitrobenzóico, ácido o,p-dinitrobenzóico, ácido m-nitrobenzóico.

c) ácido acético, ácido trifluoroacético, ácido tricloroacético, ácido dicloroacético, ácido cloroacético.

02. Discuta as estabilidades relativas de um carbocátion, radical e carbânion primário, secundário, terciário, benzílico e alílico.

03. Escreva as estruturas de ressonância para as seguintes moléculas e indique a importância relativa das formas: nitrato, fenolato, fenol, etanolato, carboxilato, ácido carboxílico, radical alila, enol e enolato de acetaldeído, O_3 , SO_2 , N_2O , p-nitroanilina, 3-buten-2-ona.

04. a) Correlacione os valores de pK_a 17,0; 9,95 e 4,20 com fenol, ácido benzóico e 1-dodecanol. Justifique sua resposta através de estruturas de ressonância.

b) Usando KOH ($pK_a(H_2O) = 15,7$) e/ou $KHCO_3$ ($pK_a(H_2O) = 6,4$) como você separaria uma mistura de fenol, ácido benzóico e 1-dodecanol.

05. Explique as observações abaixo:

a) O ácido 2-hidroxibenzóico ($K_a = 1,05 \cdot 10^{-3}$) é cerca de 20 vezes mais forte do que o ácido benzóico ($K_a = 6,3 \cdot 10^{-5}$), ao passo que o ácido 4-hidroxibenzóico ($K_a = 2,5 \cdot 10^{-5}$) é um ácido mais fraco que o benzóico.

b) O ciclopentadieno ($pK_a = 16$) possui acidez comparável a um álcool primário, enquanto que ciclopenteno possui $pK_a \sim 43$ e tolueno $pK_a = 40$.

06. A N,N-dimetilanilina e a anilina apresentam, aproximadamente, a mesma basicidade, porém, a 2,4,6-trinitro-N,N-dimetilanilina é uma base muito mais forte do que a 2,4,6-trinitroanilina. Por quê?

07. Discutir a acidez de alguns compostos orgânicos conforme consta em tabela no “March” (4ª edição) p. 250 – 252.

a) Acetileno ($pK_a = 25$), trifenilmetano ($pK_a = 32$), difenilmetano ($pK_a = 34$), amônia ($pK_a = 38$), propeno (hidrogênio alílico $pK_a = 43$), benzeno ($pK_a = 43$), eteno ($pK_a = 44$), metano ($pK_a = 48$) e etano ($pK_a = 50$).

b) HI ($pK_a = -10$), HBr ($pK_a = -9$), HCl ($pK_a = -7$), HF ($pK_a = -3,2$) e H_3O^+ ($pK_a = -1,74$).

c) **Ácido conjugado** de: aldeído alifático ($pK_a = -10$), cetona alifático ($pK_a = -7$), éster alifático ($pK_a = -6,5$), fenol ($pK_z = -6,4$), ácido carboxílico alifático ($pK_z = -6$), éter alifático ($pK_z = -3,5$), álcool ($pK_a = -2$), água ($pK_a = -1,74$) e amida alifática ($pK_a = -0,5$).

d) $CH(CN)_3$ ($pK_a = -5$), $RCOOH$ ($pK_a = 3 - 5$), $HC(O)CH_2CHO$ ($pK_a = 5$), $CH_3C(O)CH_2C(O)CH_3$ ($pK_a = 9$), RCH_2NO_2 ($pK_a = 10$), $NCCH_2CN$ ($pK_a = 11$), $CH_3C(O)CH_2COOR$ ($pK_a = 11$), CH_3OH ($pK_a = 15,2$).

e) RCH_2NO_2 ($pK_a = 10$), RCH_2OH ($pK_a = 16$), RCH_2CHO ($pK_a = 16$), R_3COH ($pK_a = 17$), $RC(O)NH_2$ ($pK_a = 17$), $RC(O)CH_2R$ ($pK_a = 19 - 20$), $RCH_2C(O)OR$ ($pK_a = 24,5$), RCH_2CN ($pK_a = 25$), NH_3 ($pK_a = 38$).

8. Discutir as seguintes observações experimentais em relação à acidez e basicidade de compostos orgânicos.

a) 1,8-Bis(dietilamino)-2,7-dimetóxinaftaleno (**1**) ($pK_a = 16,3$) é uma base extremamente forte para uma amina aromática; por exemplo, N,N-dimetilanilina ($pK_a = 5,1$) é uma base muito mais fraca. Entretanto, a transferência de próton para a base **1** é relativamente* lenta, podendo ser observada por técnicas cinéticas convencionais.

* Transferência de próton entre heteroátomos ocorre ‘normalmente’ controlada por difusão.

b) O composto **2** ($pK_a = 12,8$) é uma base muito mais forte que a quinolina ($pK_a = 4,9$). Entretanto, contrariamente com o que ocorre com o composto **1**, a transferência de próton para o composto **2** ocorre de maneira rápida.

