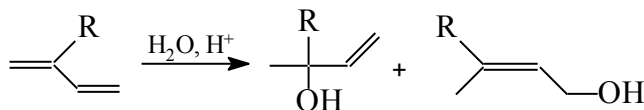


QFL 2345 – 2011 - EXERCÍCIOS 4
J. WILHELM BAADER

- Formule o mecanismo da adição de bromo a:
 - 4-*t*-butilciclo-hexeno, b) ácido fumárico, e c) ácido maléico, utilizando-se fórmulas tridimensionais, e determine a configuração absoluta (R/S) dos produtos.
- Mostre, através de um exemplo adequado, a regioquímica da adição de HCl a alcenos. Explique.
- Mostre os mecanismos da adição iônica e radicalar de HBr a 1-penteno. Discuta a régio-química observada em cada caso e indique as condições experimentais para a ocorrência de cada mecanismo.
- Mostre os mecanismos das seguintes transformações de alcenos para *vic*-dióis (dióis vicinais), escolhendo um exemplo adequado (estereoquímica).
 - via* epóxido e hidrólise deste último; b) direto com OsO₄ ou KMnO₄
 Indique a estereoquímica da reação global em cada caso.
- A adição de bromo a 3,3-dimetil-1-buteno leva exclusivamente à formação de 1,2-dibromo-3,3-dimetilbutano. Entretanto, na adição de HCl a 3,3-dimetil-1-buteno são formados o 2-cloro-3,3-dimetilbutano e o 2-cloro-2,3-dimetilbutano em uma relação de 4:6.
 - Mostre o mecanismo da reação em ambos os casos;
 - Qual informação importante com respeito ao mecanismo pode ser tirada destes resultados experimentais?
- Compare a bromação alílica de 1,3-pentadieno e de 1,4-pentadieno. Qual das reações deve ocorrer mais rapidamente? Compare a mistura de produtos em ambos os casos e indique o(s) produto(s) principal(ais).
 - Compare a adição de H⁺ a 1,3-pentadieno e 1,4-pentadieno e mostre um diagrama de energia. Qual reação é mais rápida e qual resulta no produto mais estável?
- A adição de HCl a butadieno a 25°C leva a formação de 80% de 3-cloro-1-buteno e de 20% de 1-cloro-2-buteno, entretanto, a 80°C a relação dos produtos é invertida. Explique, mostrando diagramas de energia.
- A constante de segunda ordem para a hidratação e o efeito isotópico de vários 1,3-butadienos substituídos na posição 2, são dados abaixo. Discuta os resultados, formulando um mecanismo.

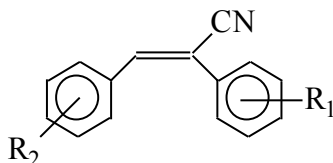


R	k ₂ (M ⁻¹ s ⁻¹ , 25°C)	k _{H⁺/D⁺}
CH ₃ CH ₂ O ⁻	60	1,1
	1,22 10 ⁻²	1,2
CH ₃	3,19 10 ⁻⁵	1,8
H	3,96 10 ⁻⁸	1,4

QFL 2345 – 2011 - EXERCÍCIOS 4
J. WILHELM BAADER

9. A adição de reagentes como PhOH, ROH, RNH₂ e H₂S ao cianoetileno (CH₂=CHCN) ocorre *via* adição nucleofílica. Formule o mecanismo geral desta transformação e explique por que este tipo de reação ocorre com esta olefina.

10. A adição de HCN a 1,2-diaril-1-cianoeteno pode, a princípio, ocorrer por ataque inicial eletrofílico ou nucleofílico.



- (a) Formule ambos mecanismos
- (b) Descreva de que maneira poder-se-ia decidir entre os dois mecanismos, utilizando as relações lineares de energia livre (**Hammett**)
- (c) Qual seriam os valores de ρ esperados para cada mecanismo, para substituintes nas arilas 1 e 2, respectivamente.
- (d) Qual mecanismo deve ocorrer?
- (e) A mudança dos substituintes nos grupos aril poderia levar a uma mudança de mecanismo? Proponha dois exemplos extremos.

11. Formule o mecanismo da adição de **Michael**, uma adição nucleofílica, num exemplo adequado.

12. Na reação de epoxidação de estirenos com diferentes perácidos aromáticos foram observados os parâmetros experimentais de efeitos isotópicos e constantes de Hammett conforme indicado no estado de transição incompleto ao lado. Discutir estes dados, indicando as conclusões que podem ser tirados de cada um deles. Escrever, com base nos dados experimentais o estado de transição desta transformação. Explique!

