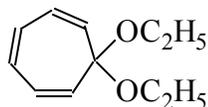
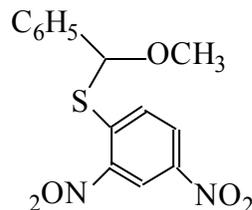


QFL 2345 – 2011 - EXERCÍCIOS 8
J. WILHELM BAADER

1. Compare a reatividade, frente adição nucleofílica, de um alceno, cetona, aldeído, ácido carboxílico, éster, amida, anidrido e cloreto de ácido.
2. Mostre o mecanismo da adição de bissulfito a compostos carbonílicos. Qual o nucleófilo ativo? Explique. Esta reação pode ser usada para separar aldeídos de cetonas. Explique.
3. Formule o mecanismo de adição de HCN a compostos carbonílicos, catalisada por uma base **B**. Indique os passos lentos e rápidos. Explique. Porque será que não se usa aqui catálise ácida?
4. Formule o mecanismo de adição de H₂O a compostos carbonílicos, catalisado por ácido.
5. Formule o mecanismo da adição de álcool a compostos carbonílicos catalisado por ácido e base. Explique. Como pode-se deslocar o equilíbrio para os produtos?
6. Formular o mecanismo da adição de uma amina primária, secundária e terciária a compostos carbonílicos. Estas reações funcionam melhor em condições levemente ácidas. Qual passo necessita de catálise ácida? O que acontece em condições muito ácidas ou básicas?
7. Compare a adição de um álcool e de uma amina primária a compostos carbonílicos. Qual a diferença elementar entre as duas reações? Mostre os passos importantes.
8. A adição a compostos carbonílicos pode ocorrer por catálise ácida *geral*. Formule o mecanismo. Qual a diferença elementar entre catálise geral e catálise específica? Mostre um diagrama bidimensional da reação.
9. Os compostos **1** e **2** abaixo, mostram comportamento cinético incomum frente hidrólise:



(1)



(2)

- (a) A hidrólise do dietilcetal de tropona (**1**) mostra catálise ácida geral, enquanto que, a hidrólise de dialquilcetais comuns mostra catálise ácida específica. Explique!
 - (b) O composto **2** hidrolisa com uma velocidade independente do pH (1,5 < pH < 14), entretanto, acetais e monotioacetais mostram uma forte dependência da velocidade de hidrólise com o pH. Explique!
10. Dados os valores de ρ para as reações abaixo, explique, com base nos mecanismos:
 - (i) ArCO₂H + CH₃OH (catálise ácida): $\rho = -0,09$
 - (ii) ArCO₂CH₃ + H₂O (catálise ácida): $\rho = +0,03$
 - (iii) ArCO₂C₂H₅ + H₂O (catálise básica): $\rho = +2,51$
 11. Discuta os diverentes mecanismos de hidrólise de ésteres de ácidos carboxílicos conforme classificados no **March**. Explique a mudança de mecanismo e da cinética observada com a estrutura do ester e as condições de reação.
 12. A hidrólise catalisada por ácido de um éster RCOOR', em certas condições, mostra uma cinética de primeira ordem e o álcool R'OH formado mostra racemização. Formule um mecanismo compatível com os fatos experimentais expostos. Discuta as propriedades de R

QFL 2345 – 2011 - EXERCÍCIOS 8
J. WILHELM BAADER

e R' e as condições experimentais necessárias para que tal mecanismo seja observado, dando exemplos para R e R'. Quais outros métodos - observações experimentais - poderão ser usados para a comprovação deste mecanismo.

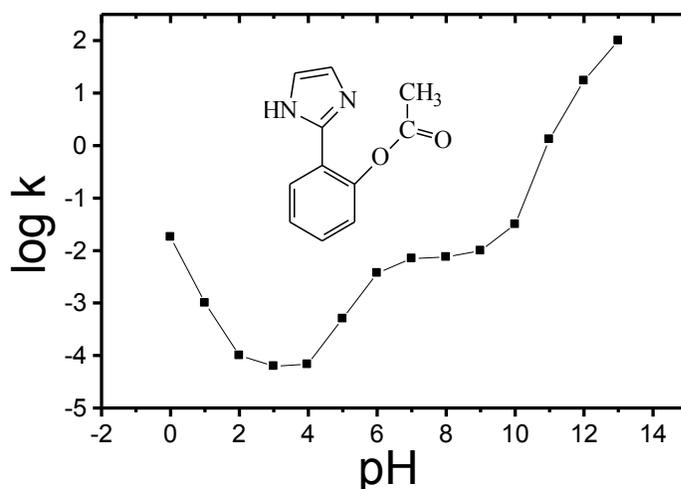
13. A hidrólise de ésteres fenólicos de ácidos carboxílicos, catalisada por imidazol, ocorre via um mecanismo que envolve catálise nucleofílica:

(a) Mostre este mecanismo passo a passo.

(b) Discuta as características necessárias para a ocorrência de catálise nucleofílica.

(c) Você acha que este tipo de catálise poderia ocorrer com dietilamina ou com ésteres etílicos? E com trietilamina como catalisador?

14. O gráfico abaixo mostra a dependência da velocidade de hidrólise, do aril acetato substituído com imidazol, em função do pH do meio. Mostre o tipo de catálise (intra- ou intermolecular, específica ou geral, ácida ou básica, nucleofílica) operante em cada região do pH. Sabe-se que o pK_a do imidazol é em torno de 5.



15. (a) Mostre o mecanismo da redução de butanona com $LiAlH_4$. Sabendo-se que nesta reação forma-se um centro quiral, mostre os produtos obtidos com fórmulas estereoquímicas, determinando as configurações absolutas e indique, se for o caso, o produto majoritário.

(b) Mostre os produtos obtidos na redução de (3S)-3,4,4-trimetil-2-pentanona com fórmulas estereoquímicas e indique, se for o caso, o produto majoritário. Justifique.

16. Sugira um mecanismo, passo a passo, para a reação abaixo:

