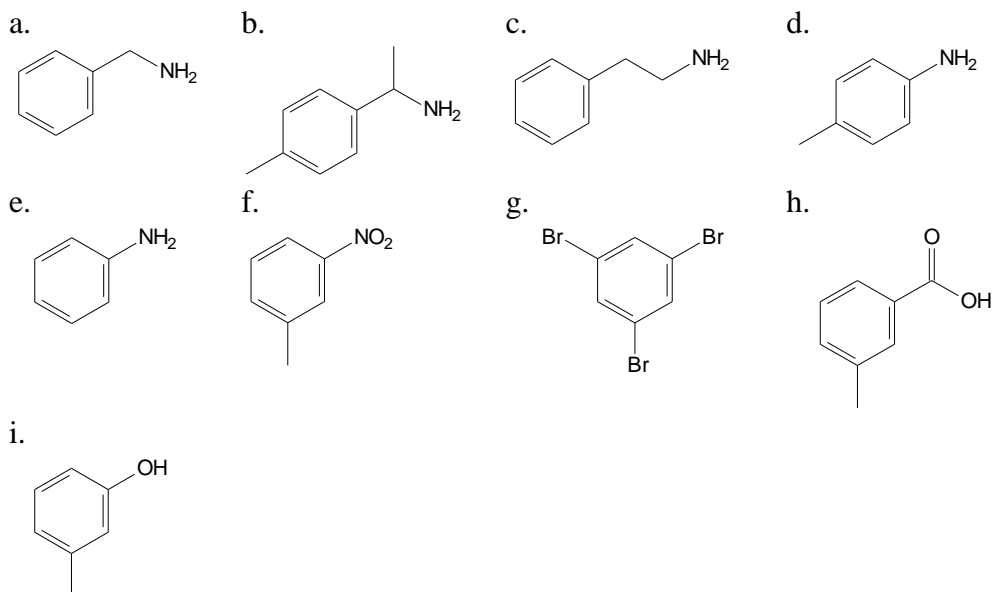


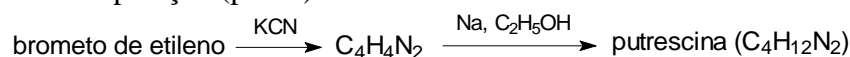
Lista de Exercícios – Aminas

1. A piridina não é adequada em reações de substituição eletrofílica aromática. A baixa energia dos orbitais do sistema Pi da piridina indica que o ataque eletrofílico no anel é dificultado. Além disso, a presença do átomo de nitrogênio desestabilizaria o cátion do possível intermediário. Mas há ainda mais um outro motivo da piridina não ser um composto adequado em S_{EAr} , principalmente quando submetida à reação de nitração ou sulfonação. Qual é esse motivo (óbvio) ?
2. Sem consultar tabelas, coloque os compostos de cada série em ordem crescente de basicidade:
 - a. Amônia, anilina, ciclohexilamina
 - b. Etilamina, 2-aminoetanol, 3-amino-1-propanol
 - c. benzilamina, *m*-clorobenzilamina, *m*-etilbenzilamina
3. Como outras aminas, a anilina pode ser benzilada com clorometilbenzeno (cloreto de benzila), $C_6H_5CH_2Cl$. Em contraste com a reação com alcanaminas, que reagem a temperatura ambiente, esta transformação requer aquecimento entre 90° e $95^\circ C$. Explique.
4. Além de desestabilizar o íon anilínio, de que outra maneira o grupo nitro afeta a basicidade? Por quê o grupo nitro em posição *para* possui um efeito maior na diminuição do caráter básico do que na posição *meta*, mais próxima?
5. Mostre como a *n*-propilamina poderia ser preparada a partir dos seguintes compostos:
 - a. brometo de *n*-propila
 - b. álcool *n*-propílico
 - c. 1-nitropropano
 - d. *n*-butiramida
 - e. álcool *n*-butílico
 - f. álcool etílico
6. Descreva as reações abaixo mostrando as estruturas dos reagentes e dos produtos:
 - a. cloreto de *n*-butirila + metilamina
 - b. hidróxido de tetra-*n*-propilamônio + calor
 - c. trimetilamina + ácido acético
 - d. *N,N*-dimetilacetamida + HCl diluído fervente
 - e. benzanilida + NaOH aquoso fervente
 - f. $C_6H_5NHCOCH_3 + HNO_3 + H_2SO_4$
 - g. *p*-toluidina + $NaNO_2 + HCl$
 - h. $m-O_2NC_6H_4NHCH_3 + NaNO_2 + H_2SO_4$
 - i. Amônia + formaldeído + ciclopentanona
 - j. 1-hexanamina + formaldeído + 2-metilpropanal

7. Usando um método diferente em cada caso, como você prepararia as seguintes aminas a partir de **tolueno** e **reagentes alifáticos**?



8. Com base da síntese abaixo, mostre a estrutura da putrescina, composto encontrado na carne em decomposição (podre).

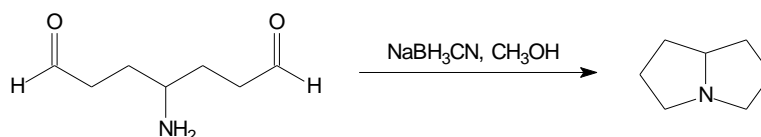


9. Mostrar os produtos majoritários da eliminação do tipo E₂ dos seguintes compostos

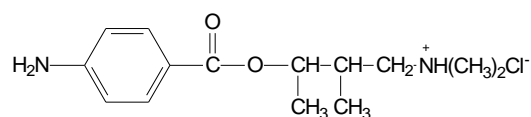
- Íon 2-metil-3-pentiltrimetilamônio
- Íon dimetil-etil(2-cloroetil)amônio
- Íon dimetiletil-n-propilamônio

10. A colina, um constituinte dos fosfolipídios tem a fórmula C₅H₁₅O₂N. Ele dissolve prontamente em água para formar uma solução fortemente **básica**. Pode ser preparado pela reação de óxido de etileno com trimetilamina na presença de **água**. Qual deve ser a estrutura da colina?

11. Mostre o mecanismo da reação abaixo. (Dica: o mecanismo ocorre através de duas aminações reativas.)

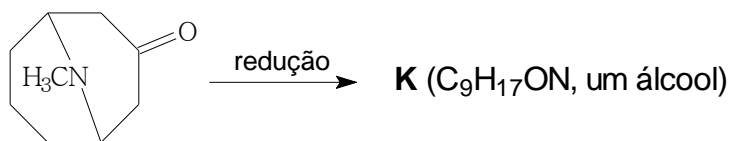


12. Sugira uma síntese para o anestésico Tutocaína (hidrocloreto), a partir da 2-butanona



Hidrocloreto de Tutocaína

13. Dê as estruturas dos compostos **K** a **T**.



K + calor \rightarrow **L** ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$, um alceno)

L + CH_3I , então Ag_2O \rightarrow **M** ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}$)

M + calor \rightarrow **N** ($\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$)

N + CH_3I , então Ag_2O \rightarrow **O** ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON}$)

O + calor \rightarrow **P** (C_8H_{10} , eliminação de Hofmann)

P + Br_2 \rightarrow **Q** ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_2$)

Q + $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ \rightarrow **R** ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_2$)

R + CH_3I , então Ag_2O \rightarrow **S** ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2$)

S + calor \rightarrow **T** (C_8H_8)