

Substituição Nucleofílica Alifática

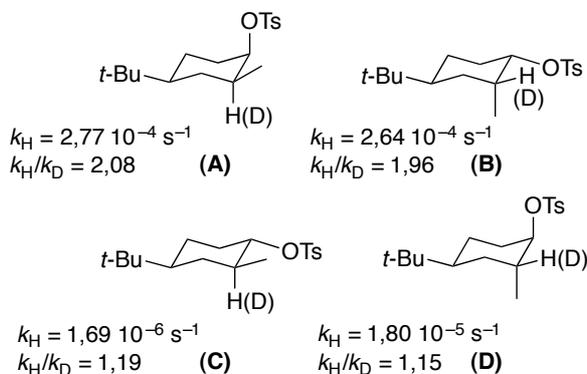
LISTA DE EXERCÍCIOS – MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS

1. A 5 K uma reação com uma barreira potencial de 1 kcal mol^{-1} ocorre? Justifique a sua resposta.

2. A hidrólise de halogenoalcanos secundários e terciários na presença de um segundo nucleófilo, como o íon azida, pode levar a diferentes produtos de substituição nucleofílica. Os valores relativos das constantes cinéticas determinadas com azida (k_{az}) e com água ($k_{\text{H}_2\text{O}}$) dependem da estrutura do halogenoalcano. Para $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$ e $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ os valores de $k_{\text{az}}/k_{\text{H}_2\text{O}}$ são, respectivamente, 280.000, 170 e 4. Usando um diagrama de energia adequado, explique esse resultado. Vide: Huisgen, *Angew Chemie, Int Ed* **9**:751 (1970); Sneen et al., *JACS* **88**:2594 (1966), Russell, *JACS* **80**:4987 (1958).

3. A halogenação radicalar de 2,3-dimetilbutano pode ocorrer tanto nos carbonos primários quanto nos terciários. Em CCl_4 como solvente e a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, o valor da razão entre as constantes determinadas para a substituição no carbono terciário e primário corrigidas para a diferença estatística de 6:1 ($k_{\text{t}}/k_{\text{p}}$) é 3,5. O solvente altera esse valor: em éter n-butílico o valor de $k_{\text{t}}/k_{\text{p}}$ é 7,2 e em benzeno é 14,6. Explique estes resultados utilizando um diagrama de energia adequado. Vide: Glese, *Angew Chemie, Int Ed* **16**:125 (1977).

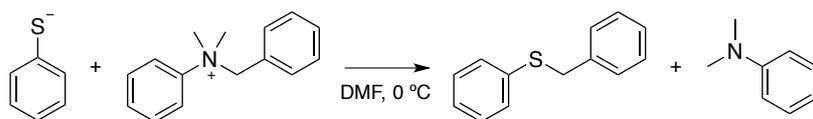
4. As constantes cinéticas k_H e os efeitos isotópicos (k_H/k_D) para a solvólise de tosilatos de cicloexila substituídos determinados em etanol 70% a 40 °C são apresentados abaixo.



- Por que os resultados de k_H/k_D diferem para A e B quando comparados a C e D?
- Qual é provavelmente a melhor geometria para a participação do hidrogênio na saída do tosilato?
- Qual efeito conformacional pode ser usado para explicar o alto valor de k_H/k_D para B?

Referências: Pankova *et al.*, *J Chem Soc B* 365 (1968); Tichy *et al.*, *Tetrahedron Lett* 3739 (1969).

5. Considere a seguinte reação:

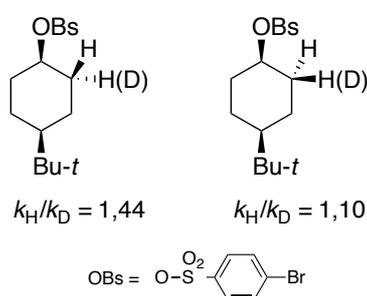


- Qual o mecanismo desta reação? Qual a lei de velocidade para esta reação?
- O efeito isotópico $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ é 1,0200. Este resultado está de acordo com a sua conclusão no item (a)? Explique.
- Usando o sal de amônio com o substituínte benzila deuterado ($-\text{CD}_2-\text{C}_6\text{H}_5$) foi determinado um efeito isotópico k_H/k_D de 1,19. Como este resultado se encaixa nas suas respostas dos itens (a) e (b)?

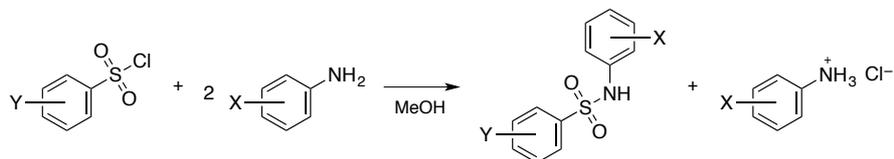
Vide: Westaway, *Tetrahedron Lett.* 4229 (1975)

6. Usando um gráfico de More O'Ferrall-Jencks, analise como a posição do estado de transição da reação S_N2 entre cloreto de *n*-butila com íon azida é feita nas seguintes condições: *i*) o nucleófilo é alterado de íon azida para íon fenolato e *ii*) o grupo de partida é alterado de cloreto para iodeto. Vide: Anslyn e Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry* e Lowry e Richardson, *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*.

7. Abaixo, são apresentados dois compostos e os respectivos efeitos isotópicos secundários para as suas solvólises. Explique os resultados abaixo.



8. Considere a reação entre um cloreto de aryl sulfurila por uma anilina. Cada um dos anéis aromáticos pode conter substituintes. A segunda molécula de anilina serve apenas como base.



- a) Pode-se construir um gráfico de Hammett variando os substituintes X **ou** Y. Qual é o sinal e a magnitude dos valores de ρ quando se varia cada um deles.
- b) Um gráfico de Brønsted pode ser construído variando-se os substituintes X (com Y constante) e graficando-se o $\log k$ vs. pK_{aH} da amina. Se este gráfico for feito para diferentes substituintes Y, valores diferentes de β são obtidos. Por exemplo, para $X = p\text{-NO}_2$, $\beta = 0,93$ e para $X = \text{OCH}_3$, $\beta = 0,65$. Explique esses resultados.

Vide: Rogne, *J Chem Soc. B*, 1855 (1971).

9. Um dos compostos abaixo sofre acetólise 10^{11} vezes mais rápido do que o outro. Apresente mecanismos de reação (com estereoquímica) compatíveis com este resultado.



10. Estudos com a solvólise de cloreto de 1-feniletila e seus derivados *para*-substituídos em trifluoroetanol aquoso contendo íon azida produziram os resultados abaixo. Explique estes resultados em termos de mecanismo de reação.

- A velocidade da reação é independente da concentração de azida para substituintes com valores de σ^+ menores (mais negativos) que $-0,3$, mas primeira ordem na $[N_3^-]$ para substituintes com σ^+ maiores (menos negativos) que $-0,08$.
- Quando outros bons nucleófilos, e.g. C_3H_7SH , estão presentes, eles podem competir com a azida. As reações com derivados que resultam em ordem zero na $[N_3^-]$ mostram pouca seletividade quando diversos nucleófilos competem.
- Para reações com derivados nas quais a velocidade de reação independe da $[N_3^-]$ a razão entre a concentração de azida de 1-ariletila e 1-ariletanol nos produtos aumenta conforme o valor de σ^+ se tornam mais negativos.
- O produto principal das reações nas quais a $[N_3^-]$ tem primeira ordem são azida de 1-ariletila.

Vide: Richard e Jencks, JACS **106**:1373 (1984).