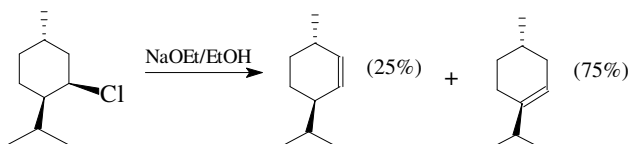
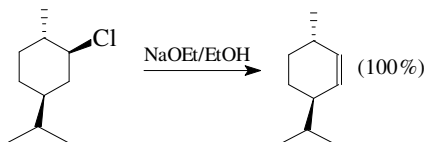


QFL 5920 – 2015
EXERCÍCIOS - Eliminação
J. WILHELM BAADER

1. Dados os resultados experimentais expostos abaixo e sabendo-se que ambas as reações mostram cinéticas de 2ª ordem:



- Explique os produtos obtidos nos dois casos, mostrando o mecanismo detalhado da reação para a formação de cada produto, utilizando-se fórmulas estereoquímicas.
- Explique porque a primeira reação ocorre de maneira regioseletiva e a segunda não.
- Quais das reações deve ocorrer mais rapidamente, justifique.

2. Explicar os seguintes resultados experimentais:



C₂H₅O⁻ / C₂H₅OH	55	24	21
<i>t</i>-BuO⁻ / <i>t</i>-BuOH	25	70	5
C₂H₅S⁻ / C₂H₅SH	0	0	100

3. Sabendo-se que a reação de eliminação do tosilato* de 3-fenil-2-butila (**1**) é um processo anti estereoespecífico, dê os produtos formados a partir dos estereoisômeros 2S, 3R e 2R, 3R de **1**, respectivamente. Desenhe as projeções de **Fischer** dos dois estereoisômeros e mostre o curso estereoquímico da reação através de projeções de **Newman** ou de **cavalete**. (* 4-metilbenzenosulfonato)

4. *Cis*-4-*t*-butil-*p*-toluenosulfonilciclo-hexano reage, rapidamente, com etóxido, formando o produto **A**; enquanto o isômero *trans* leva ao mesmo produto **A**, mais um produto **B**, em uma reação muito mais lenta. No primeiro caso observa-se uma cinética de segunda ordem, no segundo a velocidade de reação depende somente da concentração do substrato. O produto **A** descolora uma solução de Br₂ em CCl₄ e o produto **B** não mostra reação com este reagente.

- Explique estes resultados experimentais, em especial a diferença de reatividade entre os dois isômeros, com base nos mecanismos envolvidos.
- Qual conclusão pode-se tirar de cada fato experimental?
- Qual a função do grupo *t*-butil neste exemplo?

QFL 5920 – 2015
EXERCÍCIOS - Eliminação
J. WILHELM BAADER

5. As reações dos isômeros *cis* e *trans* do cloreto de 4-*t*-butilciclo-hexiltrimetilamônio, com *t*-BuOK, em *t*-BuOH foram comparadas. O isômero *cis* deu 90% de 4-*t*-butilciclo-hexeno e 10% de *N,N*-dimetil-4-*t*-butilciclo-hexilamina, enquanto o isômero *trans* somente deu o último produto quantitativamente. Explique a diferença de comportamento dos dois isômeros.

[Carey A 3ª Edição p. 391; exercício 3]

6. Para as reações dadas abaixo, prediga o efeito na velocidade de reação pela substituição isotópica descrita. Explique.

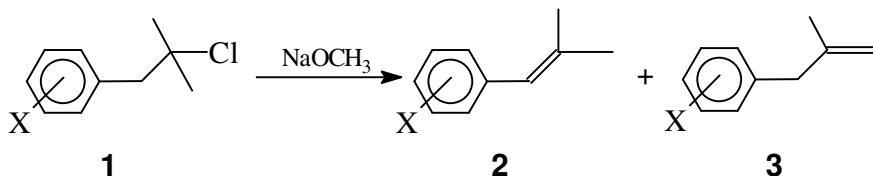
(a) O efeito na velocidade de desidratação do 1,2-difeniletanol, pela introdução de um deutério na posição 2.

(b) O efeito na velocidade de desidratação do 1,2-difeniletanol, usando D₂O/D₂SO₄ em lugar de H₂O/H₂SO₄.

(c) O efeito na velocidade de bromação do estireno quando deutério é introduzido no carbono α.

[Carey A 3ª Edição p. 391; exercício 6]

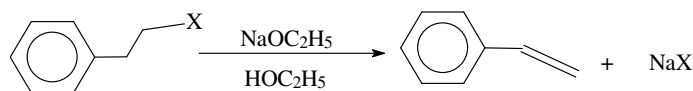
7. Explique as observações com base mecanística e discuta como as informações experimentais dadas possibilitam a formulação de um mecanismo. Quando **1** reage com metóxido de sódio, uma mistura dos alcenos **2** e **3** é formada.



Usando a relação entre os produtos, a velocidade global pode ser decomposta nas velocidades individuais de formação de **2** e **3**. A velocidade depende do substituinte X no caso de **2** ($\rho = 1,4$), mas no caso de **3**, não depende ($\rho = -0,1 \pm 0,1$). Ambas as reações são de 2ª ordem, 1ª ordem na base e 1ª ordem no substrato.

[Carey A 3ª Edição p. 392; exercício 10a]

8. A reação abaixo mostra efeitos isotópicos e valores de ρ que dependem do grupo de partida X:



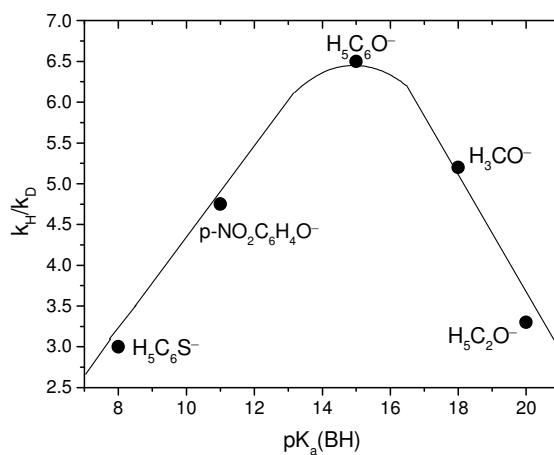
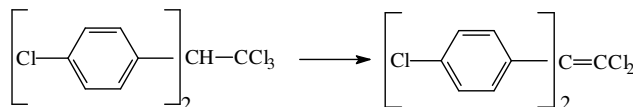
X	Br	OTs	⁺ S(CH ₃) ₂	F	⁺ N(CH ₃) ₃
k_H/k_D	7,1	5,7	5,1	4,5	3,0
ρ	2,14	2,27	2,70	3,12	3,77

[Carey A 3ª Edição p. 391; exercício 4]

QFL 5920 – 2015
EXERCÍCIOS - Eliminação
J. WILHELM BAADER

9. A reação de desidrohalogenação de **DDT***, catalisada por base, mostra um efeito isotópico que depende do pK_a da base (vide figura). Explique, mostrando o estado de transição para cada caso?

*Diclorodifeniltricloroetano ou 2,2-bis(4-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano.



10. Explique os efeitos isotópicos observados na eliminação β dos seguintes derivados de tosil-ciclohexano.

