

## QFL0342 | Lista 1 2020

### S<sub>N</sub>1/S<sub>N</sub>2/E1/E2/E1<sub>CB</sub>

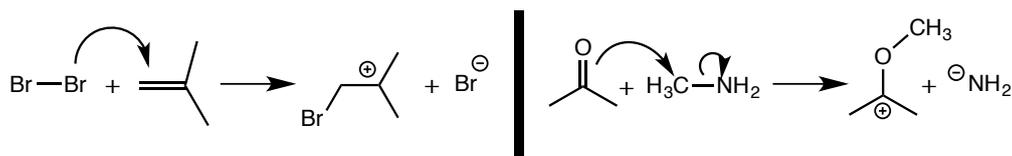
1. Diga se concorda ou discorda das afirmações ou mecanismos abaixo e justifique sua escolha.

a) A interação do orbital LUMO do nucleófilo com o HOMO do eletrófilo é maior quanto maior a diferença de energia e tamanho entre os orbitais de fronteira.

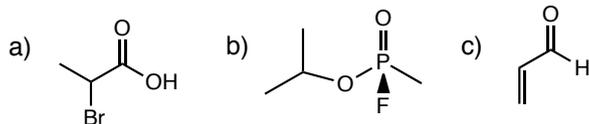
b) Em uma reação sob controle cinético *versus* termodinâmico o produto mais estável não é formado mais rapidamente.

c) Em uma reação que pode formar mais do que um produto, o mais estável sempre se formará em maior quantidade.

d)

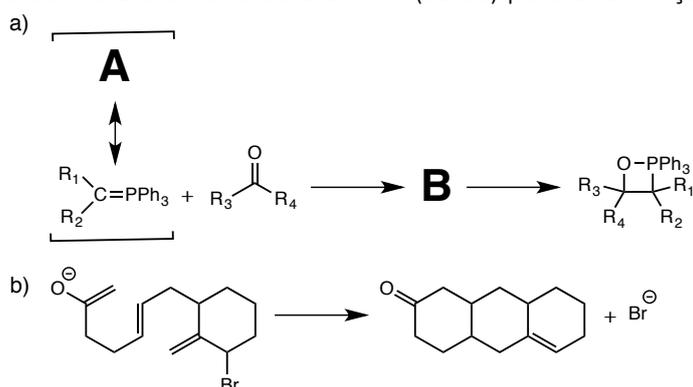


2. Identifique as cargas parciais positiva ( $\delta^+$ ) e negativa ( $\delta^-$ ) das moléculas abaixo e mostre, com setas, a(s) reação(ões) com  $\text{HO}^-$  e  $\text{H}^+$ .

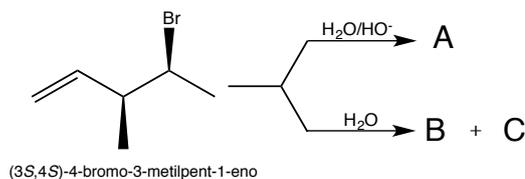


3. A reação de propeno com HCl ocorre em duas etapas. Primeiramente, ocorre a protonação do alceno, seguido da reação com cloreto. Há dois caminhos para a primeira reação. Mostre o mecanismo das reações envolvidas e esquematize, em um único diagrama, o perfil energético em função da coordenada da reação. Mostre reagentes, produtos e intermediários. Dica: lembre-se da estabilidade de carbocátions.

4. Mostre a estrutura de A e B e o fluxo de elétrons (setas) para a formação dos produtos.

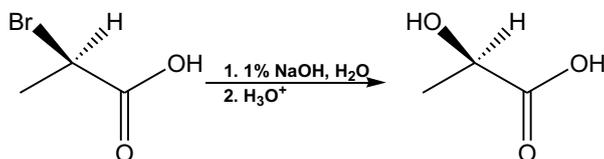


5. A reação do (3S,4S)-4-bromo-3-metilpent-1-eno em meio aquoso neutro e básico leva a diferentes produtos de substituição. Em meio básico, ocorre a formação de um único produto **A**, com atividade óptica. Já no caso do meio neutro, há a formação de dois produtos: **B** (mistura racêmica) e **C** (produto sem atividade óptica).



Mostre o mecanismo simplificado para formação de A, B e C.

6. Reações  $S_N2$  acontecem com inversão de configuração e  $S_N1$  com racemização. A reação abaixo acontece em duas etapas com 100% de *retenção* da configuração. Qual o mecanismo detalhado?



7. A constante de velocidade relativa ( $k_{rel}$ ) da reação  $S_N2$  entre  $CH_3I$  e  $Cl^-$  é influenciada pelo solvente da seguinte forma:

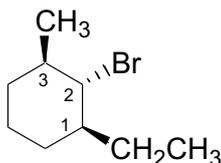
Solvente	$k_{rel}$	Constante Dielétrica ( $\epsilon$ )*
$CH_3OH$	1	33
$HCONH_2$	14	111
$CH_3CN$	36.000	36
acetona	1.410.000	20

\* Quanto maior o valor de  $\epsilon$ , maior a polaridade.

- Compare os valores de metanol com acetonitrila.
- Compare os valores de acetonitrila com acetona.
- Compare os valores de metanol com formamida.

8. A reação de qualquer um dos enantiômeros do **2-bromo-1,2-difenilpropano** com  $EtONa/EtOH$  a  $80^\circ C$  leva à formação preferencial do **(E)-1,2-difenilpropeno**. Explique este resultado através do mecanismo **detalhado** da reação. Desenhe os reagentes, estados de transição e produtos na projeção estereoquímica mais adequada.

9. O composto abaixo, quando tratado com metóxido de sódio, fornece apenas produtos de substituição, não de eliminação. Explique este comportamento e prediga a reatividade de seu isômero R na posição 2, nessas mesmas condições.



10. Quando o *trans*-1-bromo-2-metilciclohexano reage com  $KOH$  forma-se, somente o 3-metilcicloexeno, entretanto, a mesma reação com o *cis*-1-bromo-2-metilcicloexano forma somente o 2-metilcicloexeno.

- Desenhe os dois estereoisômeros na conformação cadeira mais estável e menos estável, envolvendo o movimento de flexão do anel.
- Explique a formação do produto observado, em cada caso.

11. Quando o haleto de alquila mostrado abaixo reage com metanol há a formação de três produtos de substituição e três produtos de eliminação. Explique a formação de cada um dos produtos, especificando o tipo de substituição/eliminação que ocorre.

