

7500088 - QUÍMICA ORGÂNICA P/ ENGENHARIA – 2023_2
EXERCÍCIOS 4

- 1) Indique e justifique qual é o melhor nucleófilo em cada série a seguir:
a) HS^- ou H_2S b) HO^- ou H_2O c) $\text{H}_3\text{C-NH}_2$ ou $\text{H}_3\text{C-NH}^-$
- 2) Coloque os nucleófilos a seguir em ordem crescente de nucleofilicidade e justifique:
 H_2N^- ; H_2O ; F^- ; NH_3 ; HO^-
- 3) Classifique os solventes seguintes como polares próticos ou apróticos:
a) ácido fórmico (HC(O)OH) b) acetona ($\text{H}_3\text{CC(O)CH}_3$) c) acetonitrila ($\text{H}_3\text{CC(N)}$)
d) formamida (HC(O)NH_2) e) amônia (NH_3) g) trimetilamina ($\text{H}_3\text{C}_3\text{N}$)
h) etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)
- 4) Em cada uma das séries abaixo, identifique o nucleófilo mais forte em álcool metílico (metanol). Explique.
a) $(\text{Br})^-$; $(\text{F})^-$; $(\text{Cl})^-$; $(\text{I})^-$ b) $\text{H}_3\text{C-OH}$; $(\text{H}_3\text{C(O)O})^-$; $(\text{H}_3\text{C-O})^-$
- 5) Explique porque a reação $\text{S}_{\text{N}}2$ de iodometano com o nucleófilo cloreto é muito mais rápida em *N,N*-dimetilformamida do que em metanol.
- 6) A metanólise de um haleto de alquila é uma reação de substituição nucleofílica com metóxido de sódio (H_3CO^-) dissolvido em metanol. Conhecidas as velocidades relativas para a metanólise dos haletos de alquila abaixo, mostre o mecanismo da reação e o correspondente diagrama de energia. Justifique as diferentes velocidades de reação.
- | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----|--|-----|--|-----|---|
| $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{Br}$ | $>$ | $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ | $>$ | $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ | $>$ | $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CCH}_2\text{Br}$ |
| 1 | | 0,28 | | 0,03 | | ~0 |
| VELOCIDADE DE METANÓLISE -----> | | | | | | |
- 7) Explique por que a reação $\text{S}_{\text{N}}2$ de cloreto de etila com $(\text{I})^-$ em metanol/água é tanto mais lenta quanto maior o teor de água na mistura solvente.
- 8) Coloque os substratos abaixo na ordem crescente de reatividade quando reagem em condições $\text{S}_{\text{N}}2$ com $(\text{H}_3\text{CO})^-$. Justifique.
a) H_3CF b) H_3CCl c) H_3CBr d) H_3CI
- 9) Escreva o mecanismo da reação de etóxido de sódio ($\text{H}_3\text{CCH}_2\text{O}^- + \text{Na}$) e bromoetano ($\text{H}_3\text{CCH}_2\text{Br}$) empregando etanol ($\text{H}_3\text{CCH}_2\text{OH}$) como solvente. Discuta como a reação é afetada pelas seguintes condições:
a) O substrato bromoetano é substituído por fluoretano
b) O substrato bromoetano é substituído por bromometano
c) O nucleófilo etóxido de sódio é substituído por etanotiolato de sódio ($\text{H}_3\text{CCH}_2\text{S}^- + \text{Na}$)
d) O solvente etanol é substituído por *N,N*-dimetilformamida.

10) Sabendo que na hidrólise de um halogeneto de alquila, a água é ao mesmo tempo o solvente da reação e o nucleófilo, explique a ordem de reatividade expressa na tabela. Mostre o mecanismo da reação e o correspondente diagrama de energia.

Halogeneto de alquila	Velocidade Relativa
Brometo de metila	1
Brometo de etila	1
Brometo de isopropila	12
Brometo de <i>terc</i> -butila	$1,2 \times 10^6$

11) Explique por que a reação S_N1 de cloreto de *terc*-butila em metanol/água é tanto mais rápida quanto maior o teor de água na mistura solvente.