

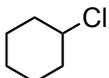
QFL 1322 – Reatividade de Compostos Orgânicos– 2016

Lista 02 – Substituição Nucleofílica Alifática

1. Ordene as moléculas abaixo em ordem crescente de reatividade *via* S_N2

(a) CH₃CH₂Br, CH₃Br e (CH₃)₂CHBr

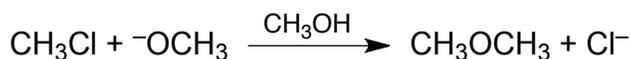
(b) (CH₃)₂CHCH₂CH₂Cl, (CH₃)₂CHCH₂Cl e (CH₃)₂CHCl

(c) CH₃CH₂Cl, CH₃CH₂I e 

(d) (CH₃CH₂)₂CHCH₂Br, CH₃CH₂CH₂CH(CH₃)Br e (CH₃)₂CHCH₂Br

(e) CH₃Br, CH₃OTs, (CH₃)₃CCl e (CH₃)₂CHCl

2. Prediga o efeito das mudanças feitas abaixo na velocidade da reação dada.



(a) Troca do CH₃Cl por CH₃I

(b) Troca do CH₃O⁻ por CH₃S⁻

(c) Troca de CH₃Cl por (CH₃)₂CHCl

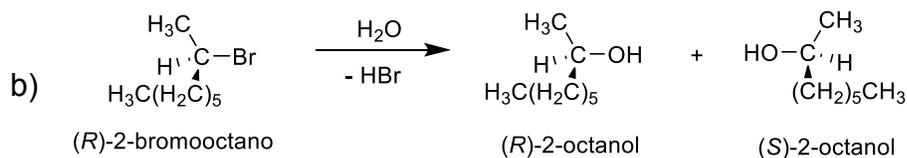
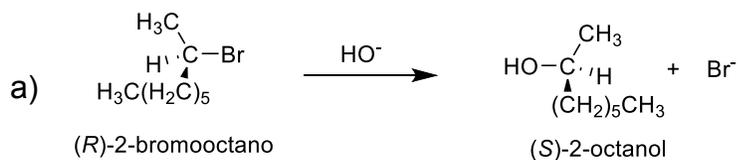
(d) Troca do solvente de metanol para DMSO

3. O seguinte haleto não sofre substituição nucleofílica.

Explique.



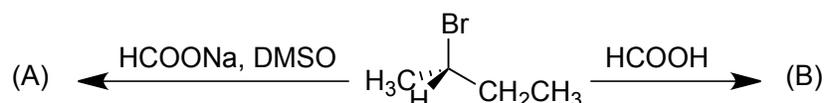
4. Explique os seguintes resultados experimentais e escreva um mecanismo detalhado para cada reação.



5. A tabela abaixo apresenta valores da velocidade da reação de CH_3I com três diferentes nucleófilos, em dois solventes diferentes. Interprete os resultados, levando em conta a reatividade relativa dos nucleófilos nas diferentes condições.

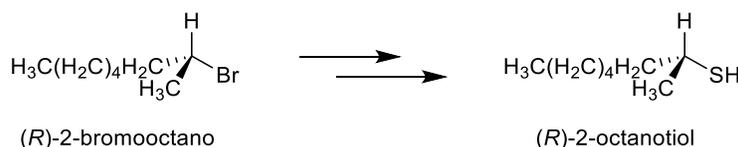
Nucleófilo	$k_{\text{rel}}, \text{CH}_3\text{OH}$	$k_{\text{rel}}, \text{DMF}$
Cl^-	1	$1,2 \times 10^6$
Br^-	20	6×10^5
NCSe^-	4000	6×10^5

6. Duas reações de substituição, utilizando (S)-2-bromobutano são mostradas abaixo. Mostre a estereoquímica dos produtos em cada caso.

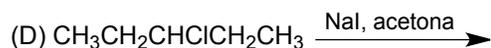
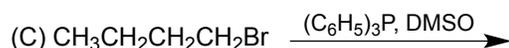
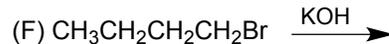
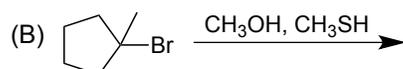
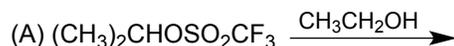


7. Muitas reações $\text{S}_{\text{N}}2$ dos cloretos de alquila e brometos de alquila são catalisadas pela adição de iodeto de sódio ou de potássio. Por exemplo, a hidrólise do brometo de metila ocorre muito mais rapidamente na presença do iodeto de sódio. Explique.

8. Proponha um método utilizando apenas reações $\text{S}_{\text{N}}2$ para a obtenção do (R)-2-octanotiol a partir do (R)-2-bromo-octano. Discuta a importância da qualidade do grupo de partida em cada etapa da transformação.



9. Dê os produtos das seguintes reações de substituição. Indique qual o mecanismo, $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$. Formule o mecanismo detalhado.



10. Em contraste com as reações S_N2 , as reações S_N1 apresentam seletividade nucleofílica relativamente pequena. Isto é, quando mais de um nucleófilo está presente no meio reacional, as reações S_N1 mostram apenas uma pequena tendência que permite discriminar entre os nucleófilos fortes e fracos, enquanto as reações S_N2 mostram uma tendência notável à discriminação.

a) Explique este comportamento.

b) Mostre como a sua resposta explica o fato que o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ reage com 0,01M NaCN em etanol fornecendo principalmente o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, enquanto, sob as mesmas condições, o $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ reage para produzir principalmente o $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.

11. Desenhe um diagrama de energia para as reações abaixo, propondo estruturas para os intermediários e estados de transição:

a) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ em metanol

b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHI} + \text{KBr}$ em acetonitrila

c) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3$ (solvente)

d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ em etanol

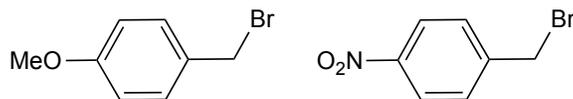
12. A solvólise do (R)-1-fenilbromoetano, em diferentes condições, leva aos seguintes resultados:

a) em MeOH ocorre 27% de inversão e em água 17%;

b) em MeOH/NaOMe ocorre 100% de inversão.

Explique estes resultados com base nos mecanismos envolvidos e mostre a distribuição dos produtos.

13. Dos substratos abaixo, um reage via mecanismo S_N2 e o outro via mecanismo S_N1 . Correlacione o substrato com o tipo reação que ele sofre. Explique.



14. Dê o produto de cada reação de substituição mostrada abaixo. Qual destas transformações procederá mais rapidamente em um solvente polar e aprótico (acetona, DMSO), do que em um solvente polar e prótico (água, metanol)? Explique sua resposta com base no mecanismo que você espera operar em cada caso.

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaCN}$

b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{I} + \text{NaN}_3$

c) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HSCH}_2\text{CH}_3$

d) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOSO}_2\text{CH}_3 + \text{HOCH}(\text{CH}_3)_2$

15. Você esperaria que a reação do brometo de *n*-propila com o cianeto de sódio (NaCN) fosse mais rápida em *N,N*-dimetilformamida [HCON(CH₃)₂] ou em etanol? Explique sua resposta.



16. Indique o produto formado em cada uma das reações abaixo. Mostre os mecanismos envolvidos em cada caso e explique o porquê.

