

Reações ao Csp3: Lista de exercícios

Q1. Faça uma lista de nucleófilos comuns e sugira uma ordem comum de reatividade.

Q2. Distinga entre Nu aniônicos e neutros.

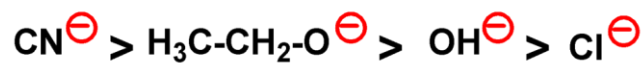
Q3. O que são grupos abandonadores catiônicos e por que são importantes?

Q4. Explique a relação observada:

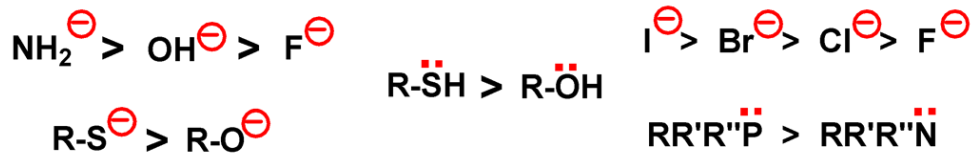
Basicidade decrescente



Nucleofilia decrescente



Q5. Com base na eletronegatividade, explique a ordem de nucleofilia:



Q6. Por que a nucleofilia depende do grau de solvatação?

Q7. Qual o papel da polarizabilidade na nucleofilia?

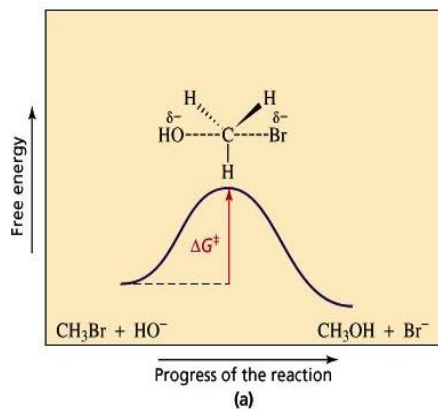
Q8. O tamanho do nucleófilo é importante? Por quê?

Q9. Por que os alcóxidos são bons nucleófilos? E os tiolatos? Qual é o nucleófilo mais forte? Qual é a base mais forte?

Q10. Qual é o produto da reação entre amônia e iodeto de metila?

Q11. Como sintetizar aminas primárias e tióis 1os?

Q12. Explique o gráfico abaixo:



Q13. Explique as velocidades relativas mostradas na tabela abaixo:

TABLE 9.1 Relative Rates of S _N 2 Reactions for Several Alkyl Bromides		
$R-Br + Cl^- \xrightarrow{S_N2} R-Cl + Br^-$		
Alkyl bromide	Class	Relative rate
CH ₃ -Br	methyl	1200
CH ₃ CH ₂ -Br	primary	40
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -Br	primary	16
CH ₃ CH(Br)-CH ₃	secondary	1
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3 \\ \\ CH_3-C-Br \\ \\ CH_3 \end{array}$	tertiary	too slow to measure

Q14. Dê exemplos de bases fortes não nucleofílicas e explique.

Q15. A partir de um álcool, escreva a equação de uma reação que produza metoxietano.

Q16. Escreva a equação de reação da síntese de Williamson e explique qual foi a razão usada para o desenvolvimento dessa reação.

Q17. Qual é o produto da reação entre etanol e ácido sulfúrico?

Q18. Escreva equações que justifiquem a transformação de (S)-butan-2-ol em (R)-butan-2-ol e identifique a estereoquímica da reação S_N2.

Q19. Qual é o produto da reação entre o ácido (S)-2-iodopropanóico e cianeto de sódio? Há inversão da configuração?

Q20. Explique as observações mostradas na tabela abaixo.

			<u>relative rates of reaction</u>
$HO^- + RCH_2I \longrightarrow RCH_2OH + I^-$			30,000
$HO^- + RCH_2Br \longrightarrow RCH_2OH + Br^-$			10,000
$HO^- + RCH_2Cl \longrightarrow RCH_2OH + Cl^-$			200
$HO^- + RCH_2F \longrightarrow RCH_2OH + F^-$			1

Q21. Compare as ordens de estabilidade abaixo e explique porque os halogênios são bons grupos abandonadores.

relative basicities of the halide ions

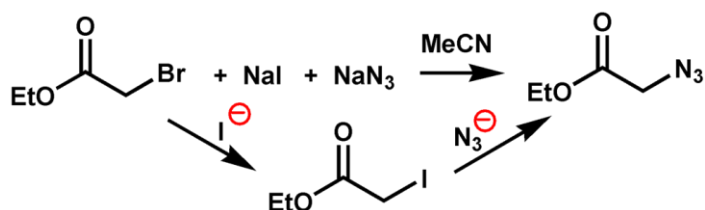


relative leaving abilities of the halide ions



Q22. O triflato é um melhor grupo abandonador que o mesilato? Por quê?

Q23. Explique a reação representada na seguinte equação:



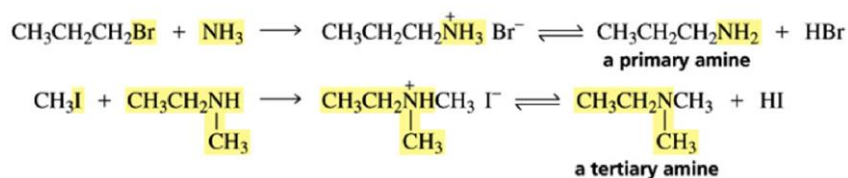
Q24. Por que a reação representada na equação abaixo não ocorre?



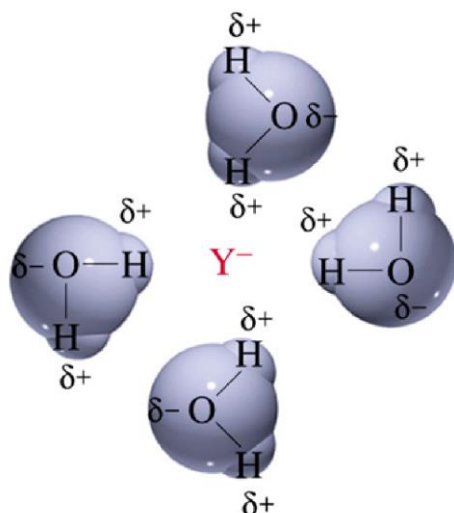
Q25. Qual o produto da reação entre o mentol e o tribrometo de fósforo? Por que o tribrometo de fósforo é um ácido de Lewis?

Q26. Qual seria o produto da reação entre o pentan-3-ol e o cloreto de tionila se não fosse usado piridina como base?

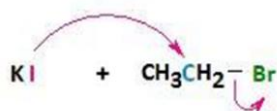
Q27. Por que as reações representadas nas equações abaixo são reversíveis?



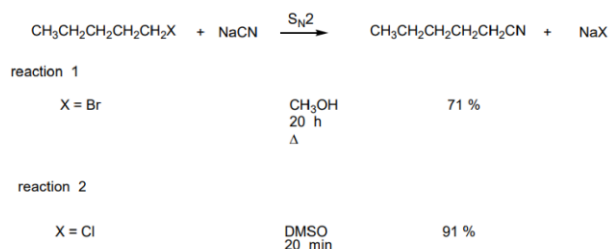
Q28. Identifique os tipos de interações observáveis na figura a seguir:



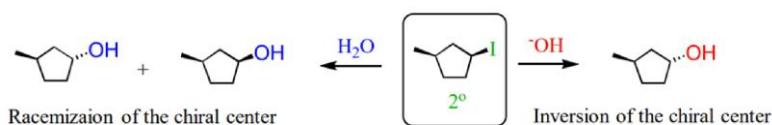
Q29. Na reação representada na equação abaixo, a escolha do solvente implicará diretamente na velocidade da reação. Escolha um solvente prótico e um aprótico e apresente uma discussão sobre as condições favoráveis para que a reação ocorra mais rapidamente em um deles.



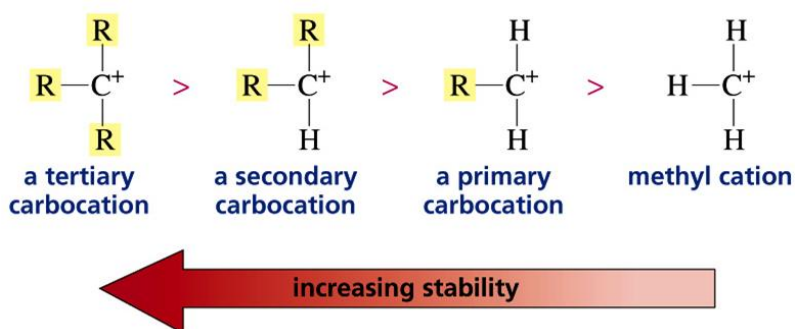
Q30. Explique as observações anotadas para as reações abaixo:



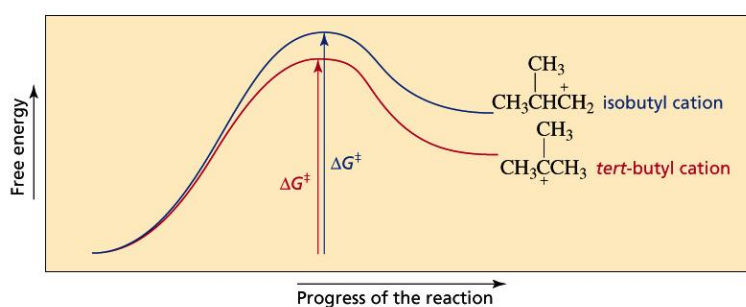
Q31. Escreva equações que justifiquem os seguintes produtos:



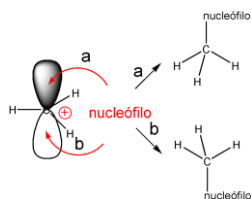
Q32. Explique a seguinte ordem de estabilidade de carbocátions.



Q33. Algo parece inconveniente no esquema gráfico abaixo? Explique.

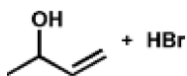


Q34. Na reação de SN1, diferentemente da SN2, o mecanismo abaixo é possível. Por quê?

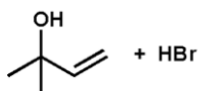


Q35. Quais são os produtos da reação de 2-bromo-3-metilbutano em condições de SN1 (H_2O) e SN2 (HO^-)?

Q36. Mostre os produtos da reação abaixo, escreva um possível mecanismo e indique o principal produto formado. Explique por que há formação preferencial de um produto.



Q37. Faça o mesmo para a reação abaixo e compare com a sua resposta à Q36.

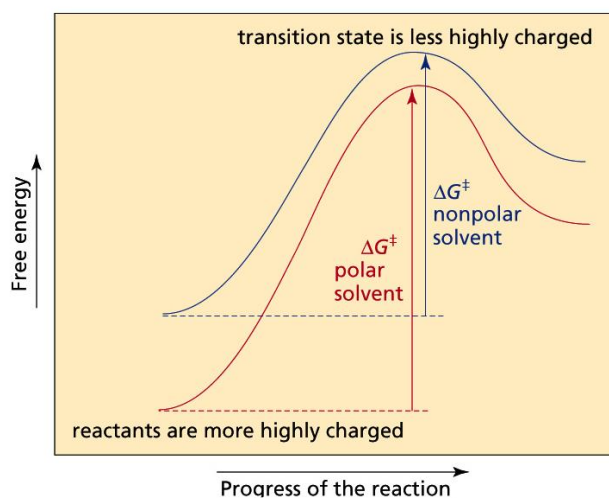


Q38. Quais são as estereoquímicas dos produtos da reação de (S)-2-bromobutano em condições S_N1 (H_2O) e S_N2 (HO^-)?

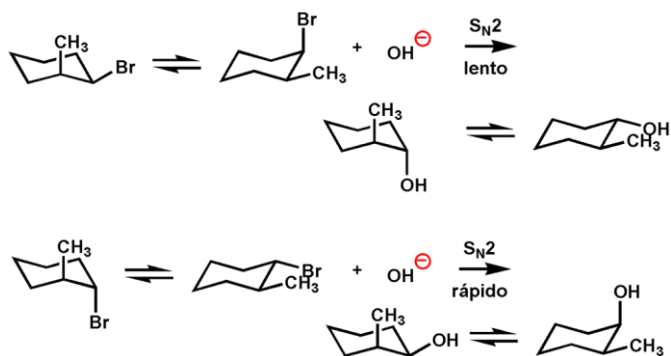
Q39. A depender da natureza do par iônico (íntimo, separado ou completamente dissociado) faça uma estimativa da inversão ou retenção da configuração dos produtos S_N1 da Q38.

Q40. Por que na equação de velocidade: $Velocidade = k_2[\text{substrato}][\text{nucleófilo}] + k_1[\text{substrato}]$ sabemos que a reação é do tipo S_N1 ?

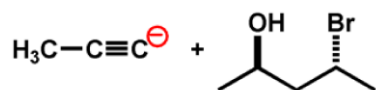
Q41. Analise a função do solvente no gráfico a seguir.



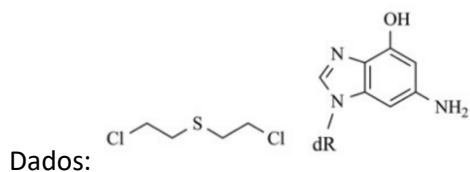
Q42. Explique os resultados abaixo.



Q43. Qual é o produto da reação representada pela seguinte equação?

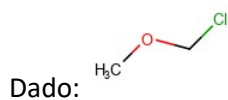


Q44. A reação da mostarda sulfurosa com nucleotídeos ocorre muito facilmente. Mostre todos os produtos (incluindo eventuais intermediários) para: (A) formação do episulfônio, (B) alquilação da guanosina dando 7-(2-cloroetiltoetil)guanina, (C) reação da segunda fração de cloreto de etila com 2-desoxiguanosina (dG) para fornecer di-(2-guanin-7-il-etil) sulfureto e (D) degradação espontânea da porção cloreto de etila por água.



Q45. Na Q44, explique qual é o nitrogênio nucleofílico e por que.

Q46. Qual é o produto da reação entre o cloro(metoxi)metano e o acetado de sódio?



Q47. Por que, em sua opinião, há assistência anquimérica na reação via $\text{S}_{\text{N}}1$ que usa o seguinte substrato. Escreva a equação da reação.

