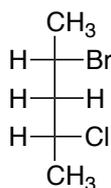


Resolução da lista de exercícios 7 - Reações de substituição nucleofílica ao carbono saturado

1. Qual o produto da reação do íon cianeto, relação molar com substrato 1:1, frente a: a) meso-2,4-dibromopentano b) Trans-1-iodo-4-metilcicloexano.

E o qual o produto se excesso de ^-CN for utilizado para reagir com o composto abaixo? Desenhe o produto em projeção de Fischer e fórmula em perspectiva.



2. Prever o produto da reação entre 1-cloro-6-iodoexano com um equivalente de NaSeCH_3

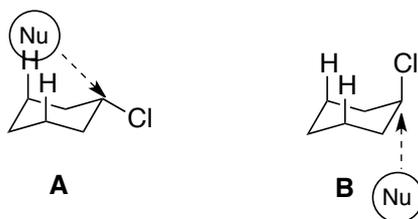
3. Indicar qual o Nucleófilo mais forte :

- a) CH_3SeCH_3 ou $^- \text{SeCH}_3$
- b) CH_3NH_2 ou CH_3NH^-
- c) $^- \text{NH}_2$, $^- \text{OH}$, F^- , água, NH_3
- d) HSCH_3 e HSeCH_3

4. Considerando a reação SN_2 : $\text{CH}_3\text{Cl} + ^-\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{Cl}^-$ o que ocorre se

- a) trocarmos o substrato por CH_3I
- b) trocarmos o nucleófilo por CH_3S^-
- c) trocarmos o substrato por $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$

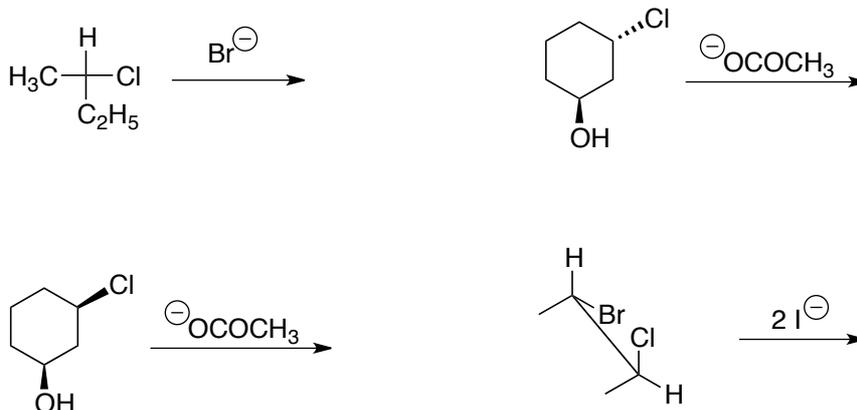
5. Quais as conclusões baseados nas estruturas A e B quanto a velocidade da reação SN_2 ? e Quanto a conformação de A e B ?



6. Justifique: Dados de reação de substituição usando 80% água / 20% etanol a 25°C.

Composto	MeBr	EtBr	<i>i</i> -PrBr	<i>t</i> -BuBr
Velocidade relativa	2100	170	5	1100

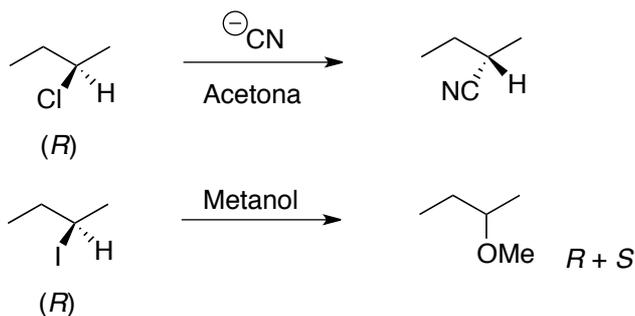
7. Determinar a Configuração absoluta para reagentes e produtos



8. Complete a tabela colocando os grupos em ordem de:

Grupos	Nucleofilicidade	Basicidade	Grupo abandonador
OH^- , H_2O , CH_3COO^-			
Br, Cl, F, I			
NH_3 , NH_2^- , PH_2^-			
OCN^- , SCN^-			
F, OH, SCH_3^-			

9. Explique os resultados



10. Completar a tabela abaixo com o produto da reação e o mecanismo:

Substrato / Nucleófilo	H ₂ O	NaSCH ₃
CH ₃ Cl		
CH ₃ CH ₂ Cl		
(CH ₃) ₂ CHCl		
(CH ₃) ₃ CCl		
PhCH ₂ Cl		

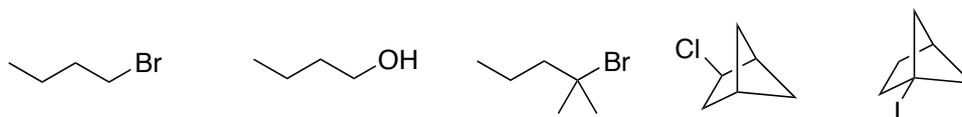
11. Usou-se uma amostra parcialmente racemizada de (*S*)-(+)-2-bromo octano ($[\alpha] = +36$ e $\alpha = +30$), que reagiu com uma solução diluída de NaOH, formando o (*R*)-(-)-2-octanol com $\alpha = -5,97$ ($[\alpha] = -10,3$).

- Escrever a equação da reação utilizando estruturas estendidas.
- Calcular a pureza ótica do reagente e do produto.
- Qual a porcentagem de inversão?
- Como aumentar a porcentagem de inversão?

12. Indicar a ordem de estabilidade e justificar: Me₃C⁺, Me₂C⁺, MeC⁺, H₃C⁺.

13. Colocar os GAs em ordem de estabilidade: Acetato (MeCOO⁻), fenóxido (PhO⁻) e benzenosulfonato (PhSO₃⁻).

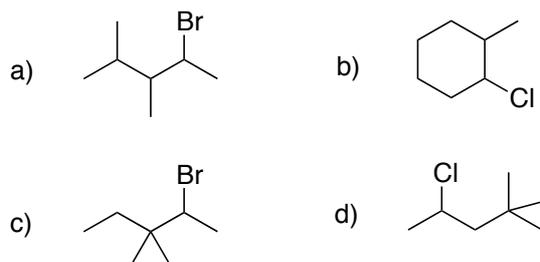
14. Indicar se os compostos terão teste positivo (irão reagir) frente a NaI/Acetona.



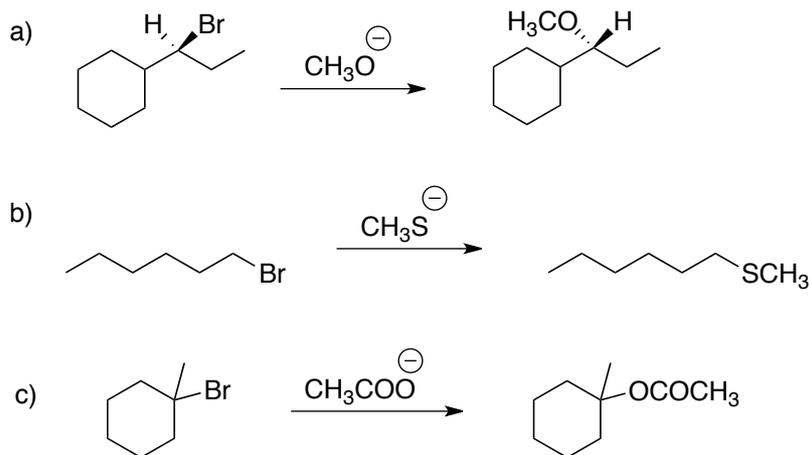
15. Qual entre os pares de reação S_N2 indicadas procede mais rápido?

- CH₃CH₂-Cl + CH₃O⁻ ou CH₃CH₂-Cl + CH₃S⁻
- CH₃CH₂-Br + H₂O ou CH₃CH₂-Br + HO⁻
- CH₃-Cl + I⁻ ou CH₃Br + I⁻

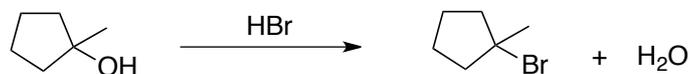
16. Quais dos substratos formam produtos diferentes em reações S_N1 comparada a reação S_N2.



17. Quais das reações aumenta a velocidade com o aumento da concentração de Nucleófilo.

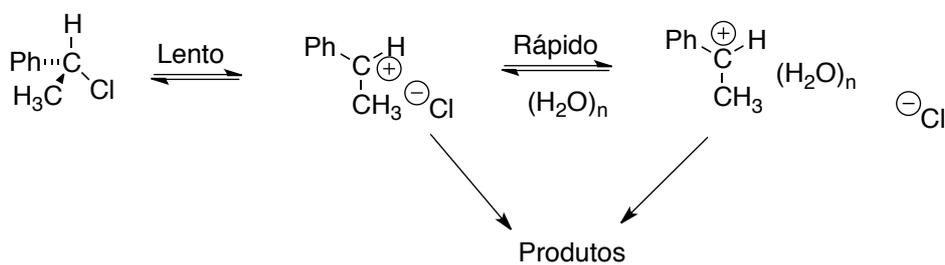


18. Considerando a reação SN₁ abaixo demonstrar:

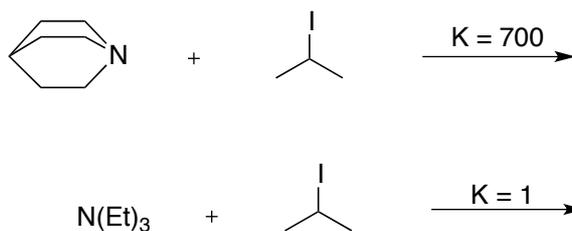


- O Postulado de Hammond.
- A estrutura dos Complexos ativados.
- A etapa determinante da velocidade.

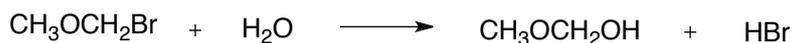
19. Dê os produtos da reação:



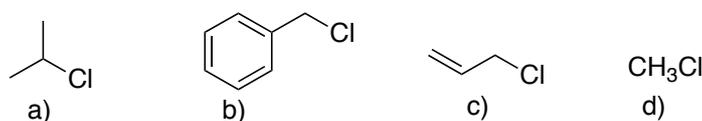
20. Dar os produtos e justificar as diferenças de velocidade:



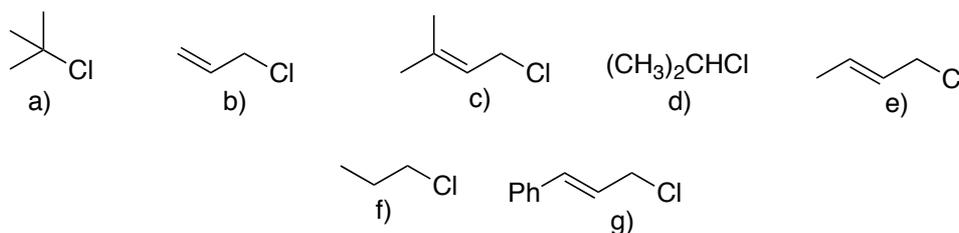
21. Dar o mecanismo e o perfil energético da reação:



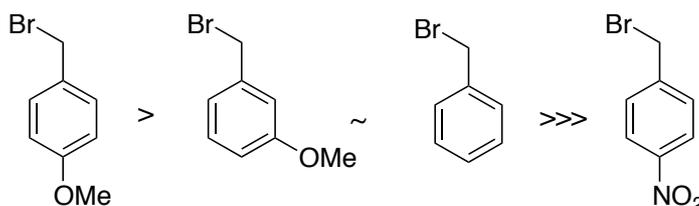
22. Colocar em ordem crescente de velocidade para reação com KI/acetona a 50 °C.



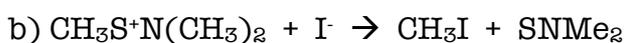
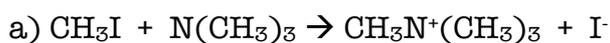
23. Colocar em ordem crescente de velocidade para reação com AgNO₃/EtOH (aq).



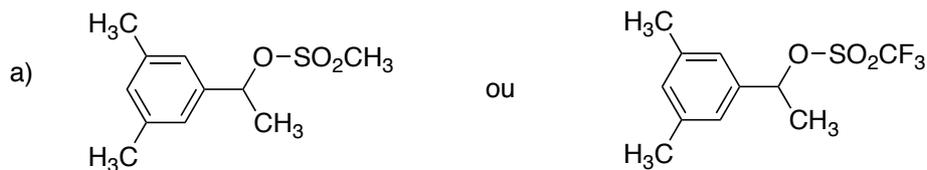
24. Coloque em ordem decrescente de reatividade para S_N2 os substratos que estão em ordem para reação S_N1.



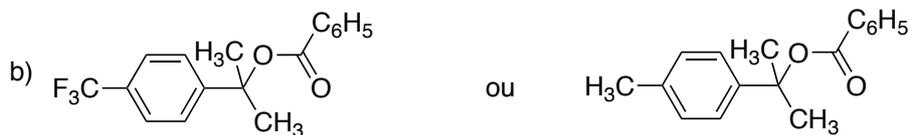
25. Considerando as reações de substituição nucleofílica abaixo, responder justificando, se a mudança de um solvente menos polar para um mais polar alterará a velocidade de cada reação.



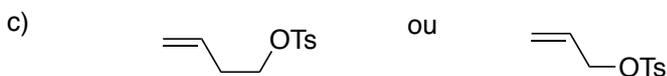
26. Qual a reação, em cada um dos pares abaixo, deve-se esperar como sendo mais rápida? Justifique



Sob condições de solvólise em 80% de EtOH

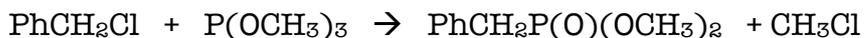


Sob condições de solvólise em 100% de EtOH

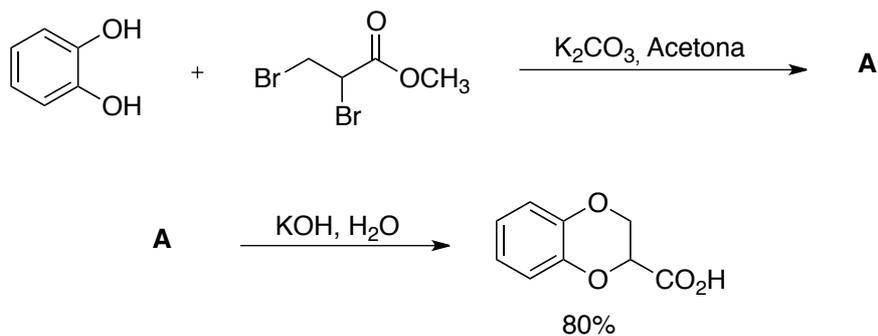


Sob condições de solvólise em 90% ácido fórmico

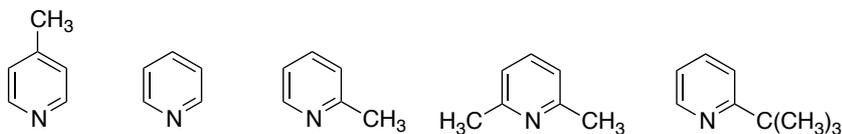
27. Sugira um mecanismo para a reação abaixo:



28. A química mostrada aqui é a primeira etapa na preparação do fármaco doxazosina da Pfizer's, uma droga usada no tratamento da hipertensão. Escreva um mecanismo para a reação envolvida.



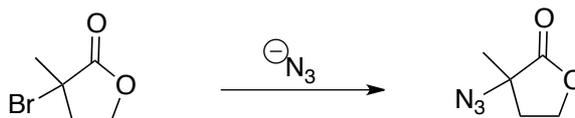
29. Providencie uma explicação para a ordem de reatividade quando cada um dos compostos mostrados a seguir reage com o iodometano para formar o iodeto de metilpiridínio como produto.



Velocidade Relativa 2,3 1,0 0,5 0,4 0,0002

30. A solvólise do 1-bromo-1-feniletano com metanol (metanólise) ocorre com 27% de inversão de configuração, enquanto que uma solvólise similar com água (hidrólise) resulta em somente 17% de inversão. Explique o efeito do solvente na estereoquímica da reação.

31. Para a reação mostrada a seguir, decida se o mecanismo é uma substituição nucleofílica de primeira ordem (S_N1) ou se é de segunda ordem (S_N2), explicando a sua resposta.



32. O composto (A) sofre solvólise em condições que o composto (B) não reage. Explique.

