

## QFL 2345 – 2011 - EXERCÍCIOS 6

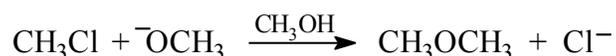
### J. WILHELM BAADER

1. Ordene os membros de cada grupo segundo basicidade, nucleofilicidade e grupo abandonador. Explique brevemente suas respostas.

(a)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ; (b)  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ; (c)  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_2^-$ ; (d)  $^- \text{OCN}$ ,  $^- \text{SCN}$ ;

(e)  $\text{F}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $^- \text{SCH}_3$ ; (f)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ .

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



(a) Troca do  $\text{CH}_3\text{Cl}$  por  $\text{CH}_3\text{I}$

(b) Troca do  $\text{CH}_3\text{O}^-$  por  $\text{CH}_3\text{S}^-$

(c) Troca de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  por  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$

(d) Troca do solvente de metanol para DMSO

3. A tabela abaixo apresenta valores da velocidade da reação de  $\text{CH}_3\text{I}$  com três diferentes nucleófilos, em dois solventes diferentes. Interprete os resultados, levando em conta a reatividade relativa dos nucleófilos nas diferentes condições.

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

4. Reações de  $\text{S}_{\text{N}}2$  em halociclopropanos e halociclobutanos são muito mais lentas do que as reações dos haloalcanos secundários análogos. Sugira uma explicação. (Dica: Considere o efeito de tensão do anel sobre a energia do estado de transição.)

## QFL 2345 – 2011 - EXERCÍCIOS 6

### J. WILHELM BAADER

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



6. Mostrar os diagramas de energia para a hidrólise de brometo de *t*-butila em etanol/água para as misturas de 70% e 30% de água.

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

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

(ii) em MeOH/NaOMe ocorre 100% de inversão.

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

8. A reação de 3-cloro-2-butanol com hidróxido de sódio diluído leva a formação de 2,3-butanodiol. Do composto **eritro** obtém-se o isômero **meso** e do composto **treo** obtém-se o par de enantiômeros d/l. Explique estes fatos mostrando o mecanismo com fórmulas estereoquímicas.