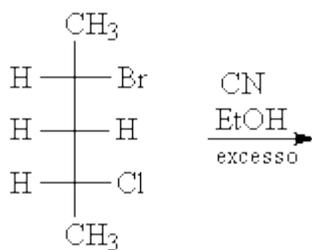


REAÇÕES SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA

Prof HUGO BRAIBANTE

- Indicar nome e estrutura do produto da reação do 1-bromobutano com
a) I⁻ b) EtO⁻ c) N₃⁻ d) Me₂Se e) MeCOO⁻
- Indique reações que esclareçam a diferença entre Nucleofilicidade e Basicidade
- Qual a diferença de reação de segunda ordem e Bimolecular
reação Bimolecular - No ET participam duas espécies
segunda ordem - $v = K [A] \cdot [B]$ primeira ordem em relação a A e primeira ordem em relação a B
reação geral será de segunda ordem ou $v = K [A]^2$ segunda ordem em relação a A
- 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
- Indique os produtos da reação e o mecanismo proposto para

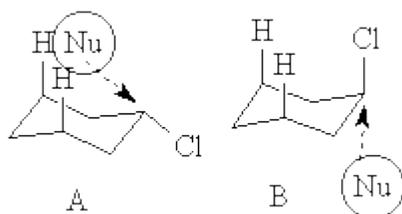


- Prever o produto da reação entre 1-cloro-6-iodoexano com um equivalente de NaSeCH₃
- Indicar qual o Nucleófilo mais forte :
a) CH₃SeCH₃ ou -SeCH₃ b) CH₃NH₂ ou CH₃NH⁻
c) -NH₂ > -OH, > F⁻ > água > NH₃ e) HSCH₃ e HSeCH₃
- Considerando a reação: CH₃Cl + OCH₃ — CH₃OCH₃ + Cl⁻ o que ocorre se
a) trocarmos o substrato por CH₃I Aumenta a velocidade (Diminui E do ET) melhor LG
b) trocarmos o nucleófilo por CH₃S⁻ Aumenta a velocidade (Diminui E do ET) melhor Nu
c) trocarmos o substrato por (CH₃)₂CHCl Diminui a velocidade (aumenta a E do ET) maior impedimento

9. Complete a Tabela abaixo calcular a constante de velocidade desta reação
 $K = v / [\text{Substrato}][\text{Nu}] = [0,1]^2 2 \times 10^{-8} = 2 \times 10^{-6}$ (reação SN2)

[CH ₃ Cl] (molar)	[KSCN]	velocidade mol/l .seg
0,1	0,1	2×10^{-8}
0,2	0,1	4×10^{-8}
0,2	0,3	$1,2 \times 10^{-7}$
0,4	0,4	$3,2 \times 10^{-7}$

10. Quais as conclusões baseados nas estruturas A e B quanto a velocidade da reação SN₂ ?
 e Quanto a conformação de A e B ?



11. Justificar, usando estruturas, porque a solvólise do brometo de t-Butila é monomolecular

12. O (S)-(+)-2-bromo octano tem $[\alpha] = +36$, Usou-se uma amostra parcialmente racemizada com $\alpha = +30$, que reagiu com solução diluída de NaOH, formando (R)-(-)-2-octanol com $\alpha = -5,97$ e tem rotação específica ($[\alpha] = -10,3$). (a) Escrever a equação da reação usando estruturas estendidas.

(b) Calcular a pureza ótica do reagente e do produto Reagente $ee = 30/36 = 83,3$ e Produto $ee = -10/-5,9 = 58\%$

Reagente S = 91,7 e R = 8,3 Produto R = 79 % e S = 21%

(c) Qual a percentagem de inversão ? Se = 91,7 é 100% 79 % e Seria x inversão logo 86 %

(d) Como aumentar a percentagem de inversão ? Aumentar a concentração do Nu (NOH)

13. Justifique a ordem de estabilidade $\text{Me}_3\text{C}^+ > \text{Me}_2\text{C}^+\text{H} > \text{MeC}^+\text{H}_2 > \text{H}_3\text{C}^+$

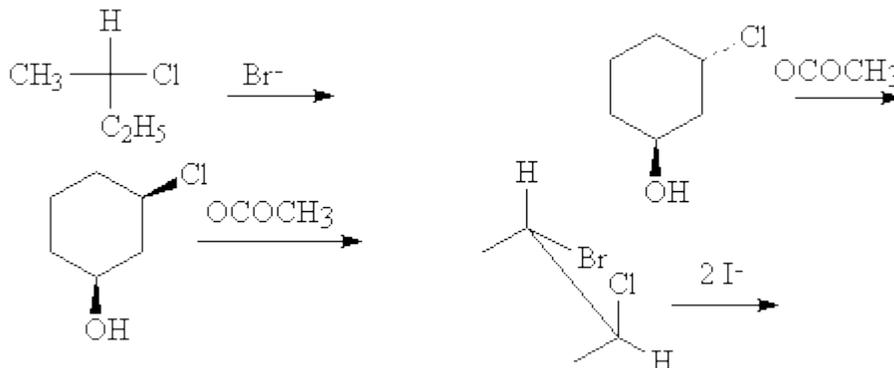
14. Colocar em ordem os grupos abandonadores "LG" : acetato (MeCOO^-), fenóxido (PhO^-) e benzenosulfonato (PhSO_3^-) cujos pKa dos ácidos conjugados são 4,7 , 10 e 2,6 respectivamente

Como todos são O e com carga a ordem de estabilidade da base é a ordem de "LG" pior LG é o fenóxido (ácido mais fraco, base mais forte) o melhor é benzenosulfonato (ácido mais forte , base mais fraca) $\text{PhSO}_3^- > \text{MeCOO}^- > \text{PhO}^-$

15. Justifique : Dados da solvólise usando 80% água / 20% etanol a 25°C

Composto	MeBr	EtBr	iPrBr	tBu-Br
veloc. rel	2100	170	5	1100

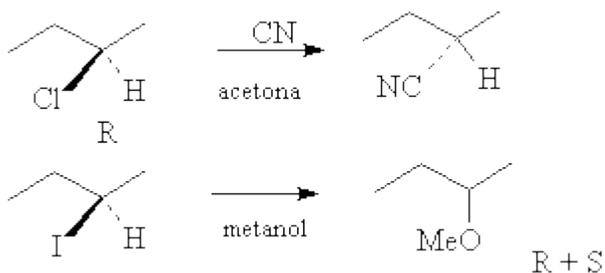
16. Determinar a Configuração absoluta para reagentes e produtos



17. Complete a tabela colocando os grupos em ordem de

Grupos	Nucleofilicidade (Nu)	Basicidade	Gr. abandonador (LG)
-OH, H ₂ O, CH ₃ COO-			
Br, Cl, F, I,			
NH ₃ , -NH ₂ -PH ₂			
- OCN , - SCN			
F, OH , SCH ₃			

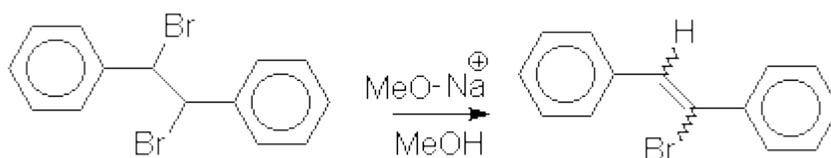
18. Explique os resultados



19. COMPLETAR A TABELA

SUBSTRATO	H ₂ O	NaSCH ₃	NaOCH ₃	KOC(CH ₃) ₃
CH ₃ Cl				
CH ₃ CH ₂ Cl				
(CH ₃) ₂ CHCl				
(CH ₃) ₃ CCl				
Ph-CH ₂ -Cl				

20. Dada a Reação



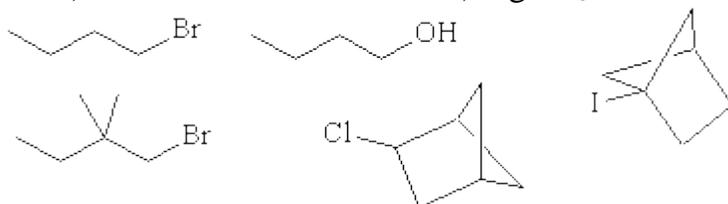
- Mecanismo éE2.....
- Representar o produto quando o reagente de partida apresentar configuração 1R,2S (usar Projeção de Newman para a conformação indicada para o reagente .
- Desenhar as estruturas, com estereoquímica correta, para o reagente e produto ao usarmos como material de partida o diastereoisômeros usado em b .

21. Explique RBr reage com AgNO₃ para fornecer RONO₂

22. Calcular a velocidade da reação entre EtI e HS⁻ quando a concentração dos reagentes é 0,1 molar. Sabe-se que a velocidade é de 5,44 x 10⁻⁹ mol/s a concentração de 0,01 molar dos reagentes. (resposta v = 5,44 x 10⁻⁷)

23. Indicar se os compostos terão teste positivo

- frente a NaI/acetona e b) AgNO₃/EtOH



24. Obter o 1-Iodo octano a partir do octanol . Indicar a equação da reação, a estrutura do intermediários e ou ET, o gráfico da reação (E x Caminho Reacional)