

QFL – 2309 – Reatividade de Compostos Orgânicos - 2007
Lista de Exercícios – Substituição nucleofílica, eletrofílica e radicalar

1) Qual, em cada um dos pares dos seguintes reagentes, é o mais nucleofílico? Explique

(a) $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-$ ou $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (b) $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ (c) H_2O ou H_2S (d) Cl^- ou CH_3S^-

2) Classifique os compostos a seguir na ordem esperada de reatividade em reações $\text{S}_{\text{N}}2$:

CH_3Br CH_3OTs $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$

3) Que reagente, em cada par, reagirá mais rapidamente em uma reação de $\text{S}_{\text{N}}2$ com o íon hidróxido?

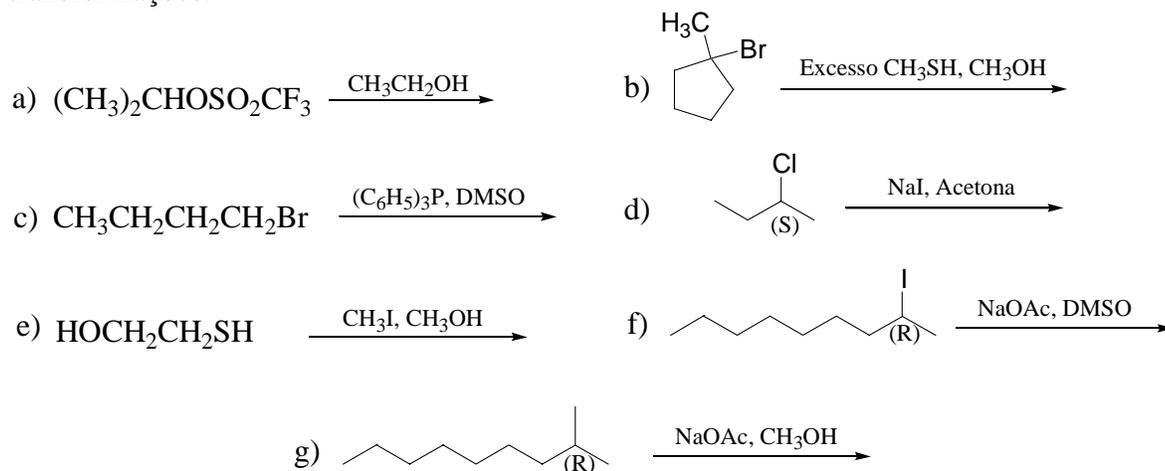
(a) brometo ou iodeto de metila (b) Iodeto de metila em etanol ou clorofórmio
 (c) 2-cloro-2-metilpropano ou 2-cloropropano (d) brometo de vinila ou brometo de alila

4) Que produto você esperaria obter na reação do (S) – 2 – bromohexano com o íon acetato? Dê a estereoquímica do produto obtido e do material de partida. Justifique sua resposta.

5) Classifique os haletos de alquila a seguir na ordem de reatividade esperada em reações de $\text{S}_{\text{N}}1$:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{Br})\text{CH}_3$ $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$ $\text{H}_3\text{CCH}(\text{Br})\text{CH}_3$

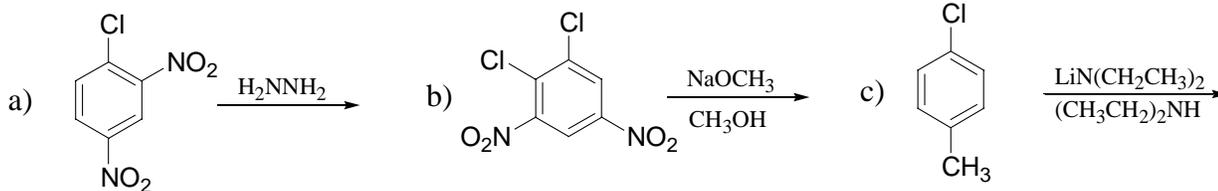
6) Dê os produtos das seguintes reações de substituição com a estereoquímica (quando for o caso). Indique se são processos $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$ e justifique. Formule os mecanismos detalhados das transformações.



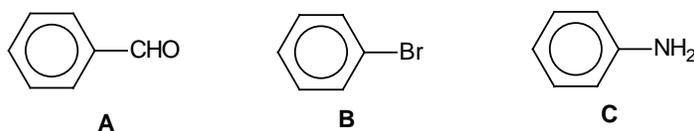
7) Forneça a estrutura do produto mais provável da seguinte reação do 4-cloro-4-metil-1-pentanol em meio polar e neutro.



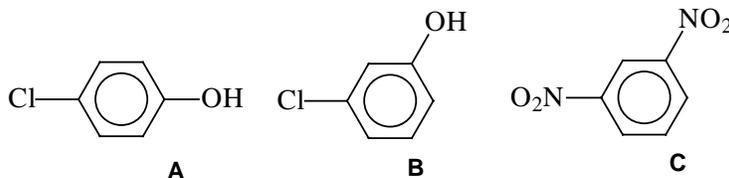
8) Indique o(s) produto(s) esperado(s) das seguintes reações. Em cada caso, descreva o(s) mecanismo(s) em operação.



9) Ordene os compostos abaixo em relação à velocidade relativa numa reação de substituição eletrofílica aromática, para isso justifique a sua resposta mostrando o mecanismo geral da reação de $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ para um eletrófilo geral (E^+), mostrando as estruturas de ressonância para dois exemplos onde haja efeito de ressonância positivo (doação de elétrons) e efeito de ressonância negativo (retirada de elétrons).



11) Dados os compostos aromáticos abaixo, mostre quais seriam os produtos de monocloração obtidos quando **A**, **B** e **C** reagem com $\text{Cl}_2 / \text{AlCl}_3$ para cada um dos produtos, dos produtos indicados discuta, utilizando os seus conhecimentos sobre os compostos aromáticos e sua reatividade, qual seria o mais abundante e por que os demais são menos abundantes.



12) Quais dos produtos apresentados abaixo são mais reativos frente a uma monobromação aromática com AlCl_3

- Acetanilida ou Benzeno
- Acetanilida ou Anilina
- p* - metóxitolueno ou ácido *p* - metil benzóico
- nitrobenzeno ou *m* - nitrotolueno

13) Escreva as equações para a reação de mononitração dos compostos apresentados abaixo, e discuta seus aspectos mecanísticos. (eletrófilo, etapa lenta, grupos ativantes ou desativantes.)

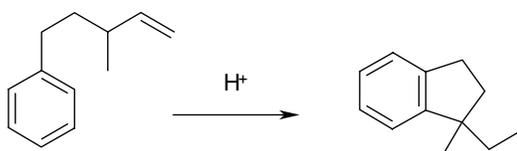
- a) *p* - bromofenol
- b) *p* - nitrotolueno
- c) ácido *m* - metóxi benzóico.
- d) 1 - bromo - 3 - metóxi benzeno

14) Qual será o produto majoritário da monocloração aromática dos composto;

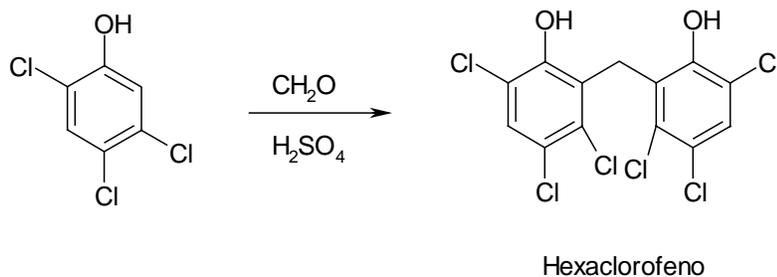
- a) clorobenzeno
- b) *o* - diclorobenzeno
- c) acetofenona
- d) *p* - bromo metóxi benzeno

Justifique sua resposta.

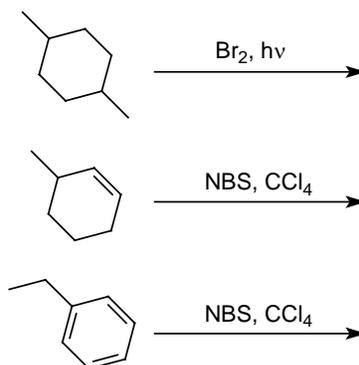
15) Proponha um mecanismo para a reação abaixo.



16) O Hexaclorofeno, uma substância utilizada em germicidas manufaturados é preparado pela reação do 2,4,5 triclorofenol com formaldeído na presença de ácido sulfúrico concentrado. Proponha um mecanismo para essa reação.



17) Quais seriam os principais produtos obtidos nas reações abaixo? Discuta as etapas mecanísticas.(iniciação, propagação e terminação).



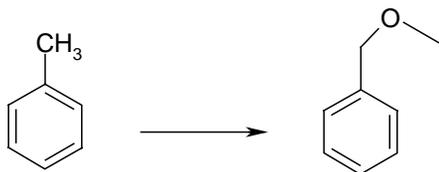
18) Sabe-se que a velocidade de abstração de hidrogênio pelos radicais cloro ou bromo, em uma dada condição experimental, é diferente para hidrogênios primários, secundários ou terciários.

	Hidrogênio primário	Hidrogênio secundário	Hidrogênio terciário
Cl•	1,0	3,8	5,0
Br•	1	82	1600

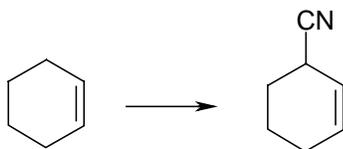
Por possuírem reatividades diferentes, reações de cloração ou de bromação não obedecem à distribuição estatística relacionada com a quantidade de hidrogênios distintos presentes na estrutura de um alcano mais complexo que etano. Relacionando a quantidade de hidrogênios distintos com a sua reatividade específica é possível fazer uma predição aproximada da proporção de produtos de monohalogenação de alcanos possíveis. Sendo assim, dê os produtos e as proporções esperadas para a monocloração e monobromação do 3-metilpentano a 25°C.

19) Sugira uma síntese para os produtos mostrados abaixo a partir dos respectivos reagentes.

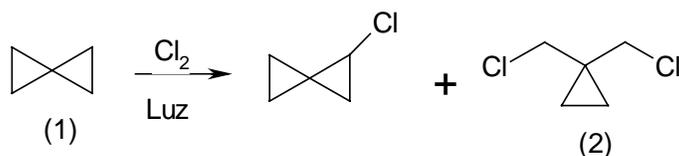
a)



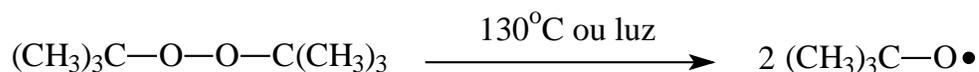
b)



20) O espiropentano (1) quando reage com cloro na presença de luz, além de gerar o cloroespiropentano mostrado abaixo, fornece também o ciclopropano (2). Explique tal fenômeno.



21) Peróxido de *tert*-butila é um líquido estável, de fácil manuseio que é utilizado como uma fonte conveniente de radicais livres:



Uma mistura de isobutano e CCl₄ é estável na faixa de 130-140°C. Se uma pequena quantidade de peróxido de *tert*-butila é adicionada a esta mistura, uma reação ocorre que resulta principalmente em cloreto de *tert*-butila e clorofórmio. Uma quantidade de *tert*-butanol, (CH₃)₃COH, também é isolada (equivalente à quantidade utilizada do peróxido). Proponha um mecanismo para este processo que justifique a formação de cada composto isolado. (Utilize o formalismo de setas para ilustrar as reações principais).