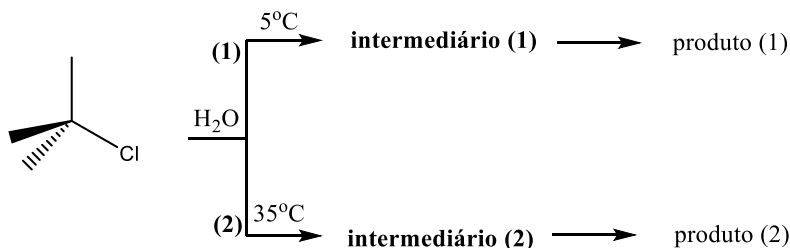


## Lista de exercícios com respostas

1) Considere que a reação entre o Cloreto de *terc*-butila e a água pode se passar por ambos caminhos (1) e (2) mostrados abaixo. Sobre essa reação responda ao que se pede.



(a) Sabe-se que a formação do produto (1) ou do produto (2) é dependente da temperatura. Supondo que a reação que leva a formação do **produto (1)** pelo caminho (1) se passa a  $5^\circ\text{C}$  e que a formação do **produto (2)** pelo caminho (2) se passa a  $35^\circ\text{C}$ , forneça as estruturas dos produtos (1) e (2) e justifique a sua resposta;

O substrato da reação é um haleto de alquila terciário e o solvente da reação é a água, um solvente prótico que permite a solvatação tanto de espécies com carga positiva quanto negativa. Portanto, essas condições são favoráveis para a formação de um carbocátion terciário, que é solvatado por moléculas de água, enquanto o ânion cloreto liberado para o meio reacional devido ao rompimento da ligação entre o átomo de carbono ( $2\text{ sp}^3$ ) e o átomo cloro ( $3\text{ sp}^3$ ) também é estabilizado por moléculas de água por meio de solvatação. Um requisito importante para que a reação leve a formação de carbocátion é o fato do átomo de cloro ao abandonar a estrutura se comportar com uma base fraca, sendo, portanto, um bom grupo abanador. Dessa forma, é possível concluir que o intermediário (1) e (2) são carbocátion terciários, de igual estrutura.

No caminho (1), o qual ocorre favorecido pela baixa temperatura, a reação mais favorecida é a reação de substituição ( $\text{S}_\text{N}1$ ), qual é acompanhada de um menor número de eventos (formação e rompimento de ligações) em comparação com a reação que ocorre no caminho (2), a qual ocorre favorecida pela elevada temperatura, em que um número maior de eventos (formação e rompimento de ligações) ocorre. Portanto, pode-se concluir que o caminho (2) leva a uma reação de eliminação ( $\text{E}1$ ).

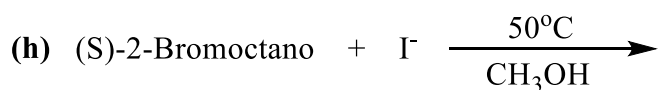
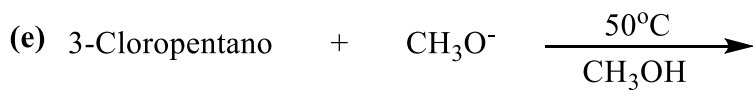
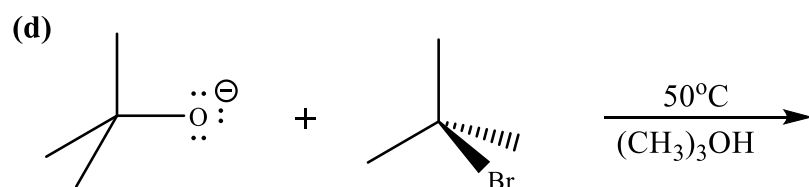
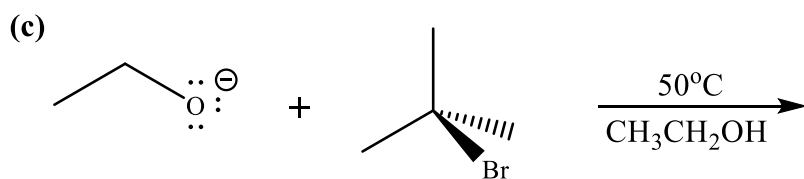
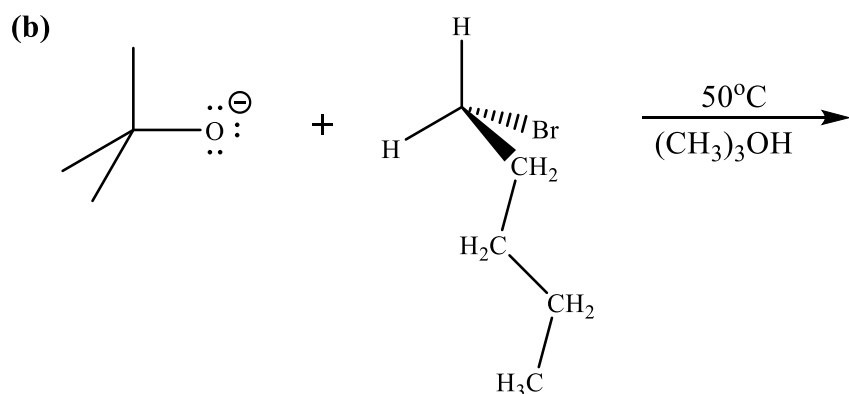
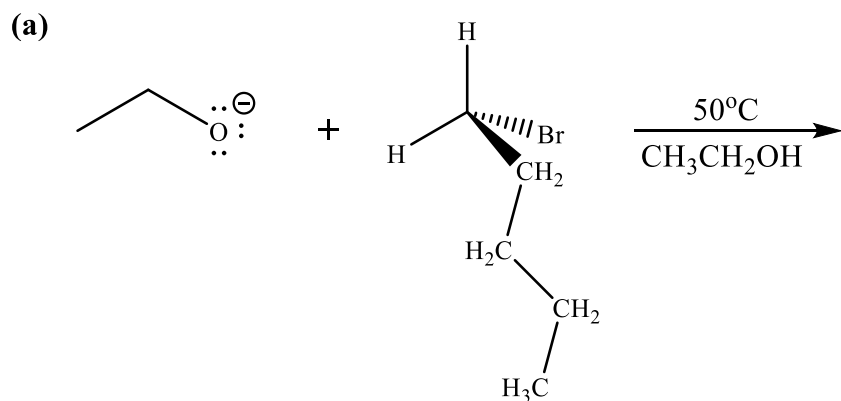
(b) Forneça o mecanismo que leva a formação do produto (1) pelo caminho (1), incluindo o estado de transição;

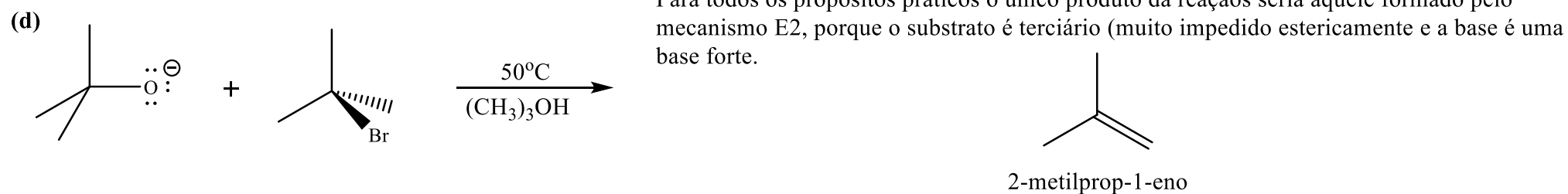
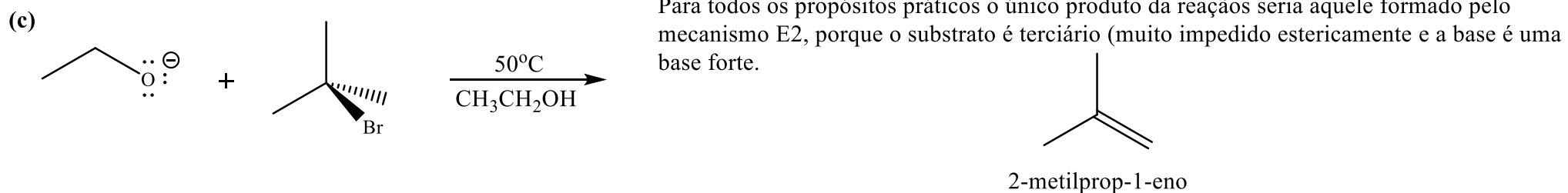
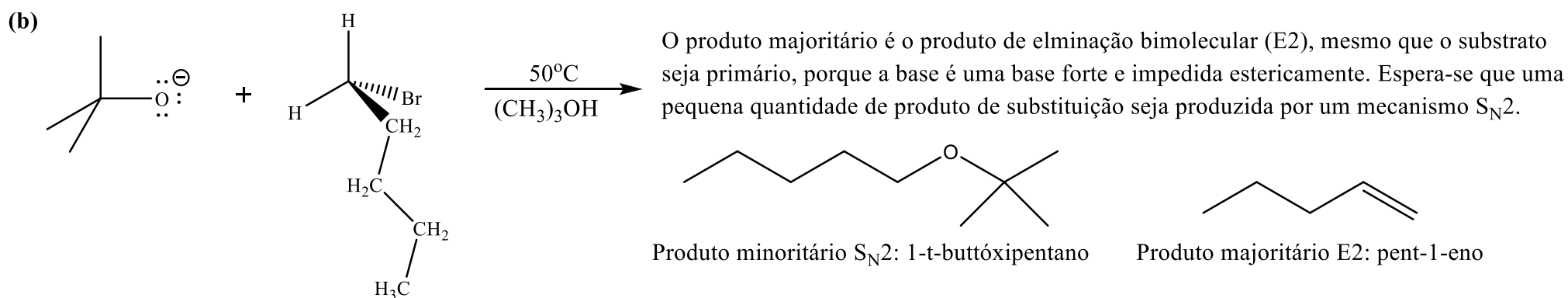
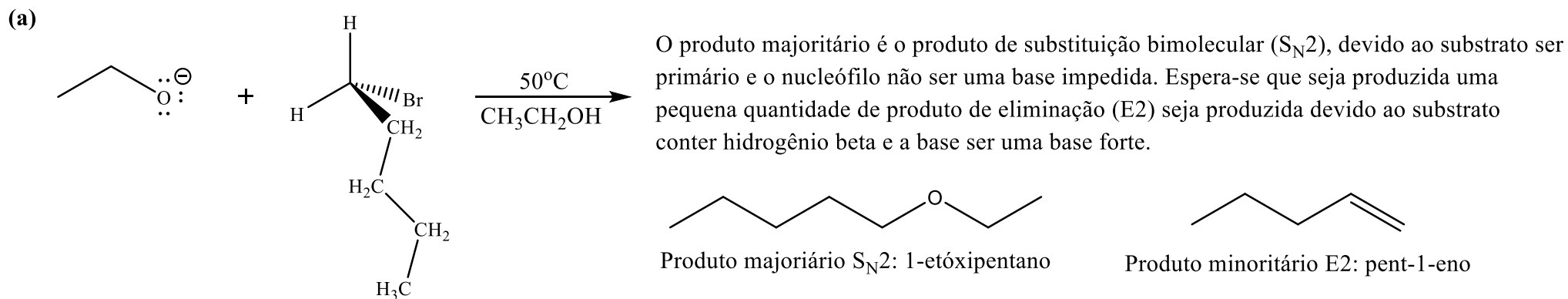
Mecanismo de substituição nucleofílica unimolecular ( $\text{S}_\text{N}1$ ) (vide anotações no quadro feitas em sala de aula).

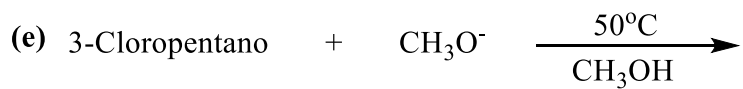
(c) Forneça o mecanismo que leva a formação do produto (2) pelo caminho (2), incluindo o estado de transição;

Mecanismo de eliminação unimolecular ( $\text{E}1$ ) (vide anotações no quadro feitas em sala de aula).

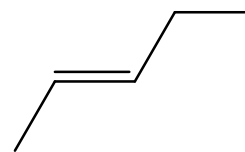
2) Que produto (ou produtos) seria(m) esperado(s) de cada uma das seguintes reações? (respostas na página seguinte)



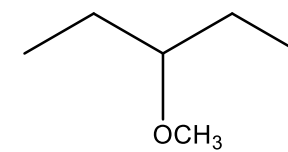




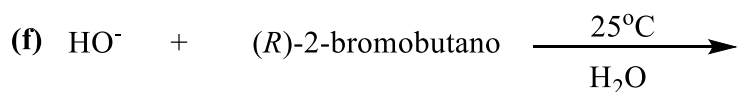
O produto majoritário é o produto de eliminação (E2) porque o substrato é secundário e a base/nucleófilo é uma base forte. Uma pequena quantidade de produto de substituição ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) poderia ser formada.



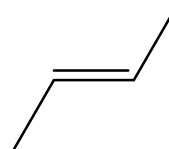
Produto majoritário (E2): (*E*)-pent-2-eno



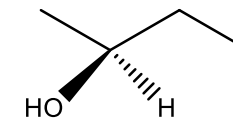
3-metóxi-pentano



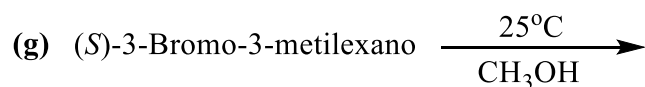
O produto majoritário formado é o produto de eliminação (E2) porque o substrato é secundário e a base/nucleófilo é forte. Em sala de aula foi mostrado o produto minoritário de substituição ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) apenas para fins didáticos que visavam mostrar a inversão de configuração do carbono quiral de configuração (*R*) para (*S*) após a reação.



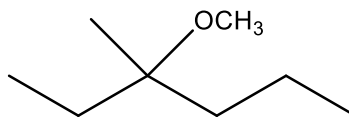
Produto majoritário (E2): (*E*)-but-2-ene



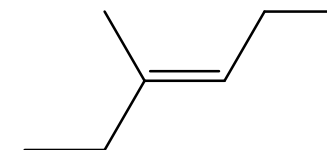
Produto minoritário ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ): (*S*)-butan-2-ol



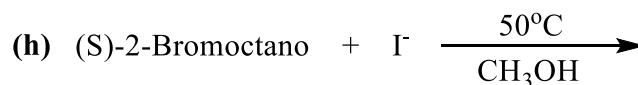
O produto majoritário é o produto de substituição ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ) porque o substrato é terciário e o solvente é prótico, possibilitando a formação de um carbocátio estável (vide justificativa detalhada da questão 1). O produto minoritário é o produto de eliminação (E1).



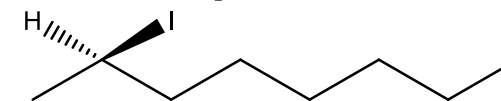
Produto majoritário ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ): 3-metóxi-3-metilexano



Produto minoritário (E1): (*E*)-3-metilex-3-eno



O único produto da reação é o produto de substituição ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) porque mesmo o substrato sendo secundário, o iodeto é um bom nucleófilo, mas base muito fraca, sem a força necessária para remover um hidrogênio beta que poderia levar a uma reação de eliminação (E2).



Produto majoritário ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ): (*R*)-2-iodooctane