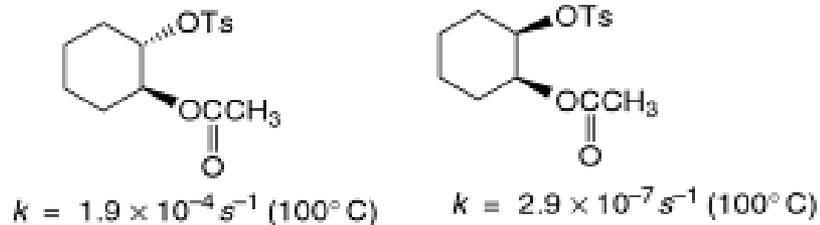
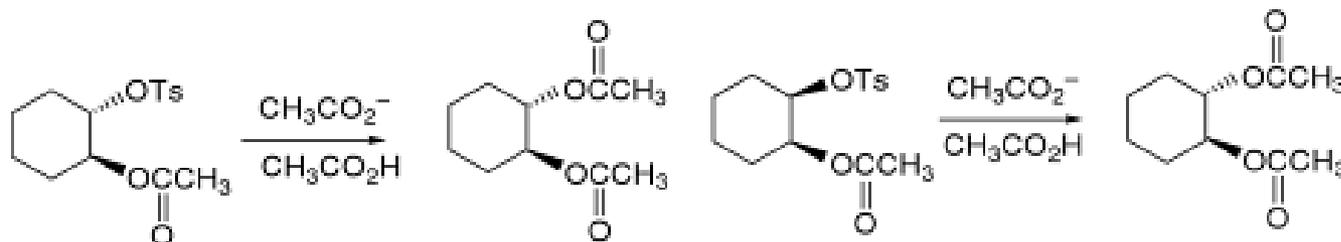


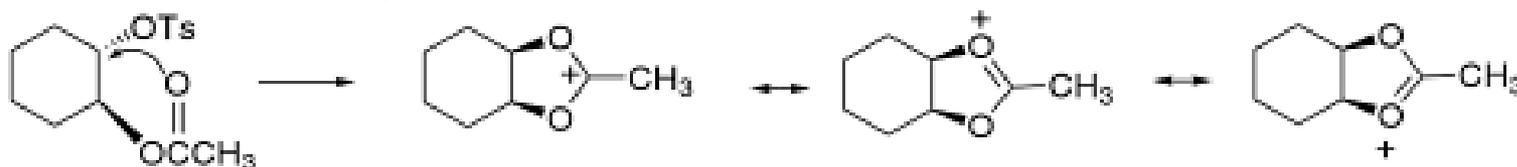
Substituição nucleofílica
Participação de grupos
vizinhos



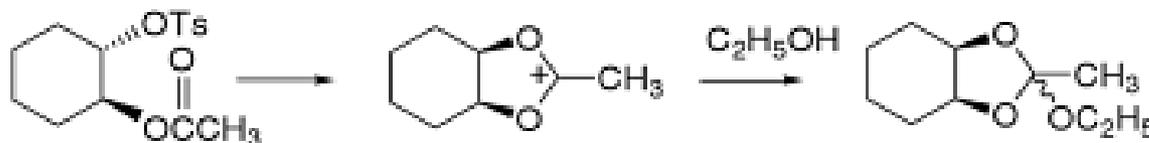
Participação do grupo vizinho no estereoisômero *trans*



Formação de intermediário simétrico



Racemização quando substrato quiral é utilizado e isolamento do orto ester cíclico



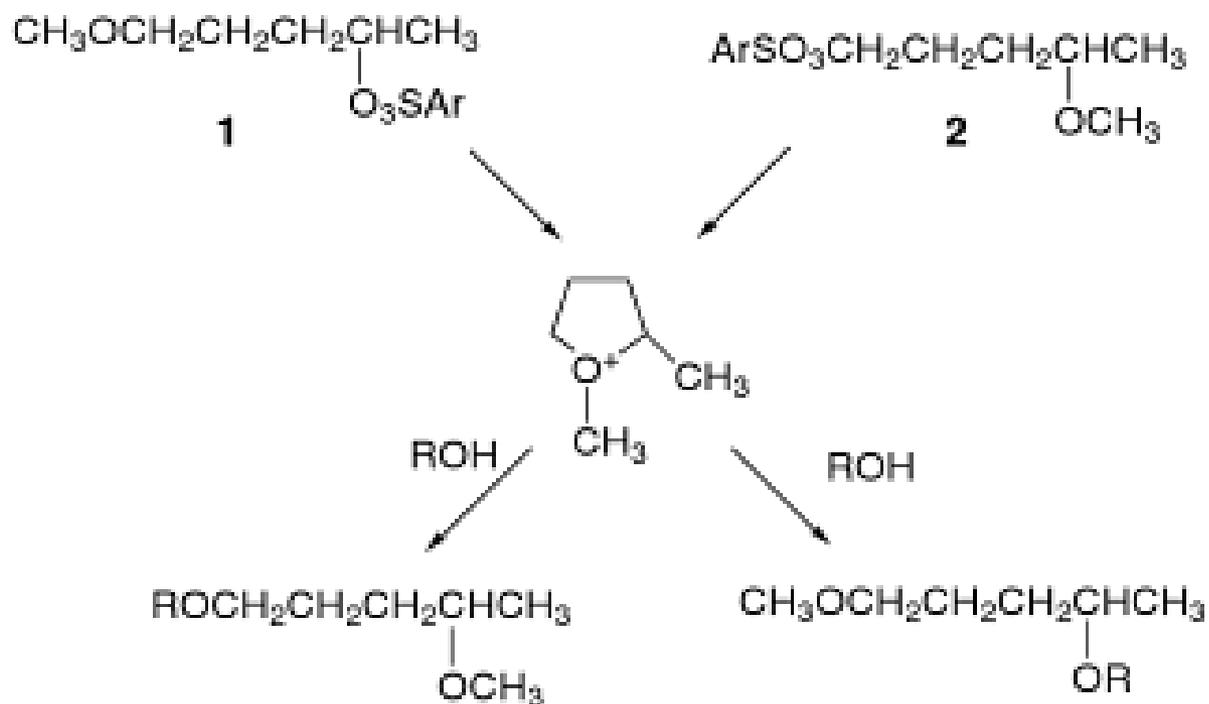
Grupo hidróxi pode agir como nucleófilo intramolecular



Velocidade de solvolise de alcoois com cloro

$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	2000
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	1
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	5700
$\text{Cl}(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	20

Ambos 1 e 2 produzem a mesma mistura de compostos

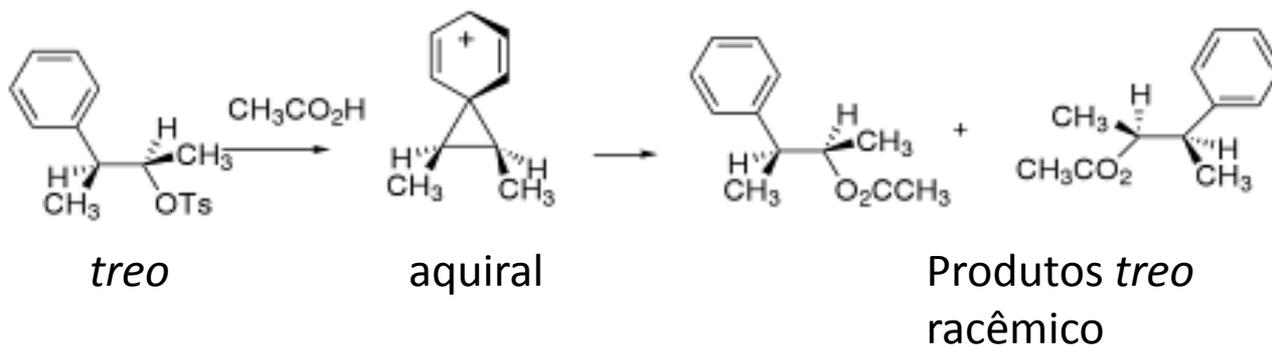
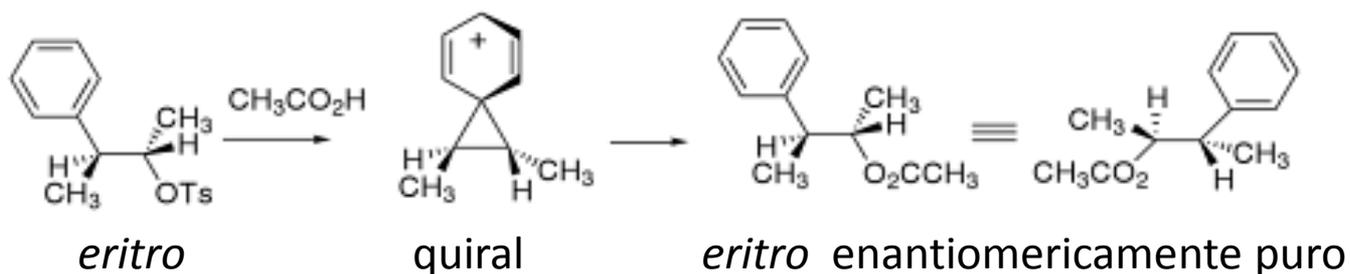
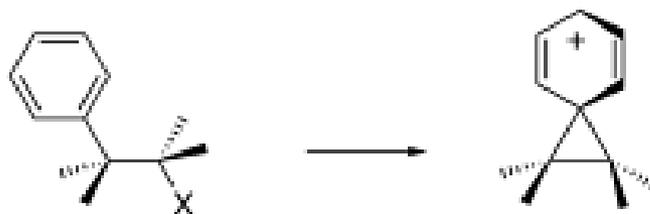


Velocidades relativas de ciclização em função do tamanho do anel

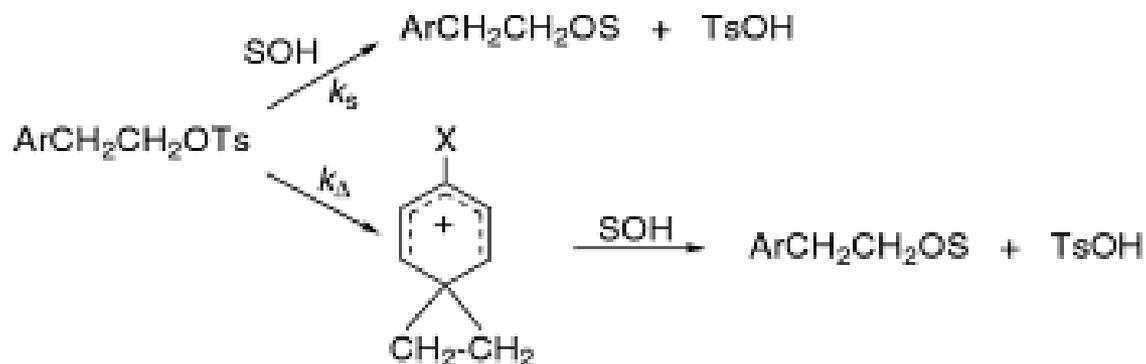
anel	Lactonização de bromo carboxilatos	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (eu)	Ciclização de bromo alquil malonatos
3	8.2×10^{-4}	22.0	-2.5	
4	0.92	17.7	-5.0	0.58
5	108	15.9	-5.5	833
6	1.00	17.2	-4.1	1.00
7	3.7×10^{-3}	17.4	-13.5	8.7×10^{-3}
8	3.8×10^{-5}	21.7	-9.2	1.5×10^{-4}
9	4.3×10^{-5}	20.3	-14.0	1.7×10^{-5}
10	1.3×10^{-4}	17.3	-20.7	1.4×10^{-6}
11	3.3×10^{-4}	16.4	-22.3	2.9×10^{-6}
12	4.1×10^{-4}	17.6	-18.0	4.0×10^{-4}
13	1.2×10^{-3}	15.3	-23.0	7.4×10^{-4}
17				2.9×10^{-3}
18	2.0×10^{-3}	15.2	-21.8	
21				4.3×10^{-3}
23	2.3×10^{-3}	14.5	-22.3	

Fatores entrópicos e tensão anelar são os fatores que controlam as ciclizações

Participação de sistema pi aromático em reações envolvendo as posições beta



Com grupos retiradores de elétrons a participação do grupo arila não é importante



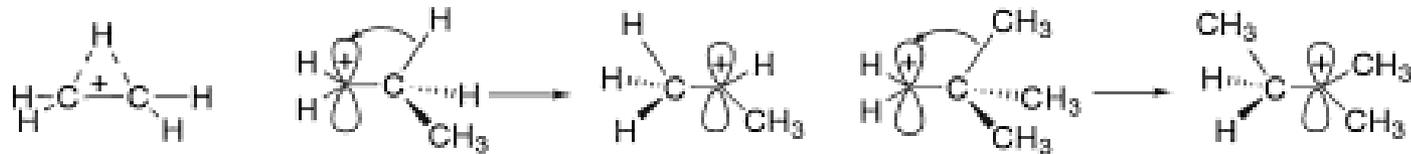
Extensão do rearranjo arila na solvólise de tosilato de 2-feniletila

Nucleofilicidade do solvente decresce \rightarrow

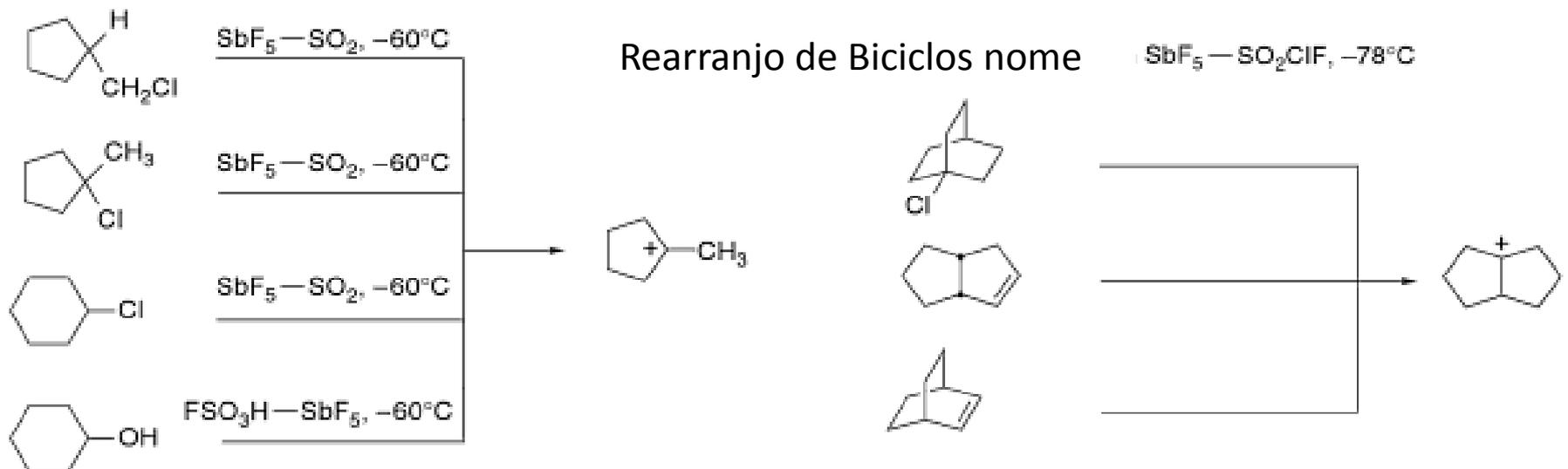
Substituent	80% Ethanol ^a	Acetic acid ^b	Formic acid ^b
NO ₂	0	—	—
CF ₃	0	—	—
Cl	7	—	—
H	21	38	78
CH ₃	63	71	94
CH ₃ O	93	94	99

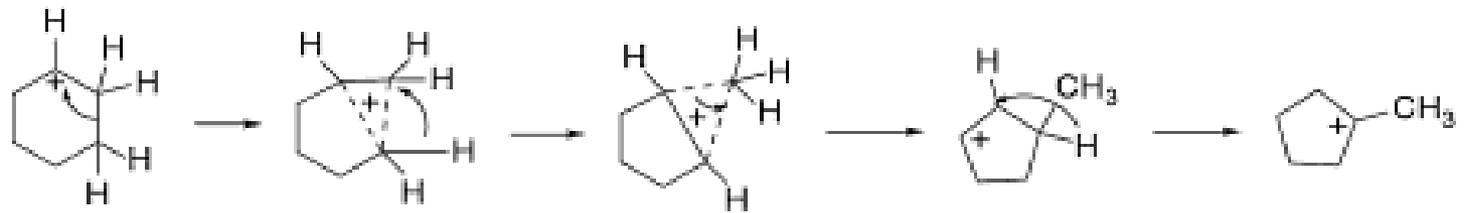
Nucleofilicidade do solvente diminui e a participação do arila aumenta

Observação direta de carbocátions ou carbenios (George Olah 1972), carbonio seria pentavalente

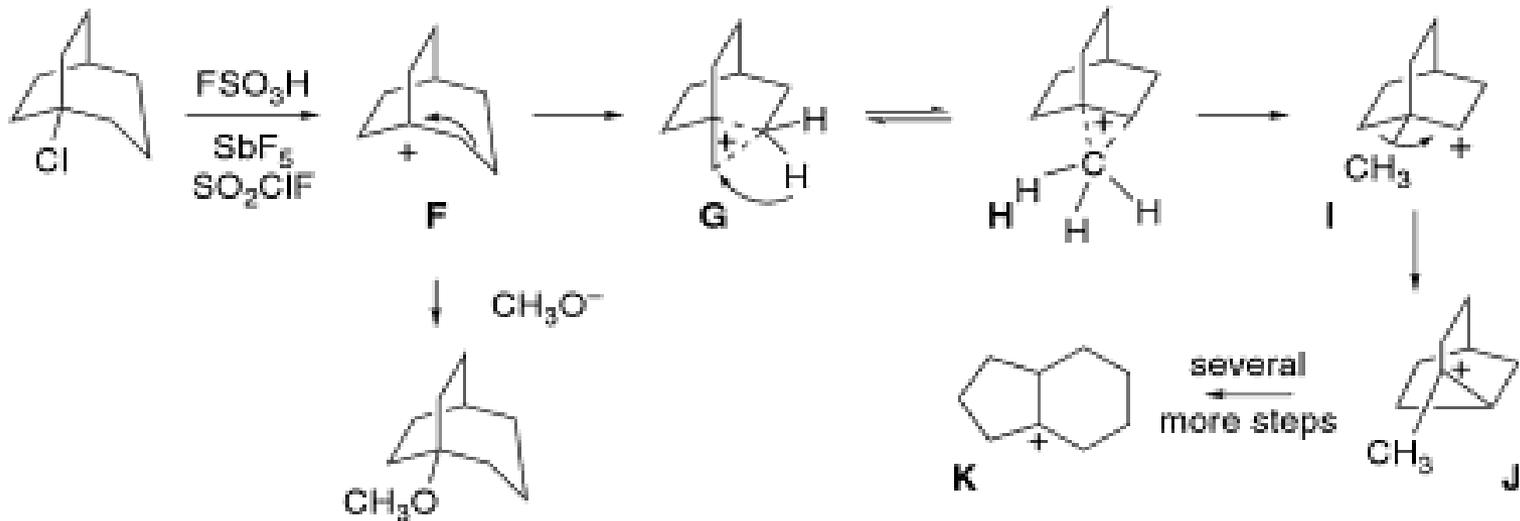


Rearranjos 1,2 de hidretos ou de grupos alquilas estudado com isótopos e a observação direta foi possível com o uso dos super ácidos (ácido sulfônico , pentafluoreto de antimônio e SO₂) solução não nucleofílica.



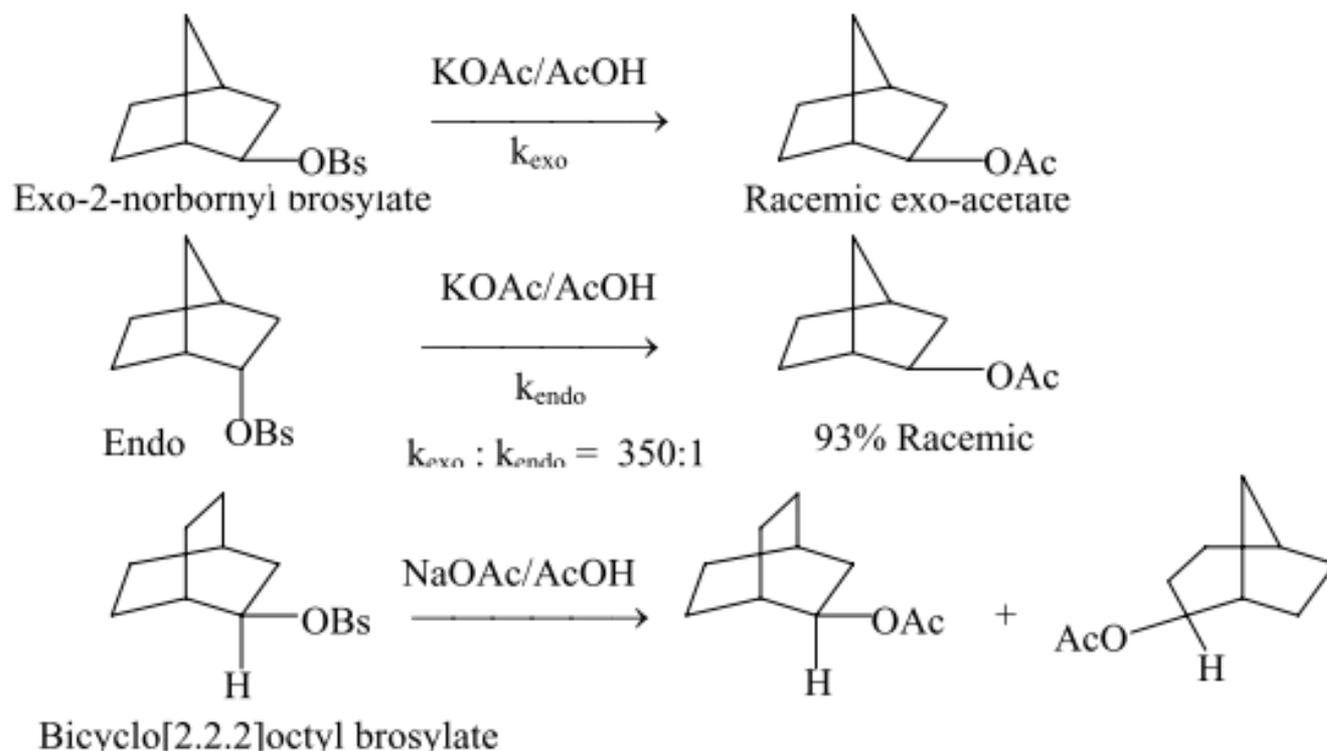


Raciocínio análogo para a formação de biciclo [3,3,0]

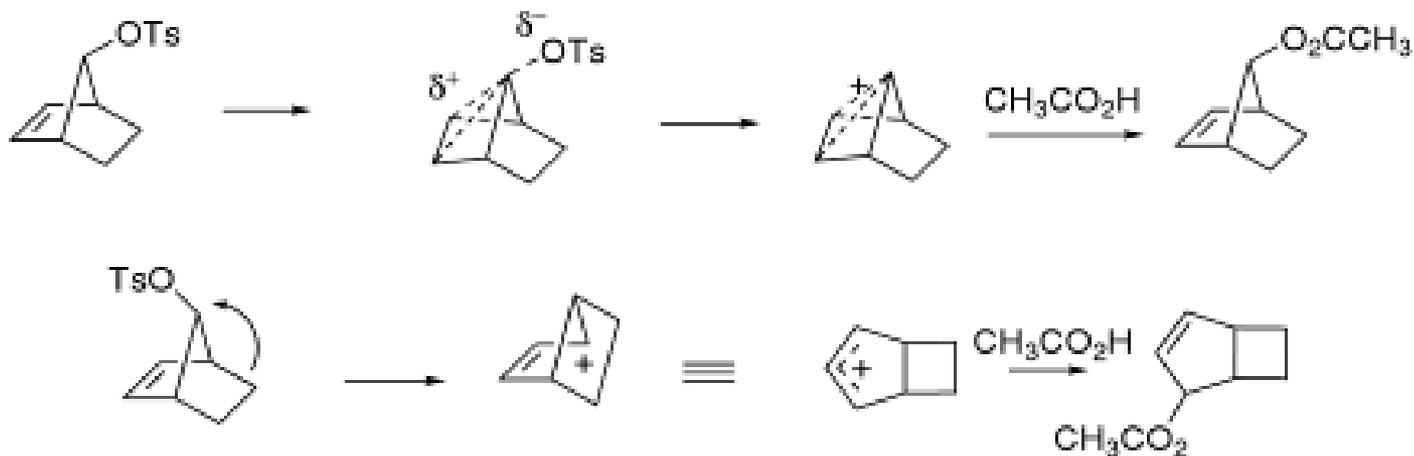


1.9 NONCLASSICAL CARBONIUM IONS AND THE NORBORNYL CATION PROBLEM

Nonclassical ions represent a special class of intermediate that is stabilized by delocalization of σ -bonding electrons.



anti-7-acetoxinorborneno reage mais rápido que o *syn* (elevada a 11) pela participação da insaturação

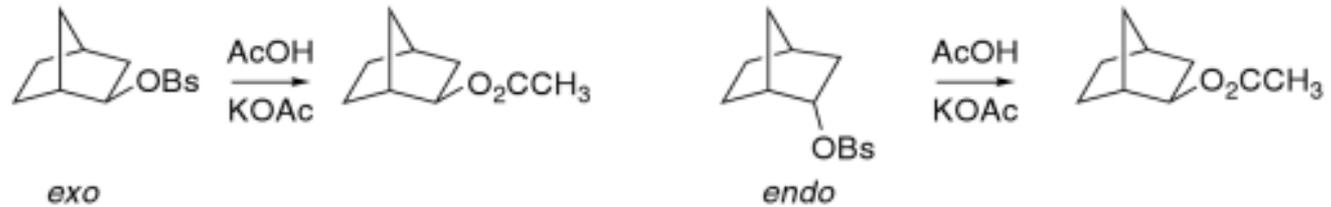


Biciclo forma-se através da formação do cátion alílico

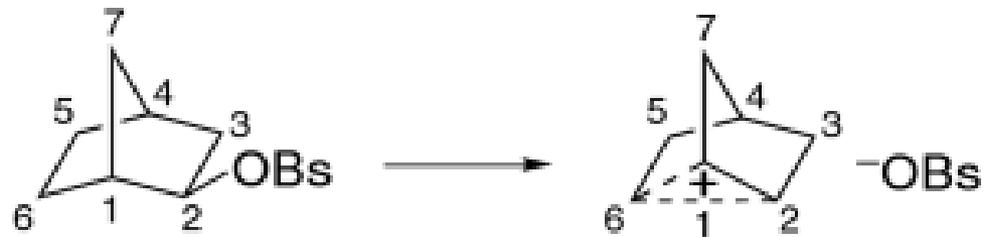


Participação de insaturação na solvólise pode ser revelada pela formação de novas ligações

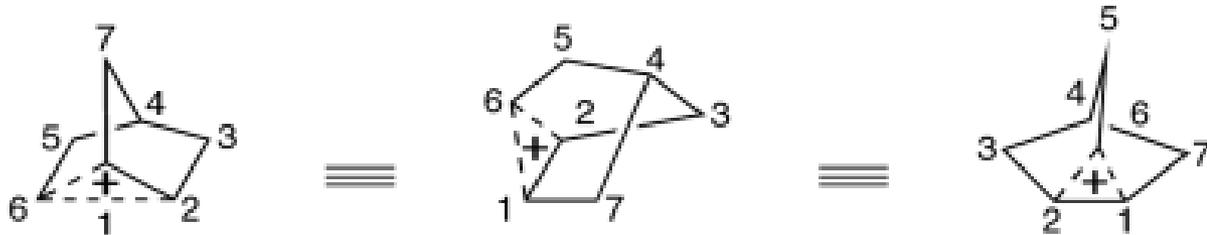
Cátion norbornila e íons não clássicos



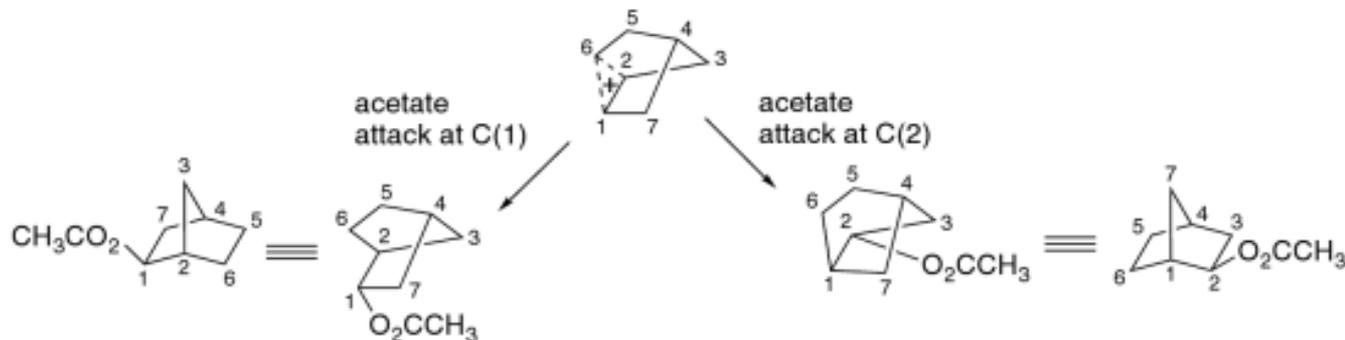
350 x mais reativo, ocorre racemização



assistência da ligação C6-C-1 e Winstein propôs formação do o íon não clássico



Simétrico e ataque pelo lado oposto à ponte

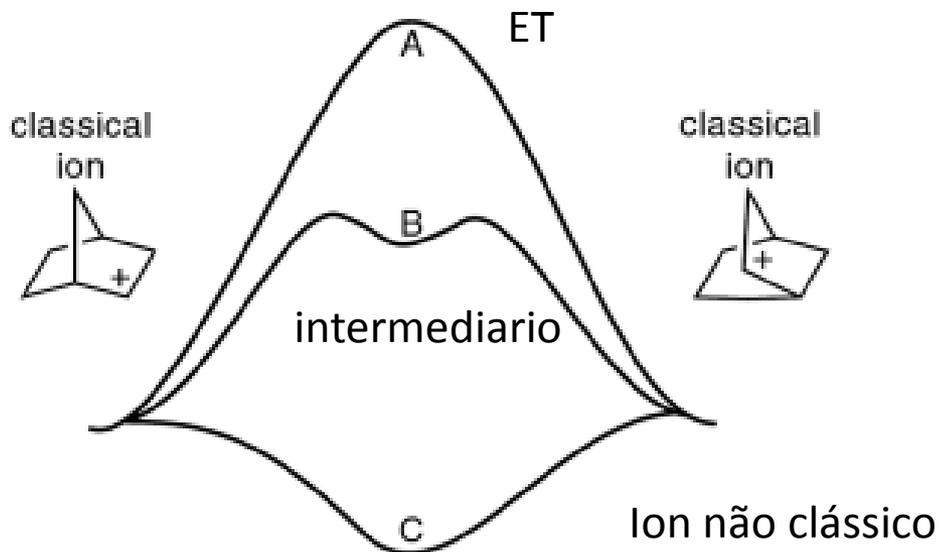


Cátion norbornila é mais blindado do que esperado e de acordo com uma natureza pentacoordenada como no íon em ponte



16,6 kcal /mol

Difração de raio X
mostram ligação
C-1 /C-6 longa de
1,74 angstroms e
C-1/C-2 curta de
1,44 angstroms



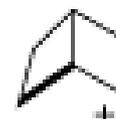
Outros exemplos de carbocátions não clássicos



Bicyclobutonium ion^a



Bicyclo[3.1.0]hex-3-ylum^b



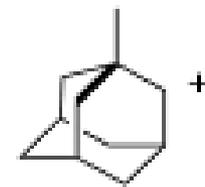
Bicyclo[2.2.2]hex-2-ylum^c



Octahydrodimethano-naphthylum

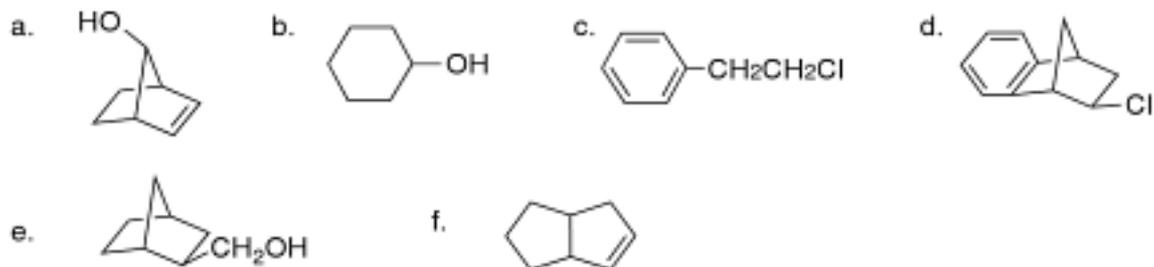


Pentacyclo[4.3.0.0.2.4.-0^{3,8}.0^{5,7}-non-9-ylum^e

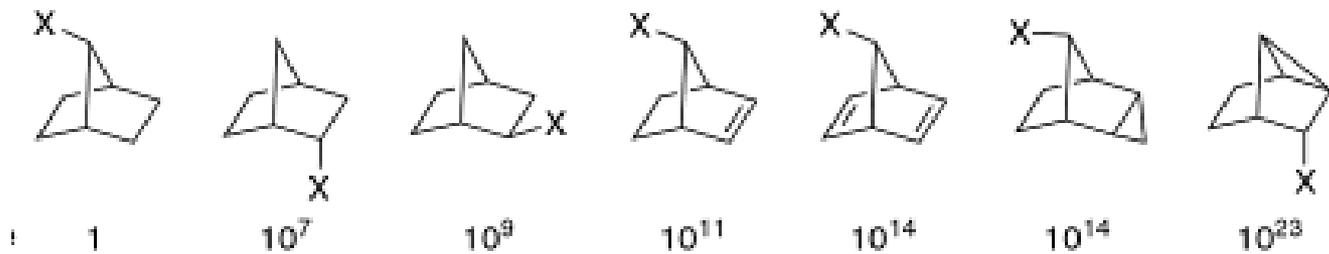


1-Methyl-2-adamantyl cation^f

1- Indique a estrutura do íon formado quando o composto é dissolvido em super ácido a -30 C



2- Explique as diferenças em velocidade relativa de solvolise relacionada as características estruturais



3- Explique as reações e produtos resultantes na tentativa de produzir alcóxidos dos monotosilados abaixo.

