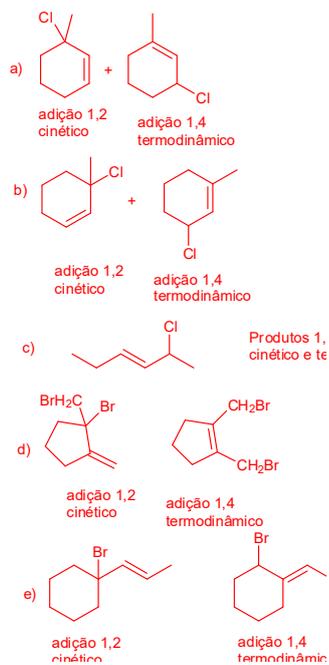
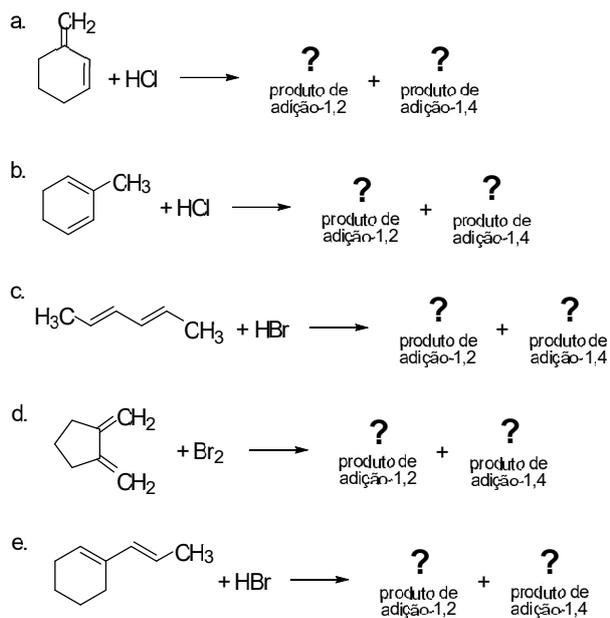


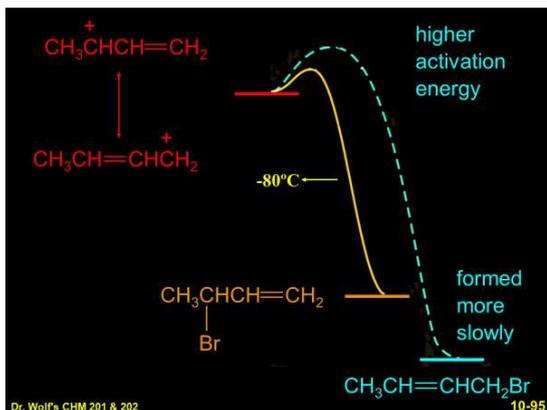
Lista de Exercícios – Dienos Conjugados

1) Para cada uma das reações abaixo, (a) de os produtos majoritários de adição 1,2 e adição 1,4 e (b) indique qual é o produto cinético e qual é o produto termodinâmico.

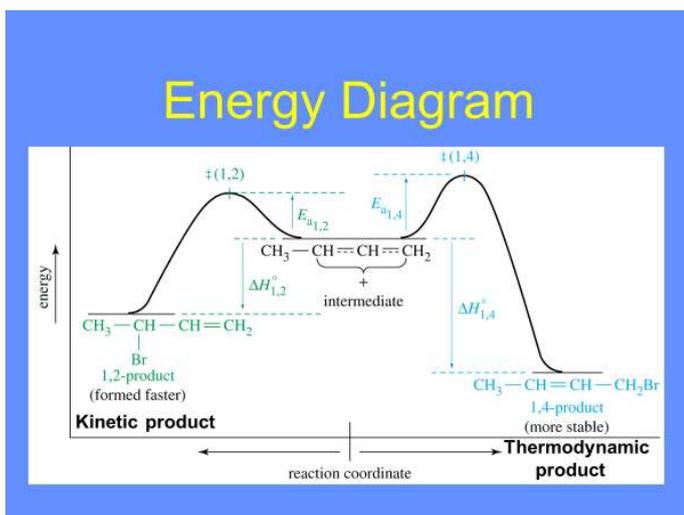


2) A partir do exercício 1:

(a) Faça um gráfico de energia de ativação para a reação (a), mostrando os estados de transição, o intermediário comum e os produtos (cinético e termodinâmico).



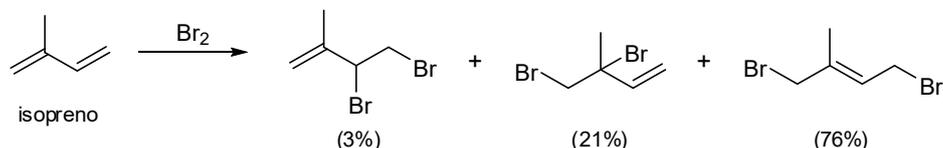
Ou



(b) Por que você supõe que o produto de adição-1,4 é mais estável que o produto de adição-1,2?

Porque forma o alceno mais substituído, o produto mais estável

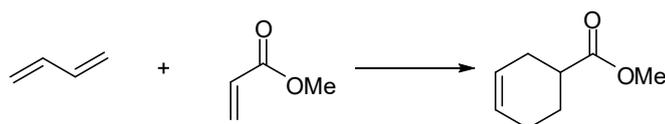
3) A adição eletrofílica de Br₂ ao isopreno leva a formação da seguinte mistura de produtos:



dos produtos de adição-1,2, explique porque o 3,4-dibromo-3-metil-1-buteno (21%) predomina sobre o 3,4-dibromo-2-metil-1-buteno (3%).

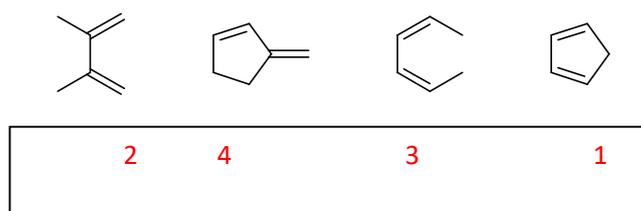
O 3,4-dibromo-3-metil-1-buteno é o produto de adição 1,2 predominante por formar o intermediário mais estável, um carbocátion terciário

4) O 1,3-butadieno reage lentamente com o acrilato de metila em uma reação de Diels-Alder, levando ao produto ciclohex-3-enocarboxilato de metila. Diga por que o 1,3-butadieno não é um bom dienófilo para a reação de Diels-Alder



Devido à falta de substituintes que aumentem a densidade eletrônica da dupla conjugada, grupos ativantes, como metilas, metoxilas etc.

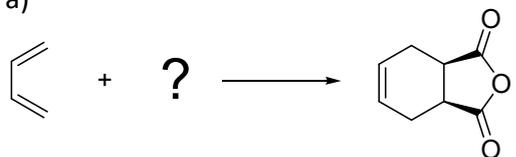
5) Coloque os seguintes dienos em ordem decrescente de reatividade em uma reação de Diels Alder. Justifique sua escolha.



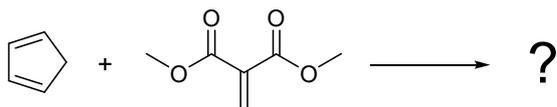
O ciclopentadieno reage mais rapidamente por ter um grupo ativante (-CH₂-) da dupla ligação e tem a conformação fixa s-Cis, por ser cíclico. Compostos 2 e 3 possuem 2 grupos ativantes da dupla, mas no composto 3 as metilas na ponta do dieno faz com que a conformação s-Cis seja menos preferencial ainda (impedimento estérico) e esse é o local onde aconteceria a aproximação do dienófilo. Composto 4 não reage, pois o dieno está fixo na conformação s-Trans

6) Dada as equações químicas a seguir, determine a estrutura do reagente (dieno ou dienófilo) ou do aduto de Diels-Alder.

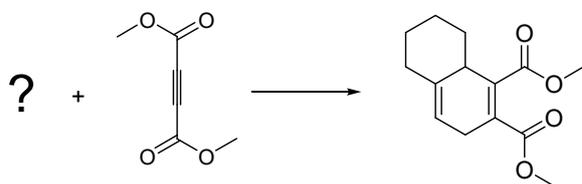
a)



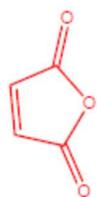
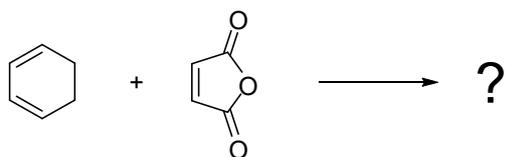
b)



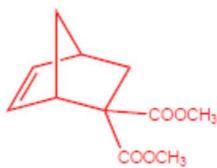
c)



d)



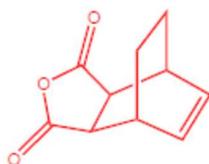
(a)



(b)

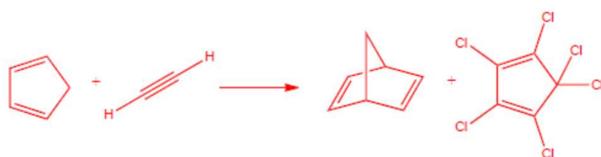
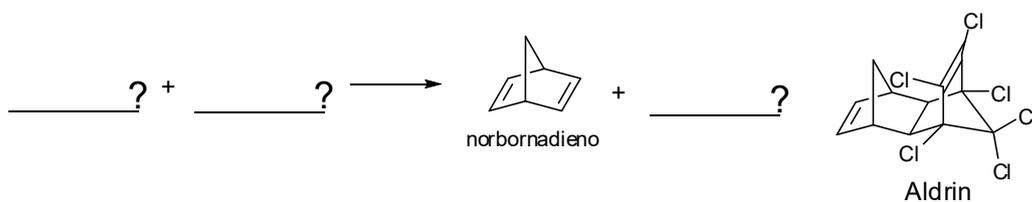


(c)

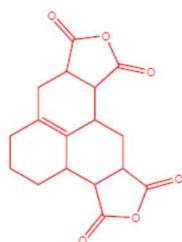
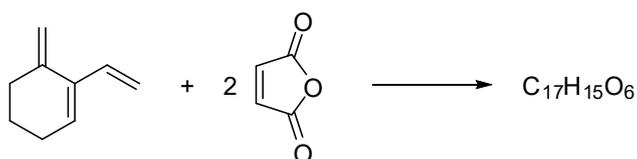


(d)

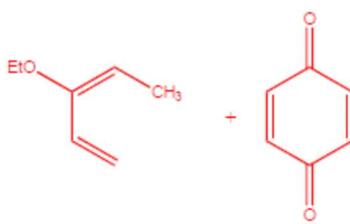
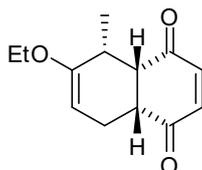
7) Em 1950 foi lançado no mercado um pesticida bastante eficiente conhecido com Aldrin. Este composto é obtido através de duas reações consecutivas de Diels-Alder. Complete a equação química abaixo com os reagentes necessários para a preparação do Aldrin.



8) O trieno mostrado abaixo, reage com 2 equivalentes de anidrido maleico levando ao produto de fórmula molecular $C_{17}H_{15}O_6$. Preveja a estrutura do produto formado.



9) Na síntese do hormônio cortisona (Merck Pharmaceuticals), a operação inicial foi à preparação do intermediário abaixo. A) Quais foram os compostos de partidas utilizados? B) Discuta a estereoquímica observada com base nos coeficientes atômicos dos orbitais envolvidos e no tipo de aproximação entre dieno e dienófilo (*endo* vs *exo*).



Aproximação *endo* (ler no capítulo de Reação de Diels-Alder para detalhes)