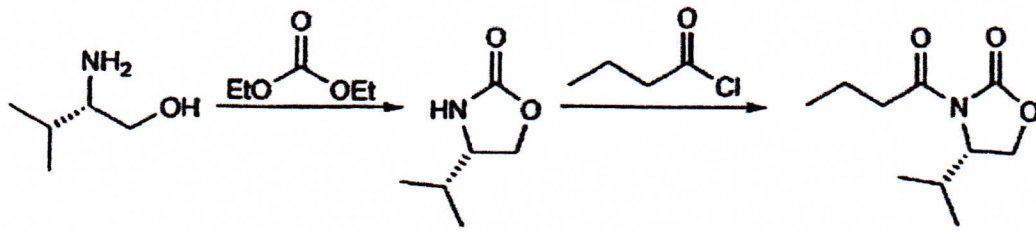


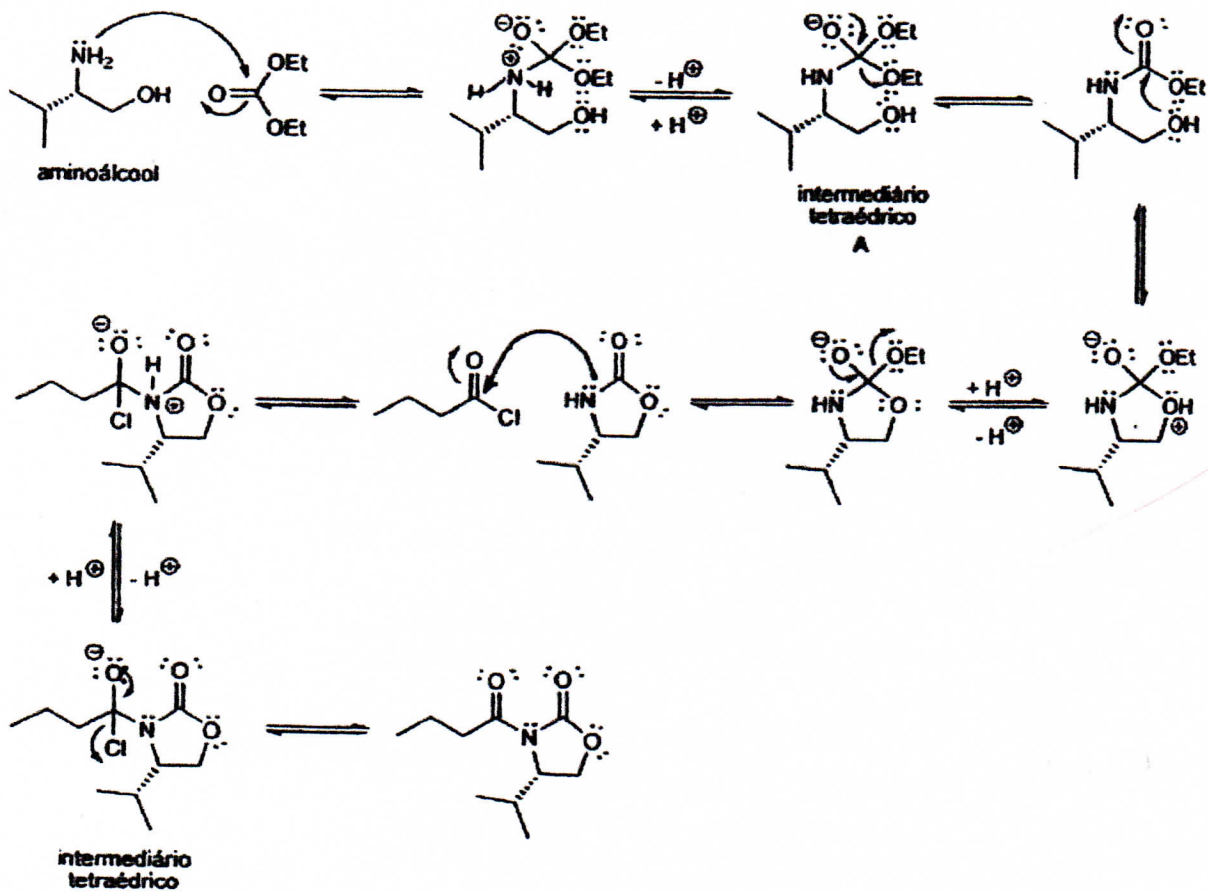
CORREÇÃO DA 4ª LISTA DE EXERCÍCIOS

Substituição acídica

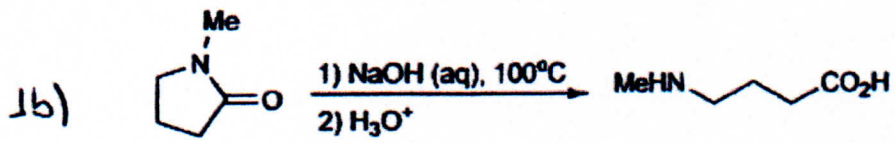
1a)



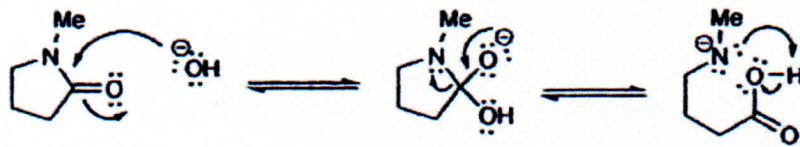
Mecanismo:



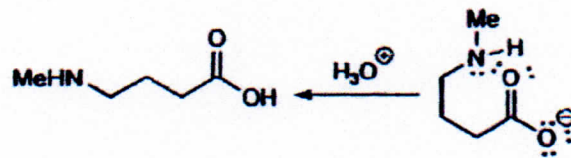
PS: Para formar o intermediário tetraédrico A, houve perda do H^+ ligado ao nitrogênio. Esta desprotonação é feita pelo aminoálcool que está presente em excesso. O grupo NH_2 do aminoálcool em excesso agirá como base, sendo protonado. No entanto, haverá sempre nucleófilo (aminoálcool) disponível para o ataque à carbonila, por estar em excesso.



Mecanismo:

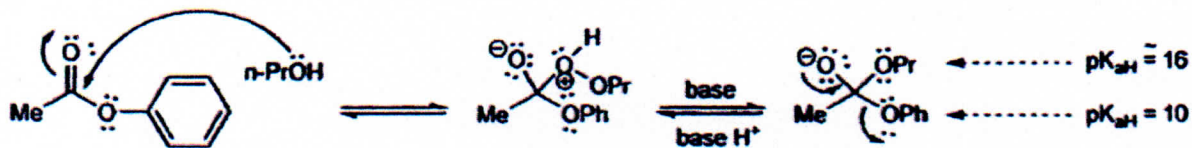
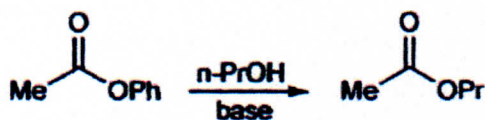


este passo é irreversível pois o carboxilato não é eletrofílico e a amina não o atacará nucleofílicamente



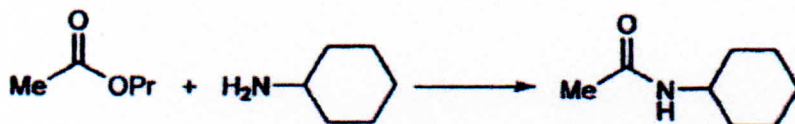
continua \rightarrow

2a)

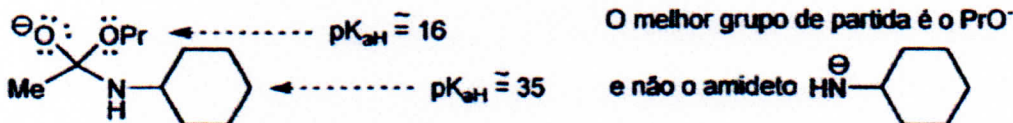


Portanto, como o ion fenóxido (^-OPh) é melhor grupo de partida do que ^-OPr , a reação deverá ocorrer formando o novo éster.

2b)

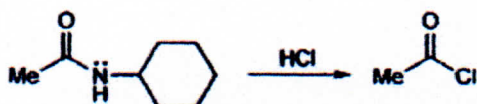


Esta deve ocorrer, formando-se a amida pois o intermediário tetraédrico será:

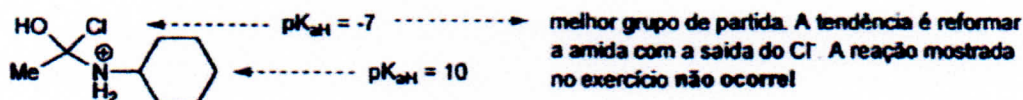


Lembre-se: é possível formar amidas a partir de ésteres, mas não o contrário!!!

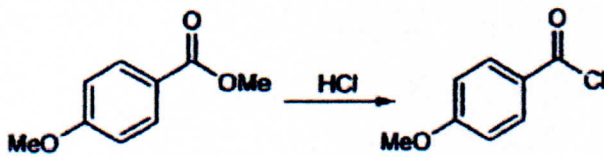
2c)



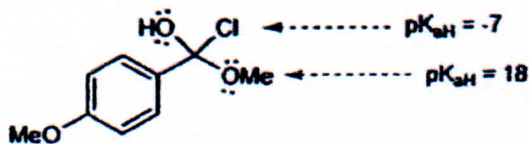
Em presença de ácido forte, o grupo carbonila da amida será protonado, tornando o carbono carbonílico mais eletrofílico. Após o ataque do ion Cl^- , haveria também protonação do nitrogênio amínico, formando-se o seguinte intermediário:



zd)

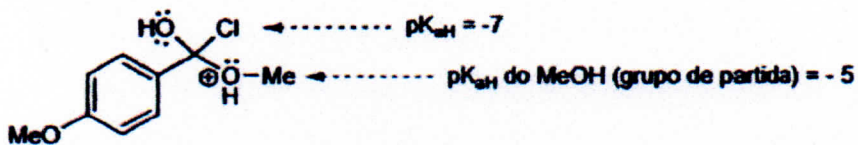


Após protonação do oxigênio carbonílico e ataque do ion Cl^- , formar-se-ia o seguinte intermediário:



A reação não ocorre no sentido indicado no exercício!

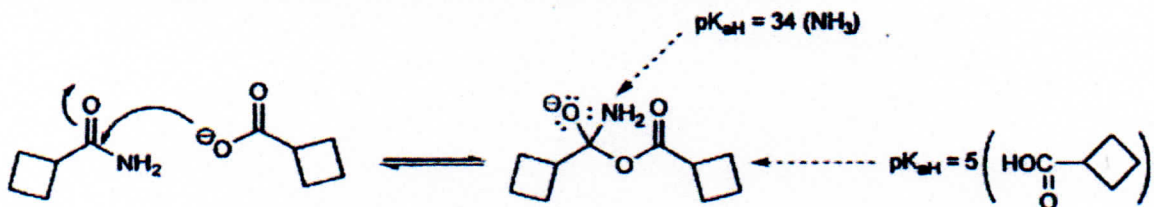
Mesmo que ocorra protonação também do oxigênio alcoólico, o Cl^- continuará sendo o melhor grupo de partida.



Note que estamos usando o pK_{aH} do MeOH pois este nos dá uma idéia de sua basicidade, ou seja, habilidade de se ligar a um próton. Fazendo uma analogia, pelo pK_{aH} podemos avaliar sua habilidade em se ligar ao carbono carbonílico. Valores de pK_{aH} mais baixos traduzem menor força de ligação e melhor habilidade como grupo de partida.

ze)

O intermediário tetraédrico que se formaria, nesta reação seria:



Portanto, o carboxilato é o melhor grupo de partida, o ion NH_2^- não sairá e a reação não ocorre no sentido indicado no exercício.

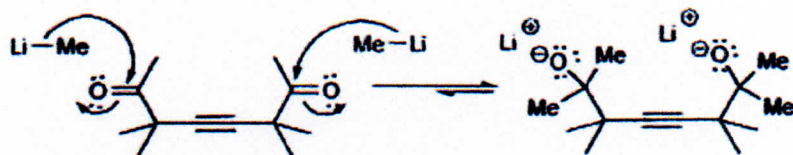
2 f)



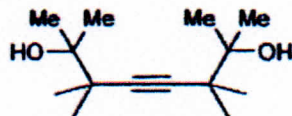
Pensemos no mecanismo desta reação:



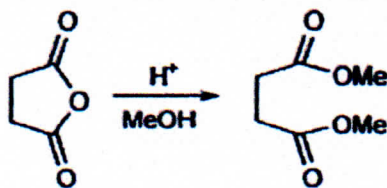
No entanto, cetonas sofrem adição nucleofílica de organometálicos. A reação não parará na cetona, mas prosseguirá até o álcool terciário!



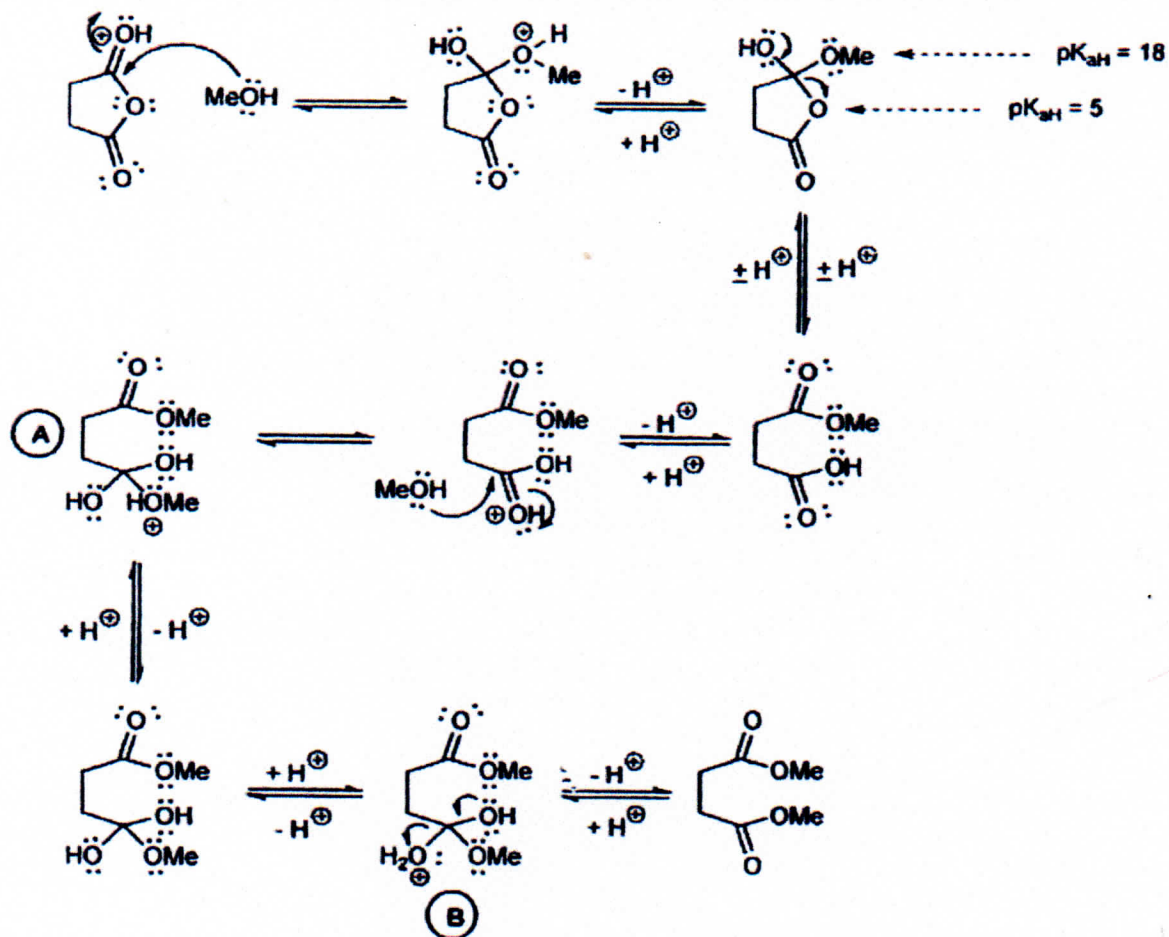
No final da reação adiciona-se ácido, resultando o produto:



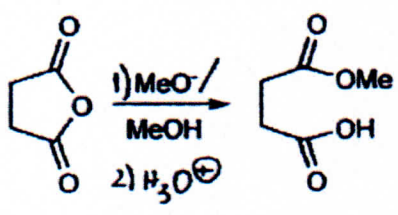
3) Analisemos o mecanismo para cada uma das reações:



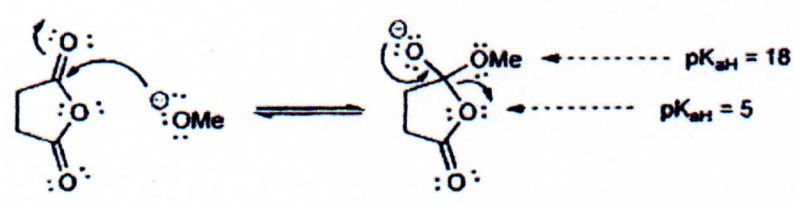
Trata-se de um di-éster em presença de ácido, cujo mecanismo pode ser:



Comparando os passos (A) e (B), MeOH e H_2O tem praticamente a mesma labilidade como grupo de partida. Mas, o MeOH , em excesso, favorece a formação do éster.



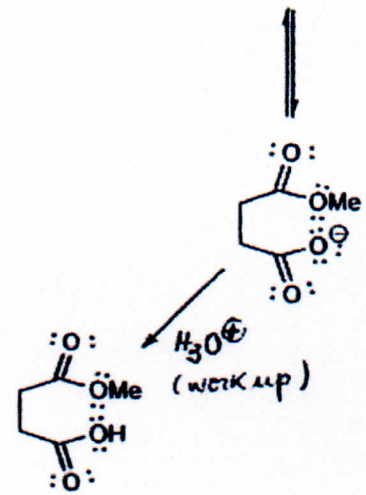
Neste caso o MeO^- ataca diretamente o carbono carbonílico do anidrido que é bastante reativo:



Neste caso forma-se o carboxilato (não temos ácido forte presente para protoná-lo). O carboxilato não sofrerá ataque nucleofílico do metanol. A carbonila de um ion carboxilato é pouco nucleofílica, como pode ser deduzido:

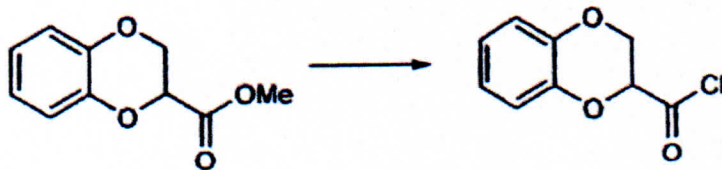
Dispersão da densidade eletrônica sobre o sistema:

$$\left[\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}} \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]$$

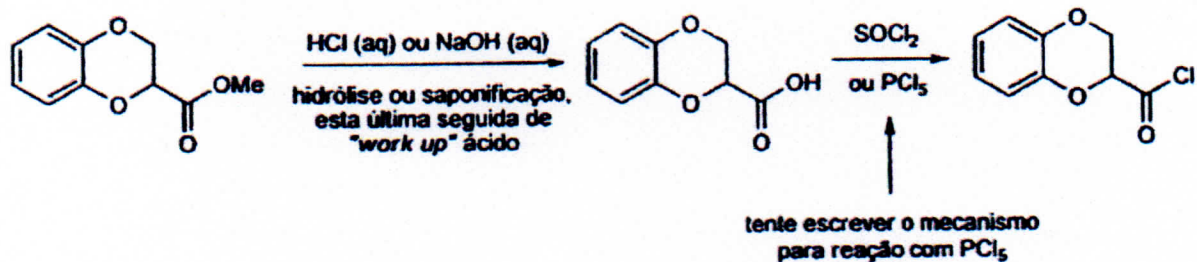


continua →

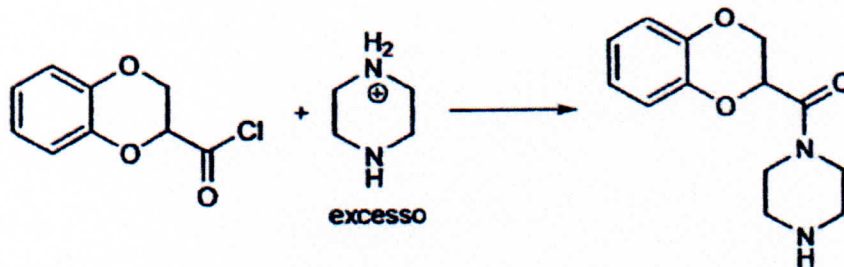
4)



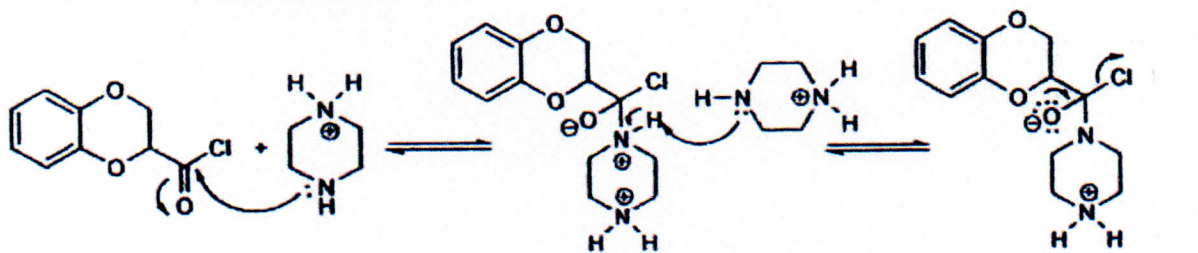
Não podemos transformar diretamente um éster em um cloreto de ácido, como explicado em exercícios anteriores. Devemos efetuar a seguinte sequência de reações:



tente escrever o mecanismo para reação com PCl_5



Pensemos no mecanismo:



Como vemos, a amina, que tem um nitrogênio não protonado é necessária como base e será consumida na reação ácido / base. Tem de estar em excesso.

É conveniente usar o monisal da amina para evitar di-substituição. Com os dois nitrogênios livres, a diamina seria um duplo nucleófilo.