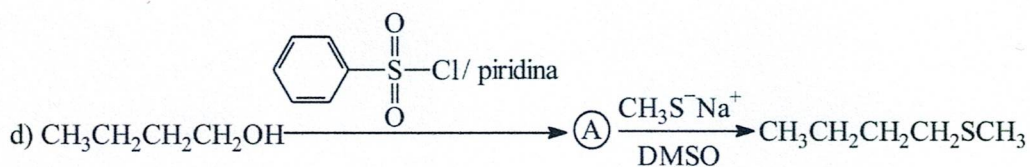
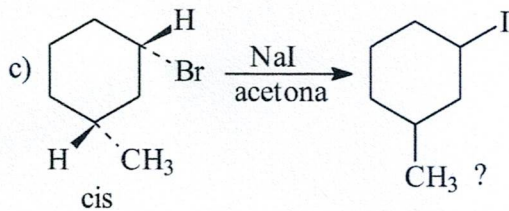
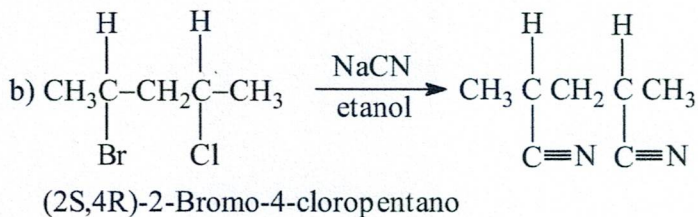
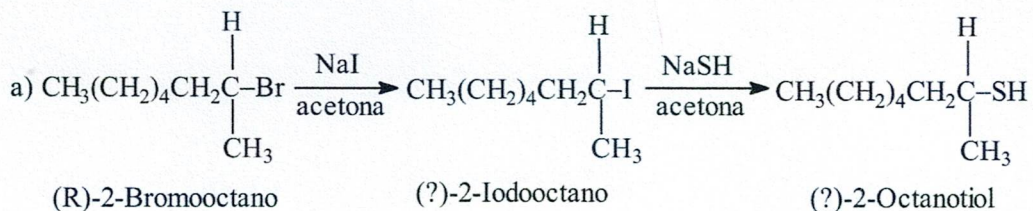
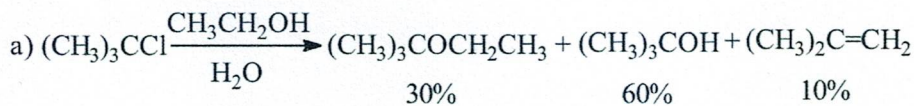


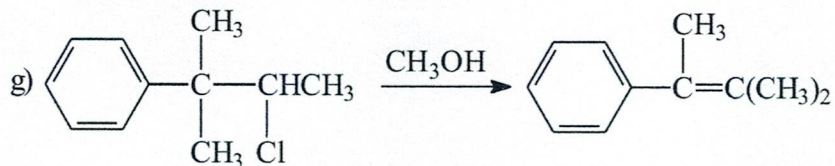
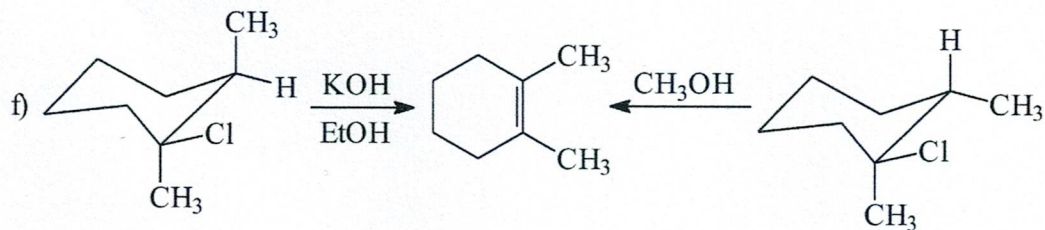
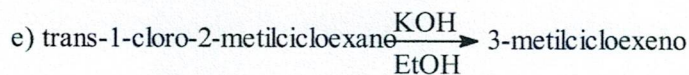
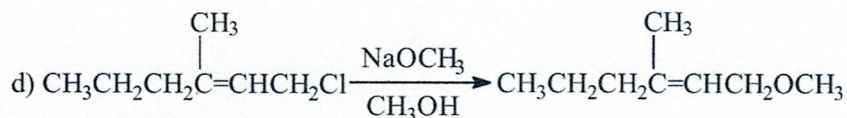
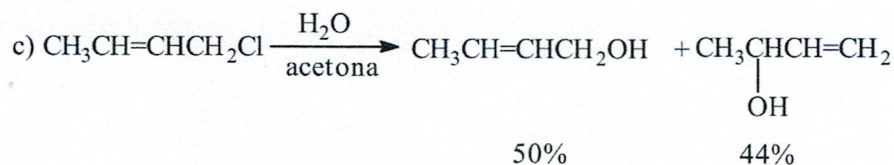
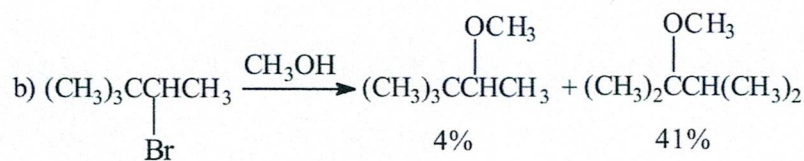
LISTA DE EXERCÍCIOS SOBRE REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA ALIFÁTICA E REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO

1. Dê a estereoquímica dos produtos das seguintes reações:

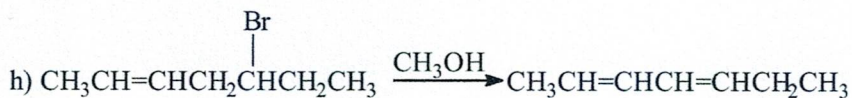


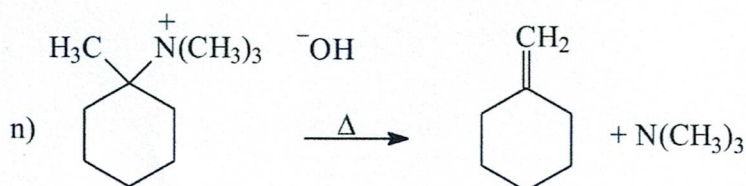
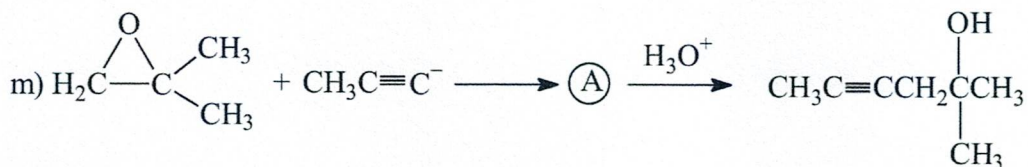
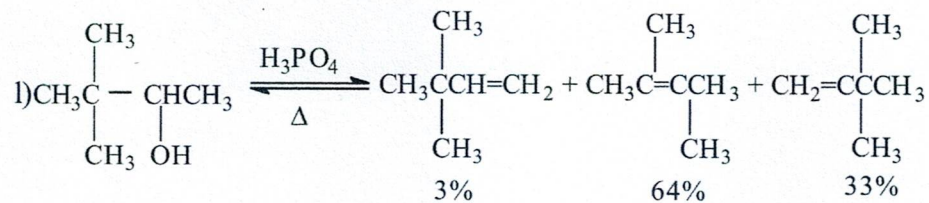
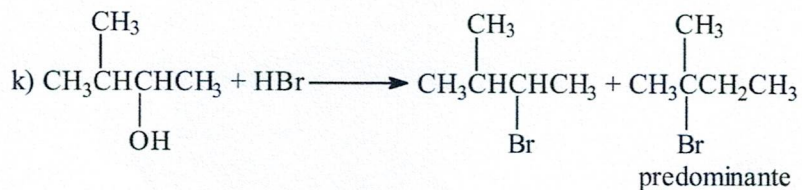
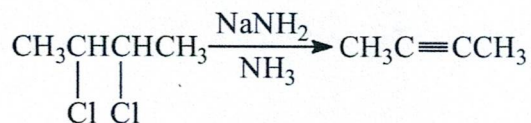
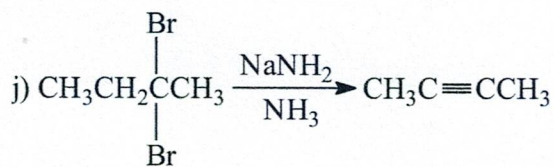
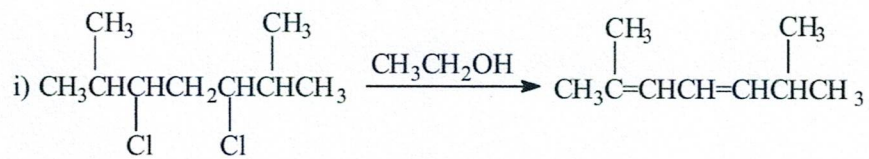
2. Explique os seguintes fatos experimentais:

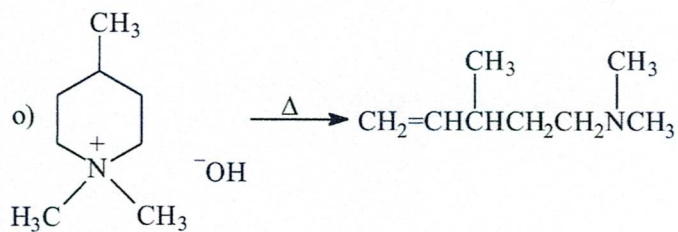




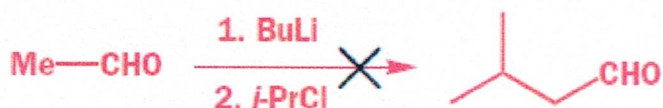
PS = Decida em cada caso se o mecanismo de formação do produto principal é $\text{S}_\text{N}1$, $\text{E}1$, $\text{S}_\text{N}2$ ou $\text{E}2$.



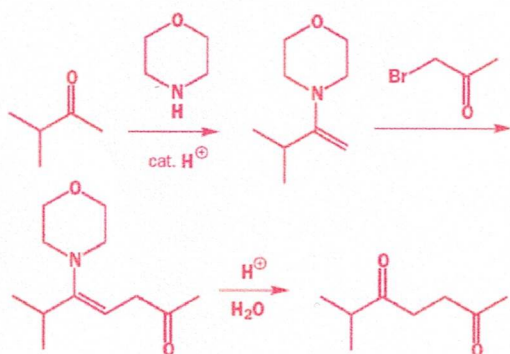




3) A seguinte transformação não conduziu ao produto esperado. Explique porque e mostre a fórmula estrutural do produto que teria sido formado em lugar do produto esperado.

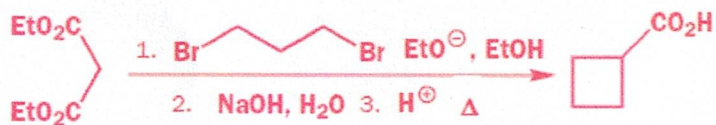


4) Mostre o mecanismo completo para a seguinte transformação:



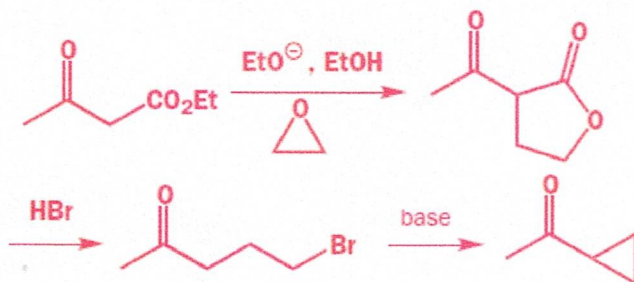
5) Qual seria a solução para conseguir efetuar a alquilação proposta no exercício 3?

6) Sugira um mecanismo para a seguinte transformação:

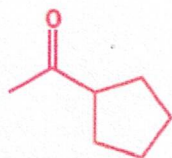


Δ = aquecimento

7) Mostre o mecanismo da seguinte transformação:

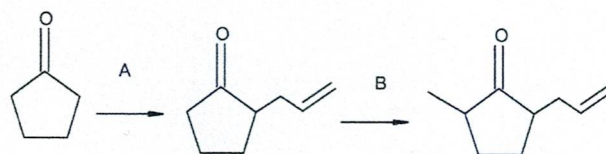


8) Mostre como você utilizaria a síntese acetoacética para preparar o seguinte composto:



O exercício 9 é um EXERCÍCIO DESAFIO. Não deixe de tentar resolvê-lo!

9)

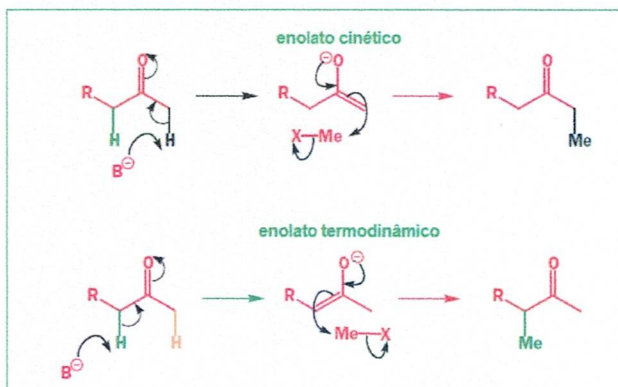


- Como poderia ser realizada a etapa A desta sequência sintética?
- Como poderia ser realizada a etapa B?
- Como poderia ser realizada a seguinte transformação?

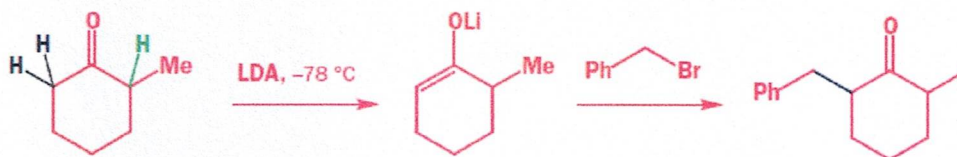


Para resolver este exercício, leia cuidadosamente o que se segue:

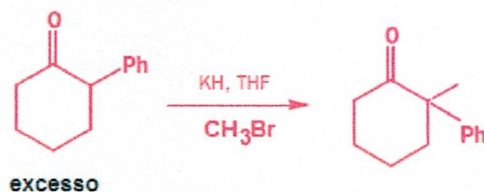
Cetonas assimétricas podem ser alquiladas em posições diferentes, dependendo do enolato formado (cinético ou termodinâmico), como mostrado abaixo:



Se preparamos um enolato de lítio de uma cetona assimétrica, utilizando uma base de lítio estericamente impedida, como por exemplo LDA, baixa temperatura, e na ausência de excesso de cetona, haverá a formação do enolato cinético, que poderá ser alquilado na posição menos substituída, como exemplificado abaixo:



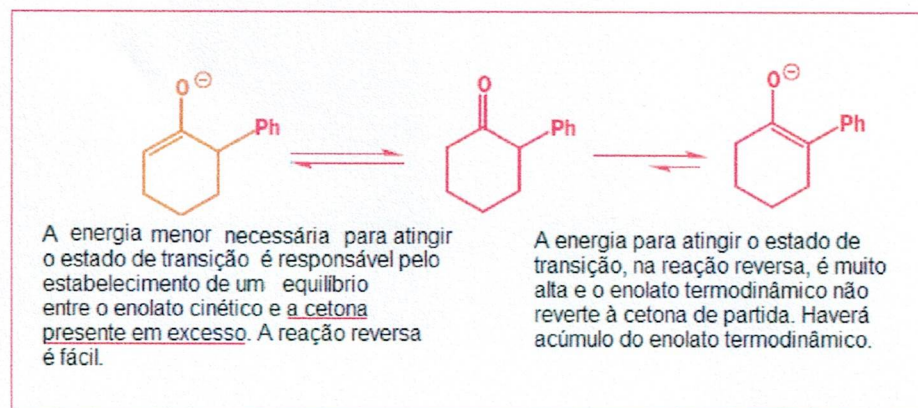
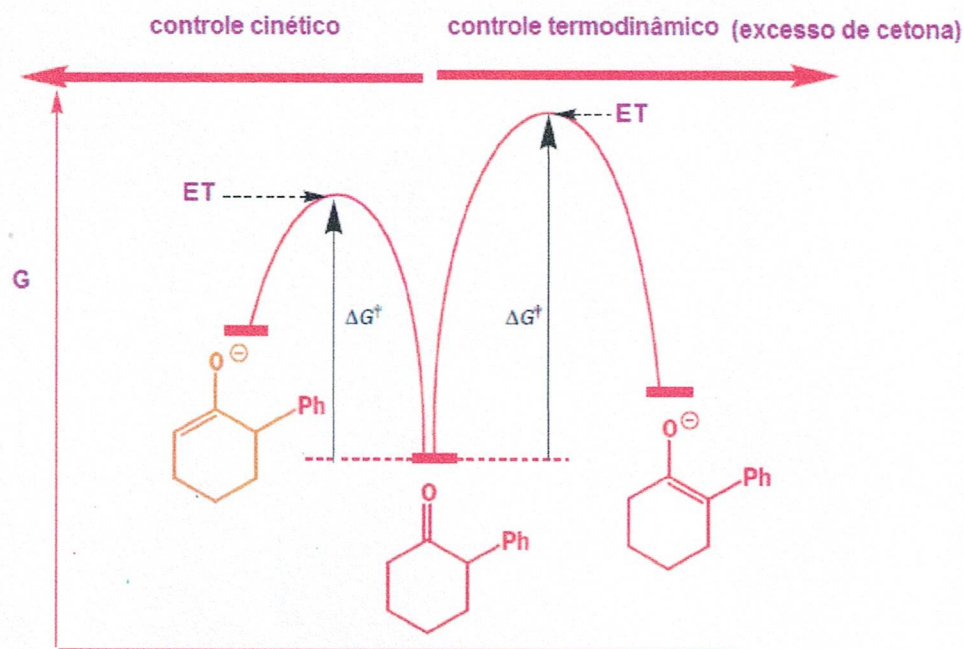
Porém, se utilizarmos uma base menos impedida, como por exemplo hidreto de potássio, e na presença de um excesso de cetona, haverá alquilação na posição mais substituída:



Explicação do fenômeno:

Na presença de excesso de cetona, poderá haver uma equilibração entre os dois enolatos possíveis, sendo favorecido o enolato termodinâmico (vide também o diagrama de energia). A cetona será a fonte de próton para o enolato ser protonado reverter à cetona. O próton poderá ser retirado das duas posições possíveis, formando novamente o enolato cinético ou o termodinâmico. O enolato termodinâmico é mais estável, reverterá menos e se acumulará. Finalmente, todo o enolato cinético terá se transformado no termodinâmico.

Para que haja reversão ao enolato termodinâmico, é necessário que esteja presente a espécie que vai doar o próton (excesso de cetona).



Outro fato importante, a ser considerado na alquilação de cetonas, é que silil enol éteres, quando tratados com metil lítio, a baixa temperatura, no solvente apropriado (em geral THF), transformam-se no enolato de lítio, como mostrado abaixo:

