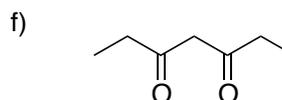
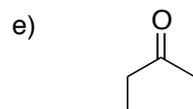
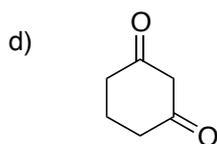
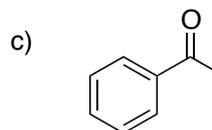
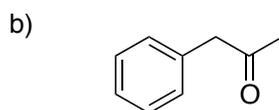
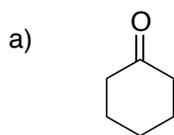
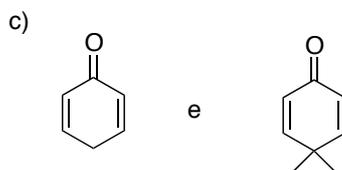
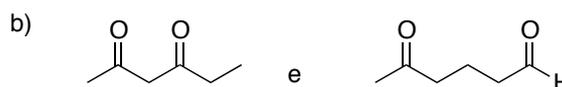
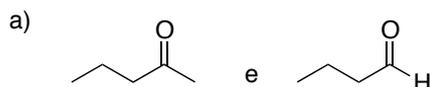


Lista de Exercícios 13 – Formação e reação de enóis, enolatos e derivados

1. Desenhe o enolato para cada um dos seguintes compostos. Para aqueles que possuírem mais de uma forma, indique a mais estável.

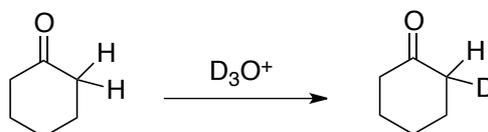


2. Desenhe o enol em equilíbrio com cada composto abaixo. Escolha o composto de cada dupla em que o tautômero enol está em maior quantidade no equilíbrio.

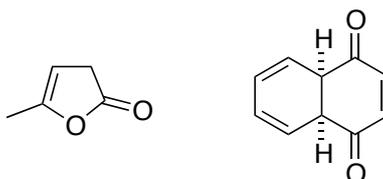


3. Desenhe o mecanismo de tautomerização enólica da propanona: a) catalisada por ácido (H_3O^+); b) catalisada por base (OH^-).

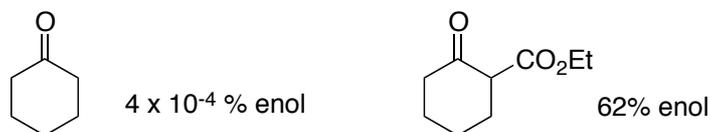
4. Desenhe o mecanismo:



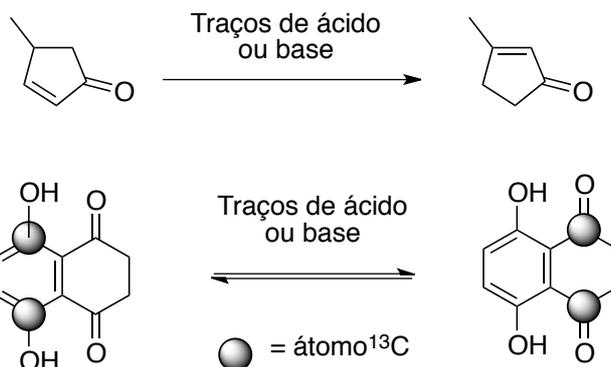
5. Desenhe as possíveis formas enólicas dos compostos abaixo e comente sobre sua estabilidade.



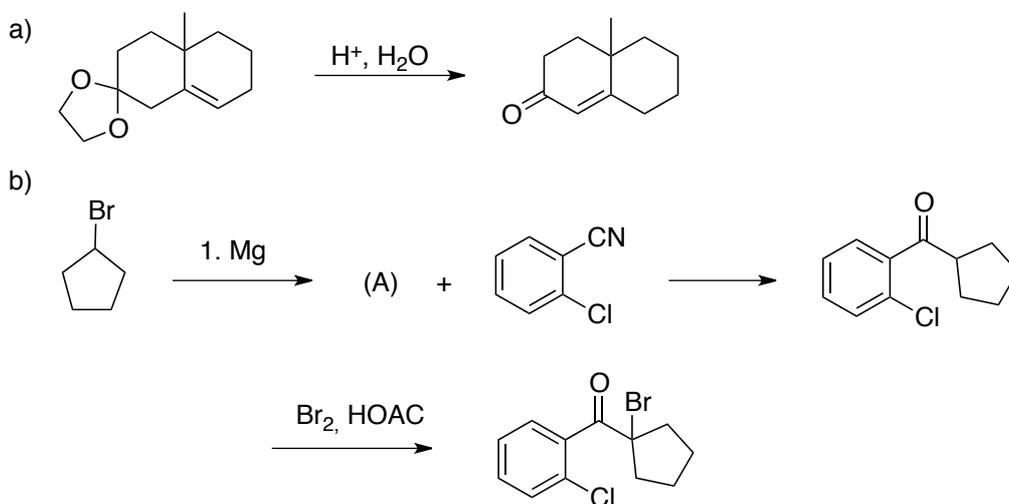
6. A proporção do correspondente enol para as amostras abaixo está indicada ao lado da estrutura de cada composto. Qual a razão da grande diferença de porcentagem de formação de enol para estes compostos?



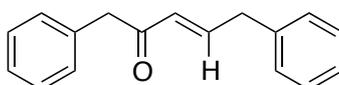
7. Desenhe o mecanismo das reações abaixo usando enolização e o processo reverso.



8. Sugira o mecanismo:

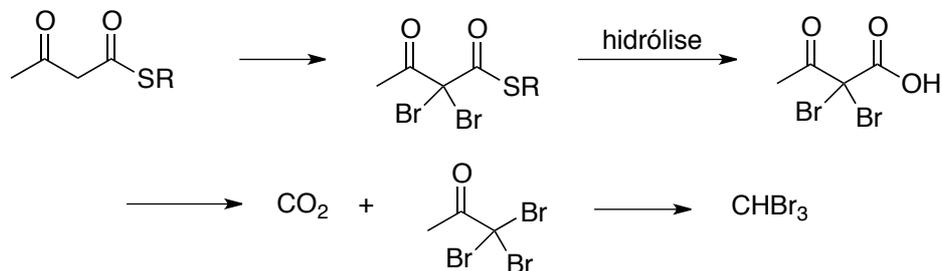


9. O tratamento desta cetona com D₂O básico leva a rápida troca de dois átomos de hidrogênio por deutério. Depois, mais lentamente, todos os outros hidrogênios não aromáticos, exceto aquele marcado como “H”, são trocados. Explique.

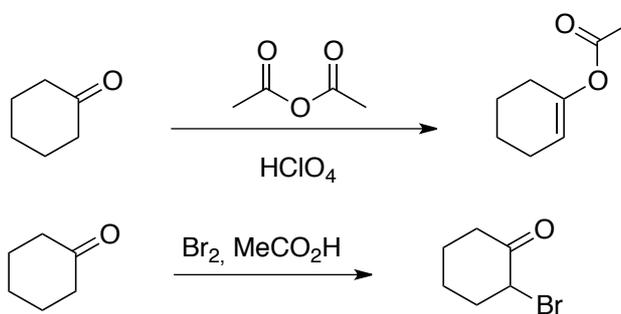


10. Uma alga vermelha marítima produz uma matriz de compostos bromados incluindo CHBr₃, CBr₄ e Br₂C=CHCO₂H. O agente de bromação,

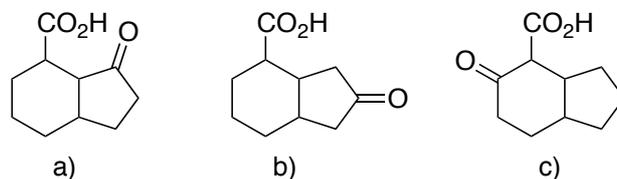
acredita-se, é derivado da oxidação do íon brometo (Br^-) e pode ser representado como Br-OX . Sugira um mecanismo para esta proposta de biosíntese de CHBr_3 pela alga.



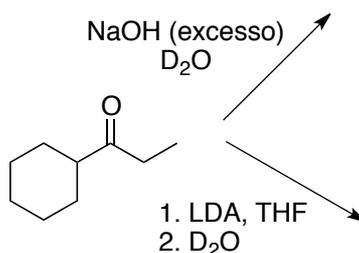
11. Sugira o mecanismo para as reações abaixo:



12. Qual dos compostos abaixo descarboxila sob aquecimento?



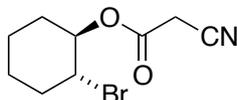
13. Desenhe os produtos das seguintes reações:



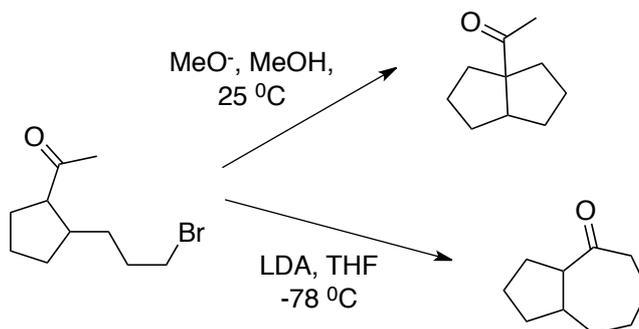
14. Na presença de excesso de base e de halogênio, uma cetona metílica é convertida no íon carboxilato. A reação é conhecida como reação do halofórmio, por conta de um dos produtos que é um halofórmio (clorofórmio, bromofórmio, iodofórmio,...). Antes da espectroscopia se tornar uma rotina analítica, a reação do halofórmio servia para identificar a presença de metil cetonas com a formação do iodofórmio,

um composto amarelo brilhante. Qual a razão de somente metil cetonas sofrerem a reação do halofórmio?

15. Qual produto seria obtido submetendo o composto abaixo a meio básico apropriado?

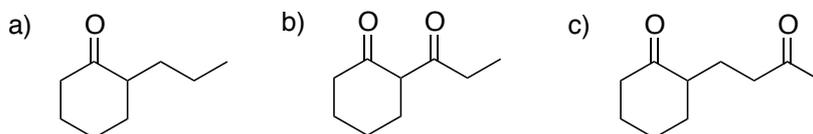


16. Explique a formação de biciclos diferentes em diferentes condições:

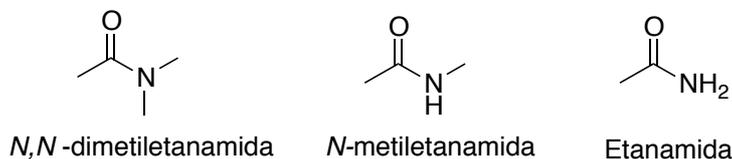


17. Se reagirmos a acetofenona em meio básico com $\text{ClSi}(\text{Me})_3$, qual o produto? Qual a razão, desenhe o mecanismo.

18. Como sintetizar os seguintes compostos utilizando enaminas como intermediário?



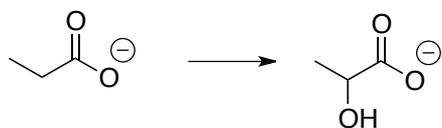
19. Explique a razão de uma base apropriada retirar o próton do carbono α da *N,N*-dimetiletanamida mas não do carbono α da *N*-metiletanamida ou da etanamida.



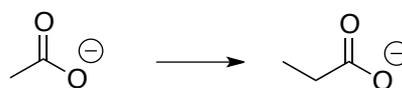
20. Uma cetona sofre bromação catalisada por ácido, cloração catalisada por ácido, racemização e troca por deutério no carbono α catalisada por ácido. Todas estas reações ocorrem aproximadamente na mesma velocidade. O que isto nos fala sobre o mecanismo?

21. Como os compostos abaixo podem ser preparados pelos materiais de partida listados?

a)



b)



22. Explique a razão da halogenação no carbono α funcionar melhor com haletos de alquila primários e não funcionar com terciários.