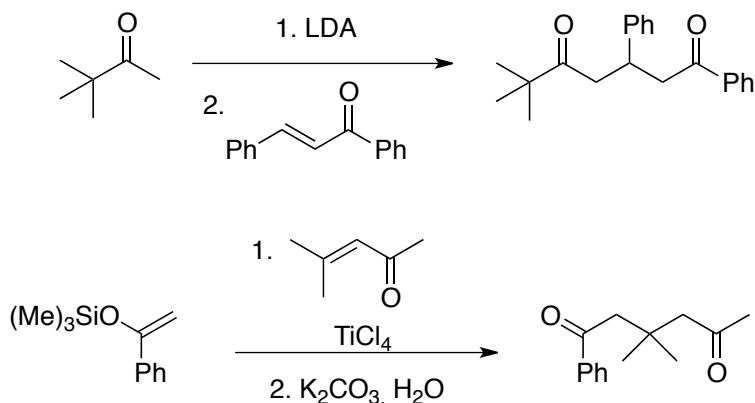
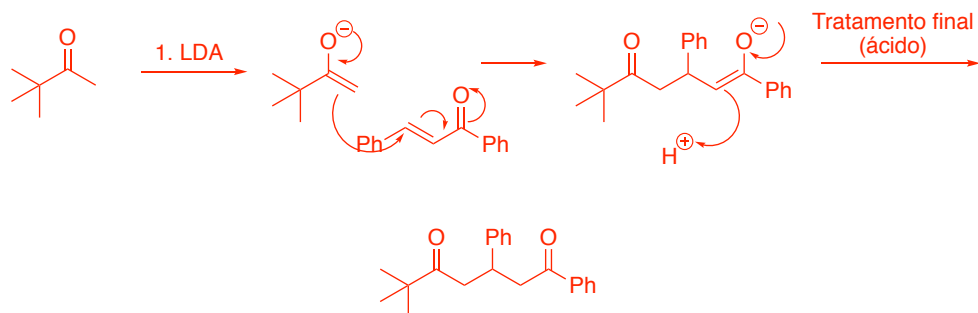


Lista 15 - Derivados carbonílicos α,β -insaturados

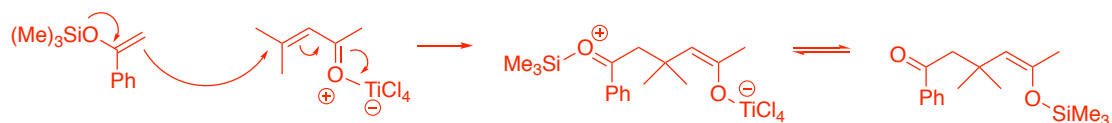
1. Desenhe o mecanismo completo para as seguintes reações:



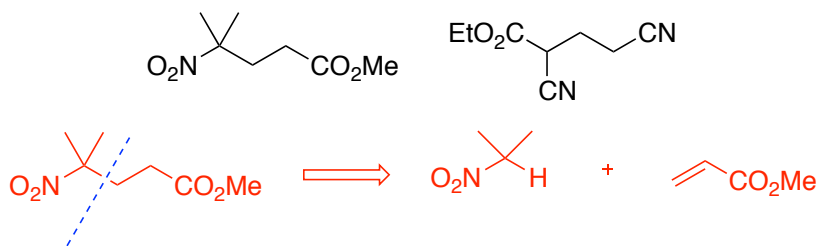
No primeiro exemplo, forma-se um enolato de lítio. Como só tem um lado com hidrogênios vizinhos, só um enolato é possível. O enolato formado é impedido estereicamente e prefere atacar em adição conjugada ao invés da adição na carbonila.



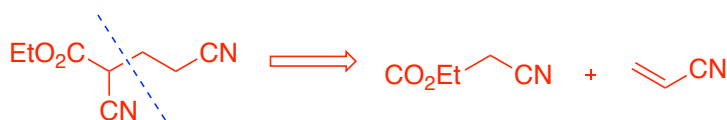
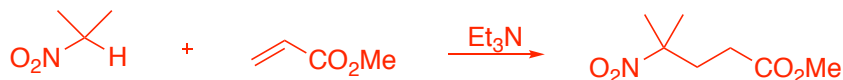
Segunda reação: O silil enol éter necessita de ácido de Lewis, deixando o eletrófilo mais forte. A cetona, então, interage com o ácido de Lewis e isto deixa todo o sistema mais eletrofílico. Como o silil enol éter é um nucleófilo mais fraco e mole, prefere adição 1,4. Após, o silil enol éter restante pode ser hidrolisado no tratamento final da reação em meio aquoso. Pode-se jogar solução aquosa ácida e depois proceder a extração do produto já com a carbonila para um solvente orgânico (revise extrações, fase aquosa, fase orgânica,...).



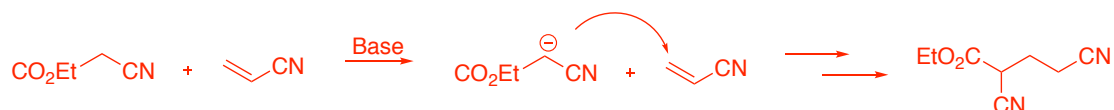
2. Proponha como realizar a síntese destes compostos:



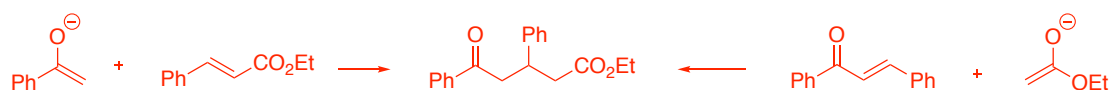
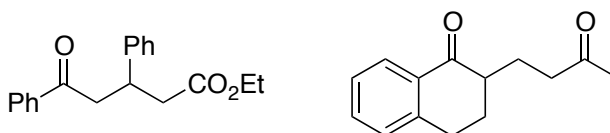
O grupo nitro deixa o próton vizinho ácido e uma amina terciária é base forte o suficiente (revise conceitos de ácido e base aqui se tiver dificuldade de entender isto!). A carbonila de éster favorece a adição conjugada que ocorre. Tente desenhar o mecanismo para melhor entender!!!!



A acrilonitrila (composto conjugado) leva a bons resultados para adição conjugada, já que a nitrila é bem menos eletrofílica que carbonilas. A formação do enolato proposto é facilitada por estar entre dois grupos retiradores, por isto está é a melhor combinação.

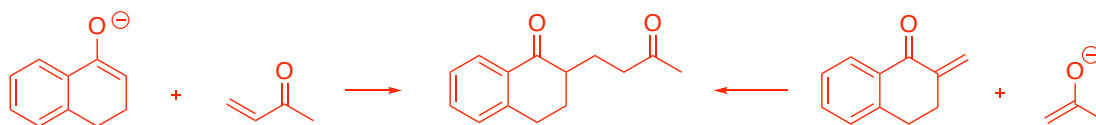


3. Sugira duas formas de síntese dos compostos abaixo. Qual você prefere? Qual a razão para a escolha?



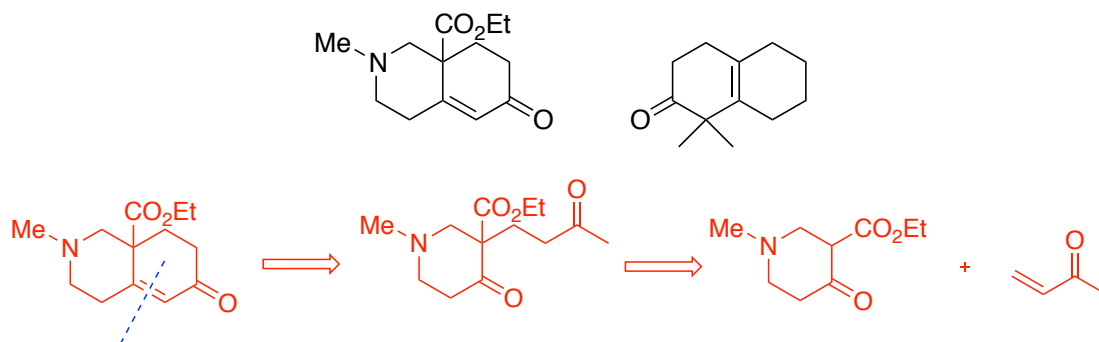
Existe pouco problema nas duas rotas propostas para a síntese do primeiro composto. Ambos enolatos são fáceis de fazer (somente um

possível em cada caso) e ambos os compostos conjugados são fáceis de preparar. O que podemos levar em consideração é que o composto conjugado que tem o éster (primeira rota) pode levar a adição conjugada com maior facilidade (reflita sobre as razões!). Agora desenhe o mecanismo para esta rota.

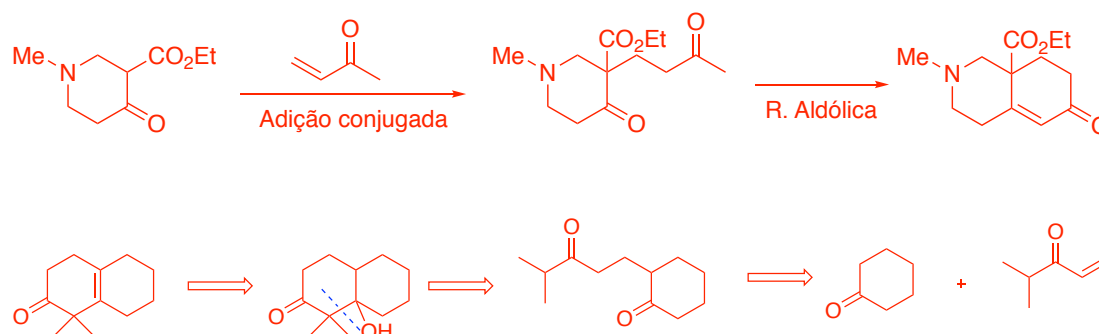


O segundo composto também pode ser sintetizado pelas duas rotas propostas abaixo. O composto conjugado da primeira rota é comercial, o da outra precisaria ser preparado. Em ambos os casos como a cetona enolizável está sendo reagida com um composto conjugado que também pode enolizar, usar um equivalente de enol(atos) pode ser uma boa decisão. Desenhe o mecanismo da rota preferida.

4. Como preparar os compostos abaixo utilizando anelação de Robinson?

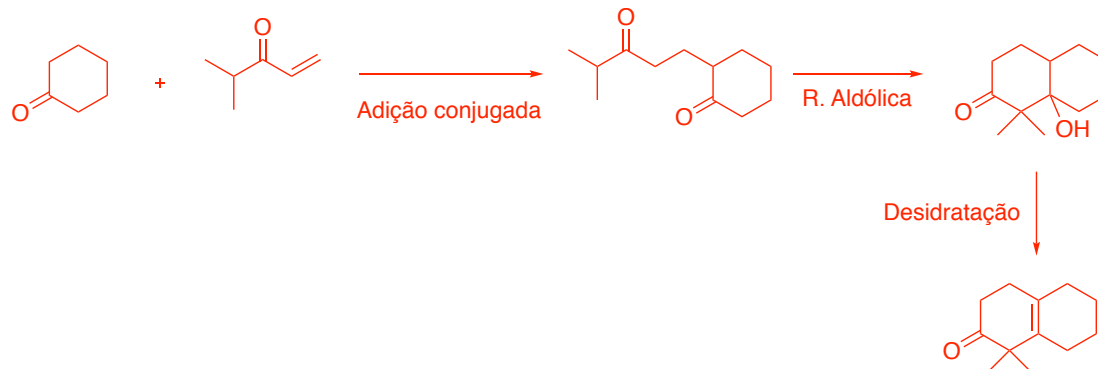


A ciclização no caso de síntese do primeiro composto não causará problemas, pois nenhum outro ciclo estável pode ser formado. Para melhorar seus estudos, desenhe o mecanismo completo.

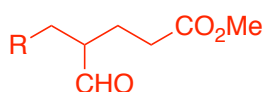
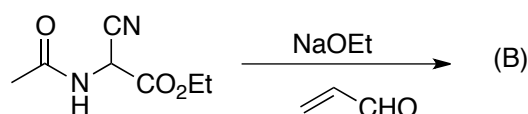
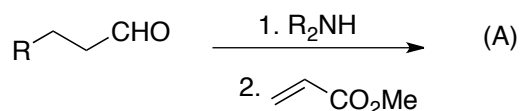


No segundo caso, temos que prestar atenção na etapa de desidratação. A cetona conjugada não é formada nesta etapa. Isto ocorre, pois não há

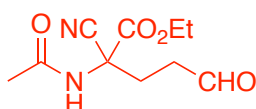
escolha, somente um dos carbonos vizinhos do OH tem próton para ser perdido na desidratação. No entanto, a dupla formada é estável, pois está tetrasubstituída entre dois ciclos (revise a razão). Agora que você já conferiu como preparar, faça o mecanismo completo.



5. Prediga os produtos formados por adição conjugada.



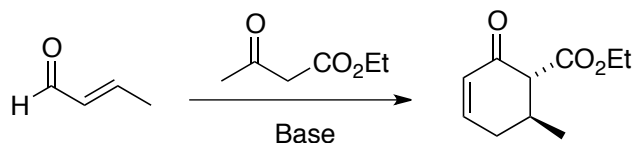
A primeira síntese é bem direta: aldeído e amina secundária reagem levando a enamina (boa opção para evitar autocondensação do aldeído). A enamina reage em adição conjugada com o éster conjugado. Desenhe os mecanismos.



A segunda reação, apesar de ser um aldeído conjugado, a questão mostra ataque de adição 1,4. Isto, pois o carbânion formado (enolato) é estabilizado (mais mole) e este produto pode ser feito. No entanto, se você

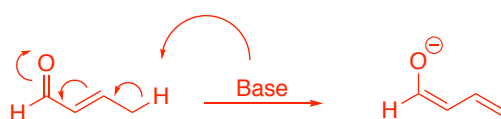
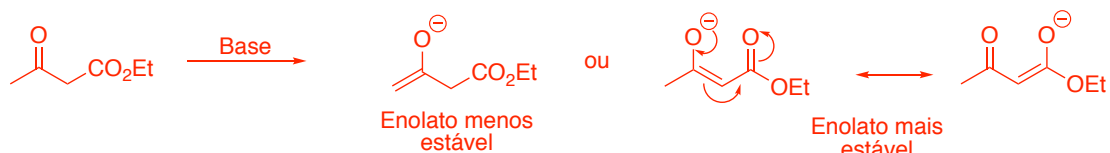
dissesse que ocorreria ataque 1,2, esta seria uma resposta razoável. Eu apostaria até mesmo em mistura de produtos.

6. Sugira o mecanismo para a reação abaixo e comente sobre a reatividade.

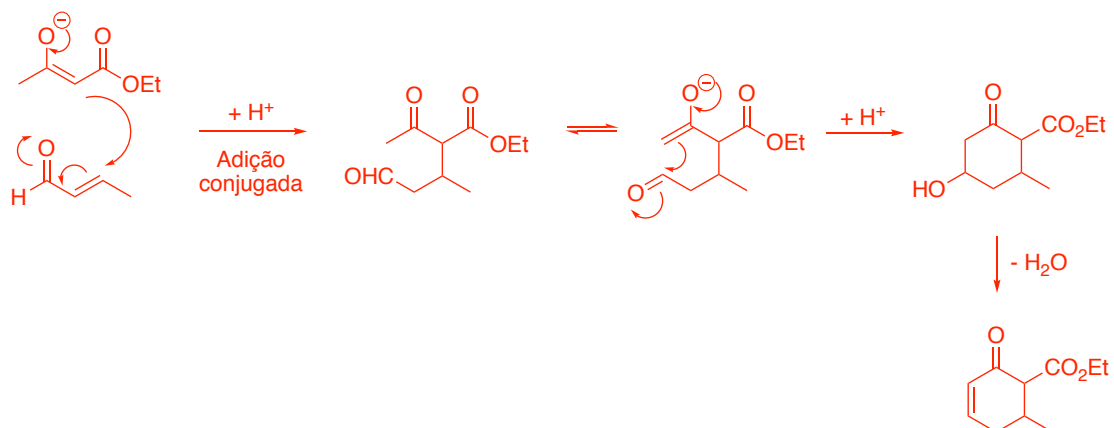


A base formará o enolato no composto dicarbonílico (o composto conjugado neste caso parece não enolizável mas é. Reflita sobre isto!). O próton entre as carbonilas é mais ácido e a enolização é regioseletiva:

Enolatos possíveis no meio:



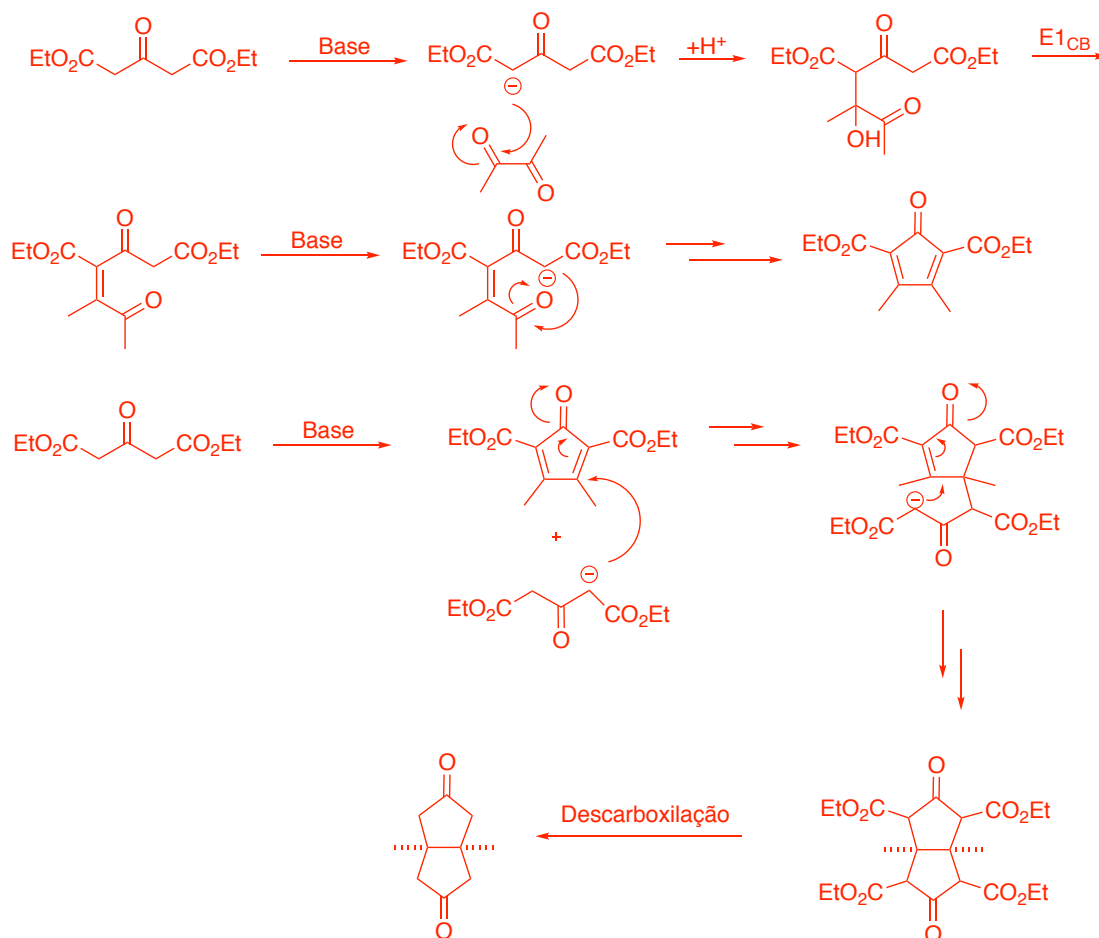
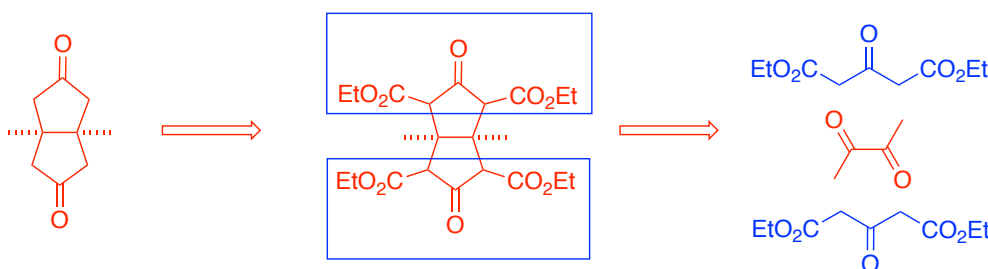
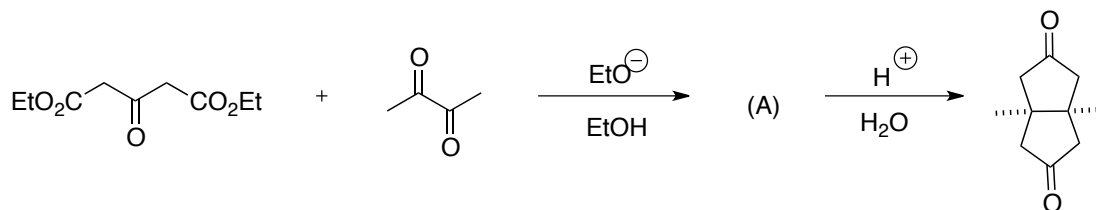
Como o hidrogénio entre as carbonilas é mais ácido, ele é retirado e somente um enolato é formado no meio. Esse enolato ataca o composto α,β -insaturado.



Na etapa de ciclização (reação aldólica) existe quimiosseletividade na formação do enol da cetona e não do aldeído e regioseletividade na

formação do enolato (forma o que seria menos estável, pois leva ao ciclo mais estável).

7. Dê o mecanismo da reação de síntese do biciclo abaixo.

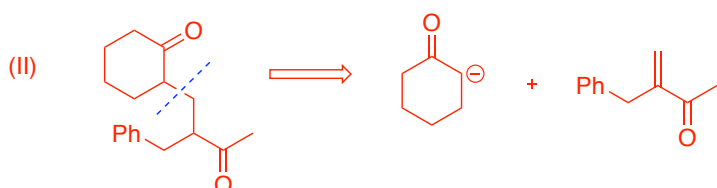
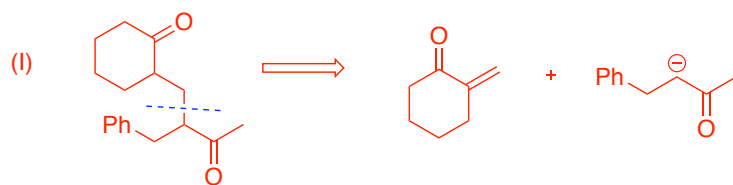
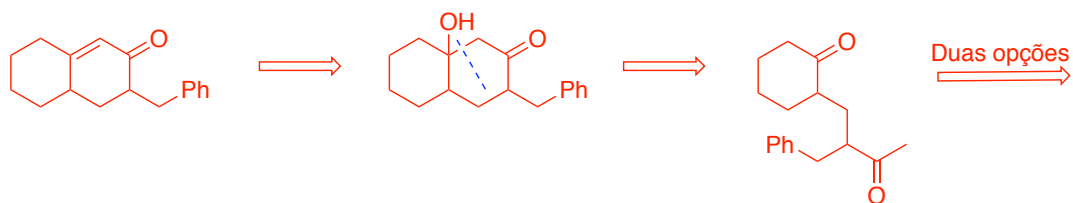
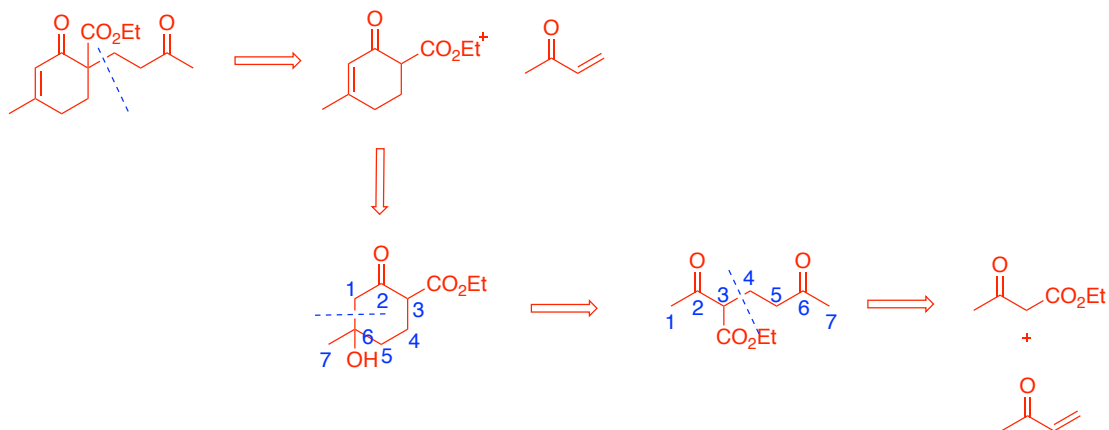


Tente desenhar o mecanismo de descarboxilação pelo menos de uma das vezes.

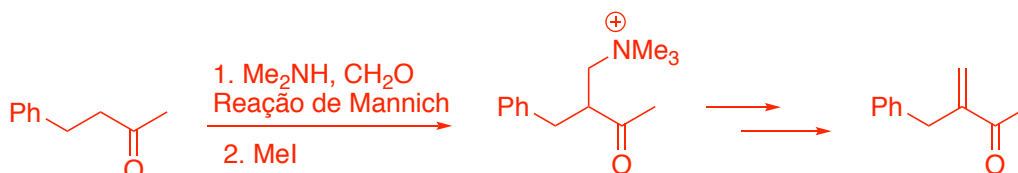
8. Sugira como obter estes compostos realizando adição conjugada de enóis ou enolatos.



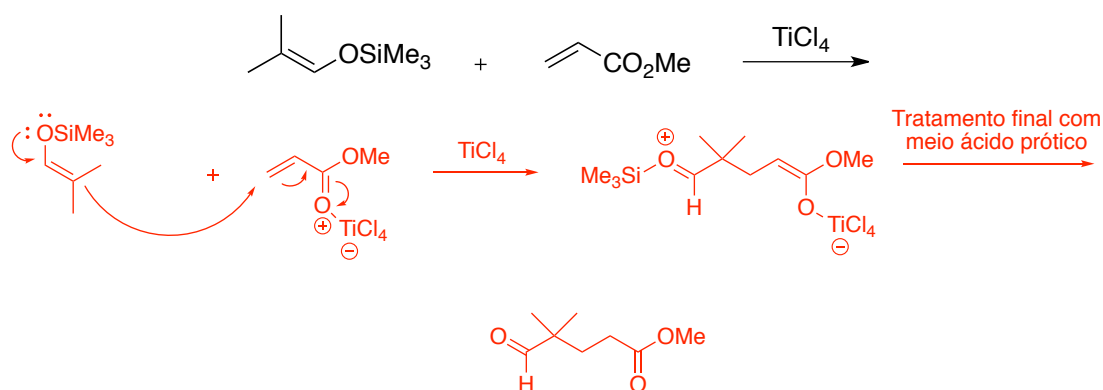
A retrosíntese está mostrada abaixo, agora desenhe a síntese e os mecanismos para treinar.



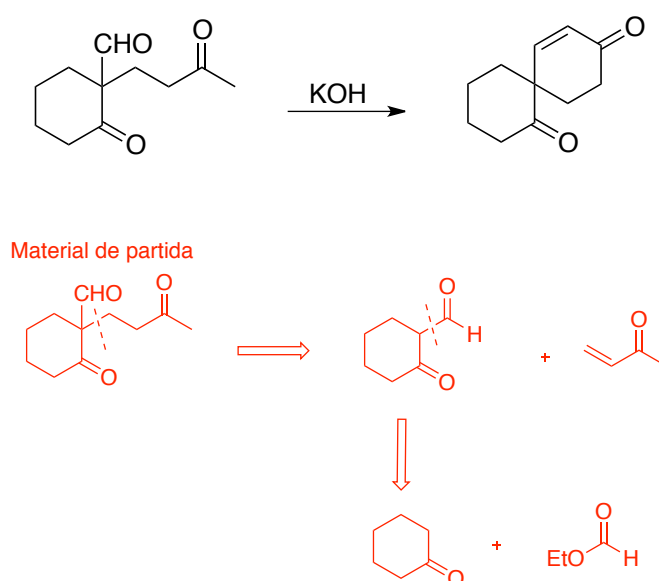
A opção 2, gera um enolato a partir de uma cetona simétrica, o que evitaria a competição entre enolato cinético x termodinâmico e, a consequente mistura de produtos. A cetona α,β -insaturada necessária para essa opção não é comercial, mas pode ser preparada:



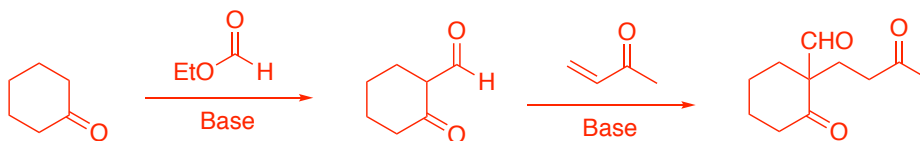
9. Identifique o produto e proponha o mecanismo:



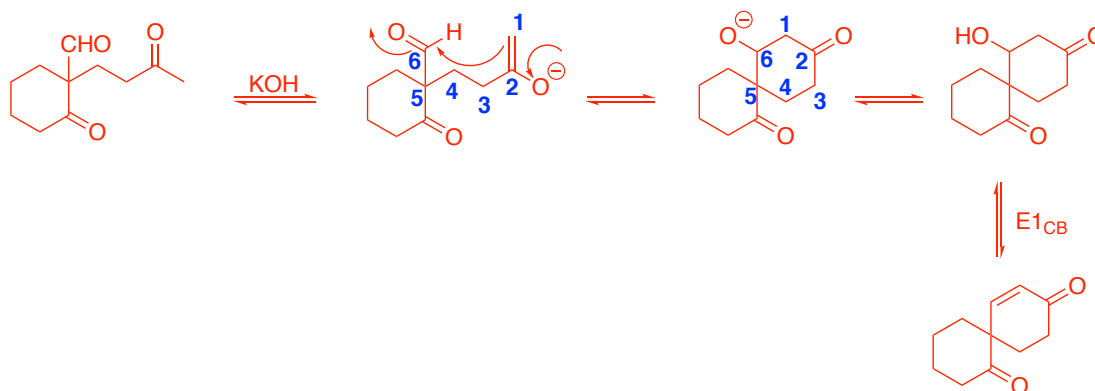
10. Sugira como realizar a síntese do material de partida desta reação, o mecanismo para a reação desenhada e uma explicação para a seletividade.



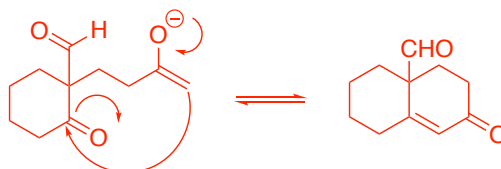
Síntese:



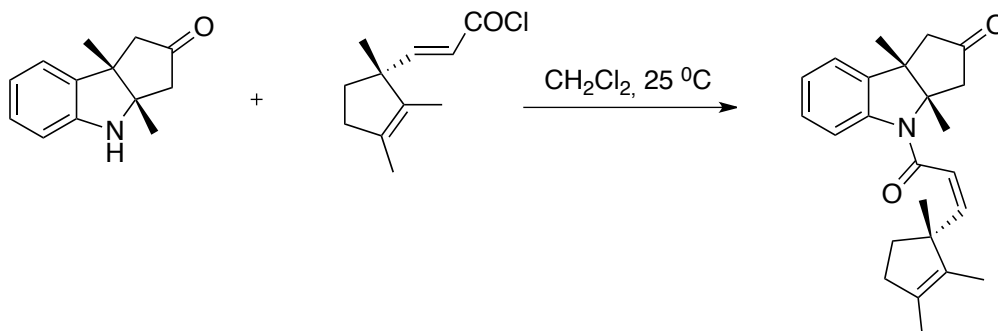
Mecanismo solicitado:



A seletividade não é simples. Existe outra alternativa de enona formada (abaixo), para isto o mesmo enolato seria formado e o ataque intramolecular seria na outra carbonila. O que pode estar havendo é um controle cinético, com o enolato atacando a carbonila mais eletrofílica (aldeído).



11. Por que, na reação a seguir, ocorre adição 1,2 e não adição 1,4?



O tipo de carbonila (grupo funcional) tem influência sobre a quimiosseletividade na etapa de adição. A carbonila em questão é de um cloreto ácido, muito reativo. Complete agora o raciocínio.

12. Represente as estruturas dos produtos a seguir.

