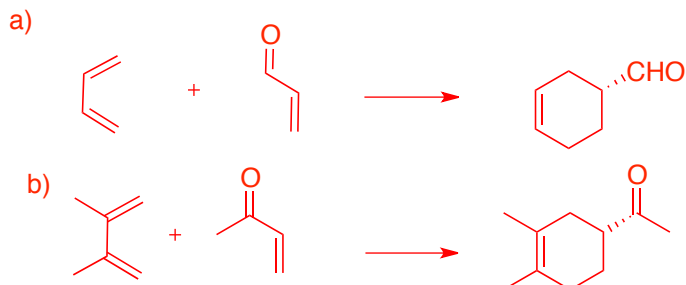


Lista 16- Reações de Diels-Alder e outras cicloadições:

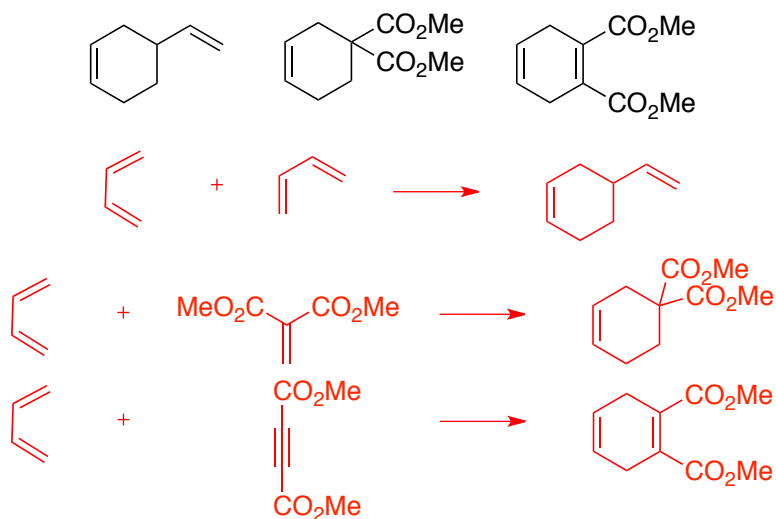
1. Indique os produtos formados pelos pares de dienos – dienófilos:

a) 1,3 – Butadieno e 2- Propenal

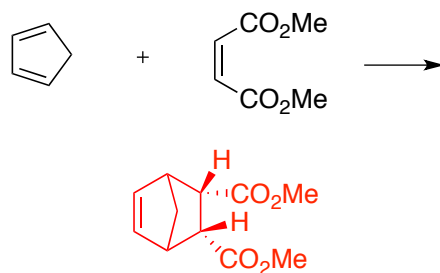
b) 2,3-Dimetil-1,3-butadieno e 3-buten-2-ona



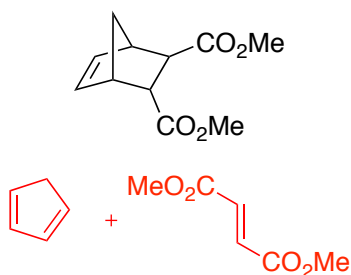
2. Como obter os produtos via reação de Diels-Alder:



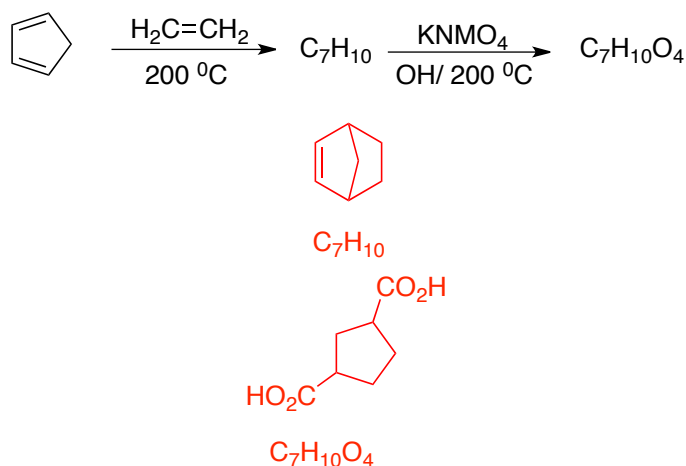
3. Indique o produto com a respectiva estereoquímica:



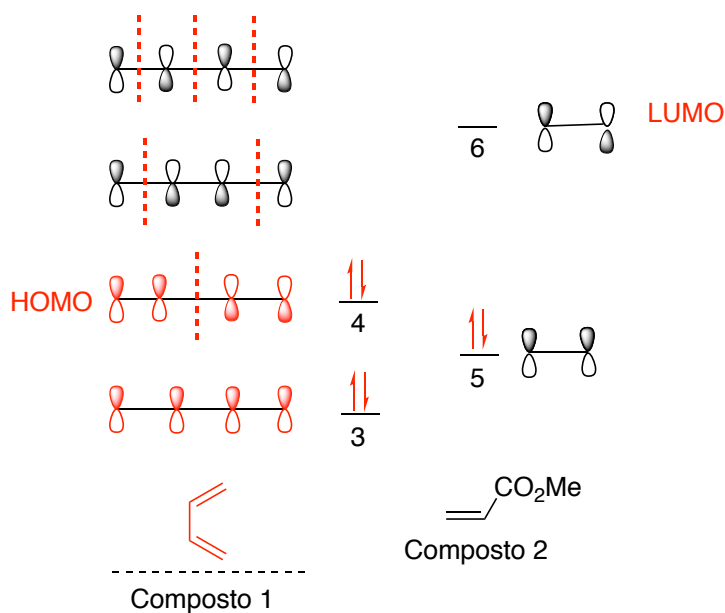
4. Indicar a preparação do composto:



5. Propor as estruturas para os compostos A e B.



6. Considerando o esquema energético dos OM:



a) Indicar a possível estrutura do composto 1.

Desenho na figura acima.

b) Indicar os orbitais em fase e fora de fase no esquema do Dieno (você deve pintar os orbitais representando as interações).

Na figura acima.

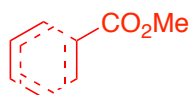
c) Preencher os elétrons em cada um dos sistemas, dieno e dienófilo.

Na figura acima.

d) Como denominamos os níveis energéticos 3 e 6.

Na figura acima.

e) Desenhe o estado de transição para esta reação.



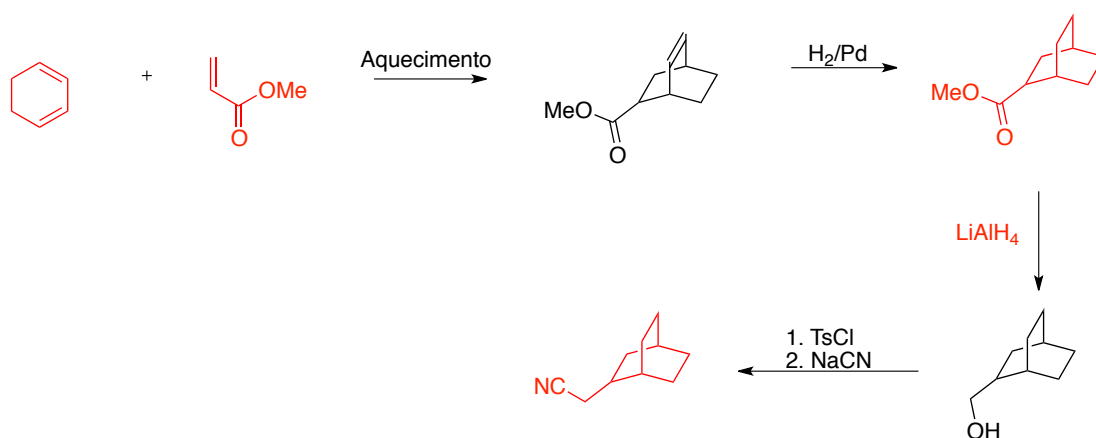
f) Qual a influência do grupo CO₂Me no dienófilo.

O referido grupo é um grupo retirador por efeito mesomérico, que abaixa a energia do LUMO do Dienófilo.

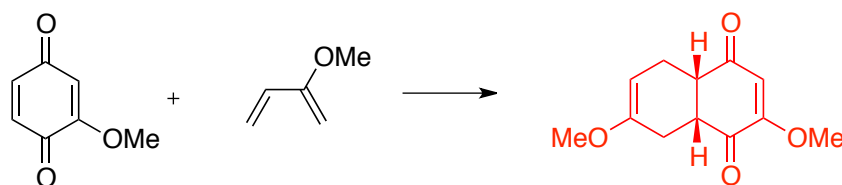
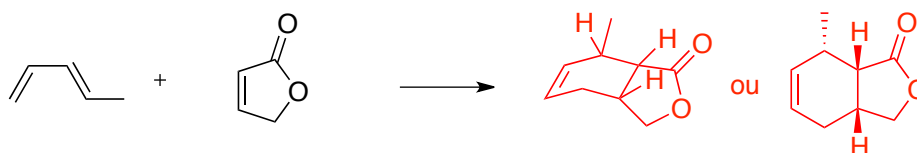
g) Como aumentar a energia do HOMO.

Para aumentar a energia do HOMO pode-se adicionar um grupo doador de elétrons ao dieno.

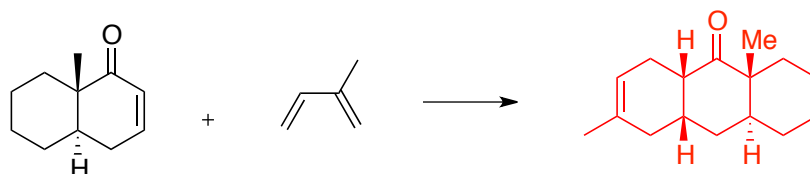
7. Complete o esquema de reações abaixo:



8. Dê os produtos das seguintes reações:



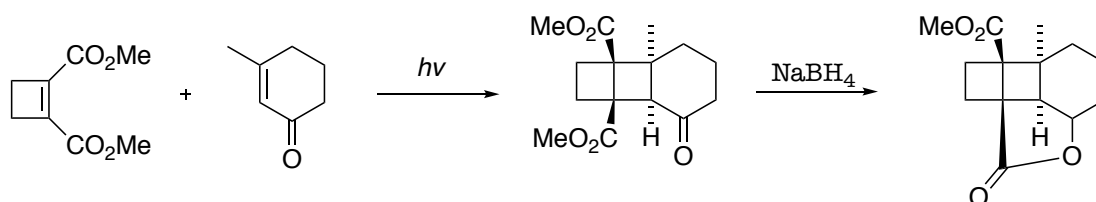
Dupla menos reativa é a que tem o grupo -OMe



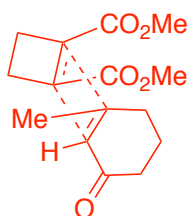
9. A cicloadição fotoquímica dos dois compostos abaixo é relatada levando como único produto o diastereoisômeros mostrado. Os químicos que publicaram o trabalho relatam que a Estereoquímica do aduto é

<https://patyqmc.paginas.ufsc.br/>

simplesmente provada por sua conversão a uma lactona sob condições redutoras. Comente sobre a validade dessa dedução e explique a Estereoquímica da cicloadição.



Qualquer um dos reagentes pode absorver luz e gerar o orbital SOMO para a cicloadição ocorrer, pois ambos são conjugados. Esse fato não altera a estereoquímica. Não existe regra *Endo* na fotocicloadição [2+2] e as moléculas simplesmente se juntam da maneira que tenha menor impedimento estereo (metila para um lado e ésteres para o outro).



A estereoquímica da redução da carbonila só pode ocorrer pela face de baixo, pois a face de cima está impedida. O ânion produzido pela transferência de hidreto imediatamente cicliza até a lactona. A lactonização só é possível se o ânion de oxigênio estiver para cima (e está, pois foi reduzido por baixo) e se os grupos éster estiverem do lado onde estão sendo mostrados. Sendo assim, a lactonização realmente prova a estereoquímica do aduto.

