



QFL1322 - Reatividade dos Compostos Orgânicos

Aula 7. Adição eletrofílica ao carbono insaturado

Cassius V. Stevani



Leitura recomendada. Clayden, Greeves, Warren, Wothers, 2ª edição, cap. 19



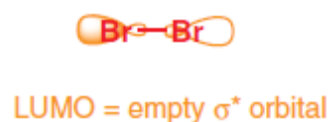
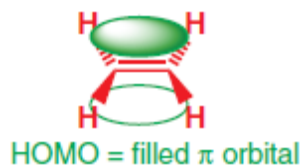
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Mecanismo

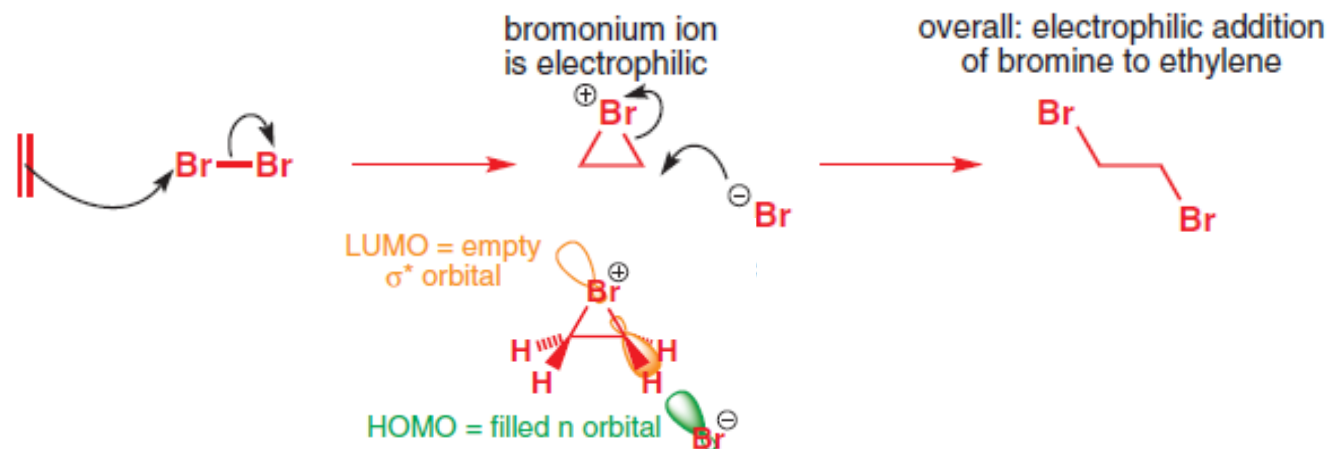
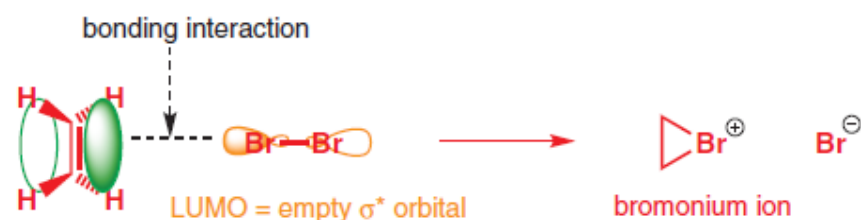
- O Br₂ é um eletrófilo e a dupla é nucleófilo.



Br₂ = electrophile



HOMO = filled π orbital

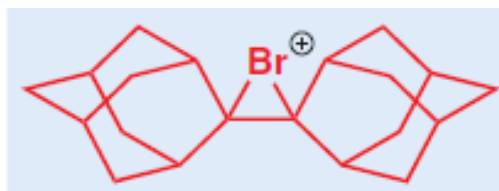




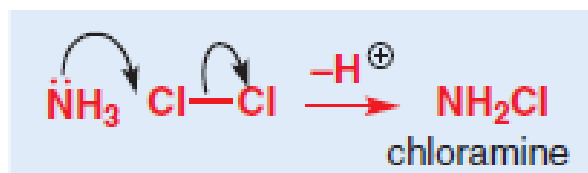
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Mecanismo

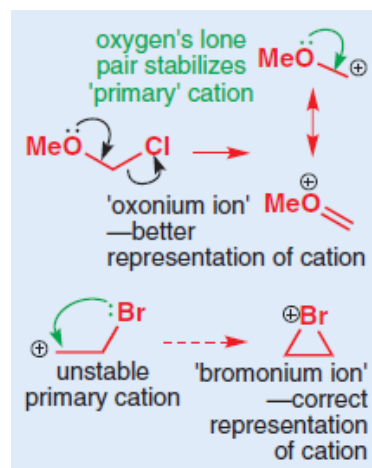
- A formação do íon bromônio foi confirmada experimentalmente por cristalografia de raio-X.



Reação parecida ocorre na formação de cloraminas.



Outros exemplos de estabilização.

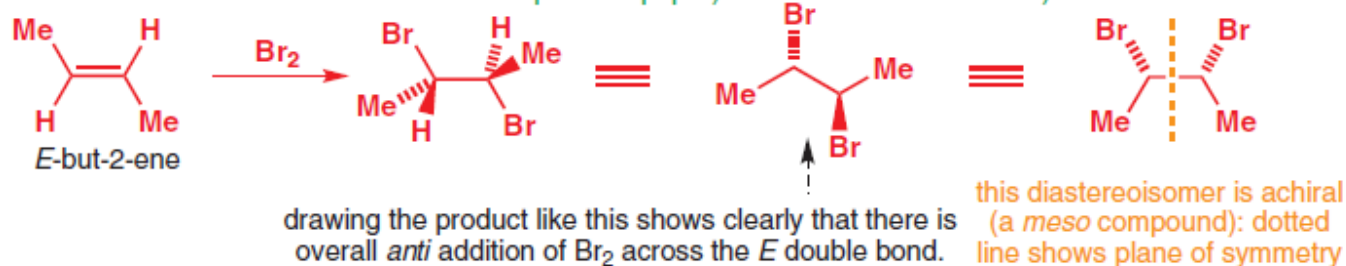
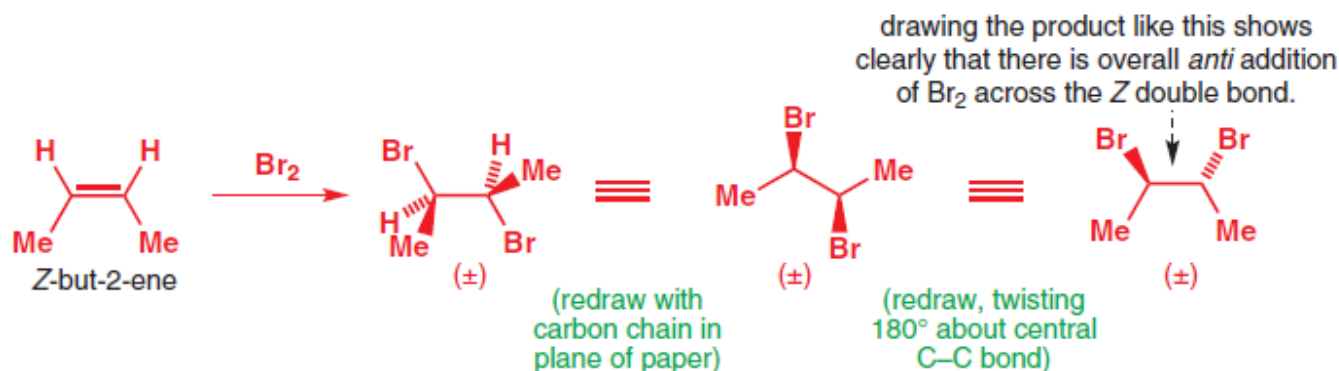
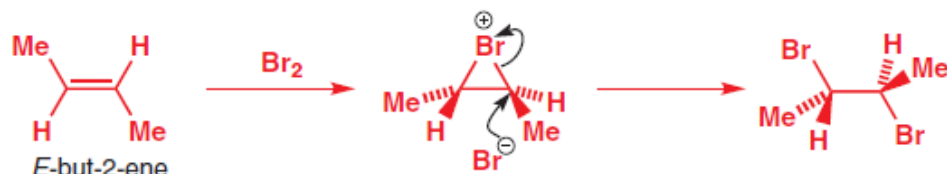
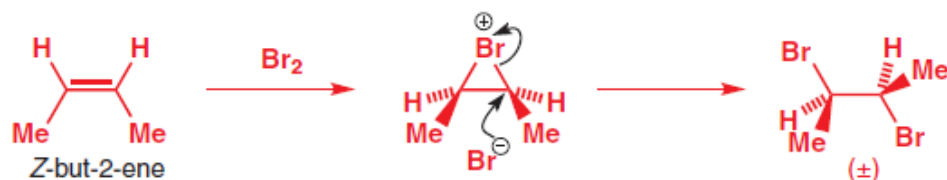




Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Stereoquímica

- O ataque do brometo ao bromônio é anti.

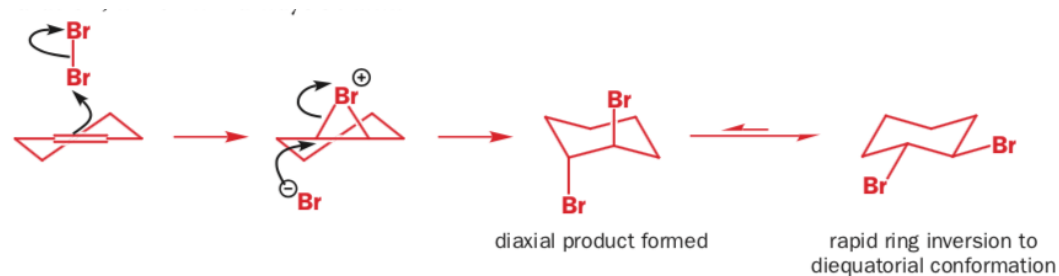
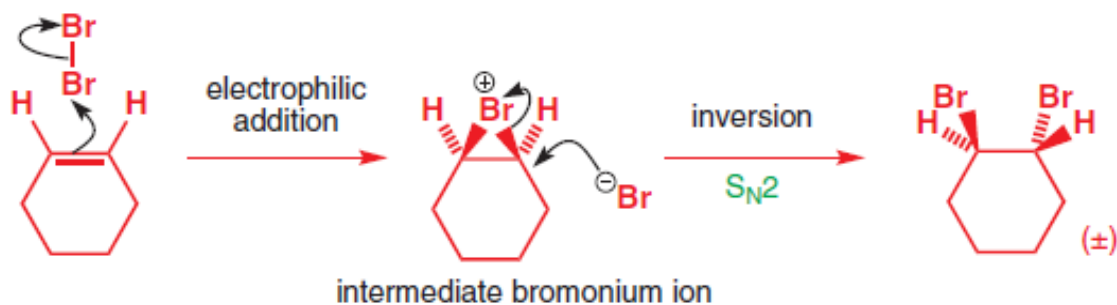
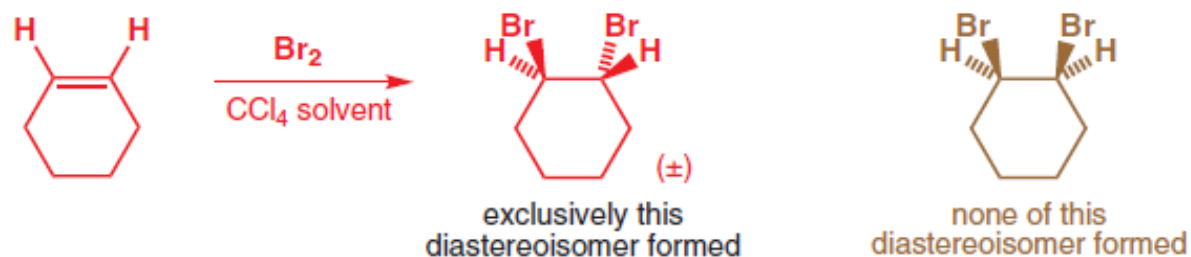




Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Estereoquímica

- O ataque do brometo ao bromônio é anti.

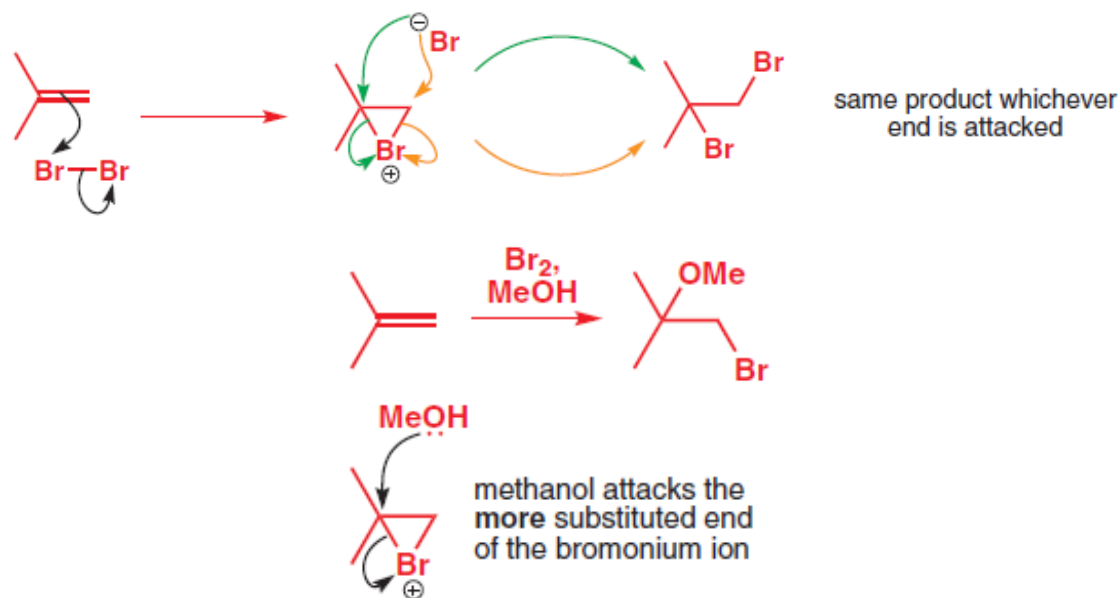




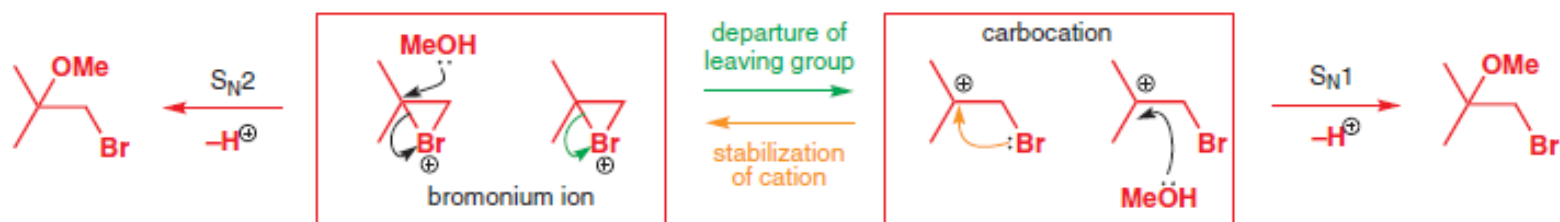
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ na presença de outro Nu | Regiosseletividade

- Na presença de outro nucleófilo, bromônio não simétrico tem a possibilidade de formar diferentes compostos.



two limiting mechanisms for substitution on bromonium ion



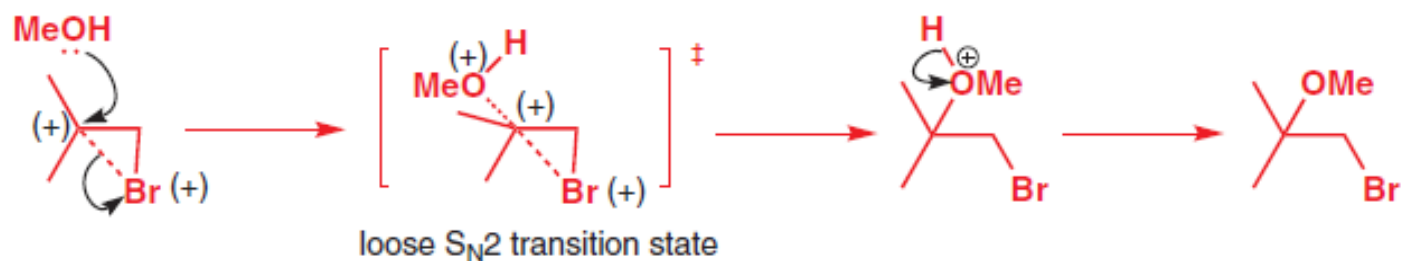
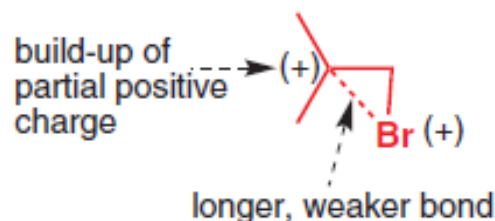
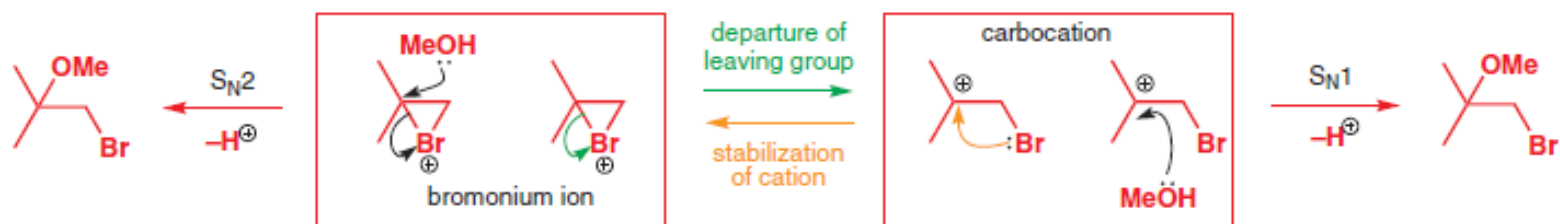


Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ na presença de outro Nu | Regiosseletividade

- Estado de transição é tipo-S_N1, atacando onde a carga positiva é mais pronunciada. O bromônio não abre.

two limiting mechanisms for substitution on bromonium ion

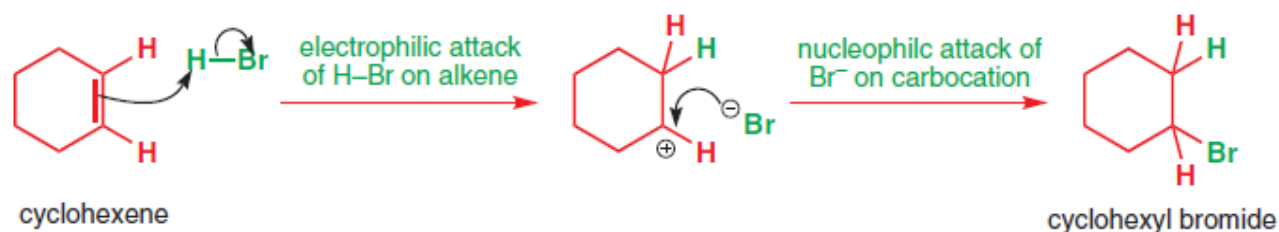




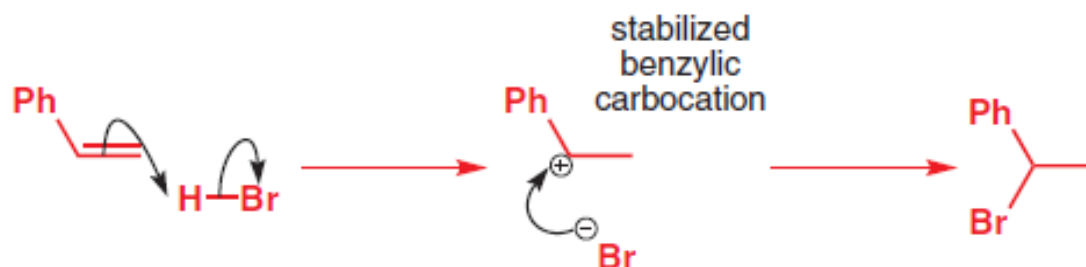
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de H-X | Mecanismo e regiosseletividade

- O H-X é o eletrófilo e a dupla é nucleófilo. H-X é comumente HBr ou HCl.
- A reação se dá em duas etapas. A formação do carbocátion é a etapa lenta.

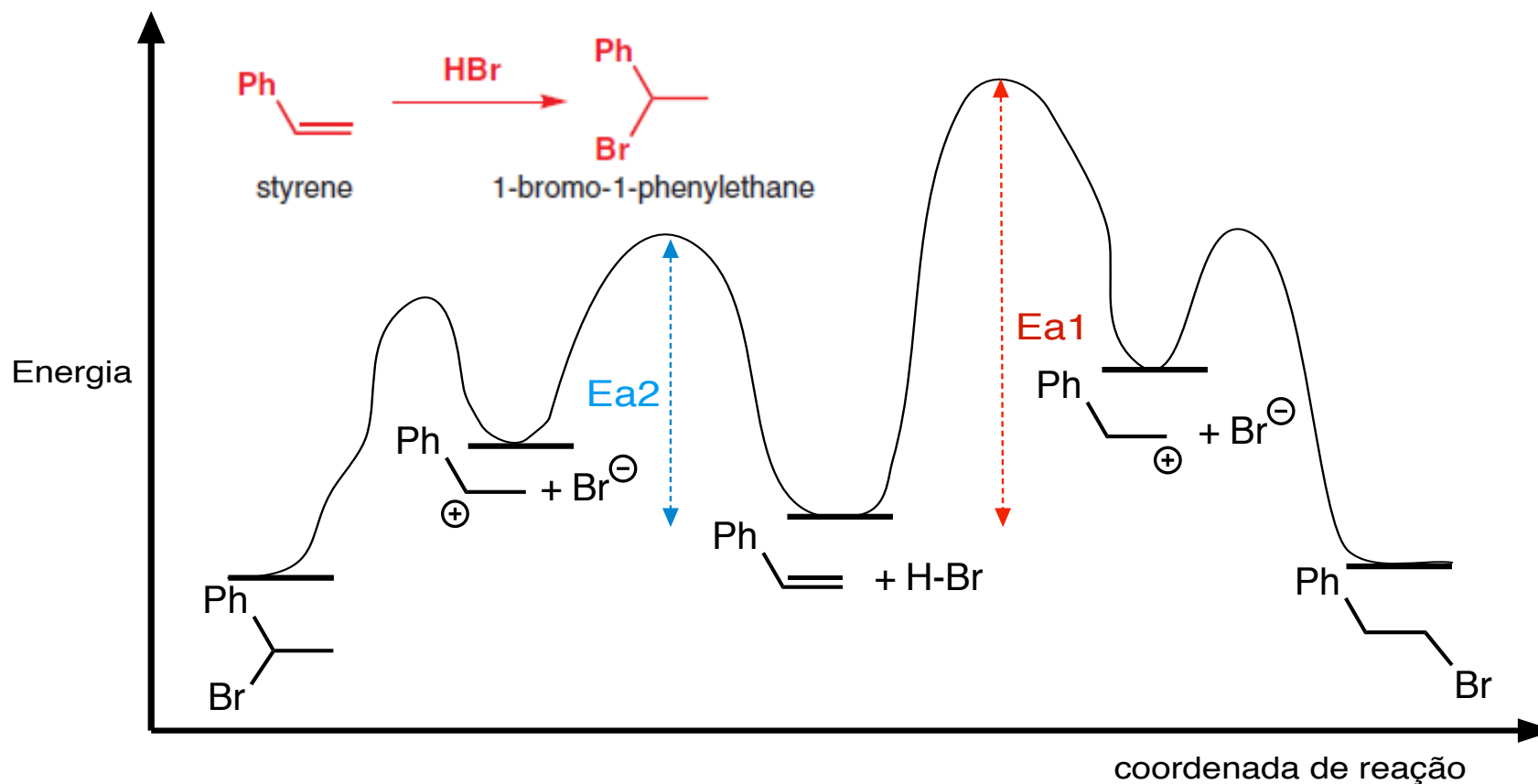


- O que acontece quando o alceno não é simétrico e há a possibilidade de se formar dois carbocátions diferentes?



Adição de H-X | Postulado de Hammond

- Em processos com $\Delta G > 0$ o estado de transição é tardio e se parece com o intermediário/produto da reação. A estabilização do intermediário/produto, faz com que a E_a seja menor.
- Na adição de HX à alceno, a reação que leva à formação do carbocátion mais estável tem energia de ativação menor.





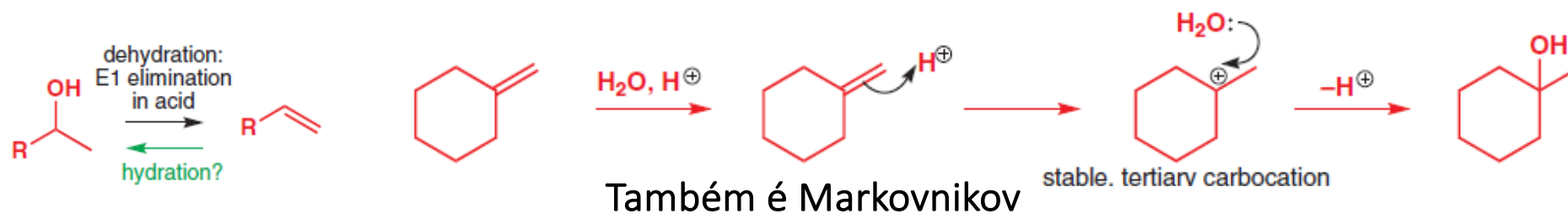
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de H-X | Regra de Markovnikov

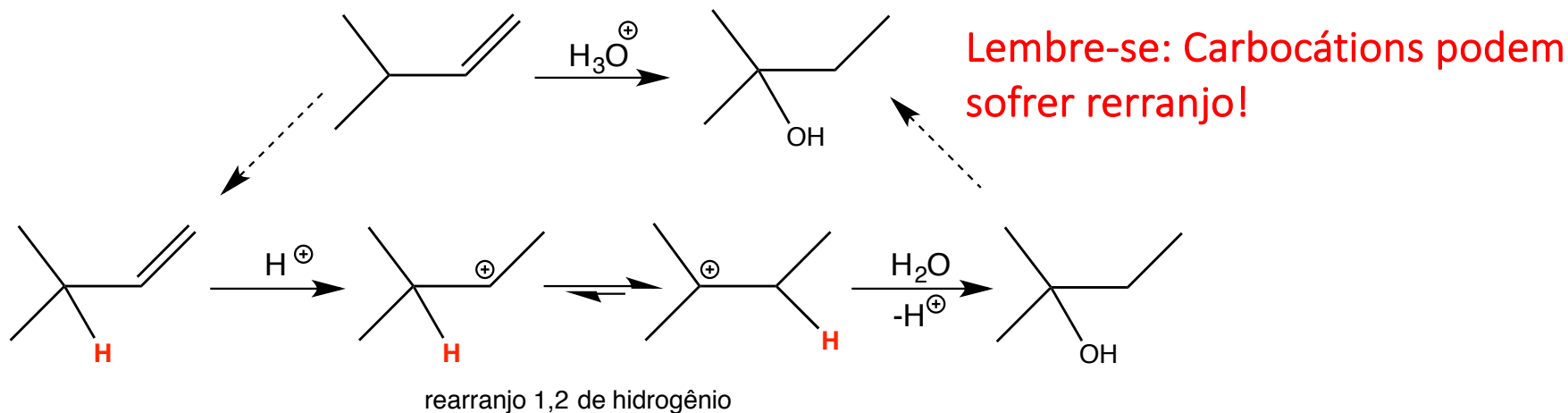
- Na adição de HX à alceno, o hidrogênio entra no carbono com maior número de hidrogênio.

Por que será?????

Adição de H_3O^+ | Mecanismo



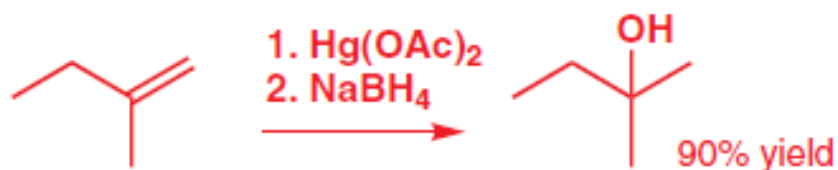
- Na adição de H_3O^+ pode acontecer rearranjo.



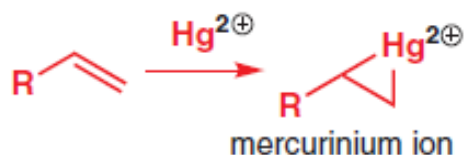


Adição Eletrofílica à Alcenos

Oximercurização-desmercurização | Mecanismo

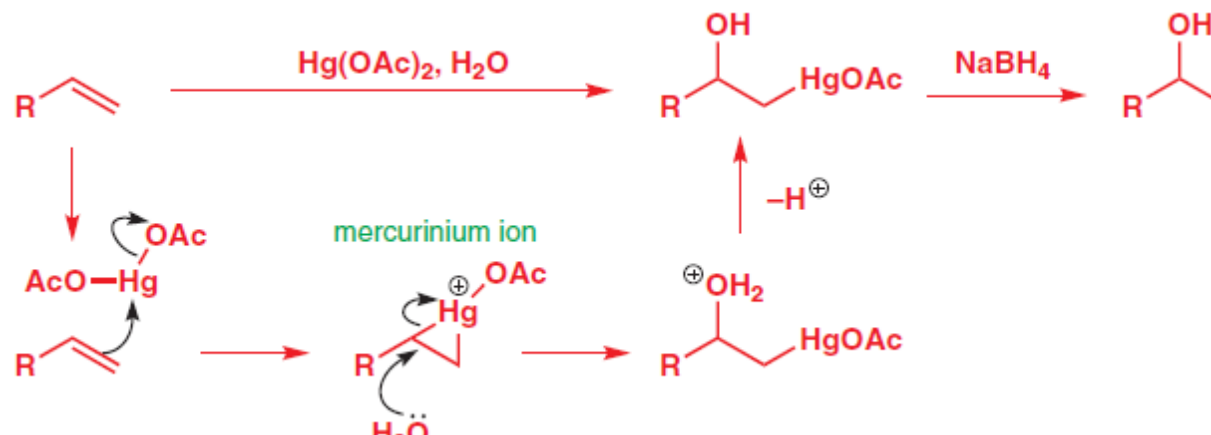


Oximercurização-desmercurização também é Markovnikov



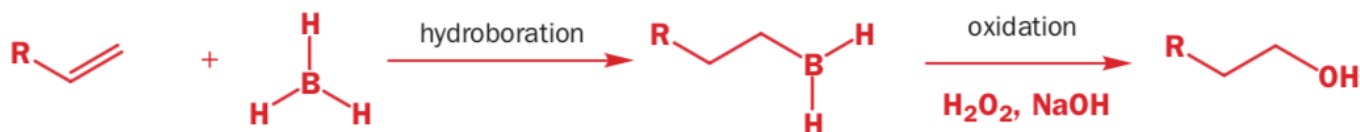
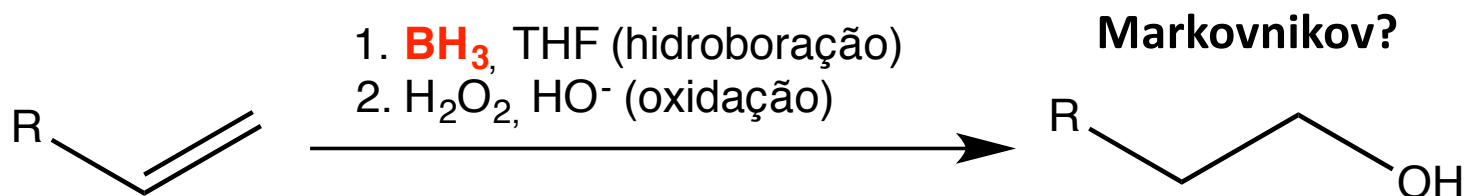
Não há rearranjo!!

Esta etapa é radicalar

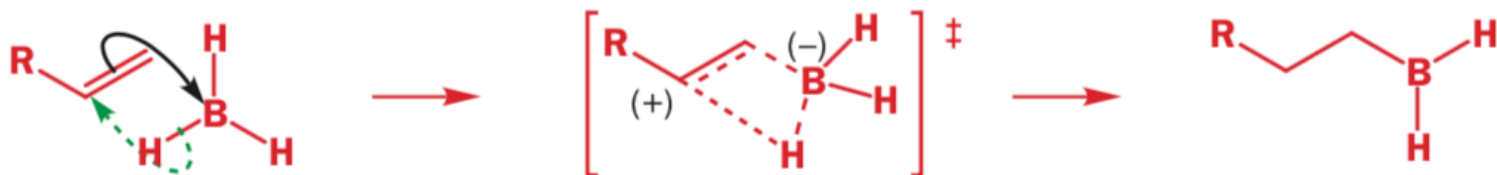


Adição de Boranas | Mecanismo e regioseletividade

- Alcenos reagem com boranas, formando álcoois em duas etapas.

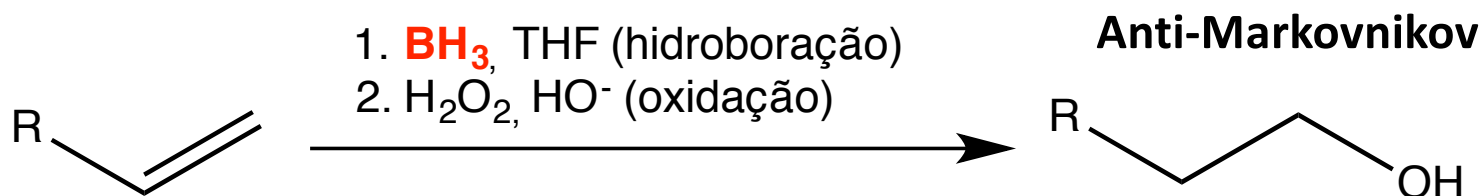


- O mecanismo é concertado e a adição é *sin*, ou seja, o hidrogênio e o boro entre no mesmo plano.

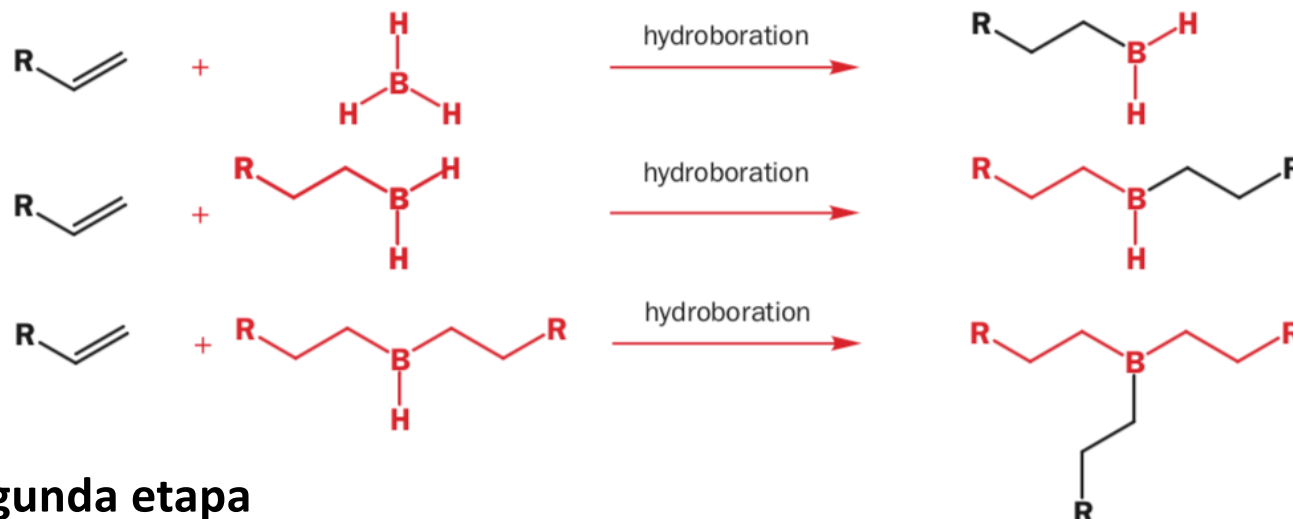


Adição de Boranas | Mecanismo e regioseletividade

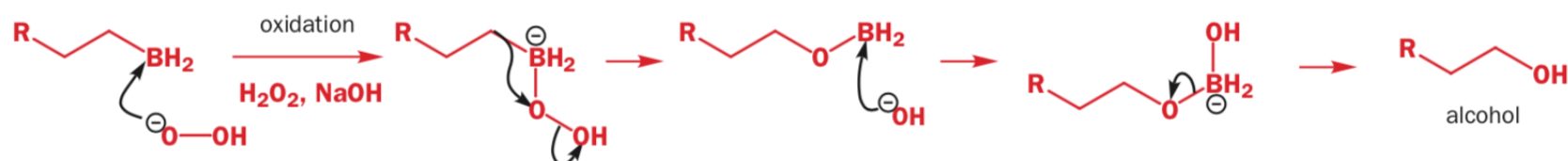
- Alcenos reagem com boranas, formando álcoois em duas etapas.



Primeira etapa



Segunda etapa

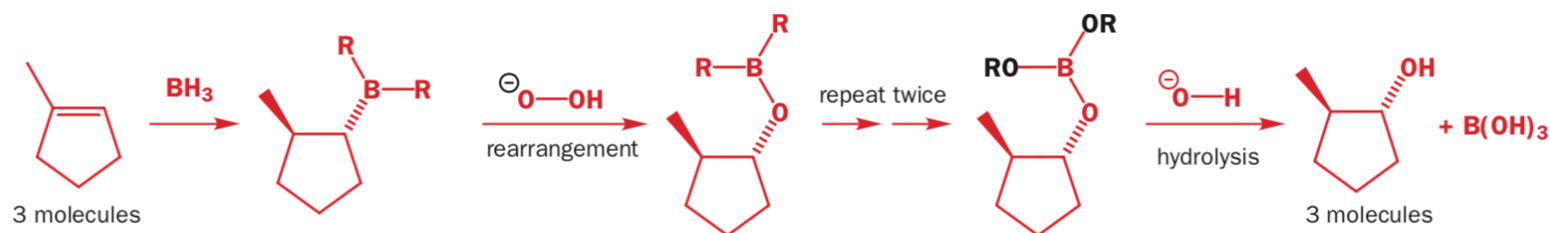




Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Boranas | Mecanismo, regioseletividade e estereoquímica

- A estequiometria é 3 de alceno para 1 de borana.



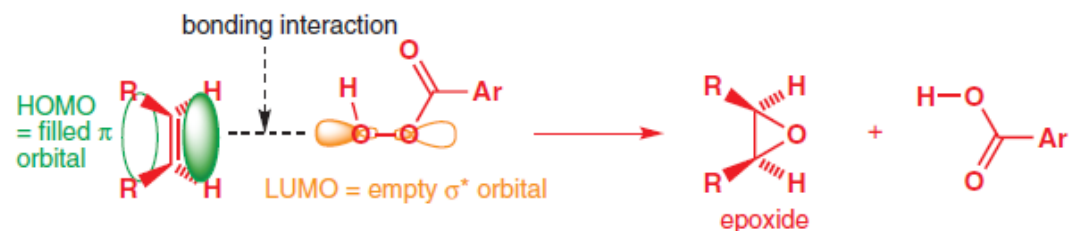
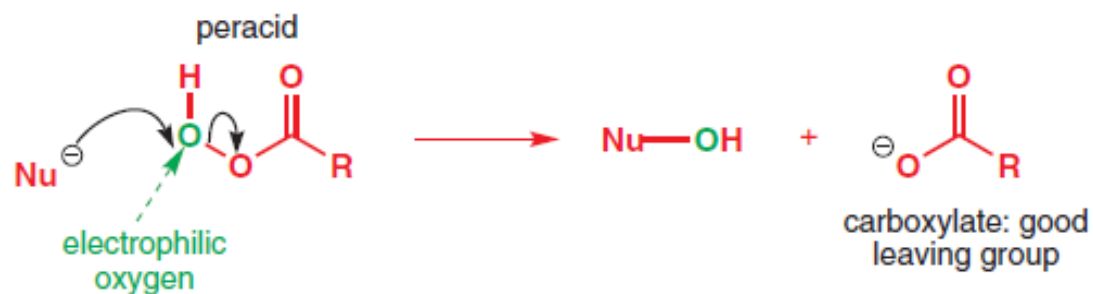
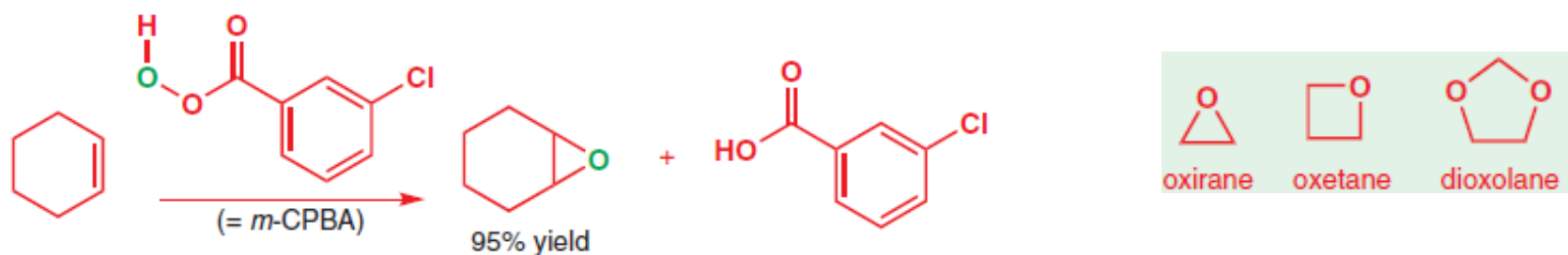
- Como já dito, boro e hidrogênio entram no mesmo plano. Oxidação não altera a estereoquímica do boro.



Adição Eletrofílica à Alcenos

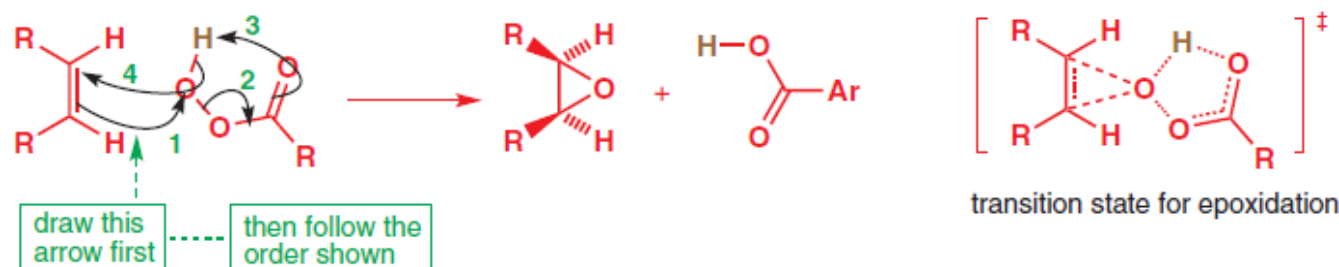
Formação de Epóxidos | Mecanismo

- Alcenos são oxidados, por perácidos (comumente ácido *m*-cloroperbenzóico) formando epóxidos (= oxirano).

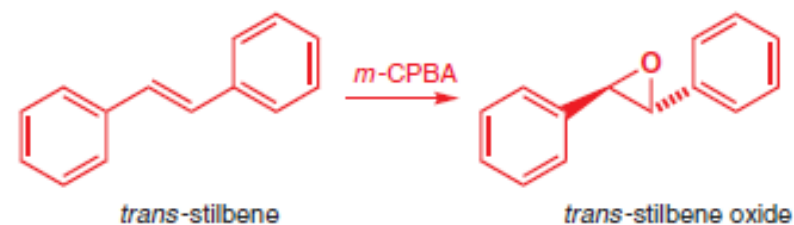
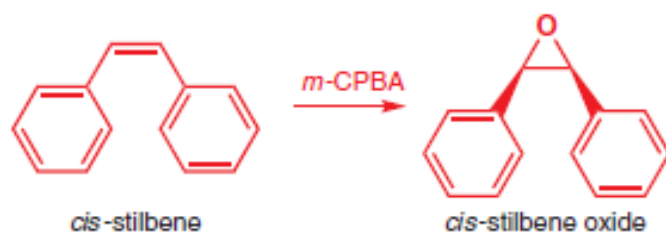


Formação de Epóxidos | Mecanismo e estereoquímica

- O mecanismo é concertado, ou seja, acontece em uma única etapa, com a quebra e formação de várias ligações ao mesmo tempo.



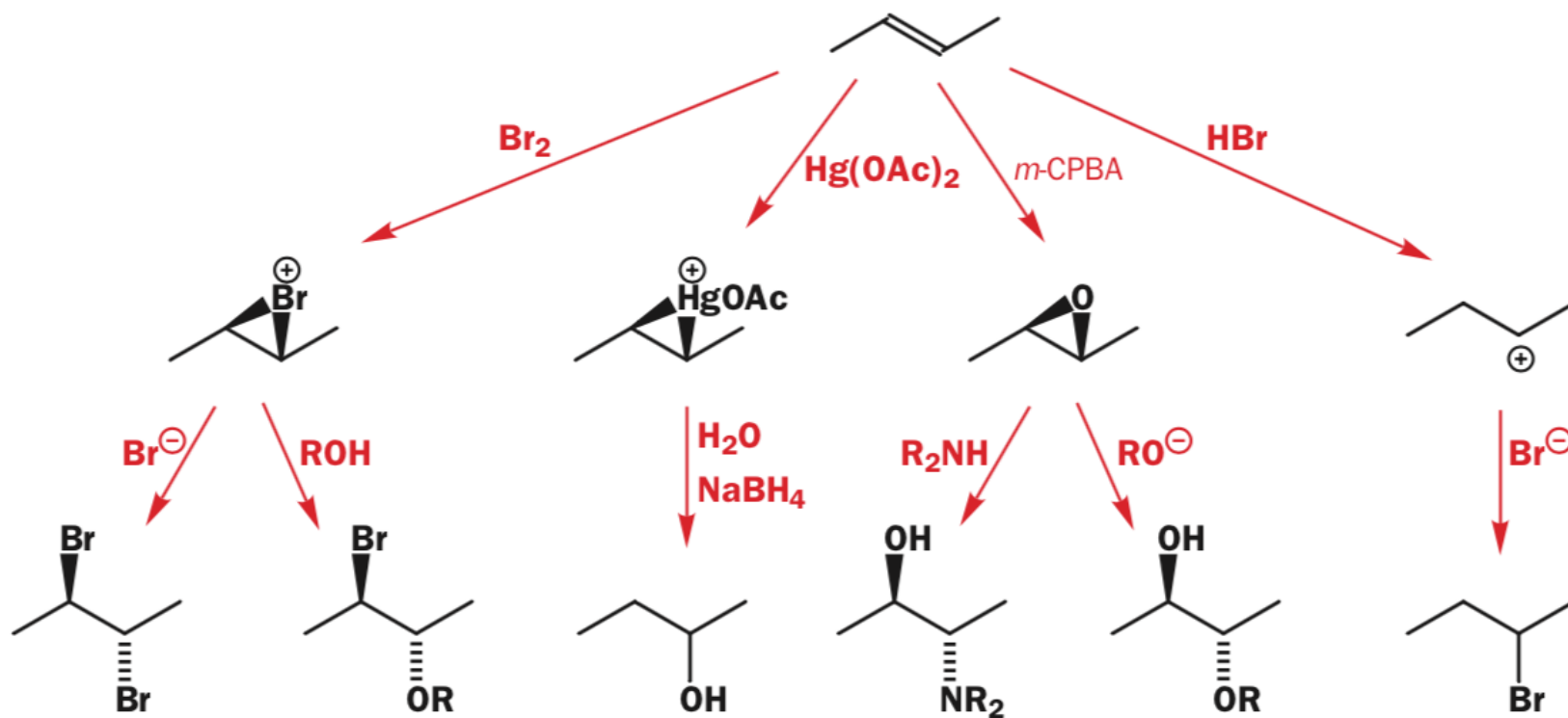
- A adição é *sin* e a reação é estereoespecífica, alcenos-*cis* dão epóxidos-*cis* e alcenos-*trans* dão epóxidos-*trans*





Adição Eletrofílica à Alcenos

RESUMO 1

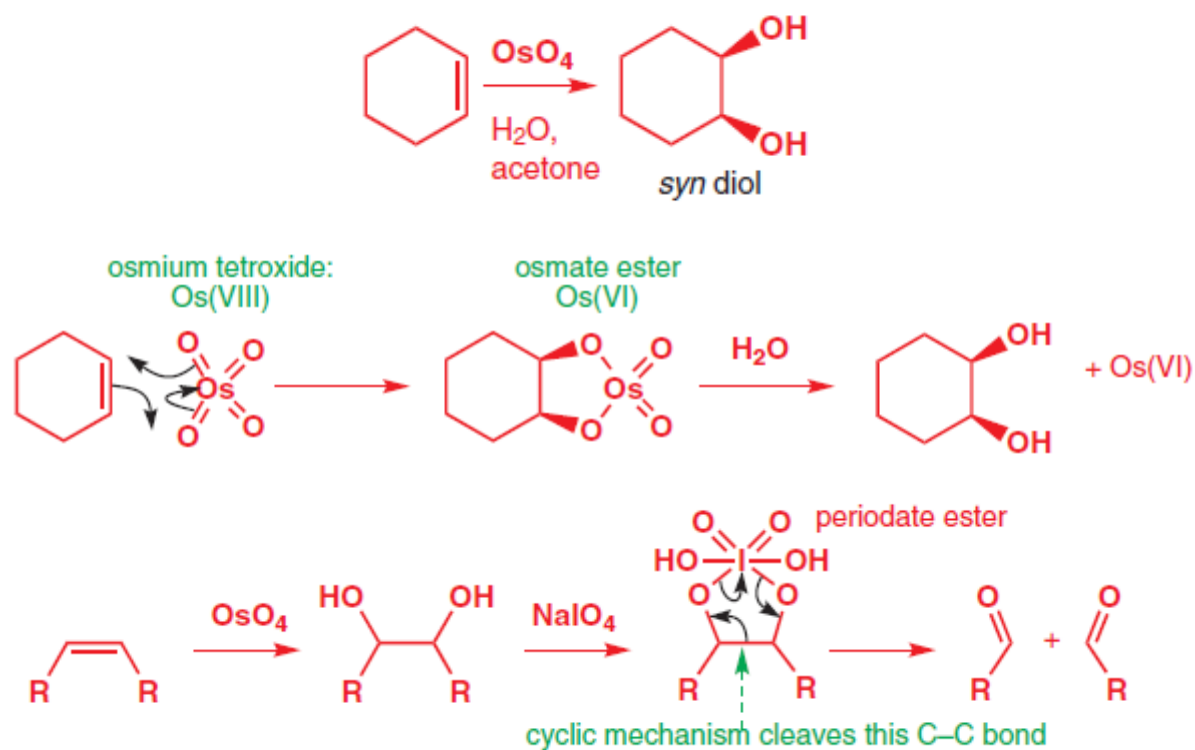




Adição Eletrofílica à Alcenos

OUTRAS REAÇÕES ONDE O ALCENO É OXIDADO

- Alcenos com OsO_4 .

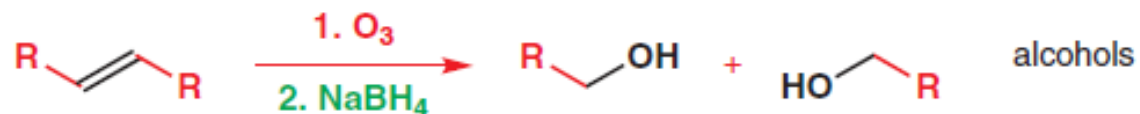
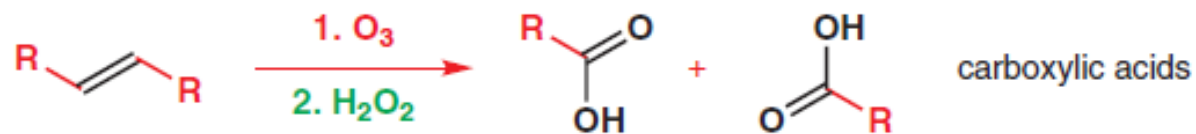
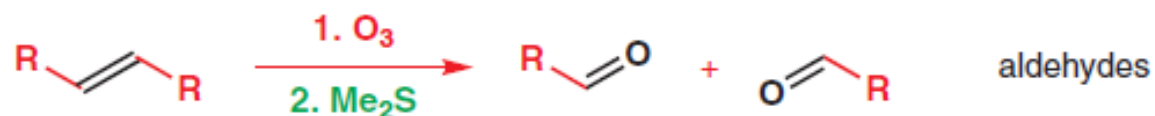
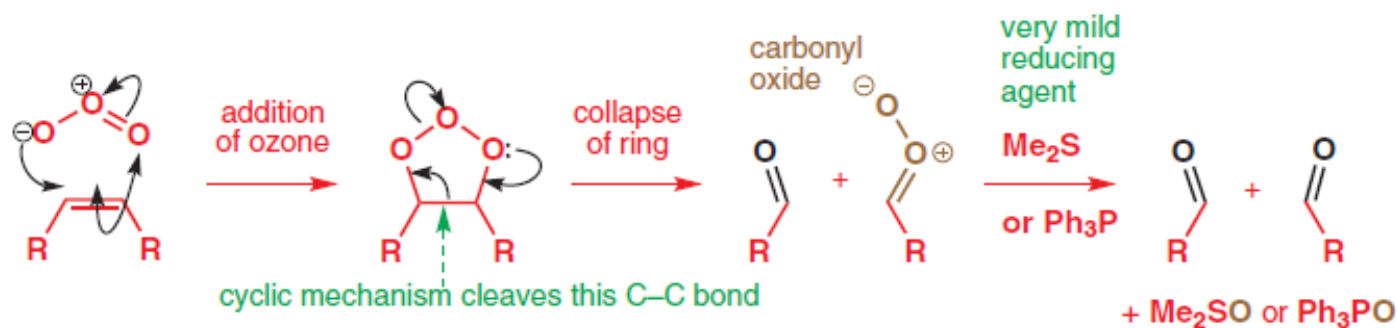




Adição Eletrofílica à Alcenos

OUTRAS REAÇÕES ONDE O ALCENO É OXIDADO

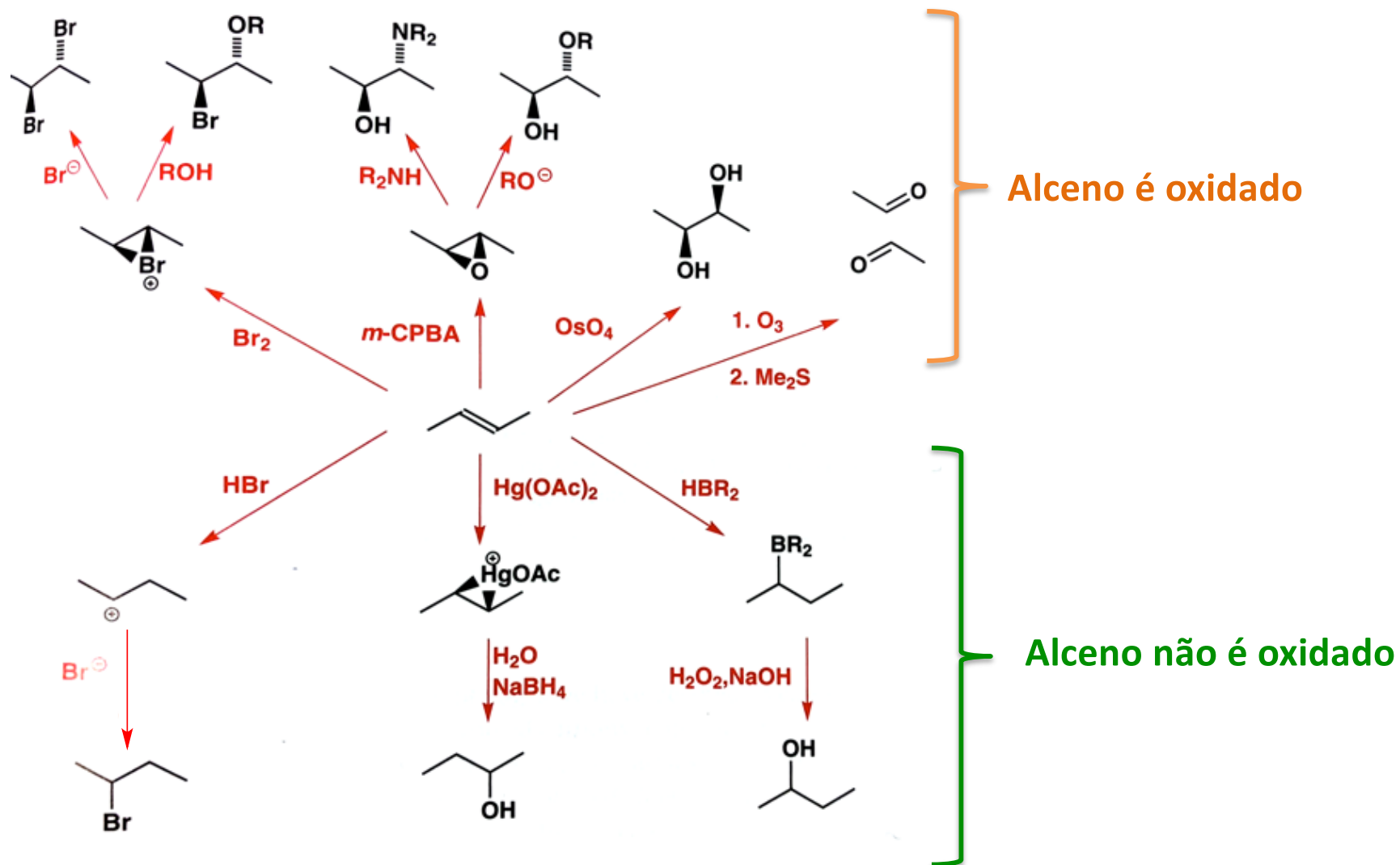
- Ozonólise de alcenos.





Adição Eletrofílica à Alcenos

RESUMO 2



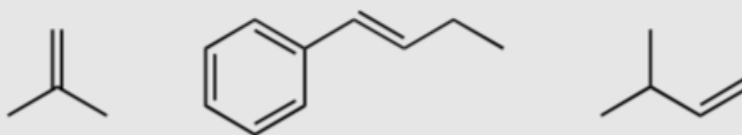


Adição Eletrofílica à Alcenos

Problemas

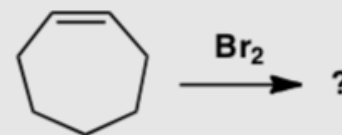
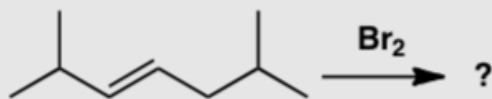
PROBLEM 1

Predict the orientation of HCl addition to these alkenes.



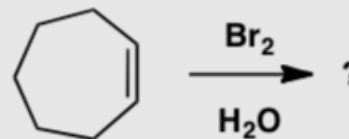
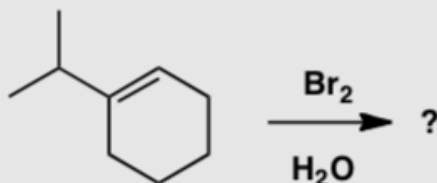
PROBLEM 2

Suggest mechanism and products for these reactions.



PROBLEM 3

What will be the products of the addition of bromine water to these alkenes?



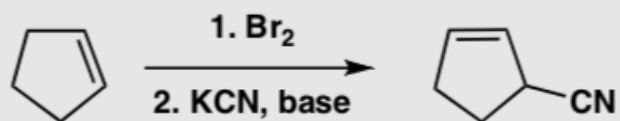


Adição Eletrofílica à Alcenos

Problemas

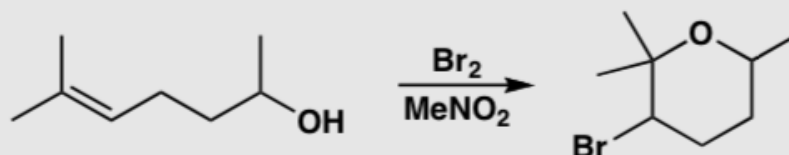
PROBLEM 6

Explain this result:



PROBLEM 7

Suggest a mechanism for the following reaction. What is the stereochemistry and conformation of the product? The product has these signals in its ¹H NMR spectrum: δ_H 3.9 (1H, ddq, *J* 12, 4, 7) and δ_H 4.3 (1H, dd, *J* 11, 3).





Adição Eletrofílica à Alcenos

Problemas

PROBLEM 8

The two alkenes below can be converted into two regioisomers or two diastereoisomers as shown. Suggest reagents to achieve these transformations. What alternative starting material could you use to make the *trans* diol (bottom right)?

