



QFL0342 - Reatividade dos Compostos Orgânicos

Aula 4. Adição eletrofílica ao carbono insaturado

Cassius V. Stevani



Literatura

Leitura recomendada. Clayden, Greeves, Warren, Wothers, 2ª edição, cap. 19, 37



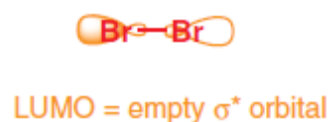
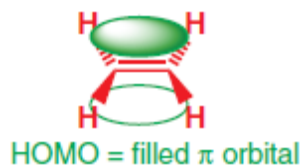
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Mecanismo

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



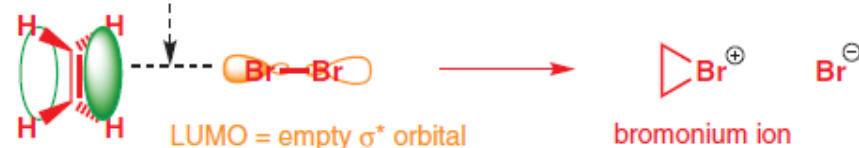
Br₂ = electrophile



HOMO = filled π orbital

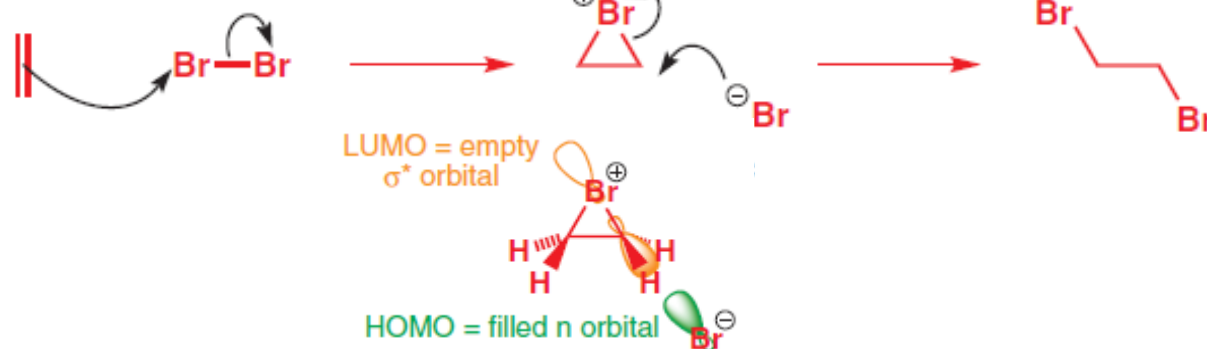


bonding interaction



bromonium ion is electrophilic

overall: electrophilic addition of bromine to ethylene

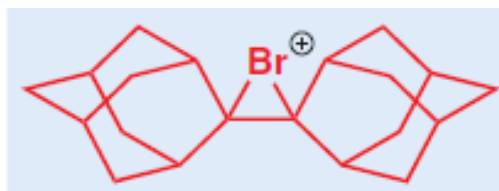




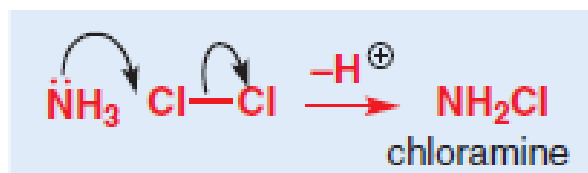
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Mecanismo

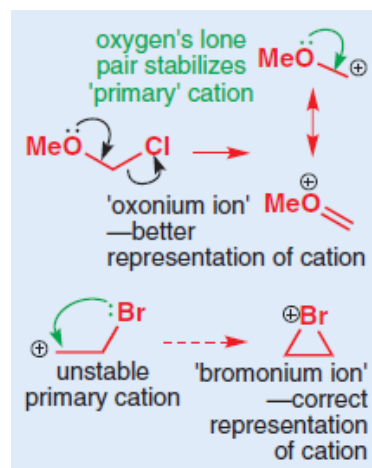
- A formação do íon bromônio foi confirmada experimentalmente por cristalografia de raio-X.



Reação parecida ocorre na formação de cloraminas.



Outros exemplos de estabilização.

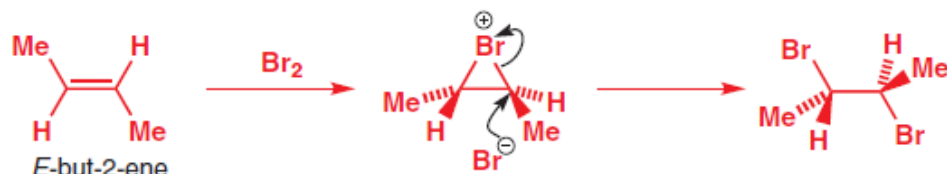
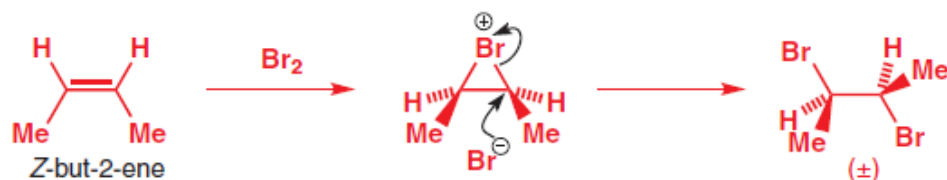




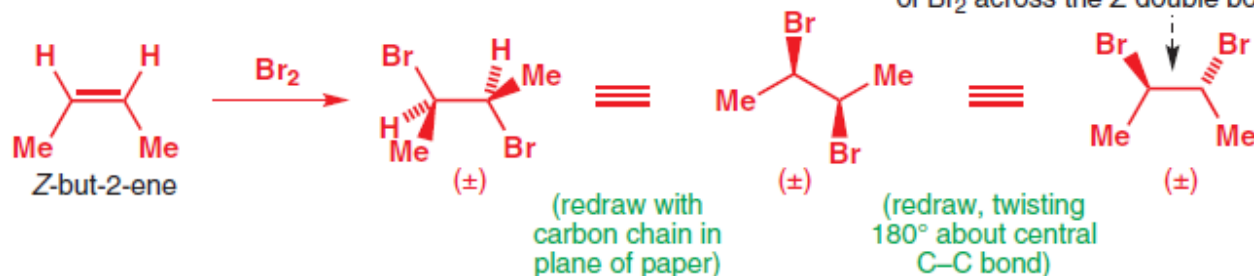
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Estereoquímica

- O ataque do brometo ao bromônio é anti.



drawing the product like this shows clearly that there is overall *anti* addition of Br₂ across the Z double bond.



drawing the product like this shows clearly that there is overall *anti* addition of Br₂ across the E double bond.

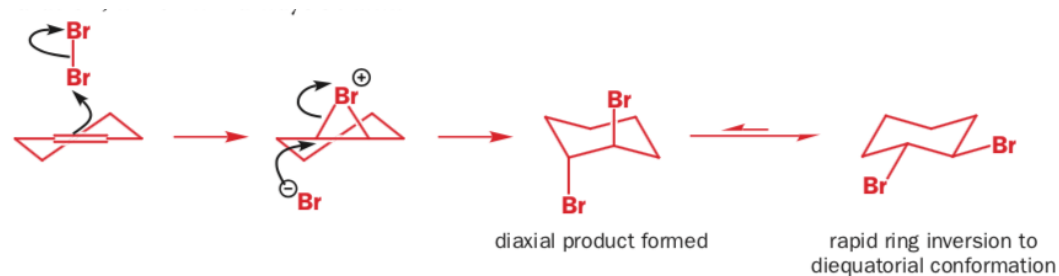
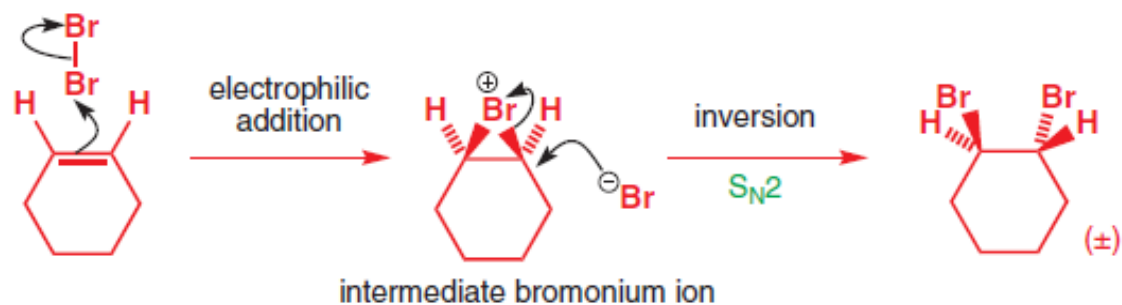
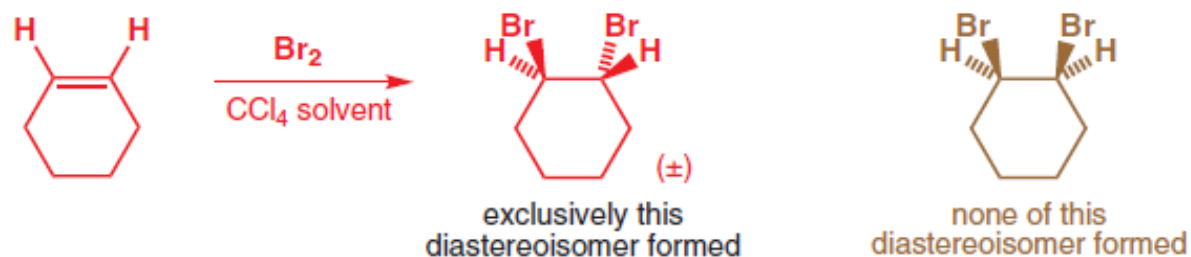
this diastereoisomer is achiral (a *meso* compound): dotted line shows plane of symmetry



Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Estereoquímica

- O ataque do brometo ao bromônio é anti.

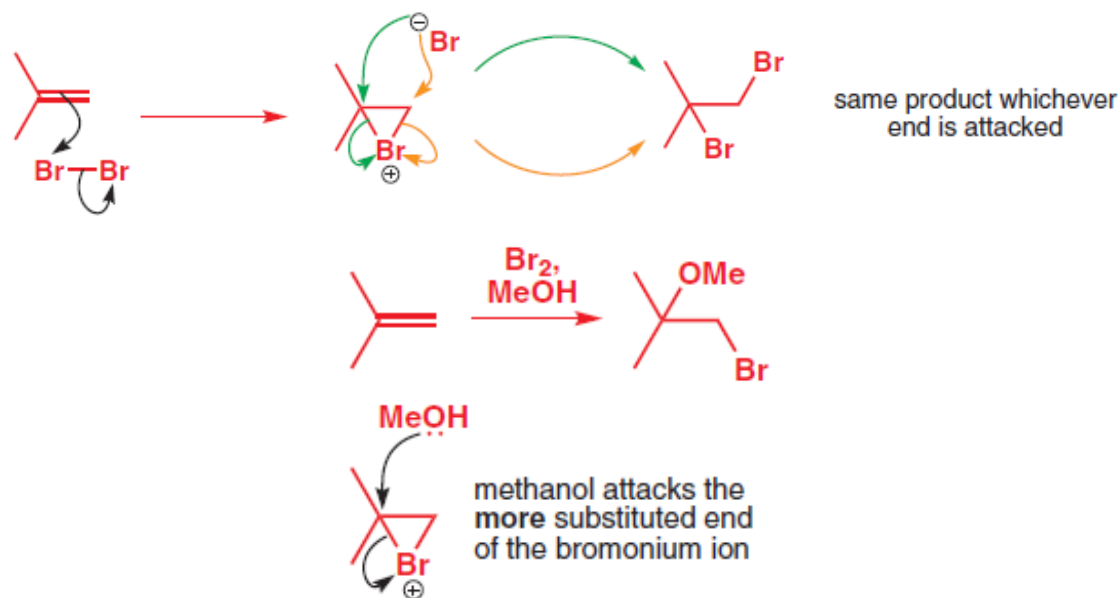




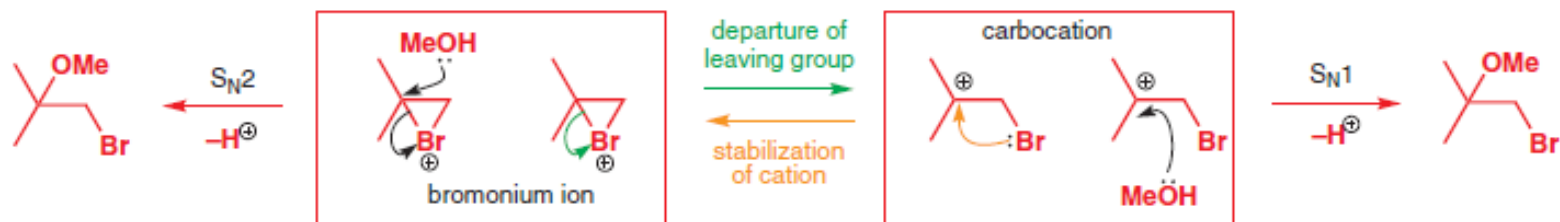
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br_2 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



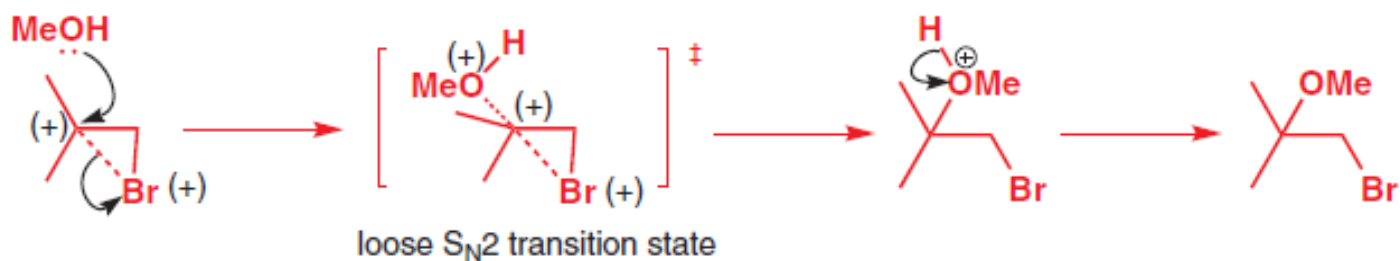
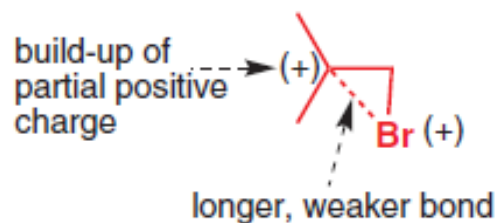
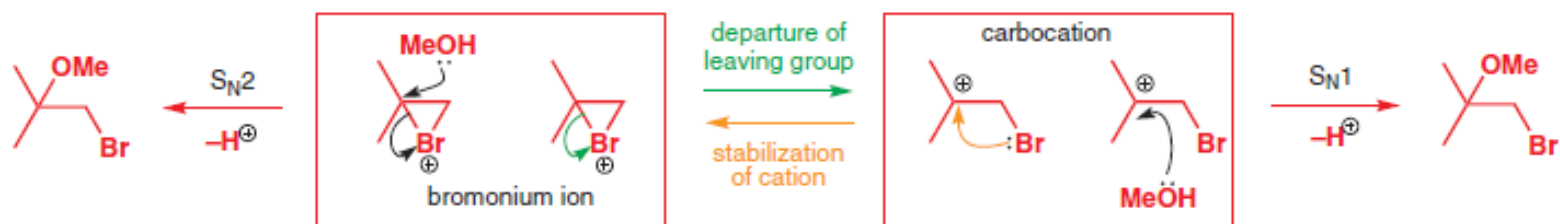


Adição Eletrofílica à Alcenos

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

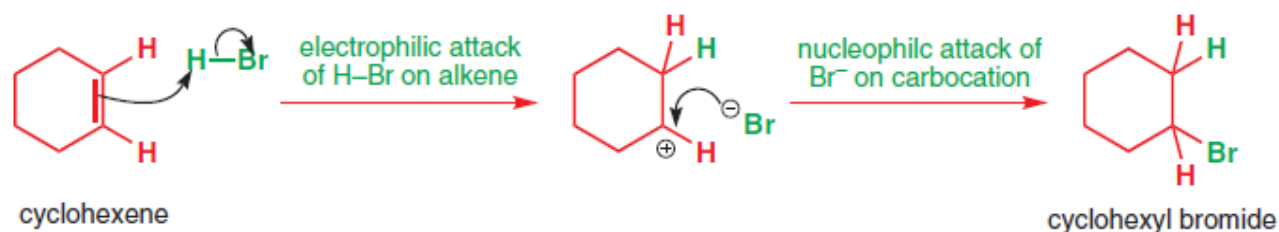




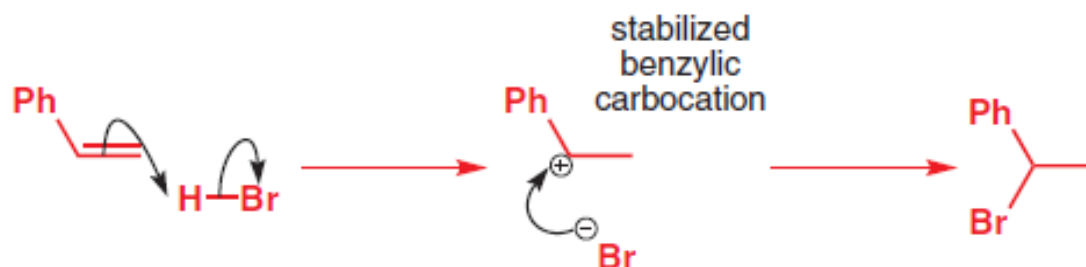
Adição Eletrofílica à Alcenos

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.

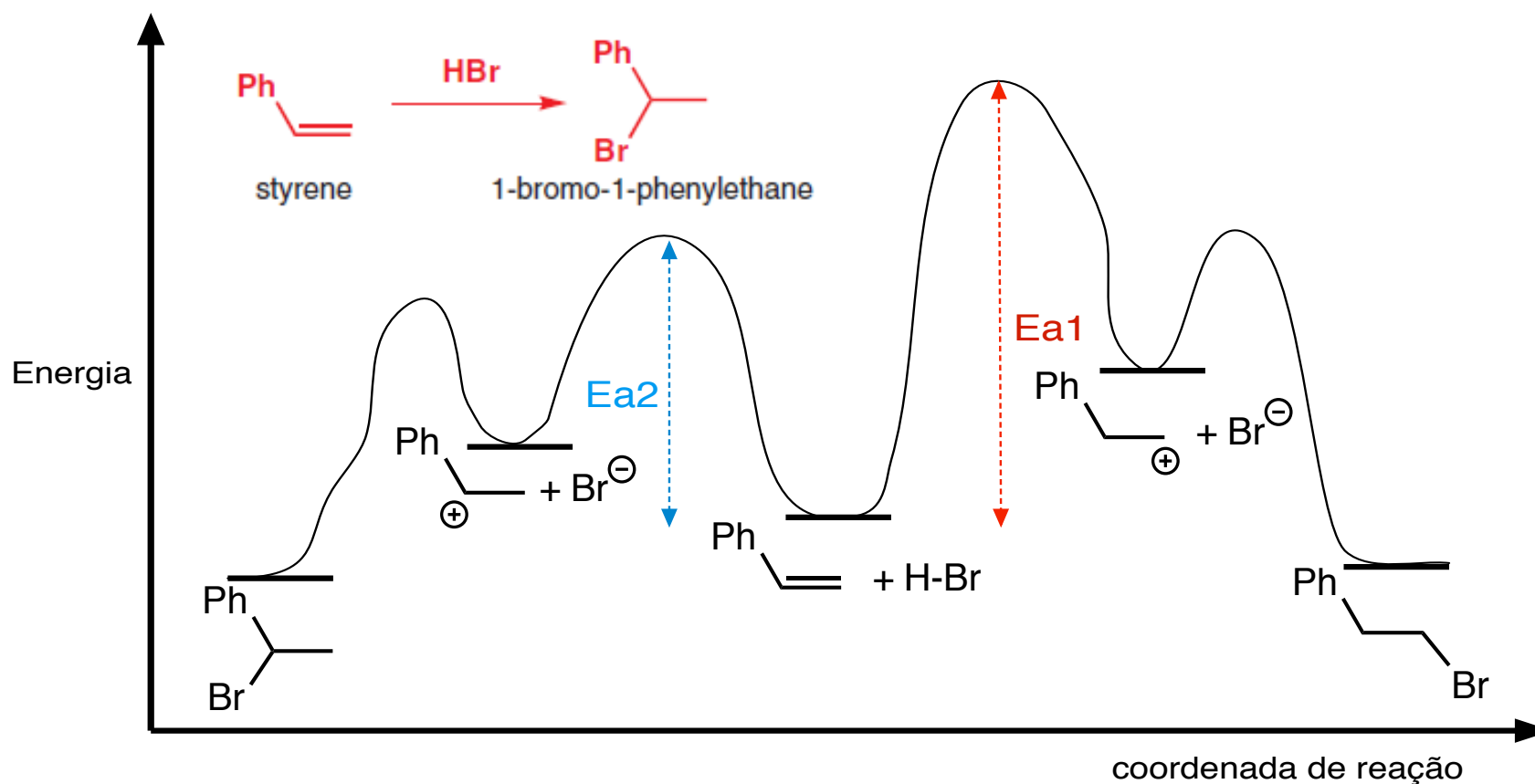


- O que acontece quando o alceno não é simétrico e há a possibilidade de se formar dois carbocátions diferentes?



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.





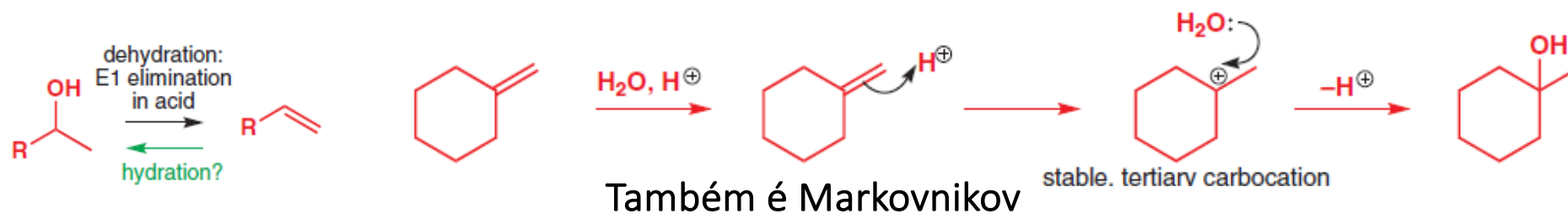
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de H-X | Regra de Markovnikov

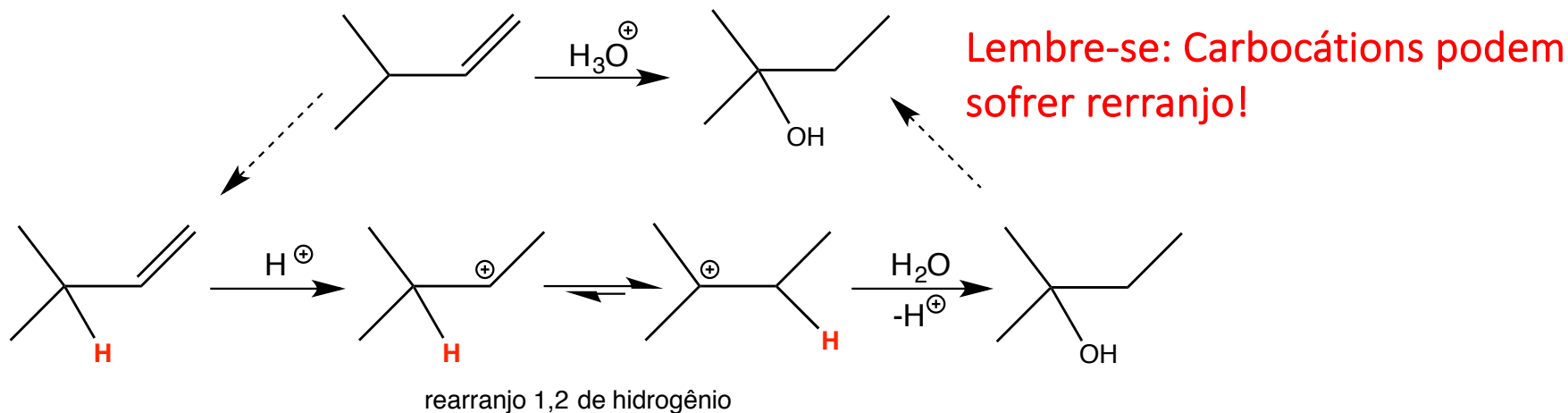
- Na adição de HX à alceno, o hidrogênio entra no carbono com maior número de hidrogênio.

Por que será?????

Adição de H_3O^+ | Mecanismo



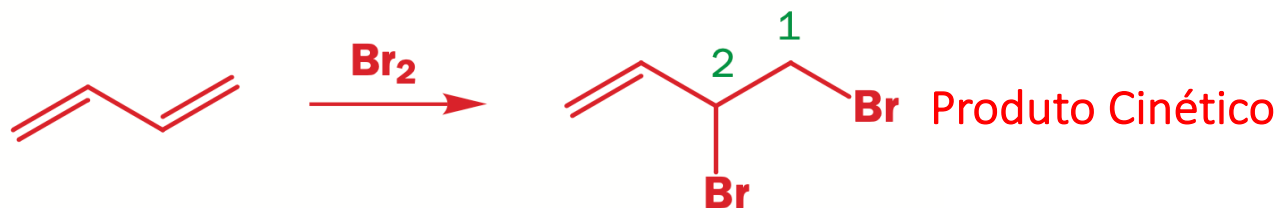
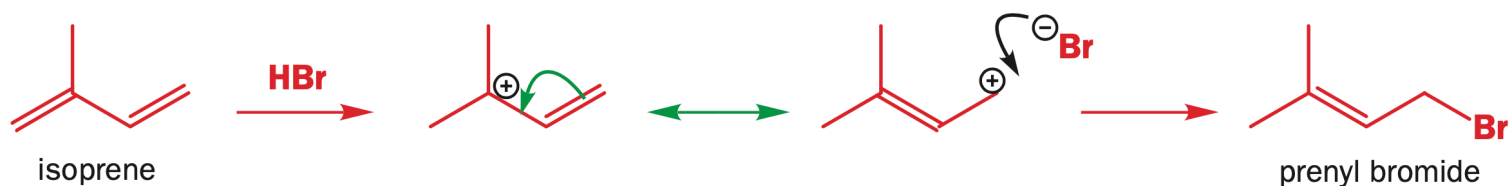
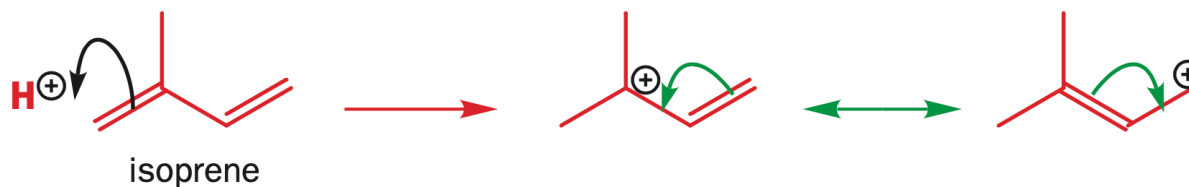
- Na adição de H_3O^+ pode acontecer rearranjo.





Adição Eletrofílica à Alcenos

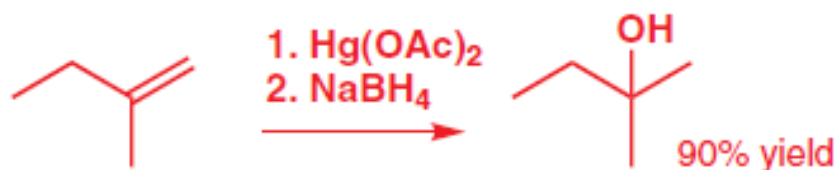
Adição de H-X e Br₂ à Dienos Conjugados



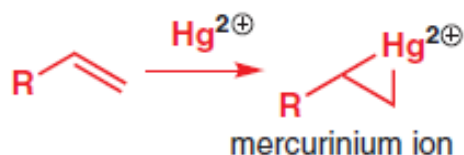


Adição Eletrofílica à Alcenos

Oximercurização-desmercurização | Mecanismo

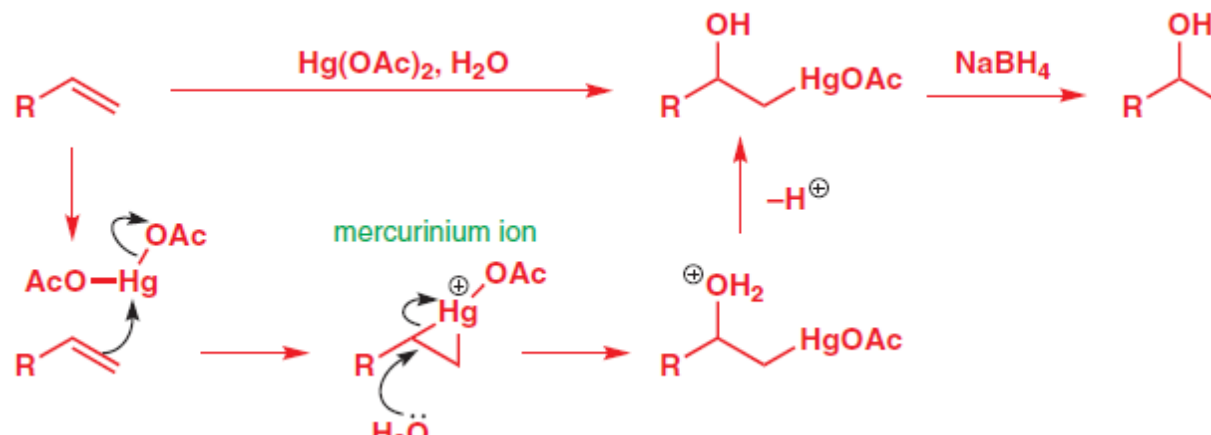


Oximercurização-desmercurização também é Markovnikov



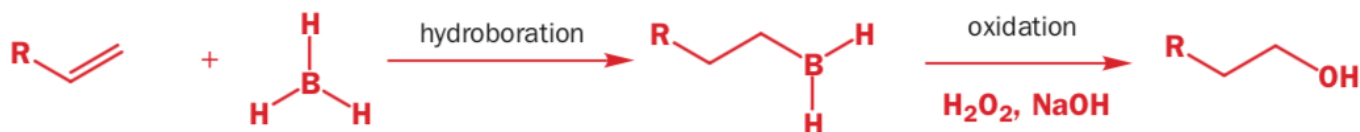
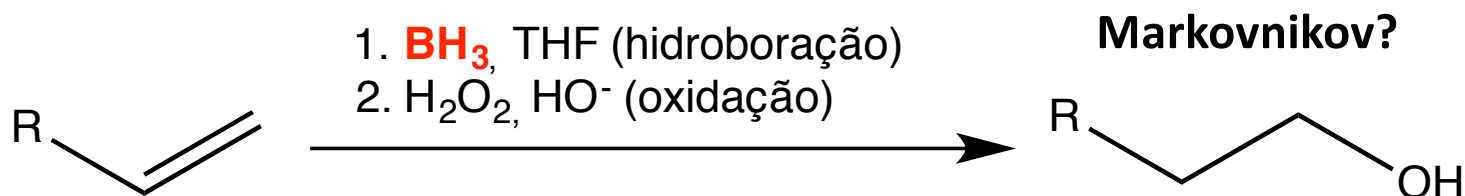
Não há rearranjo!!

Esta etapa é radicalar

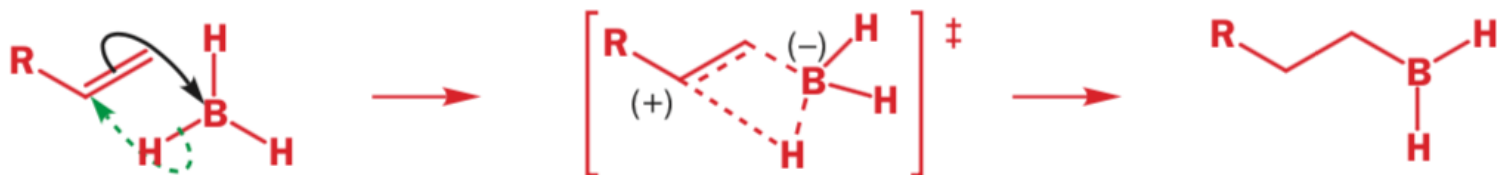


Adição de Boranas | Mecanismo e regioseletividade

- 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.

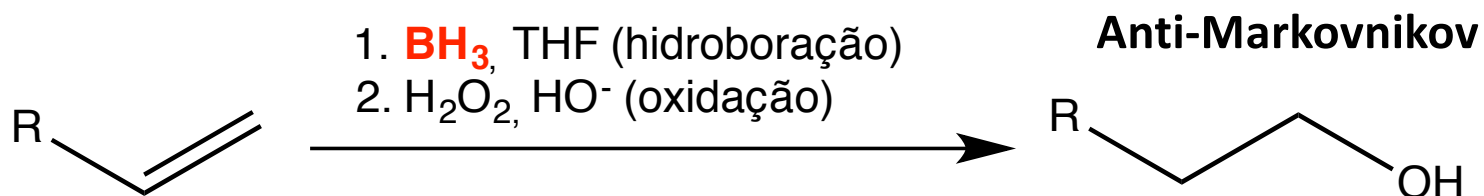




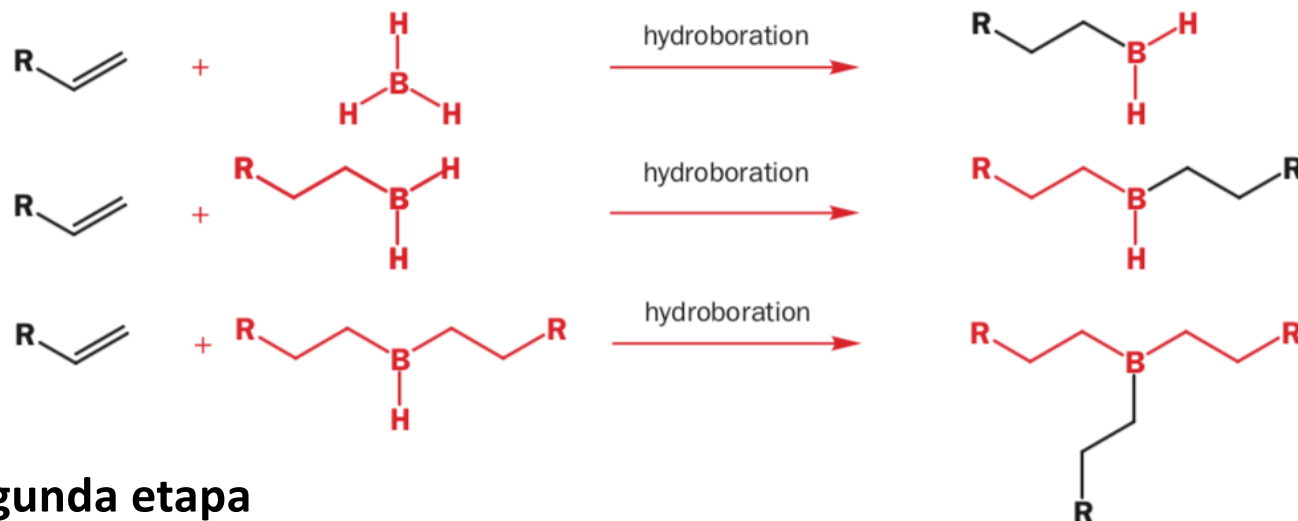
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Boranas | Mecanismo e regioseletividade

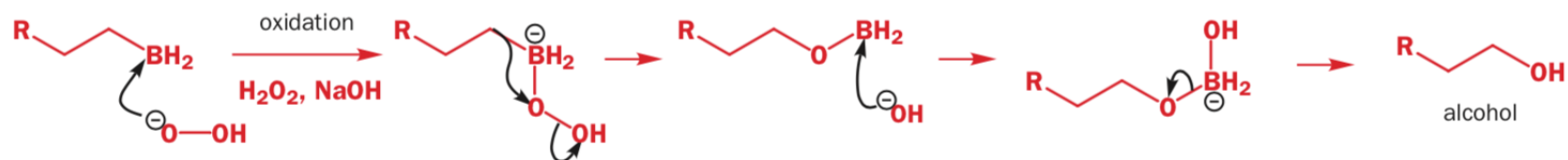
- Alcenos reagem com boranas, formando álcoois em duas etapas.



Primeira etapa



Segunda etapa

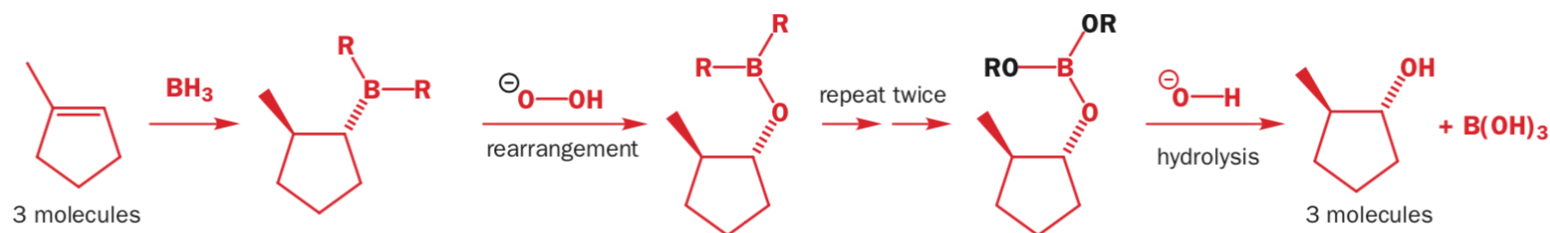




Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Boranas | Mecanismo, regioseletividade e estereoquímica

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



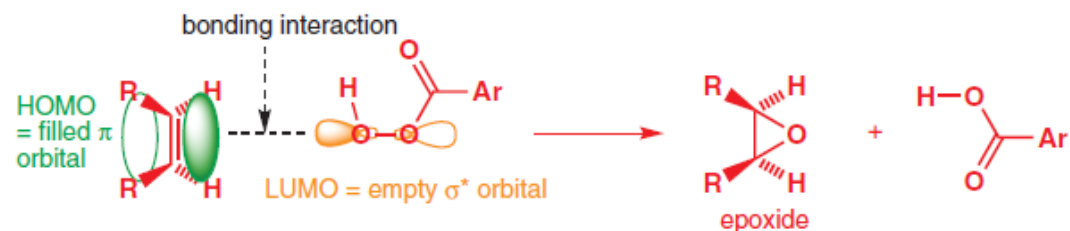
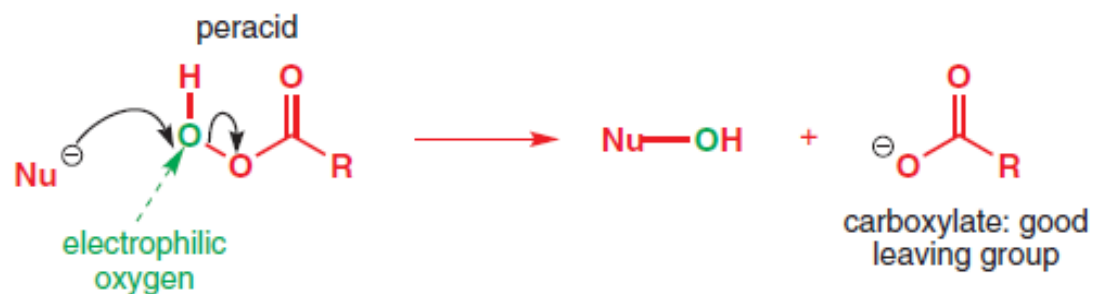
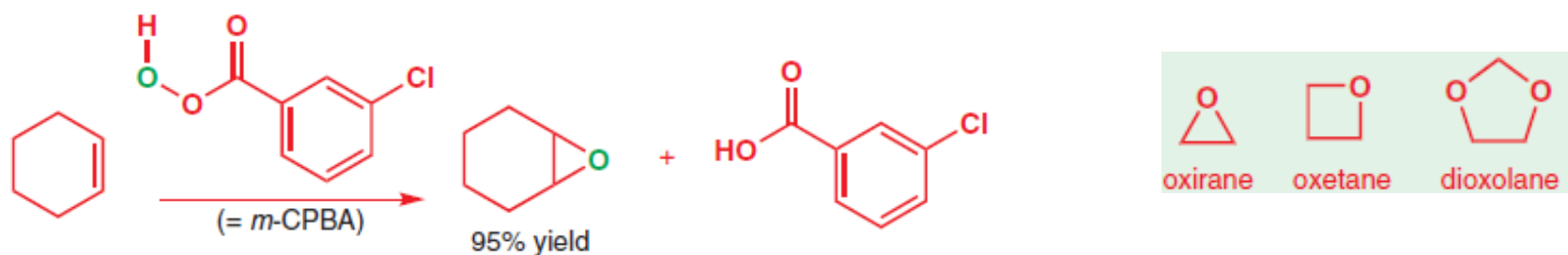
- Como já dito, boro e hidrogênio entram no mesmo plano. Oxidação não altera a estereoquímica do boro.



Adição Eletrofílica à Alcenos

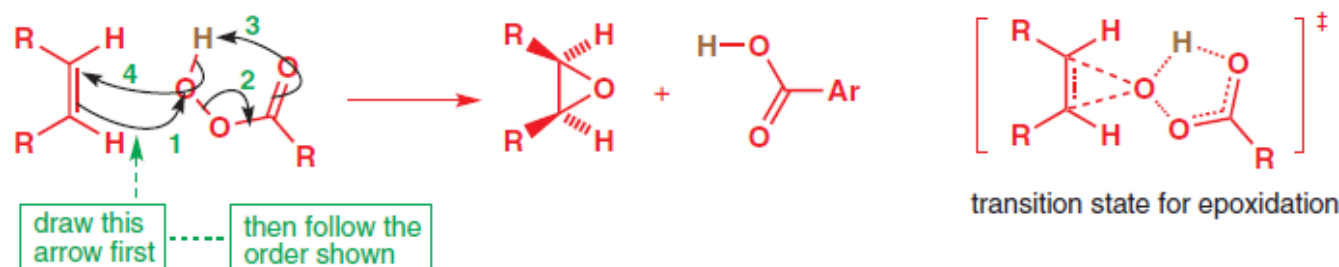
Formação de Epóxidos | Mecanismo

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

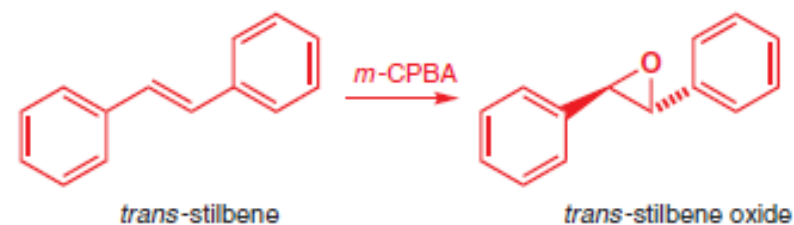
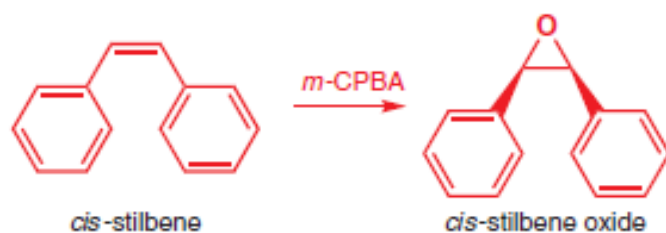


Formação de Epóxidos | Mecanismo e estereoquímica

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



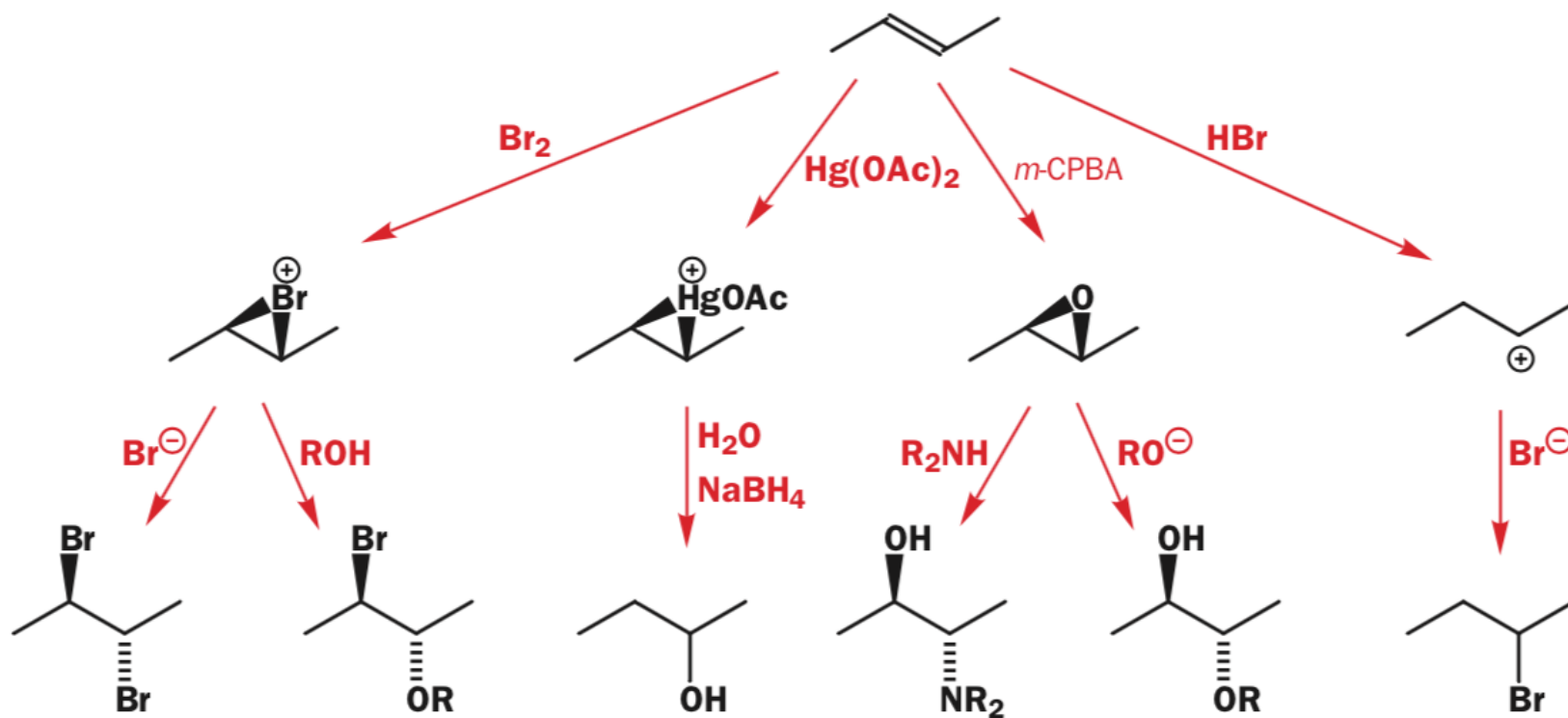
- A adição é *sin* e a reação é estereoespecífica, alcenos-*cis* dão epóxidos-*cis* e alcenos-*trans* dão epóxidos-*trans*





Adição Eletrofílica à Alcenos

RESUMO 1

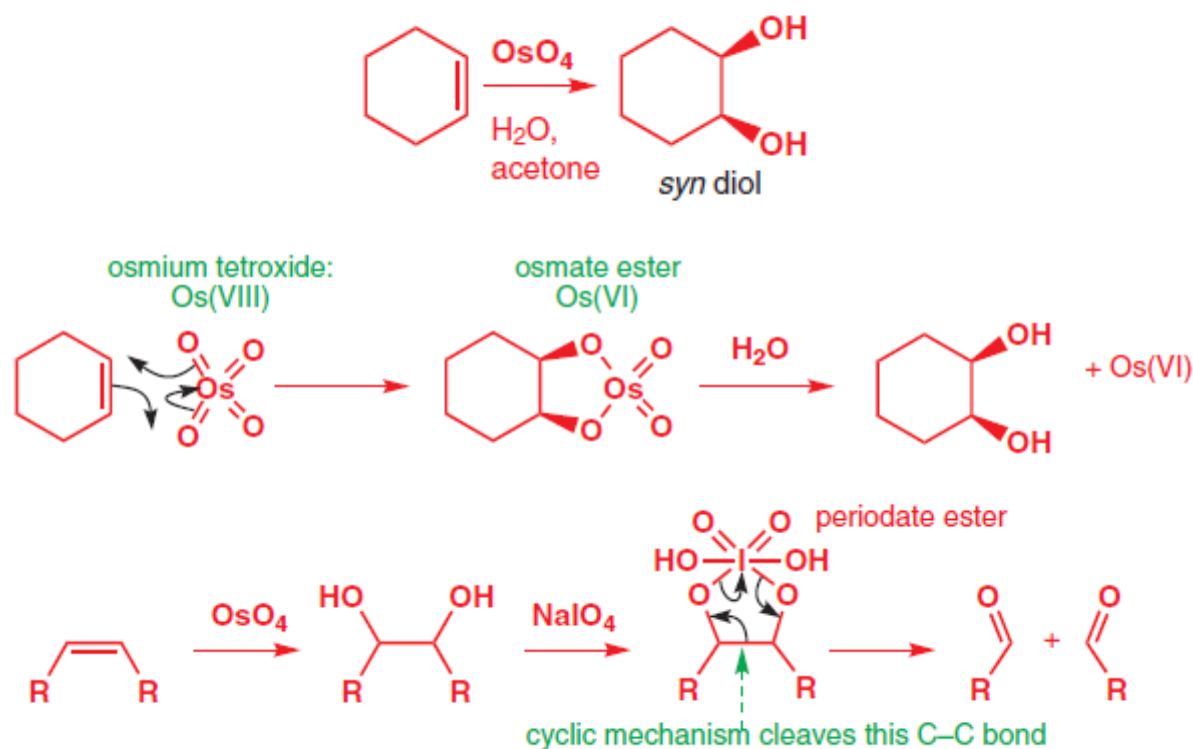




Adição Eletrofílica à Alcenos

OUTRAS REAÇÕES ONDE O ALCENO É OXIDADO

- Alcenos com OsO_4 .

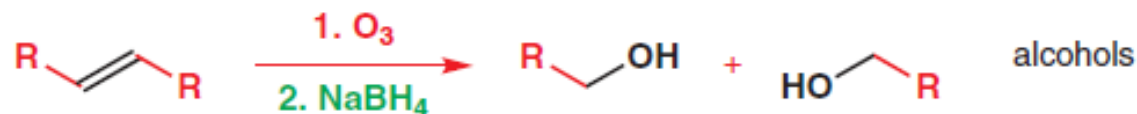
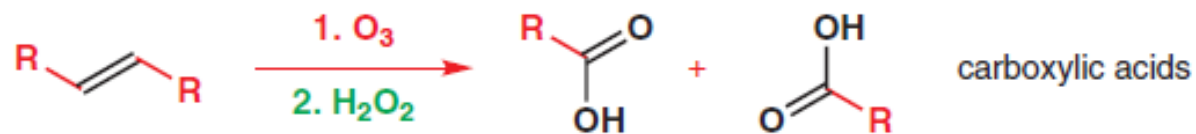
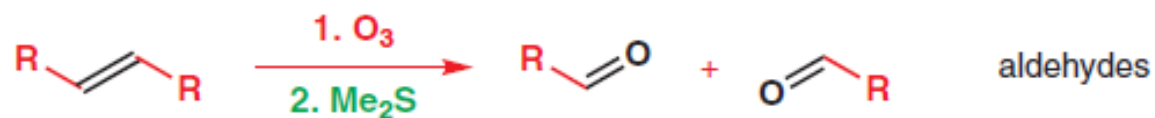
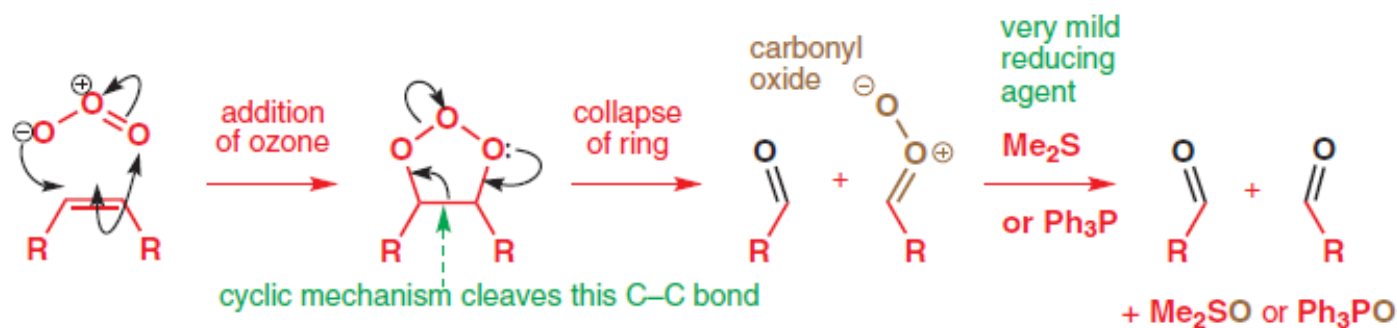




Adição Eletrofílica à Alcenos

OUTRAS REAÇÕES ONDE O ALCENO É OXIDADO

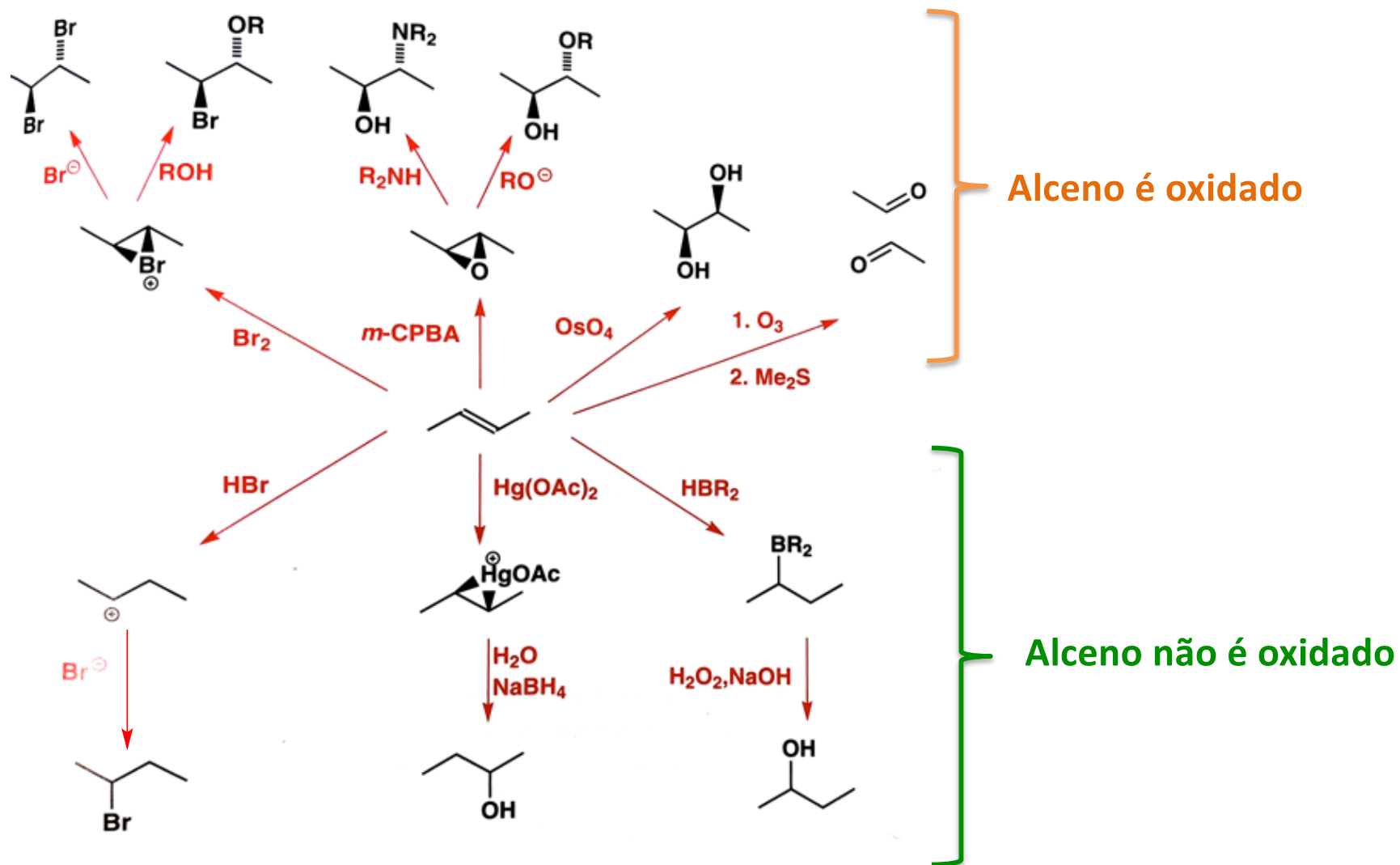
- Ozonólise de alcenos.





Adição Eletrofílica à Alcenos

RESUMO 2

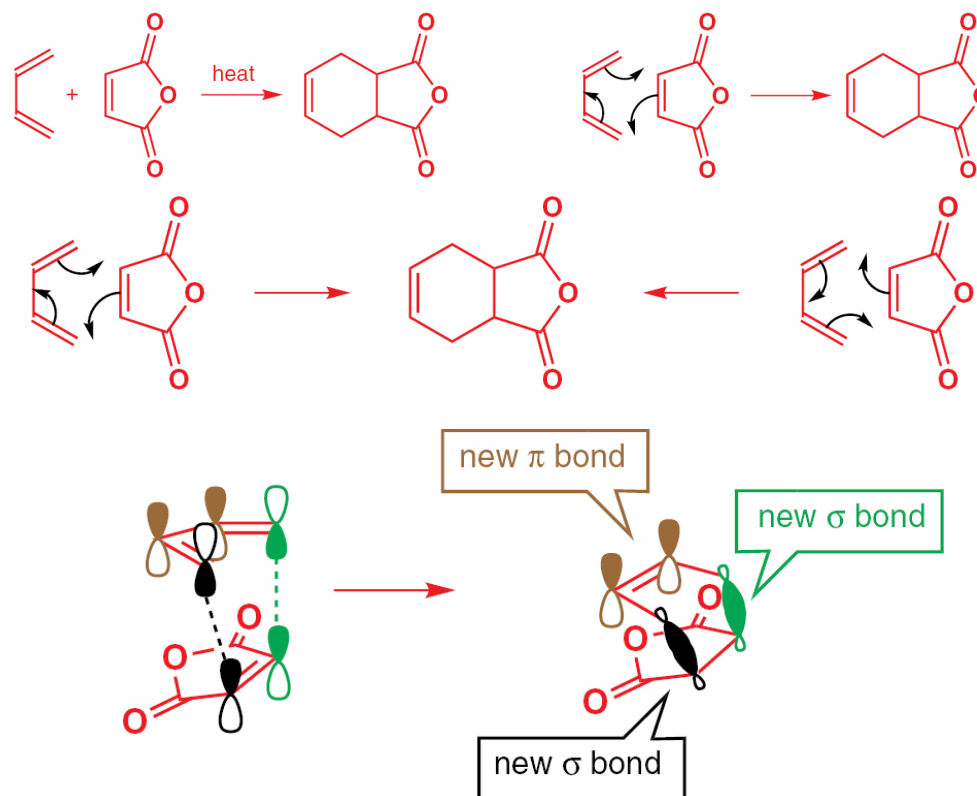




Reação de Diels-Alder

Reação Diels-Alder – Adição [4+2]

- A reação de Diels-Alder é uma reação pericíclica, na qual ligações químicas são quebradas e formadas de uma vez só, sem envolvimento de cargas e intermediários. Estas reações são inteiramente explicadas por orbitais moleculares.

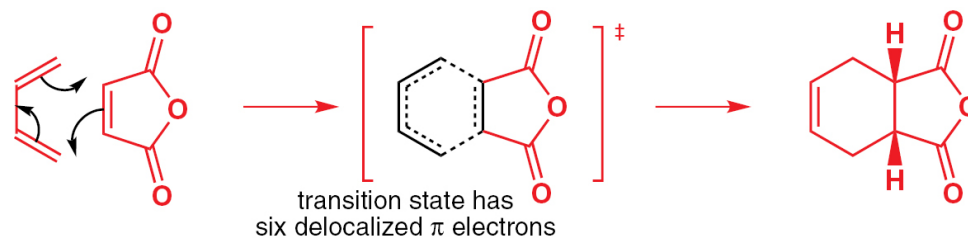




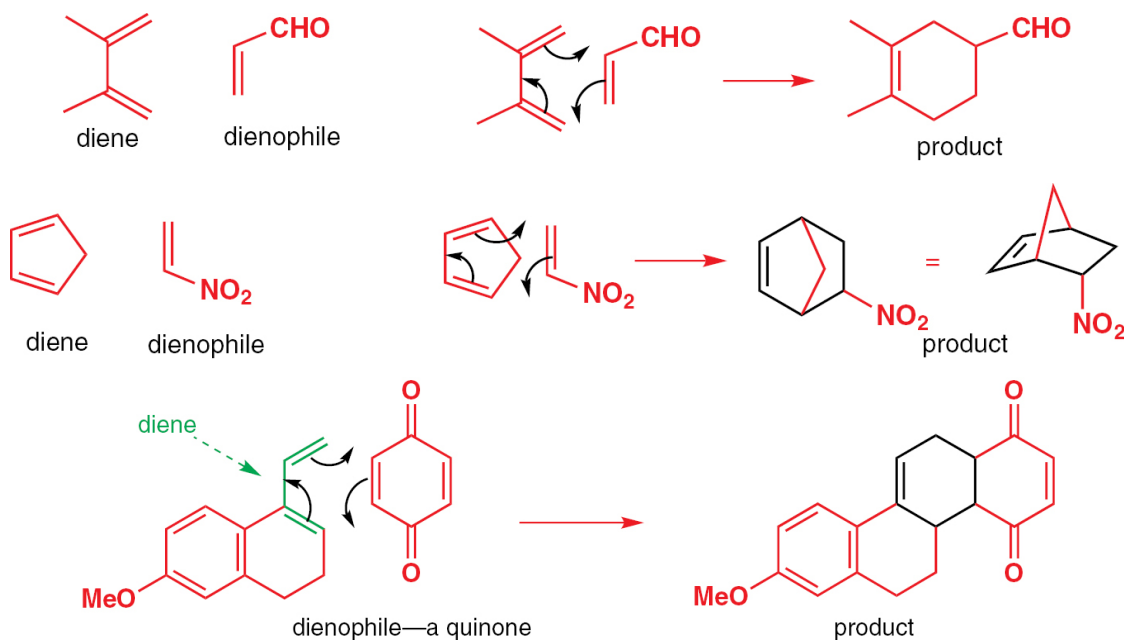
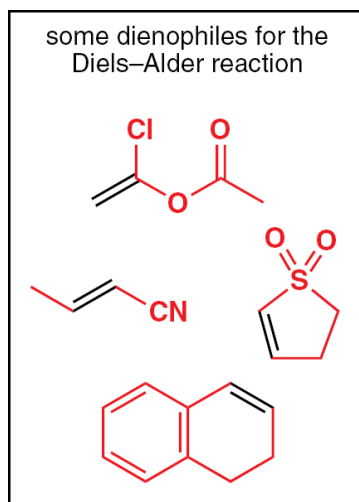
Reação de Diels-Alder

Reação Diels-Alder

- O estado de transição é aromático.



- Esta reação acontece entre um dieno e um dienófilo. Bons dienófilos possuem grupos sacadores de elétrons ligados.

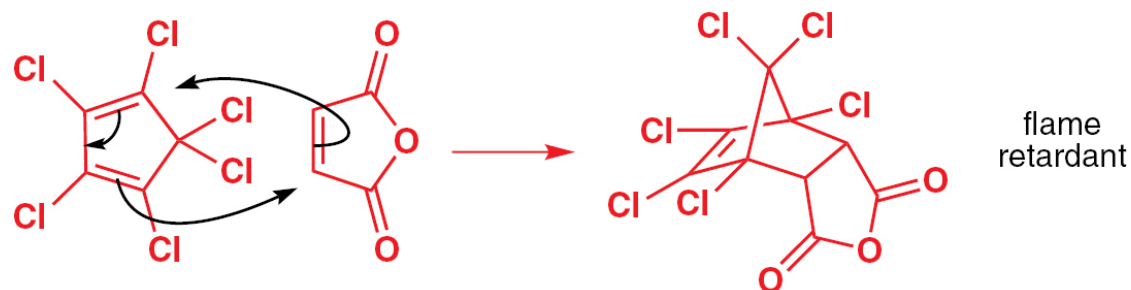
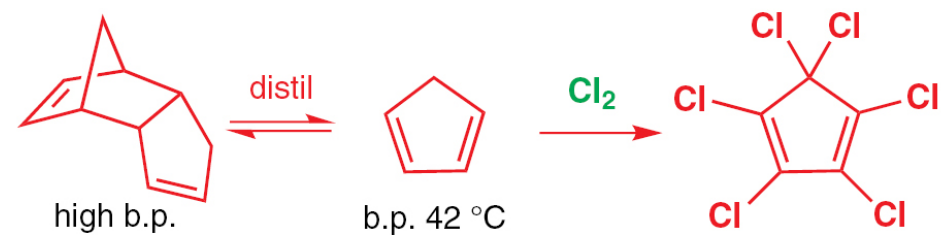
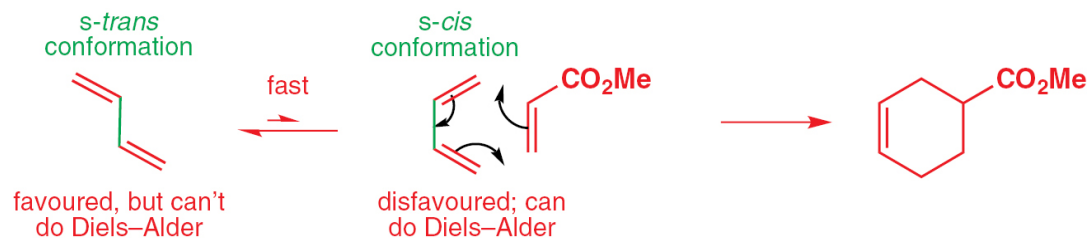
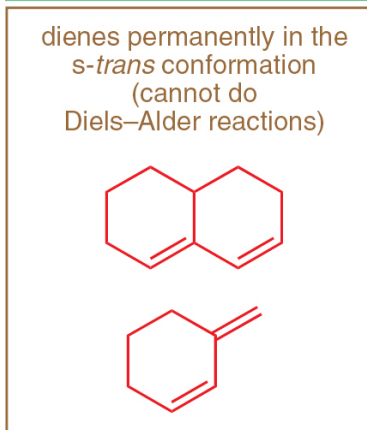
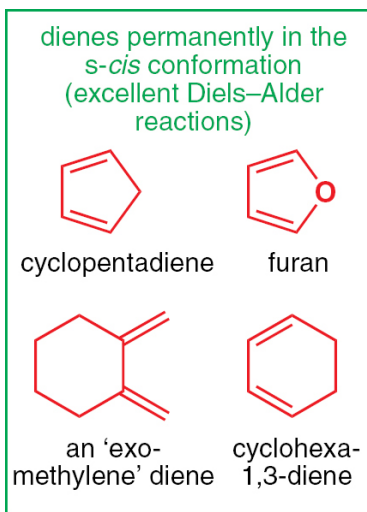




Reação de Diels-Alder

Reação Diels-Alder

- Dienos *s-cis* são necessários para a reação.

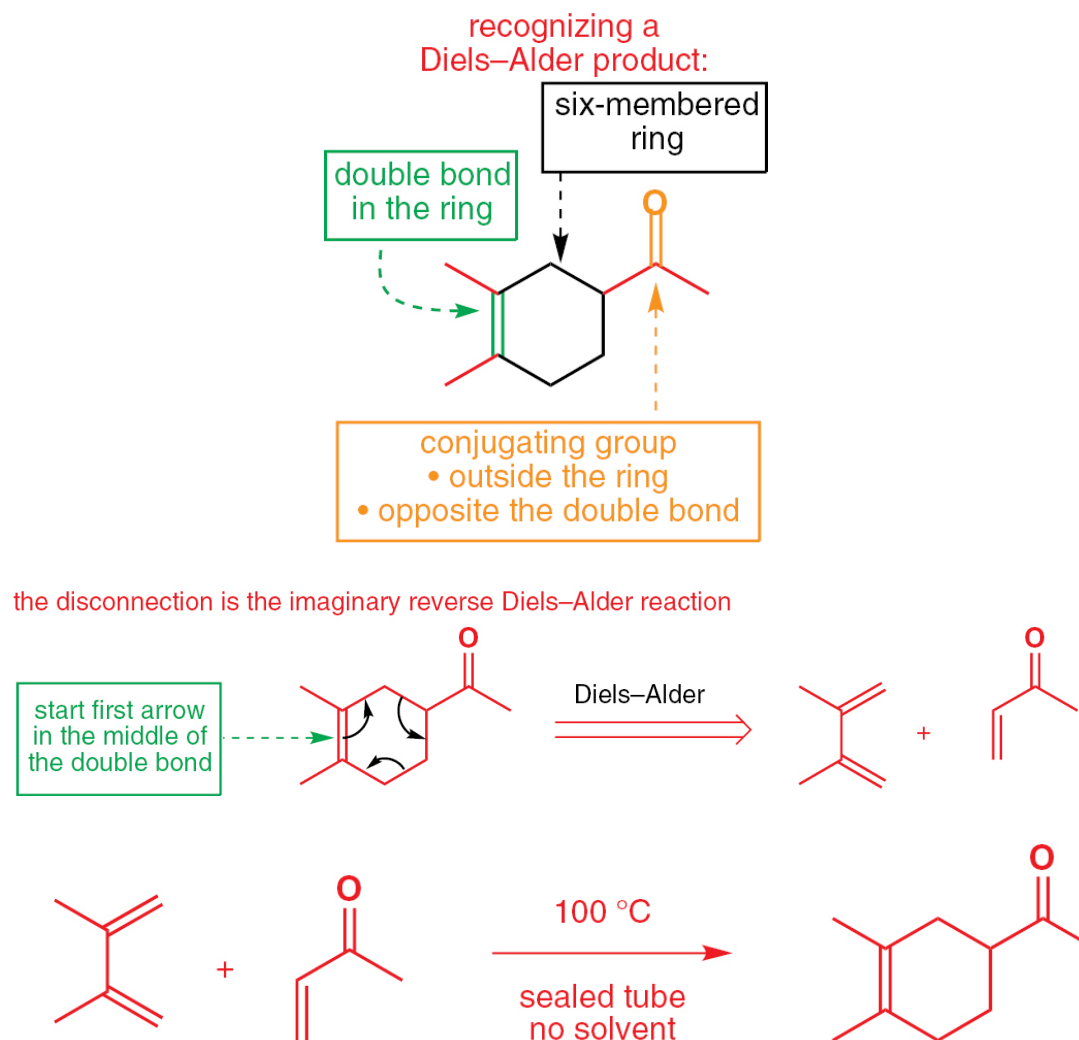




Reação de Diels-Alder

Reação Diels-Alder

- Como pensar na síntese?

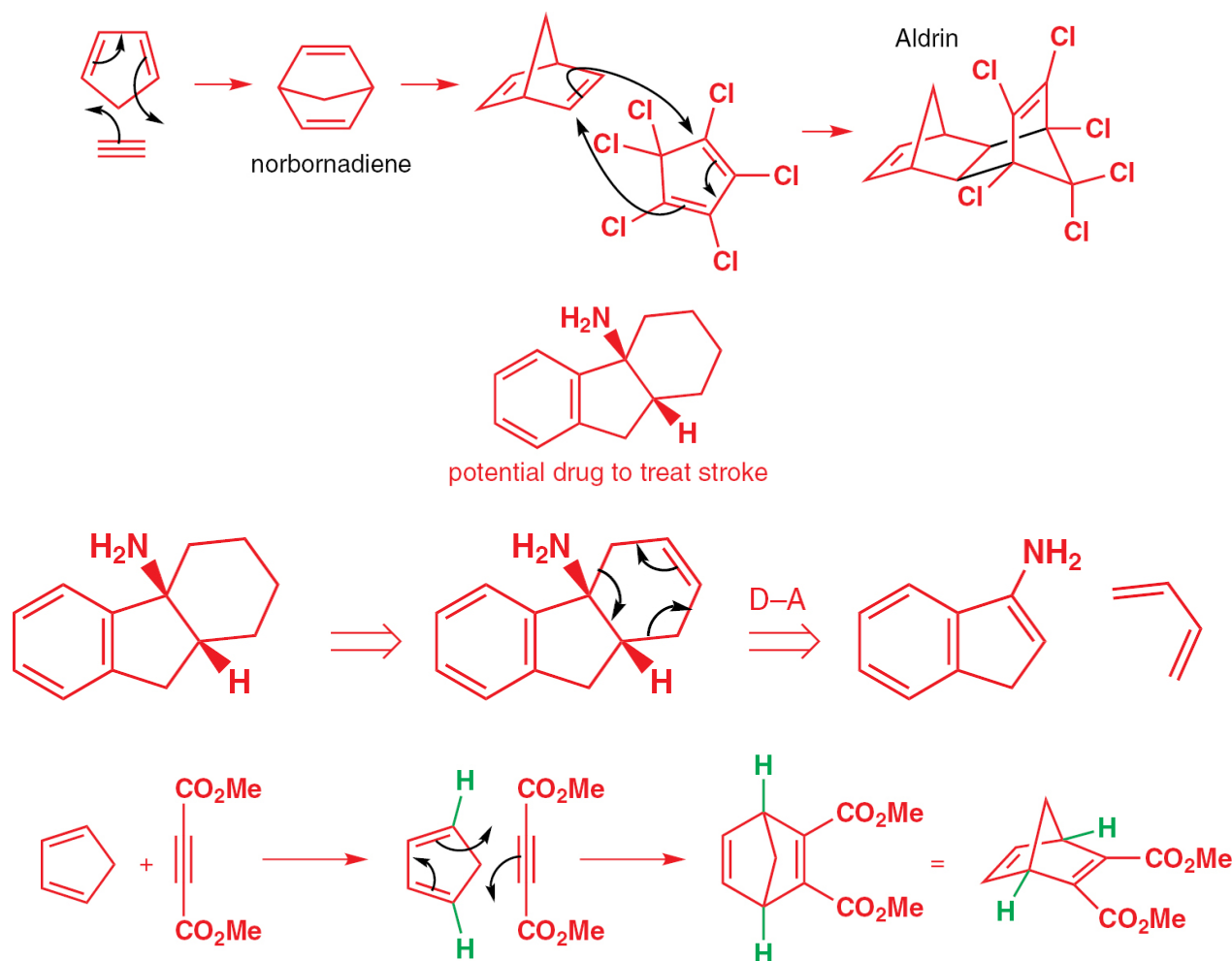




Reação de Diels-Alder

Reação Diels-Alder

- Mais exemplos

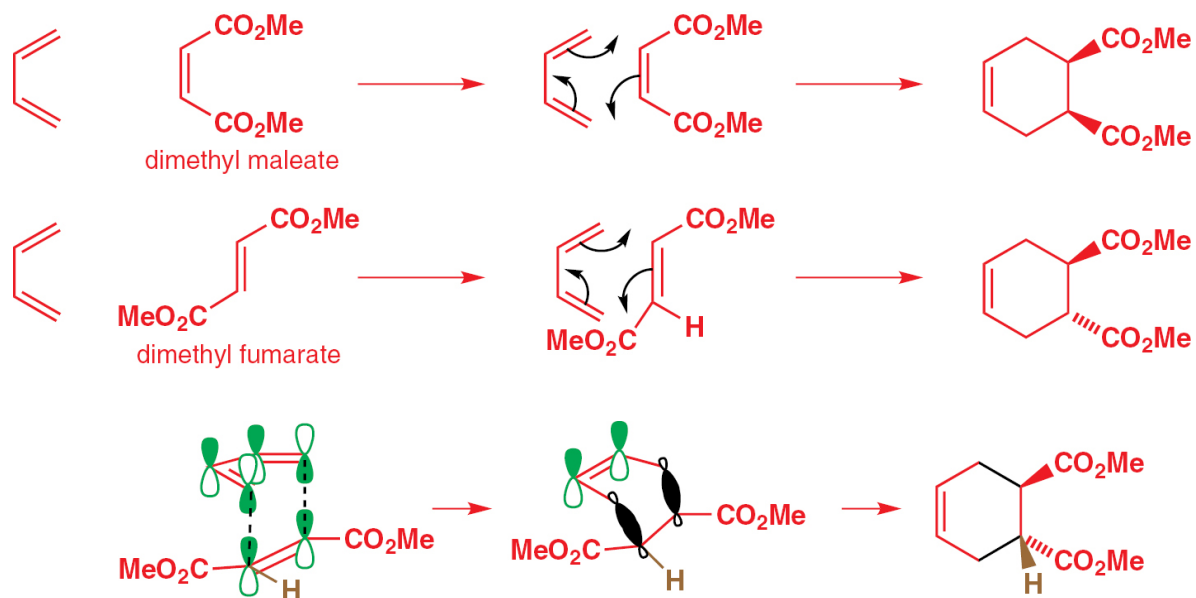




Reação de Diels-Alder

Reação Diels-Alder | Estereoquímica

- A reação de Diels-Alder é estereoespecífica, ou seja, partindo de um reagente com estereoquímica definida, somente um dos possíveis estereoisômeros é produzido.

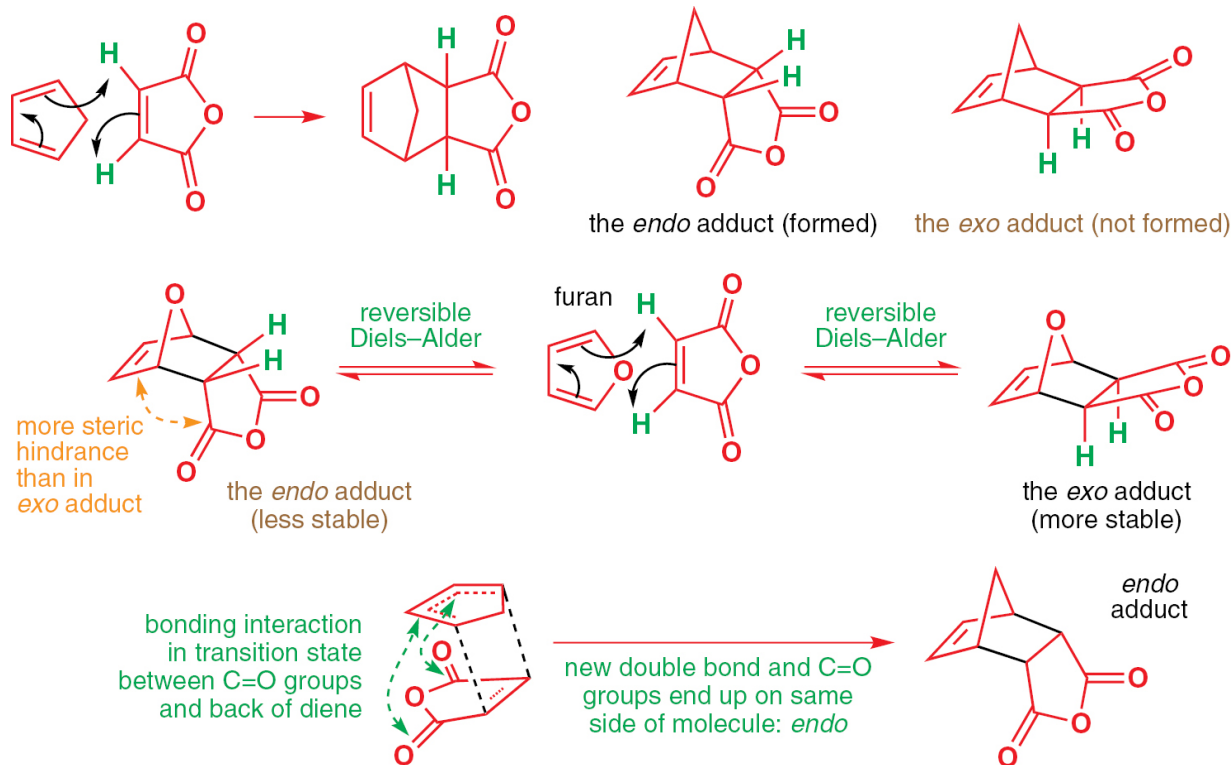




Reação de Diels-Alder

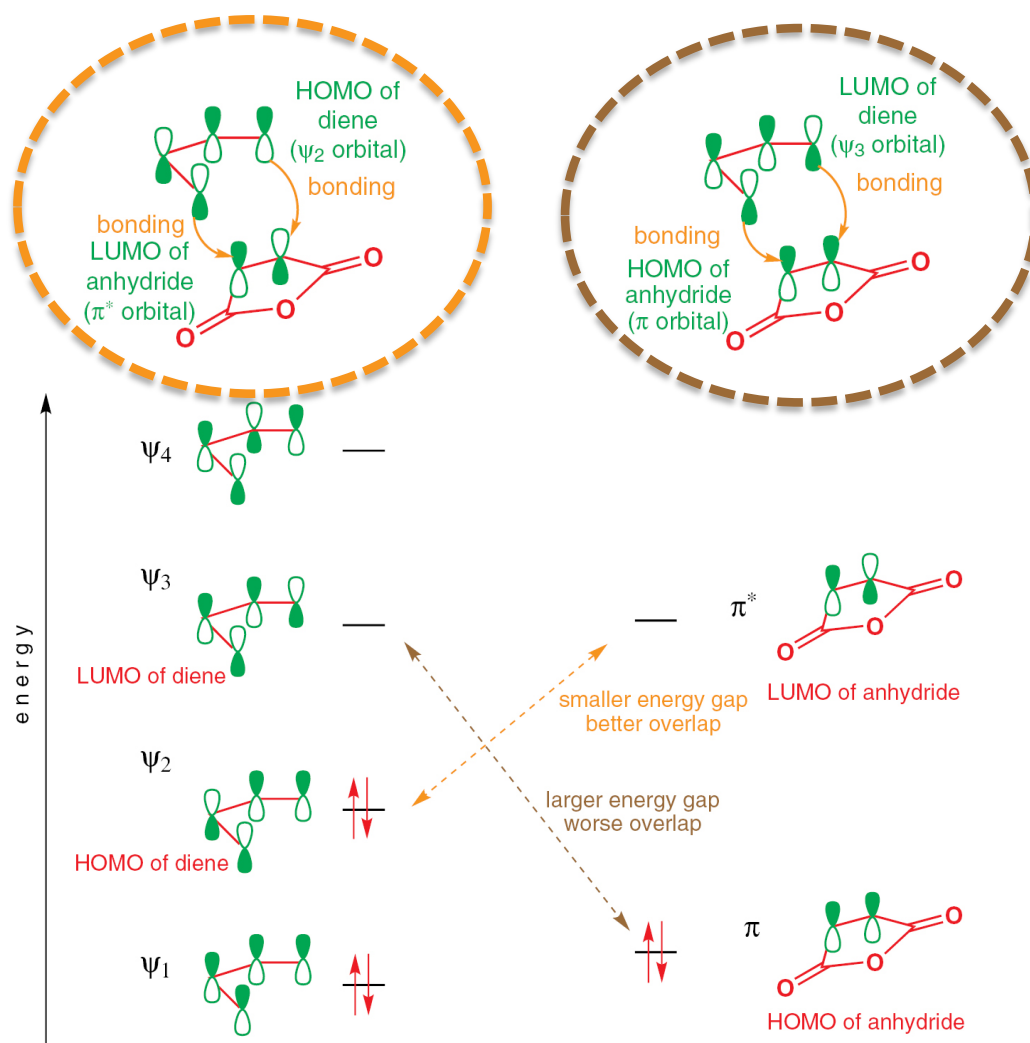
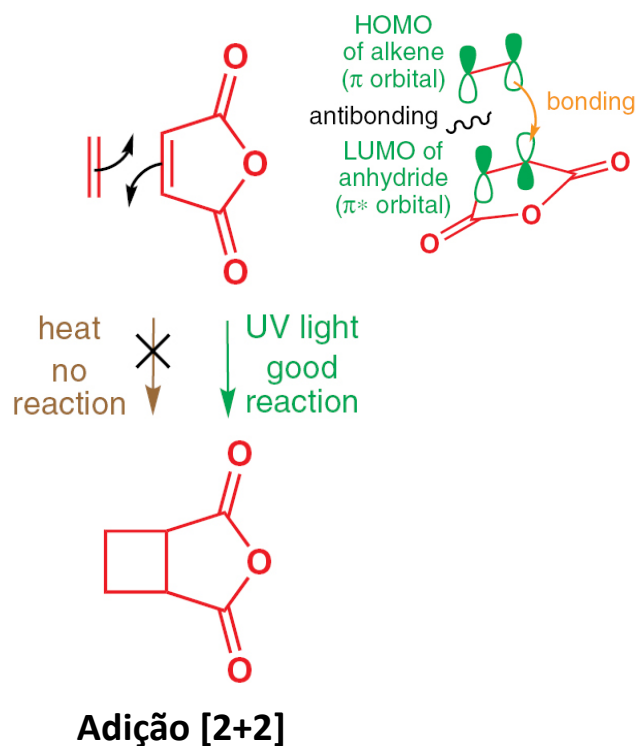
Reação Diels-Alder | Regra *endo*

- A reação de Diels-Alder forma o produto *endo* (menos estável e produto cinético) e não o *exo* (mais estável e produto termodinâmico).



Reação Diels-Alder | Orbitais de Fronteira

- Por que a reação de Diels-Alder funciona tão bem? Por que deve haver um grupo conjugado ao dienófilo? Como a estereoquímica é tão previsível? Por que o produto cinético é preferencial?

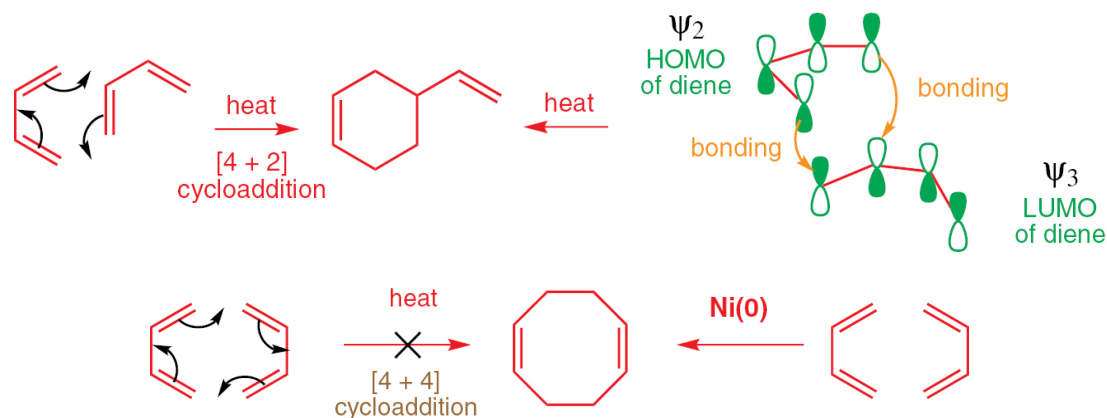




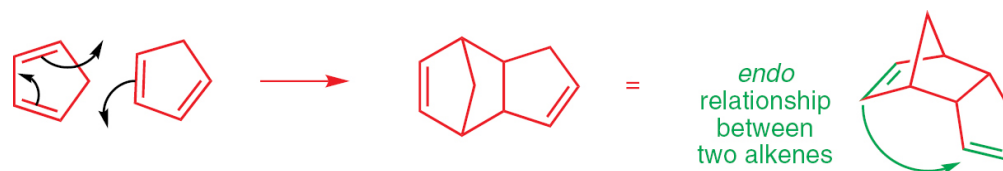
Reação de Diels-Alder

Reação Diels-Alder | Orbitais de Fronteira

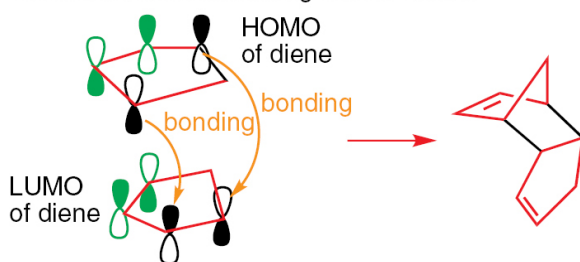
- Explicação sobre a função: cicloadição térmica [4+2].



- Explicação da regra *endo*:



orbital interactions leading to new bonds



orbital interactions favouring endo product

