

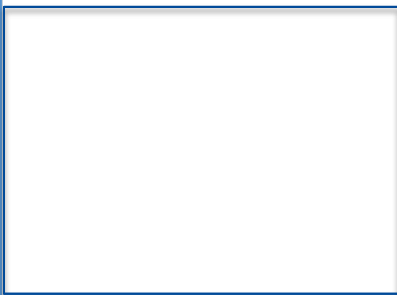


QFL0342 - Reatividade dos Compostos Orgânicos

Aula 4. Adição eletrofílica ao carbono insaturado

Aula Comentada – Parte 1

Cassius V. Stevani & Erick L. Bastos





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

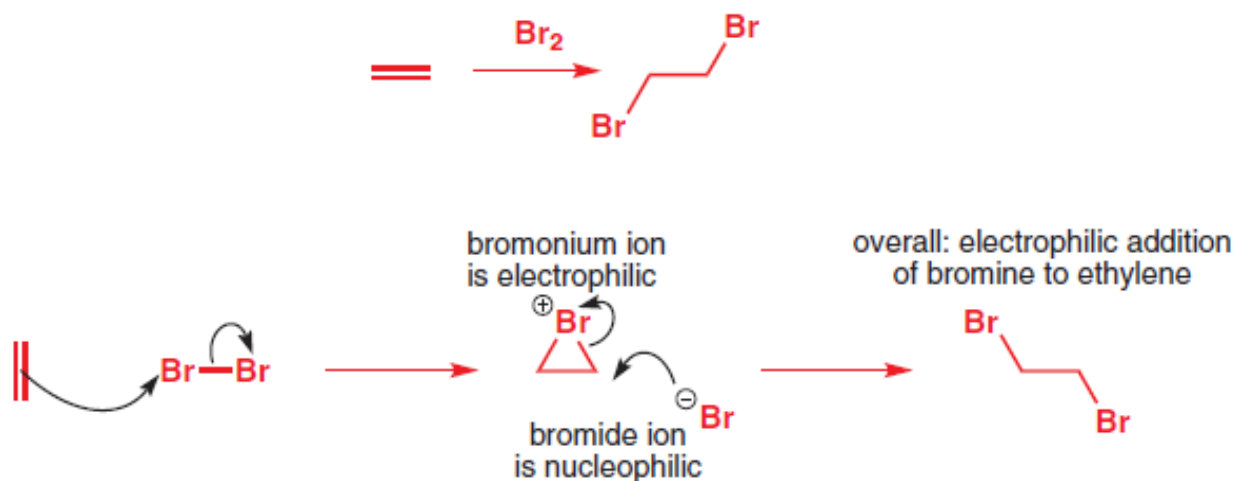




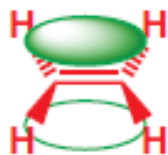
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Mecanismo

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



alkene = nucleophile

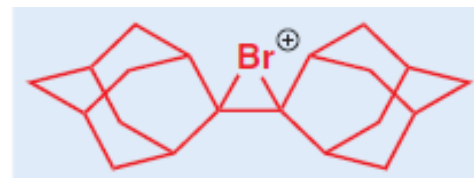


HOMO = filled π orbital

Br₂ = electrophile



LUMO = empty σ^* orbital

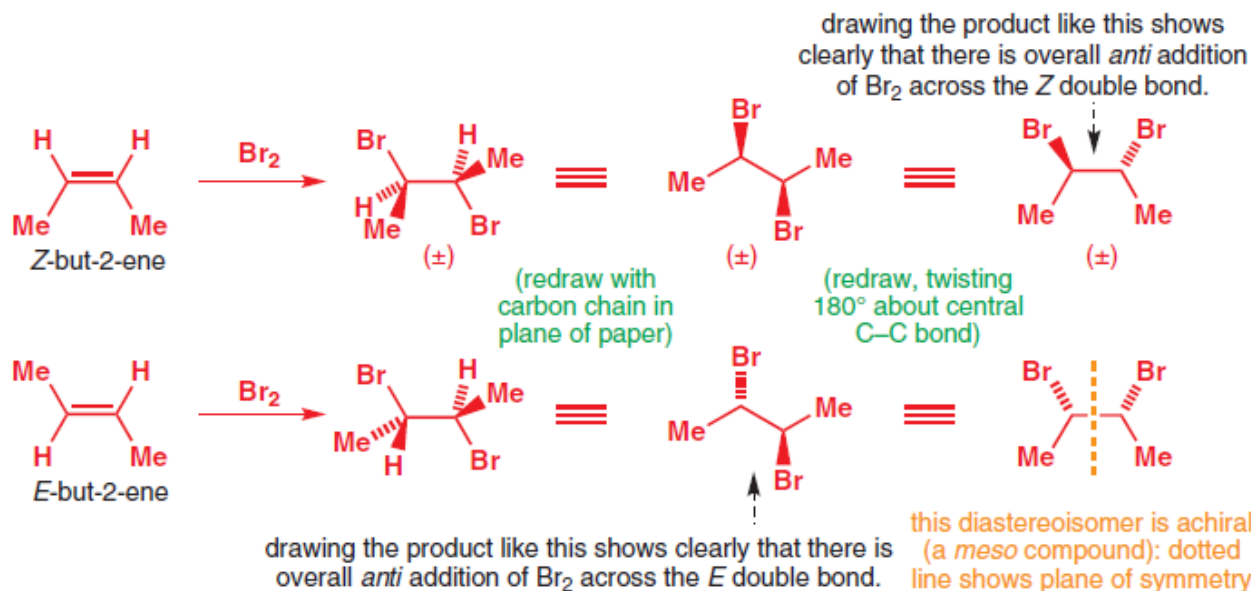
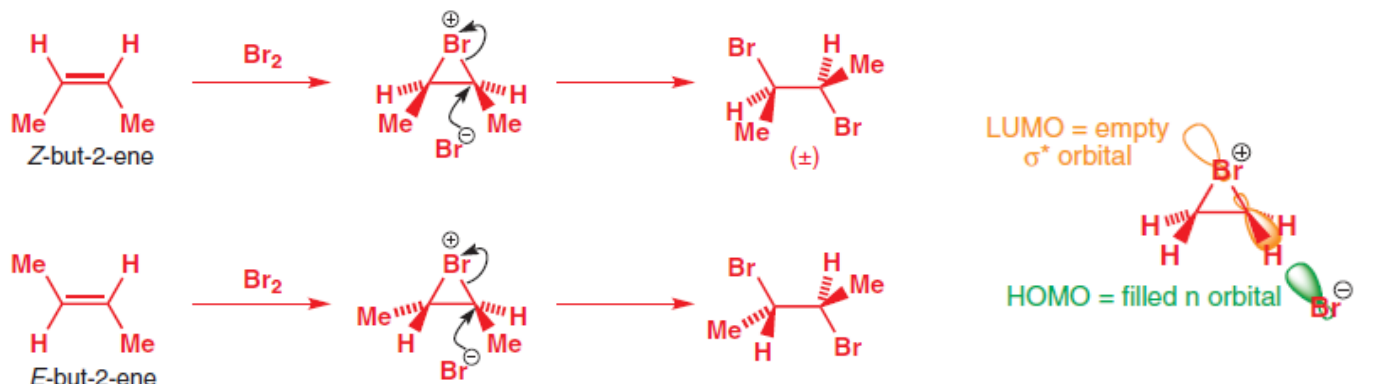




Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Stereoquímica

- O ataque do brometo ao bromônio é anti.

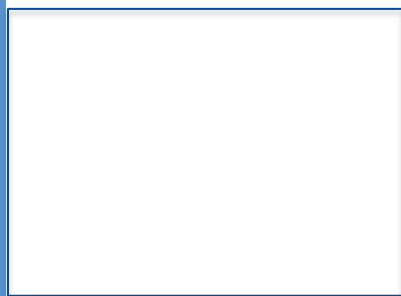
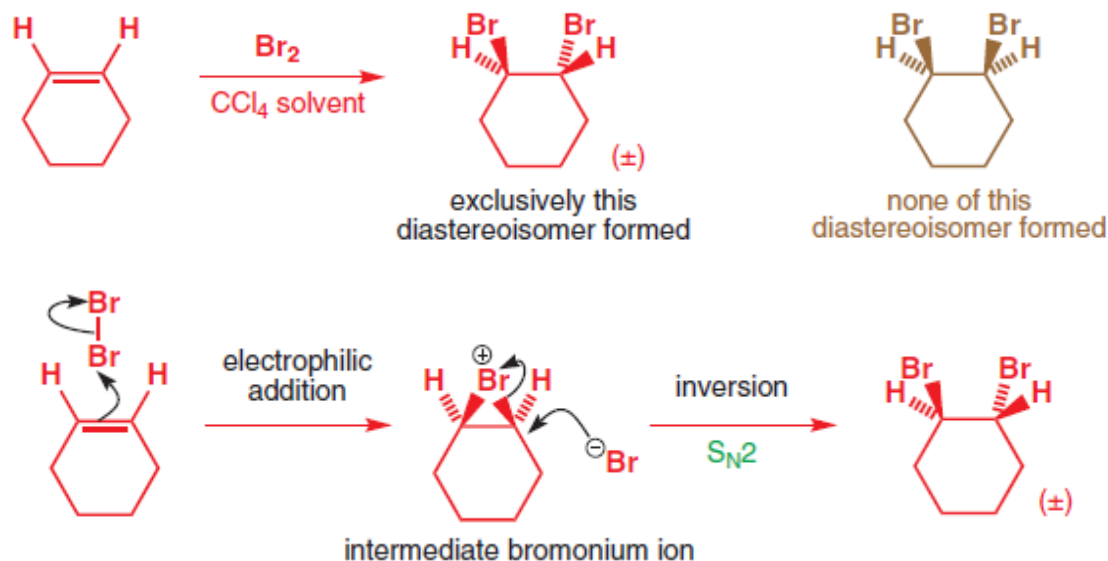




Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br₂ | Stereoquímica

- O ataque do brometo ao bromônio é anti.

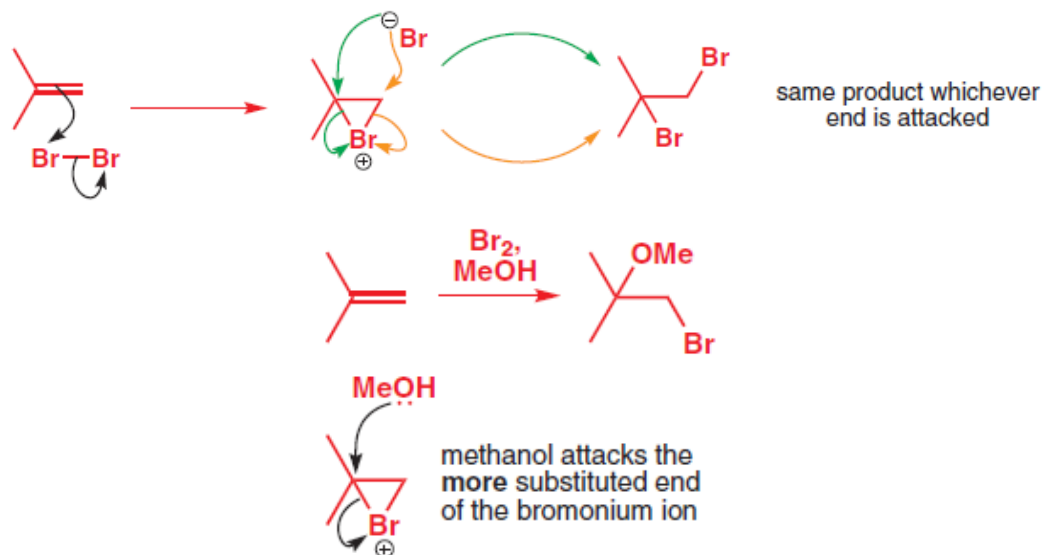




Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Br_2 na presença de outro Nu | Regiosseletividade

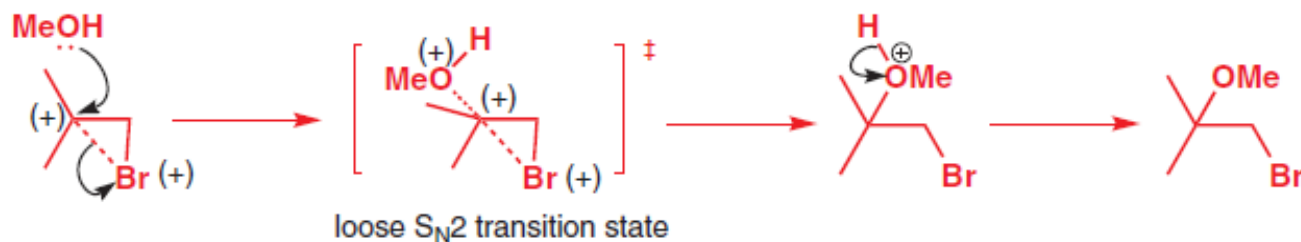
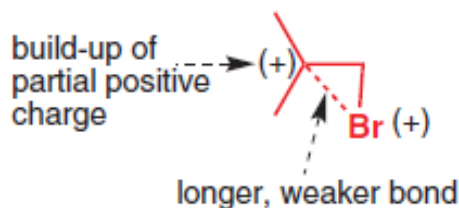
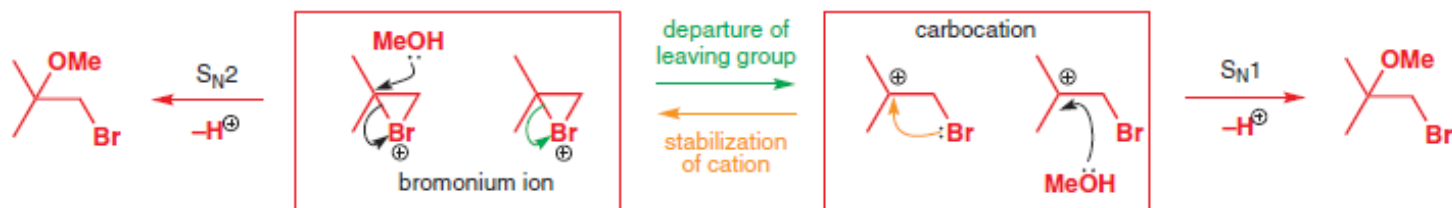
- Na presença de outro nucleófilo, bromônio não simétrico tem a possibilidade de formar diferentes compostos.



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

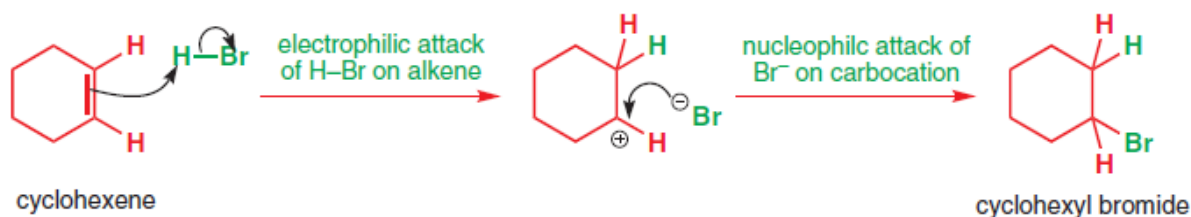




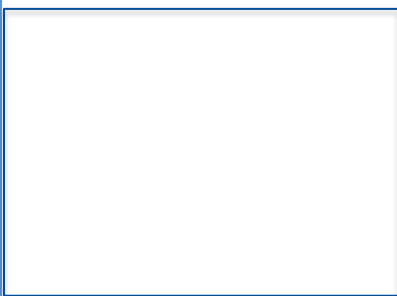
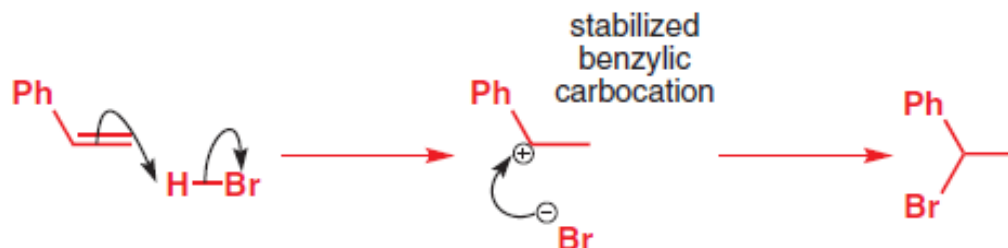
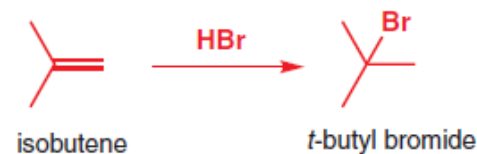
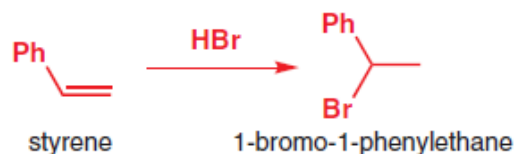
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de H-X | Mecanismo e regioseletividade

- 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.

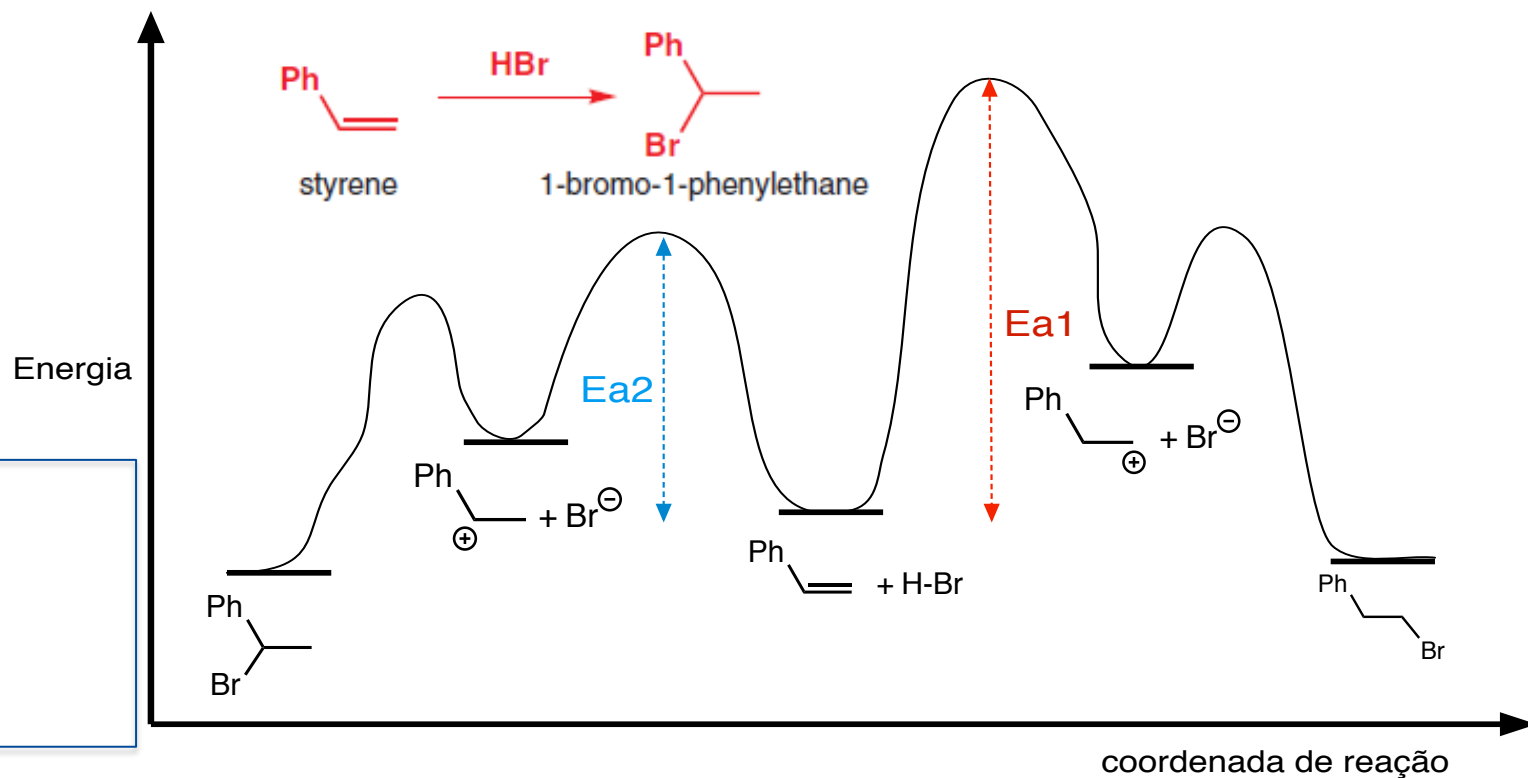


- O que acontece quando o alceno não é simétrico e há a possibilidade de se formar dois carbocátions diferentes?



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.





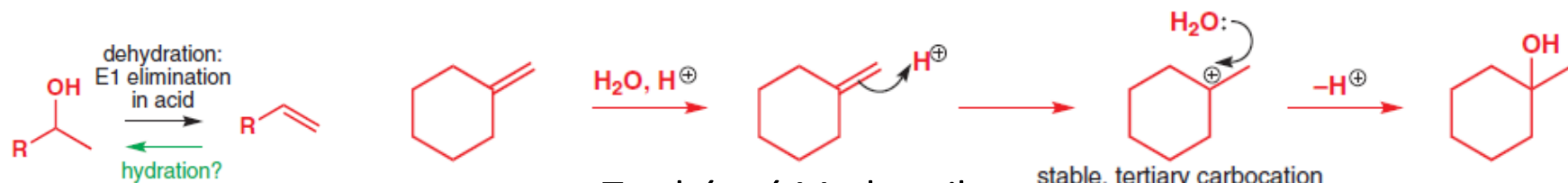
Adição Eletrofílica à Alcenos

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?????

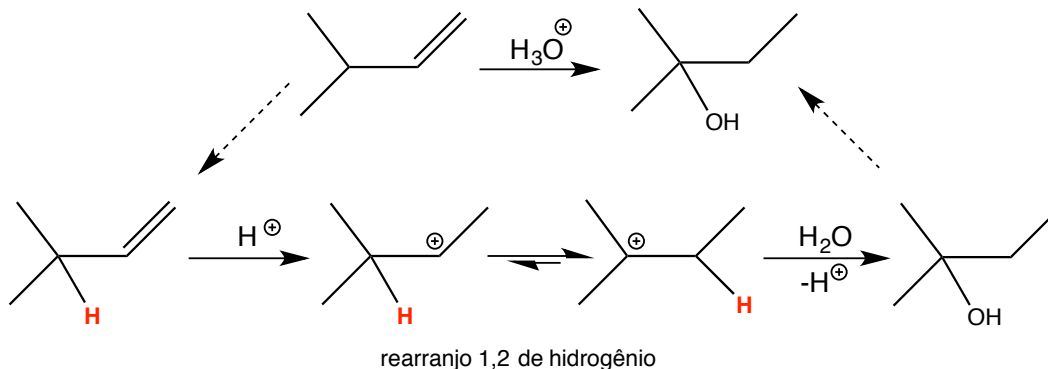
Adição de H_3O^+ | Mecanismo



Também é Markovnikov

- Na adição de H_3O^+ pode acontecer rearranjo.

Lembre-se: Carbocátions podem sofrer rearranjo!

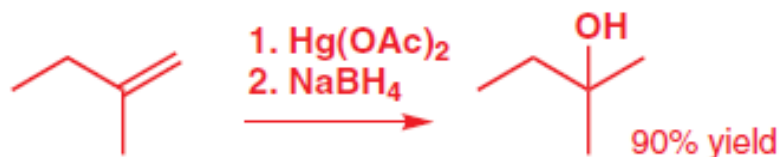


rearranjo 1,2 de hidrogênio

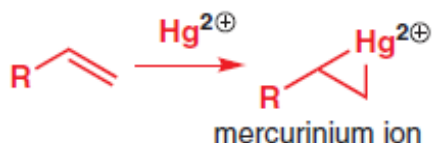


Adição Eletrofílica à Alcenos

Oximercurização-desmercurização | Mecanismo

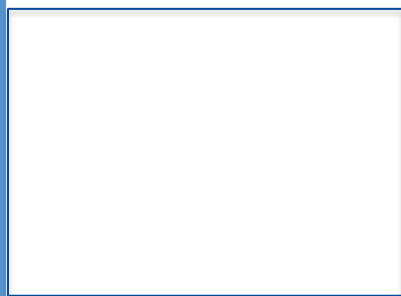
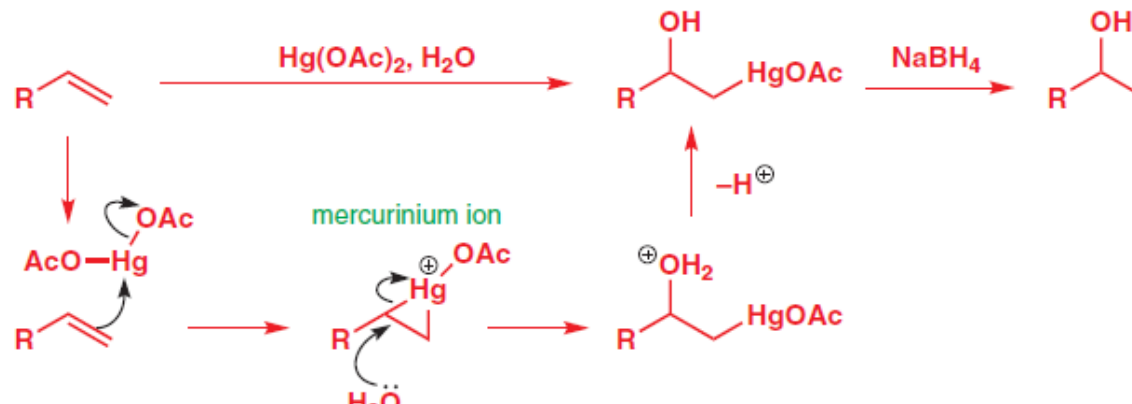


Oximercurização-desmercurização também é Markovnikov



Não há rearranjo!!

Esta etapa é radicalar

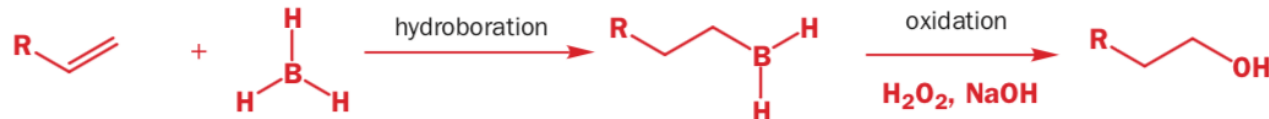
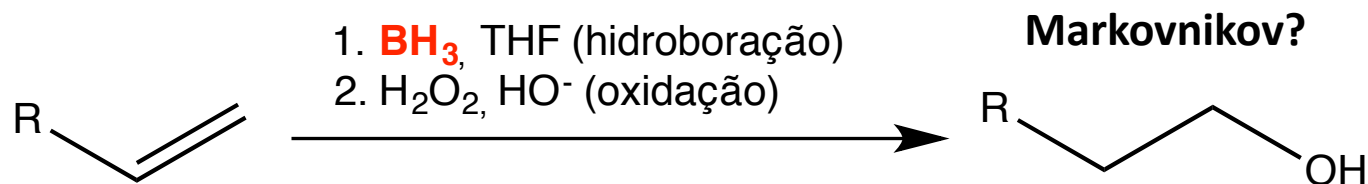




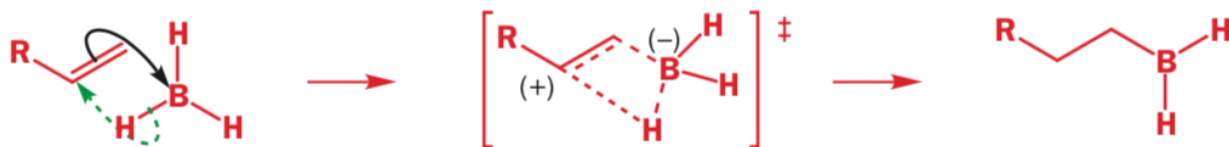
Adição Eletrofílica à Alcenos

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.

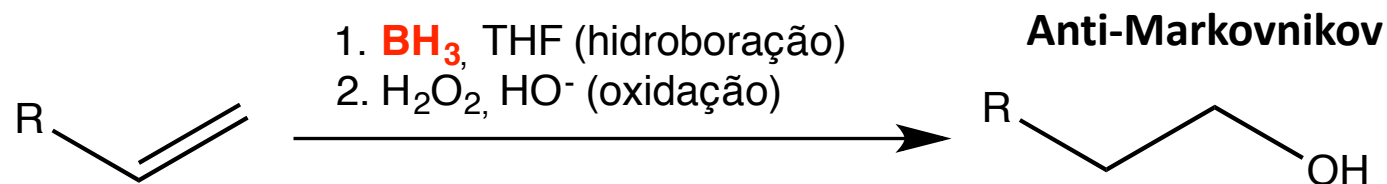




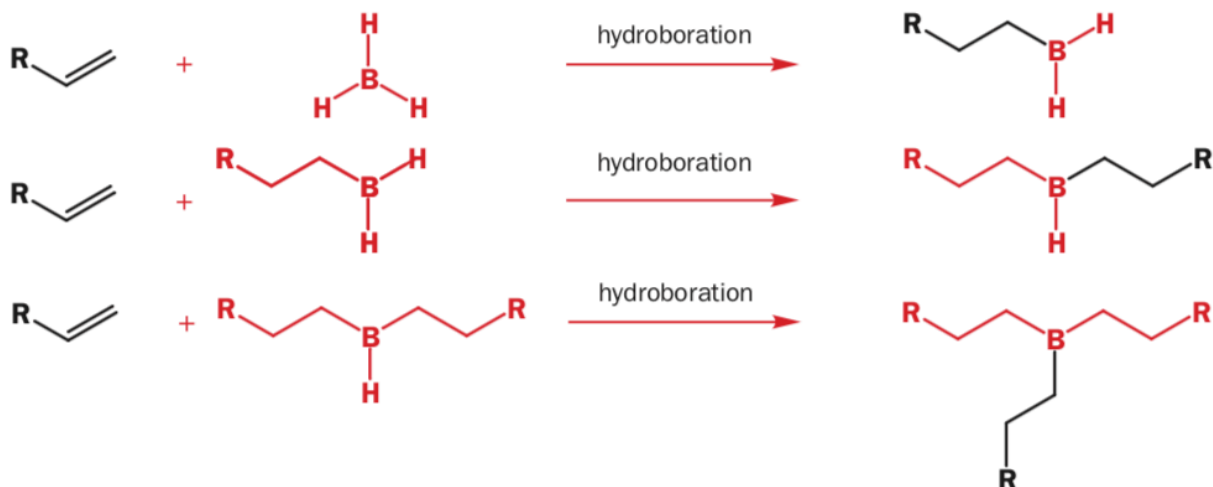
Adição Eletrofílica à Alcenos

Adição de Boranas | Mecanismo e regioselectividade

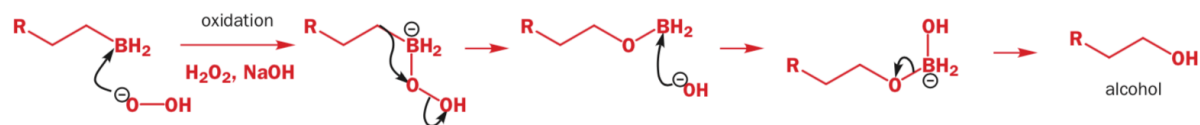
- Alcenos reagem com boranas, formando álcoois em duas etapas.



Primeira etapa



Segunda etapa

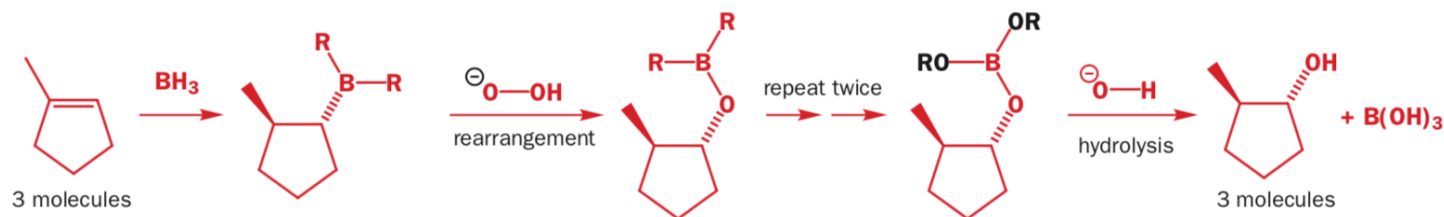




Adição Eletrofílica à Alcenos

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.

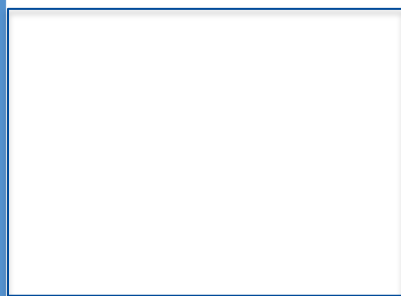
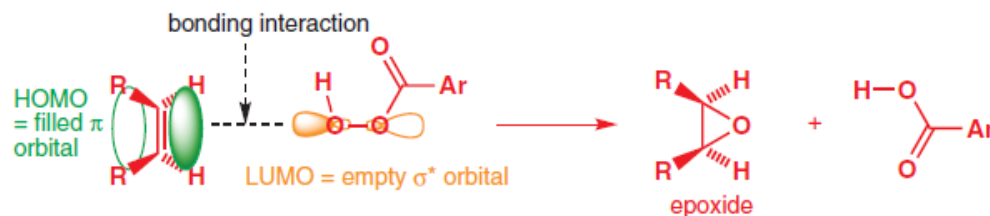
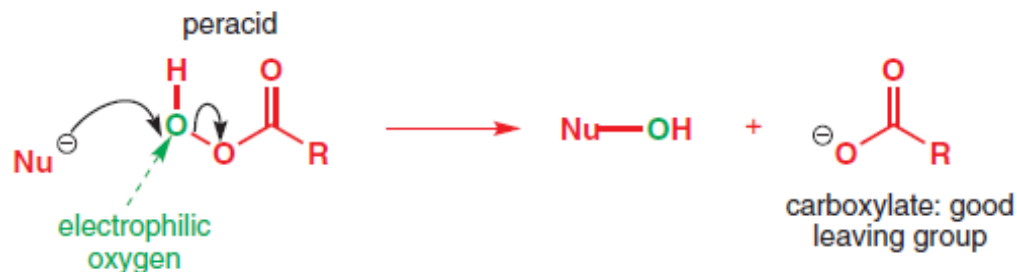
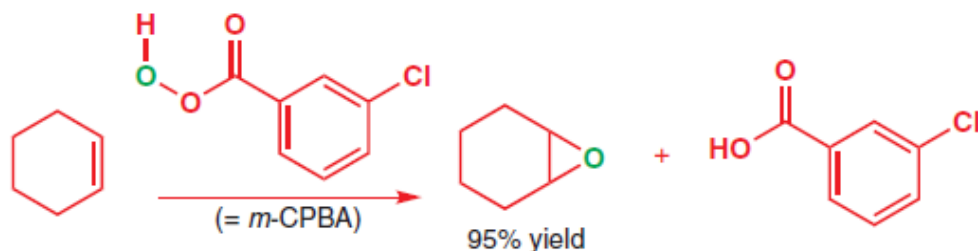




Adição Eletrofílica à Alcenos

Formação de Epóxidos | Mecanismo

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

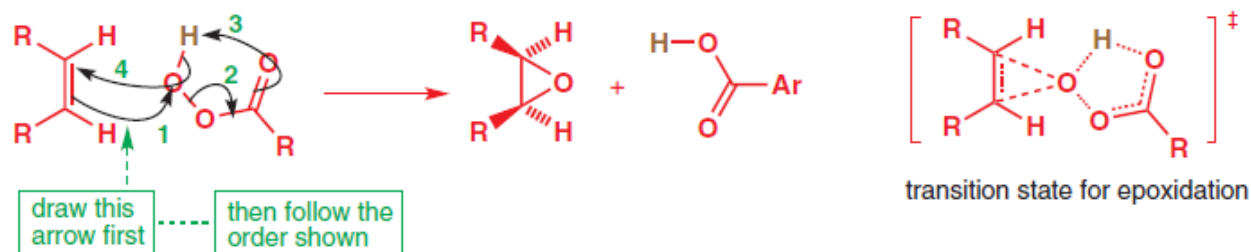




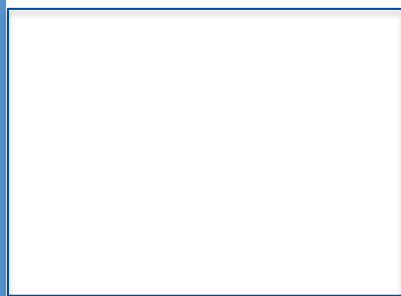
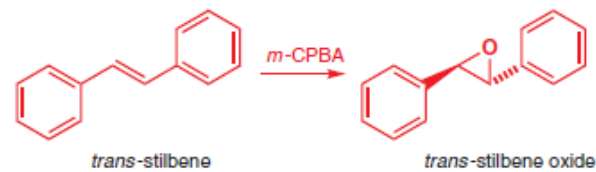
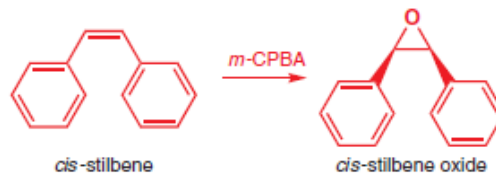
Adição Eletrofílica à Alcenos

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*

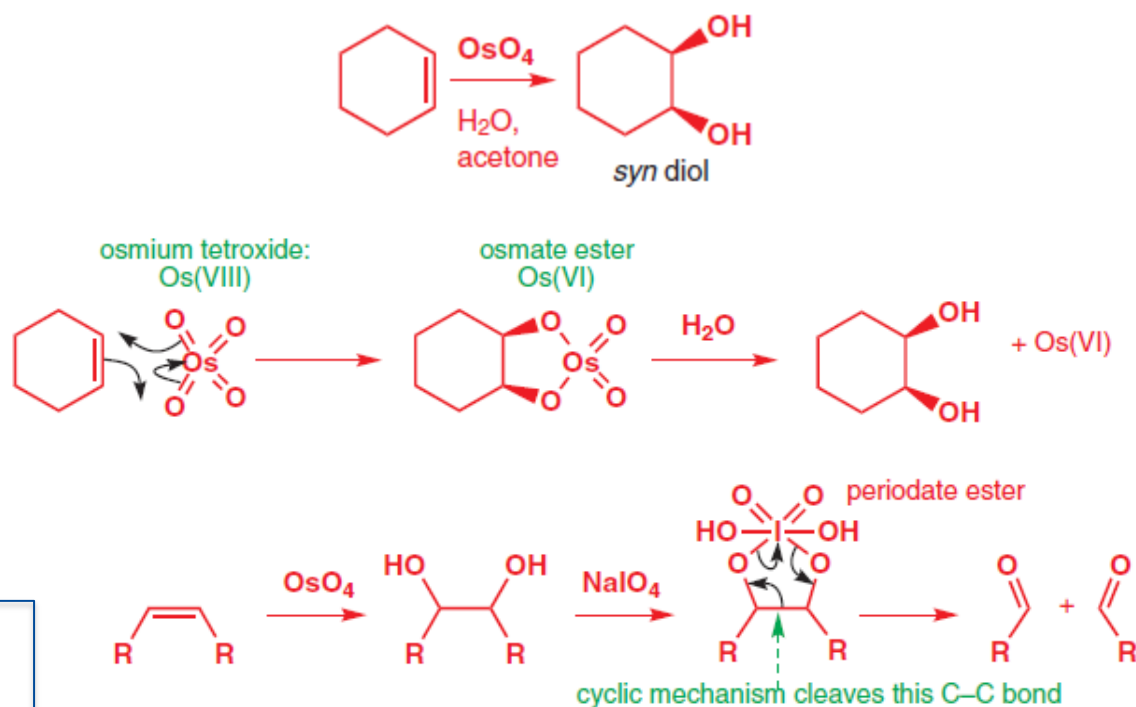




Adição Eletrofílica à Alcenos

OUTRAS REAÇÕES ONDE O ALCENO É OXIDADO

- Alcenos com OsO_4 .

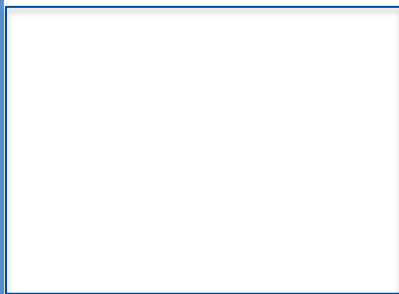
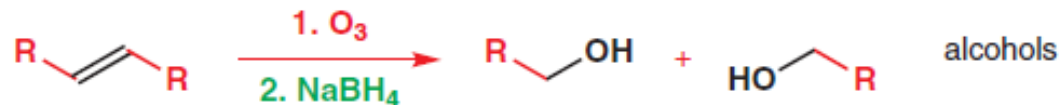
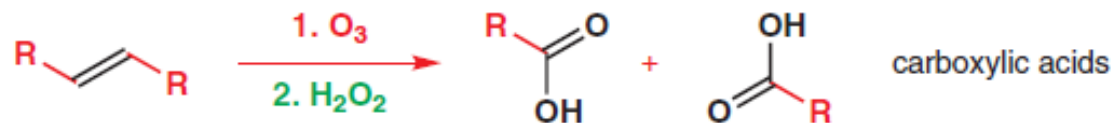
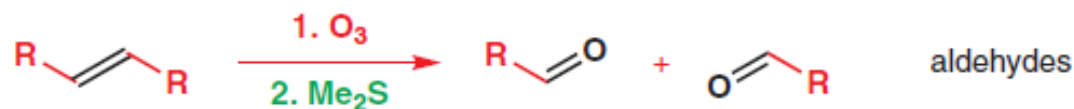
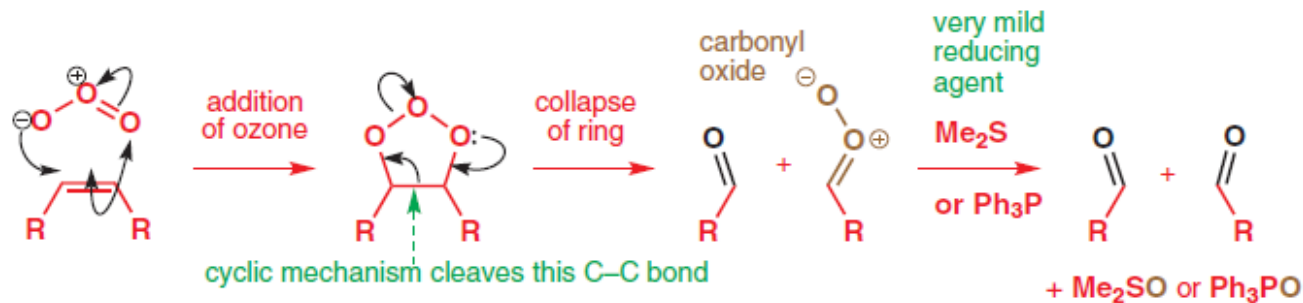




Adição Eletrofílica à Alcenos

OUTRAS REAÇÕES ONDE O ALCENO É OXIDADO

- Ozonólise de alcenos.





Adição Eletrofílica à Alcenos

RESUMO

