

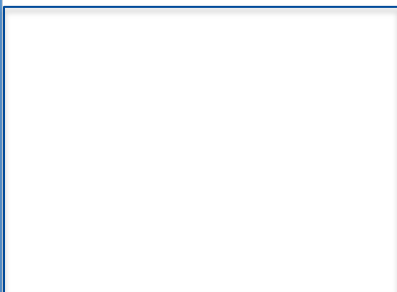


QFL0342 - Reatividade dos Compostos Orgânicos

Aula 5. Adição/Substituição Nucleofílica Acíclica

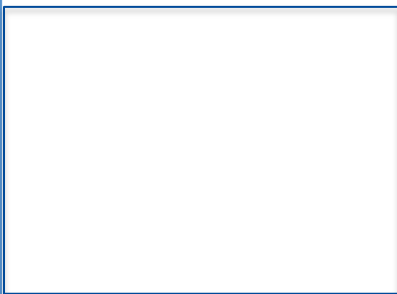
Aula Comentada – Parte 1

Cassius V. Stevani & Erick L. Bastos





Leitura recomendada. Clayden, Greeves, Warren, Wothers, 2ª edição, cap. 6, 10, 11 e 23

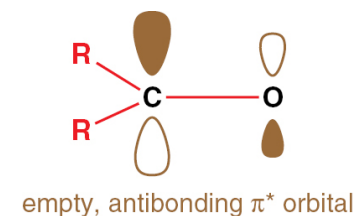
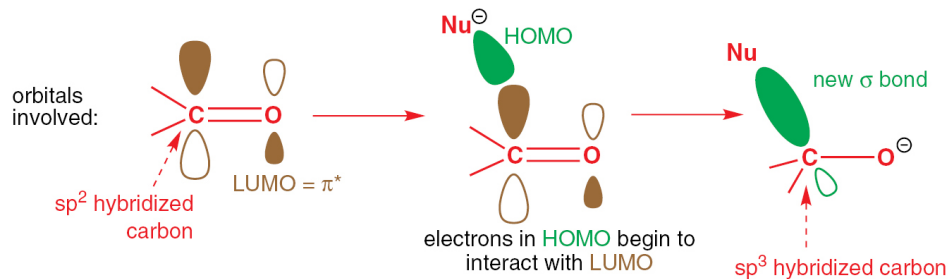




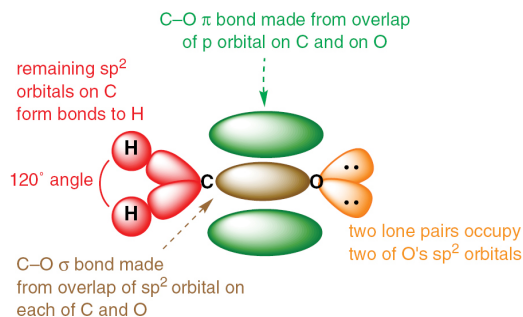
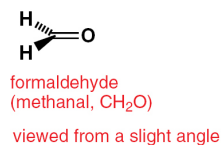
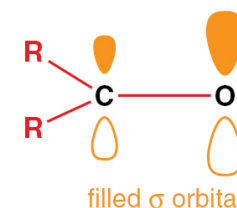
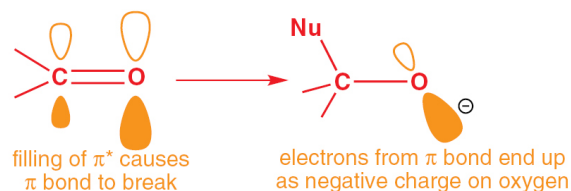
Adição Nucleofílica Acíclica

Adição Acíclica

- Orbital molecular explica a reatividade da carbonila.



while at the same time...

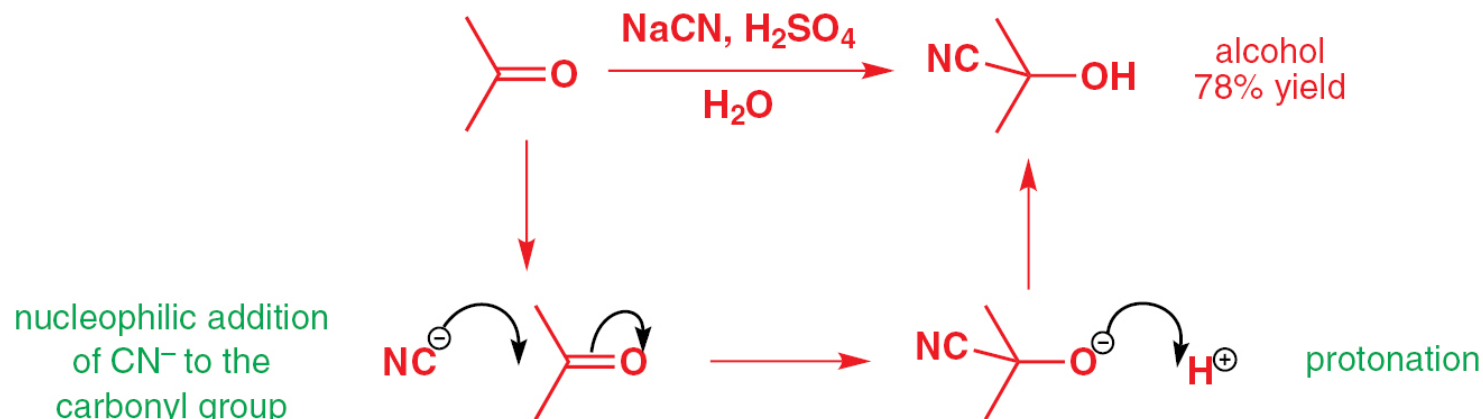




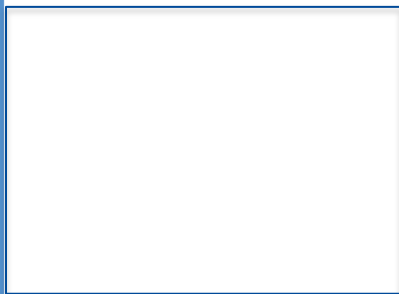
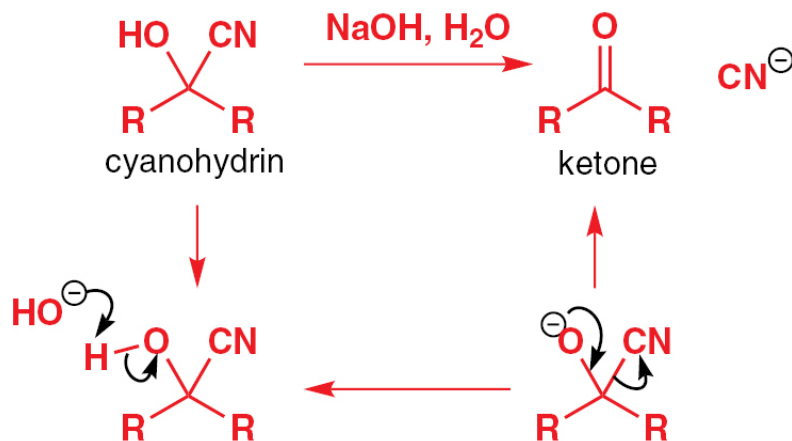
Adição Nucleofílica Acíclica

Adição Acíclica

- Formação de cianoidrinas – **Adição de cianeto.**



- Reação para a formação de cianoidrinas é reversível.

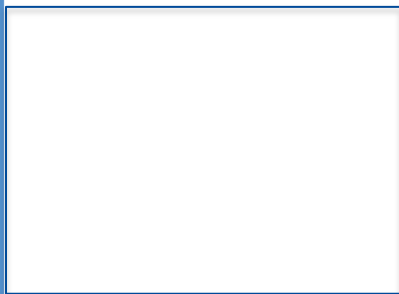
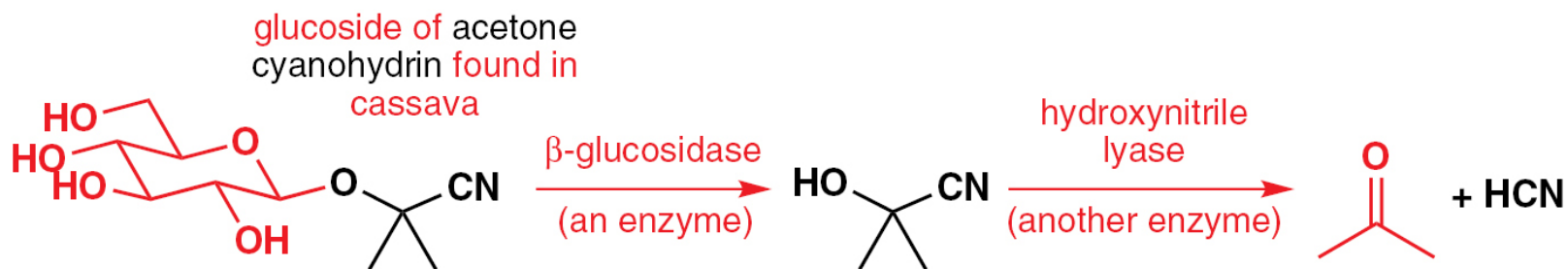




Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

Curiosidade

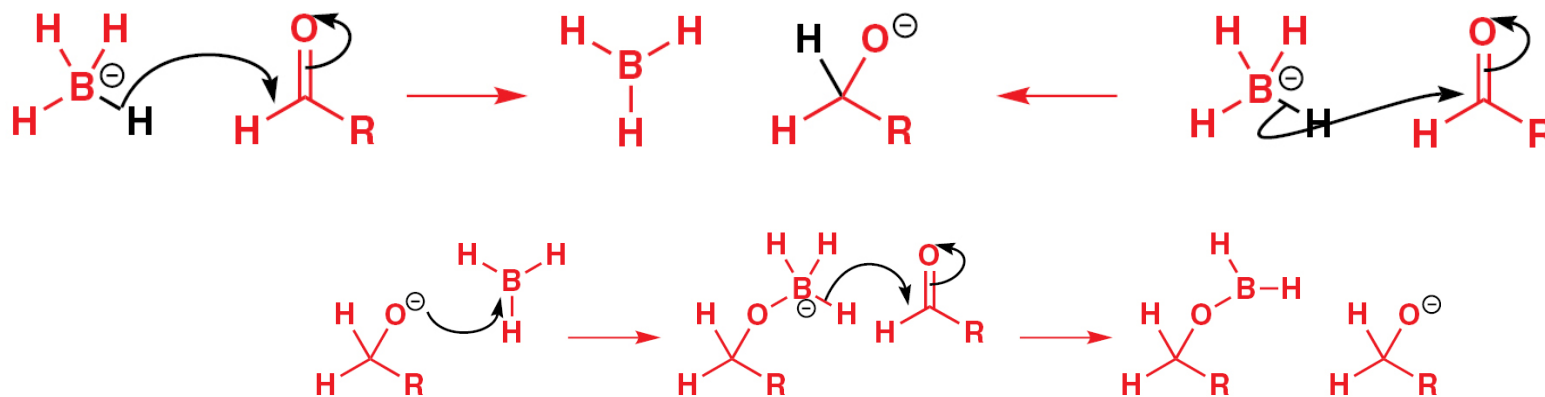
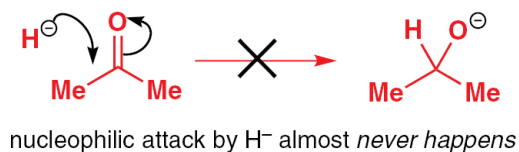




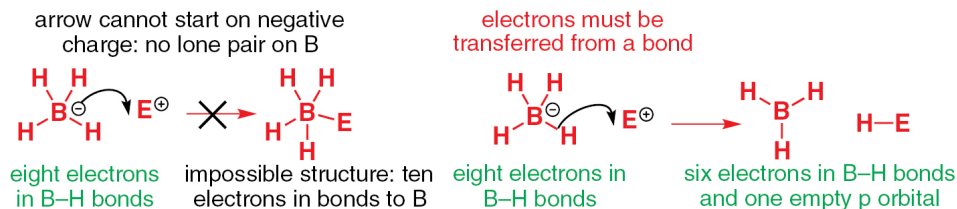
Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

- Adição de hidreto, redução da carbonila por NaBH_4 .



Estequiometria é 4:1

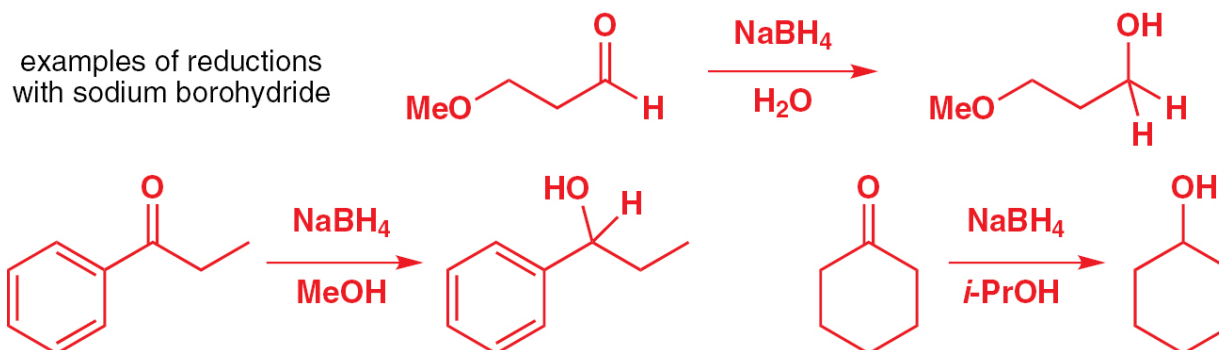




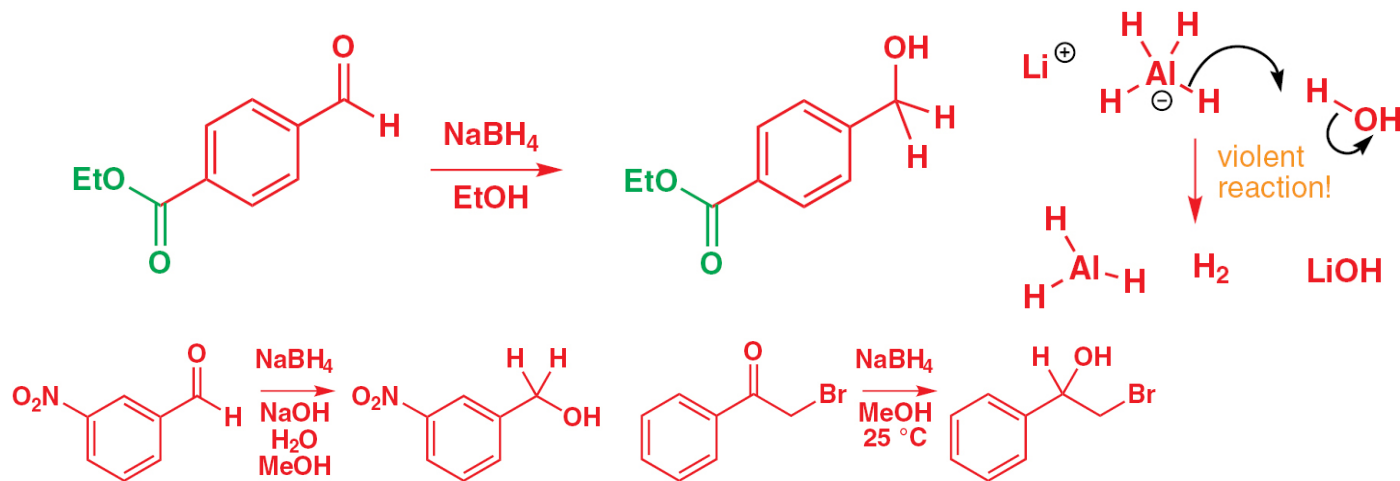
Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

- Adição de hidreto, redução da carbonila por NaBH_4 .



- NaBH_4 é um agente redutor mais seletivo e brando do que LiAlH_4 , reduzindo somente carbonila de aldeído e cetona. Não reduz grupo nitro ou faz substituição.

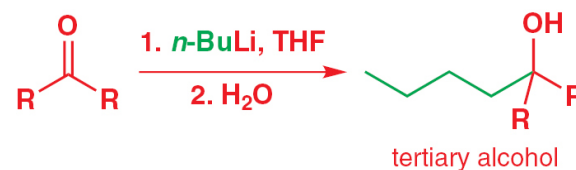
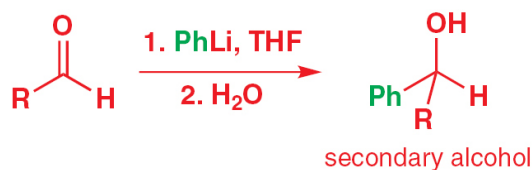
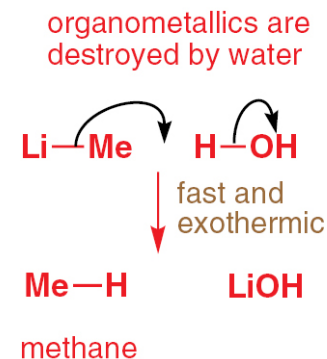
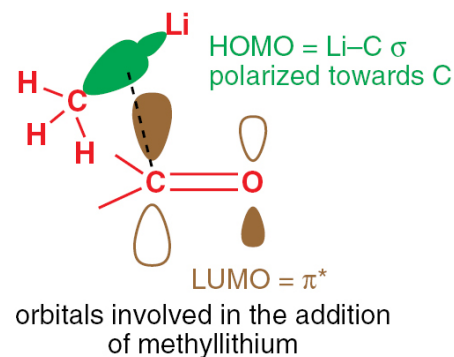
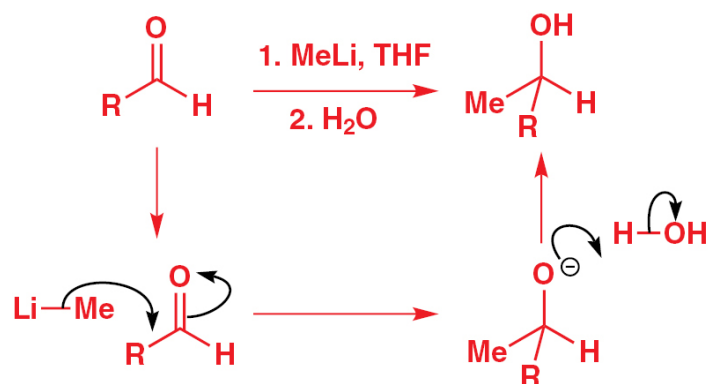




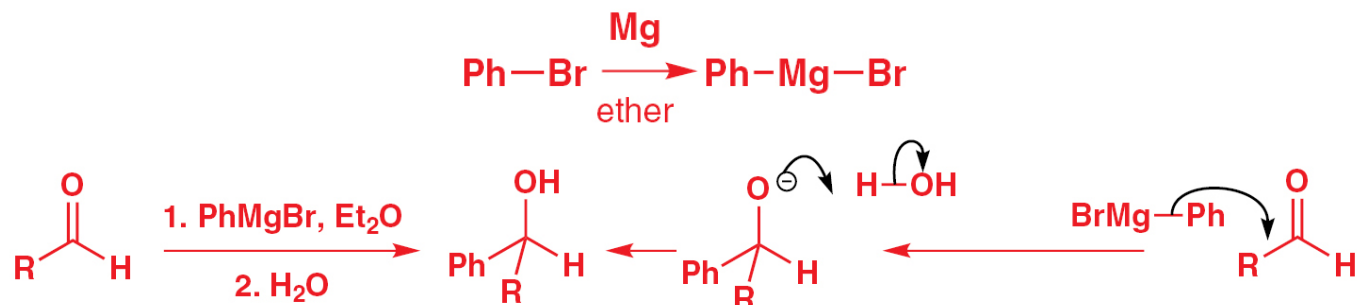
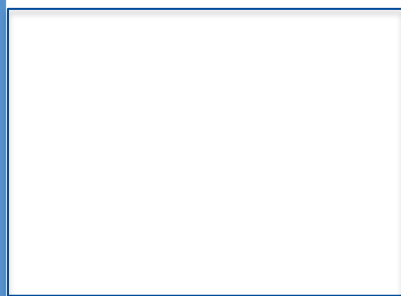
Adição Nucleofílica Acíclica

Adição Acíclica

- Adição de **organometálicos de lítio**.



- Adição de organometálicos de magnésio, **reagente de Grignard**.

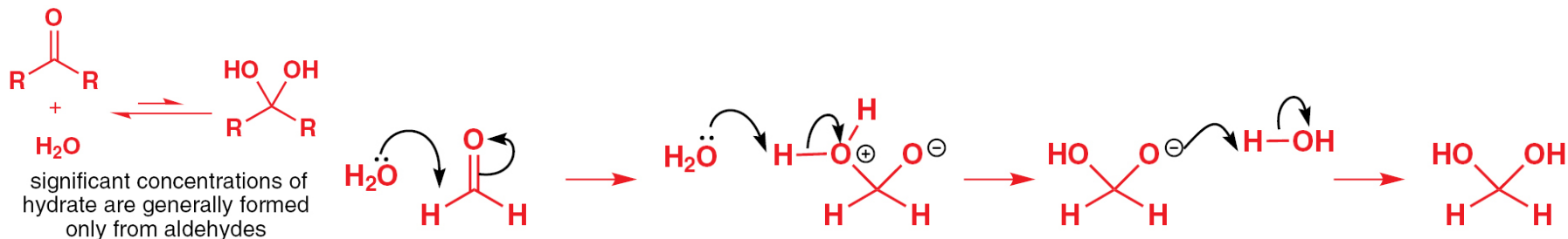




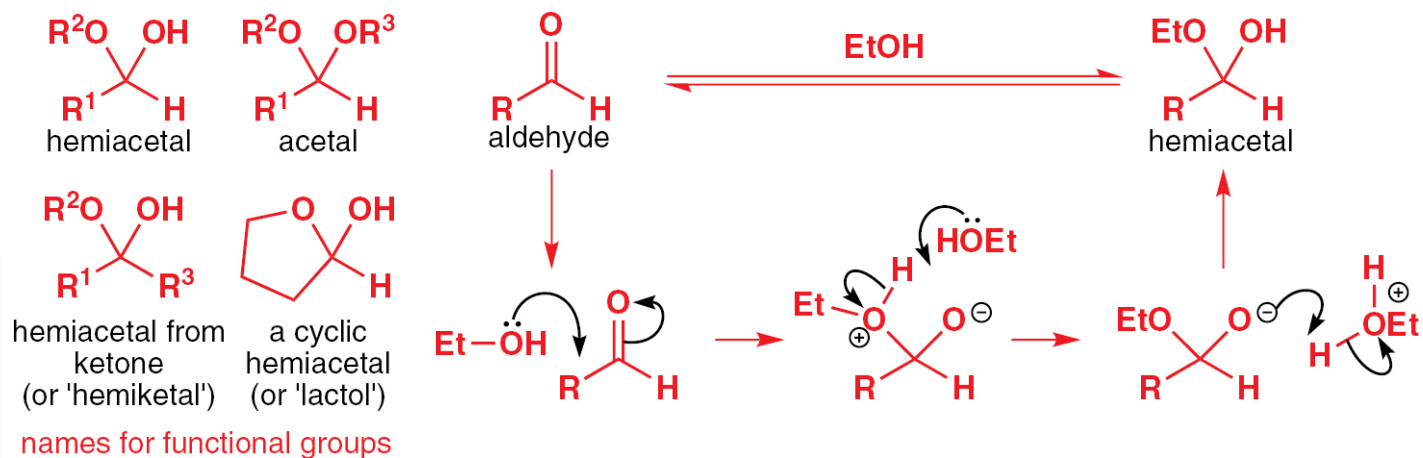
Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

- Compostos carbonílicos em água existem na forma de **hidrato**.



- Já álcoois formam **hemiacetal** ou **acetal**.

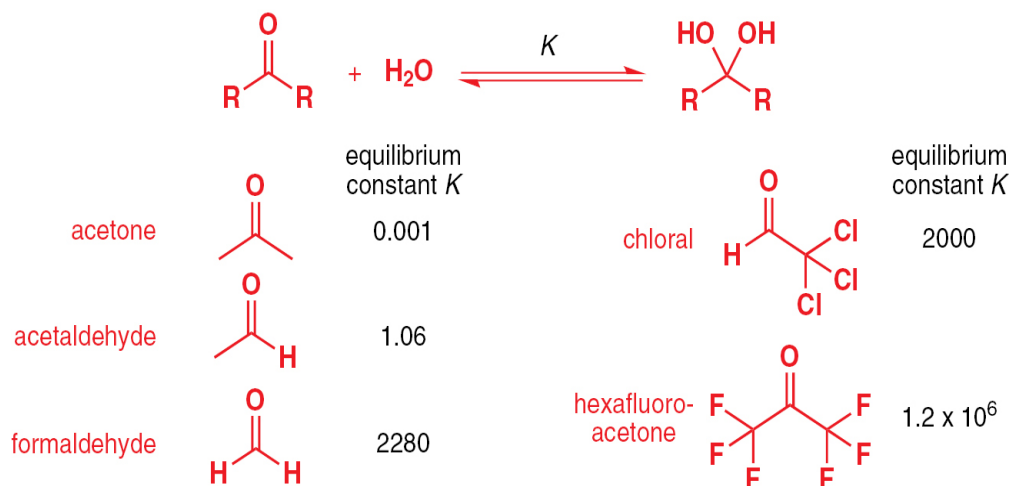




Adição Nucleofílica Acídica

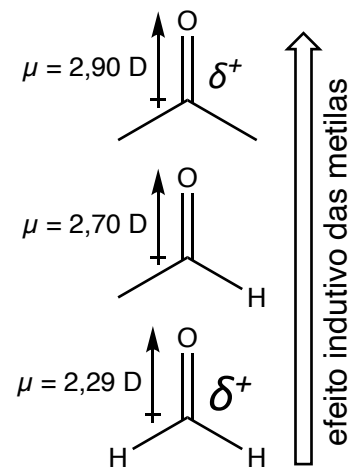
Adição Acídica

- Dois fatores são responsáveis pela maior reatividade de aldeídos em comparação com cetonas: a) eletrônico e b) estérico.



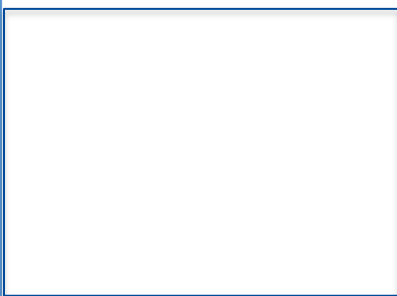
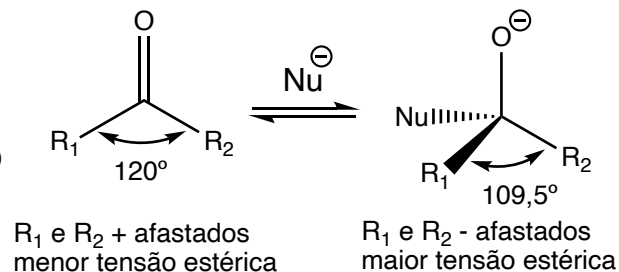
a) Eletrônico:

Hidrogênio é menos eletronegativo que grupos alquílicos, com isso o carbono da carbonila é mais positivo



b) Estérico:

Carbonila muda de hibridização. Quanto maior o grupo, mais favorável a mudança $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$.

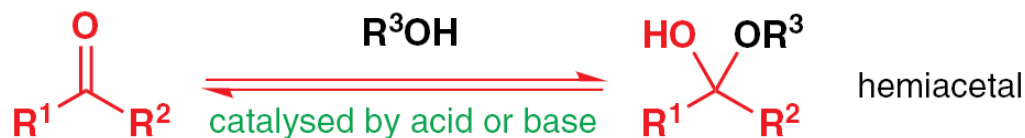
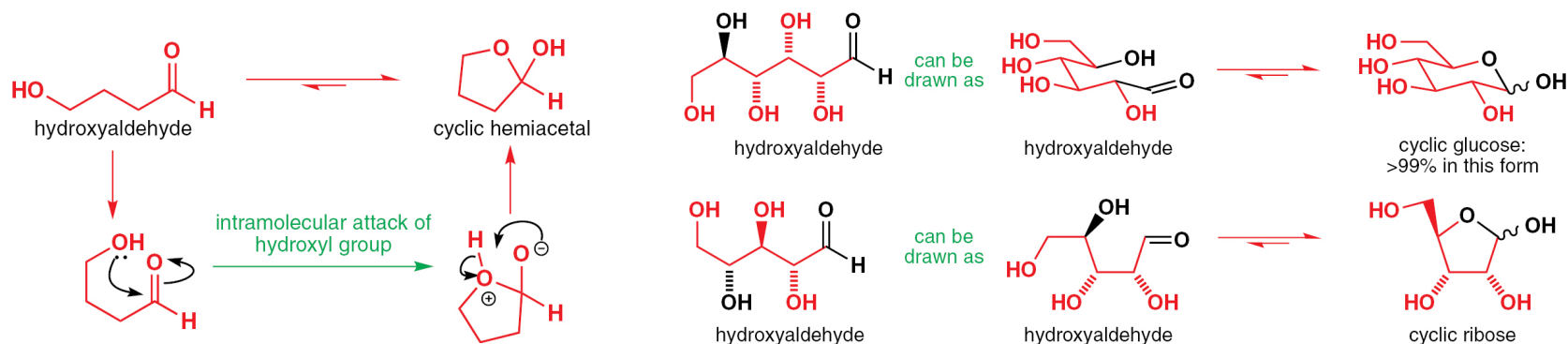




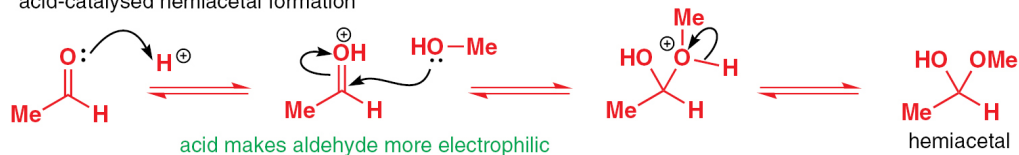
Adição Nucleofílica Acíclica

Adição Acíclica

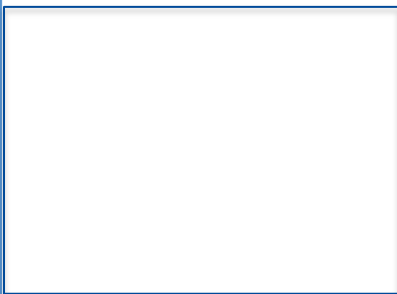
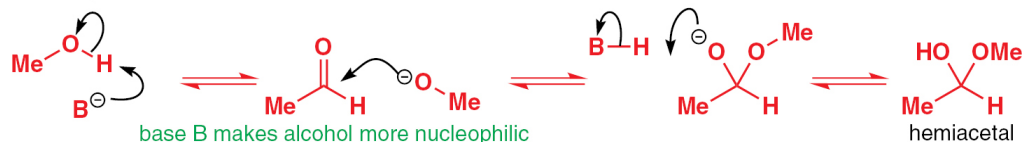
- Hemiacetais** podem ser cíclicos e a formação é **catalisada por ácido ou base**.



acid-catalysed hemiacetal formation



base-catalysed hemiacetal formation

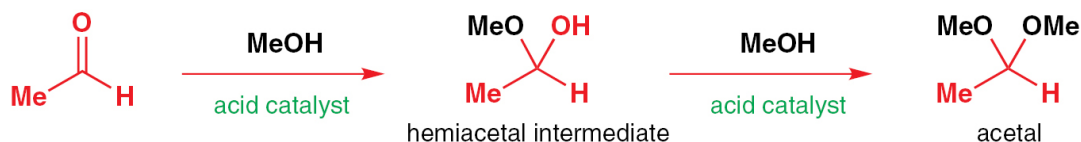




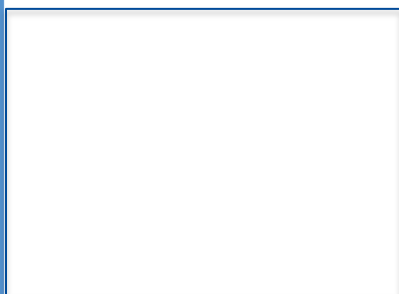
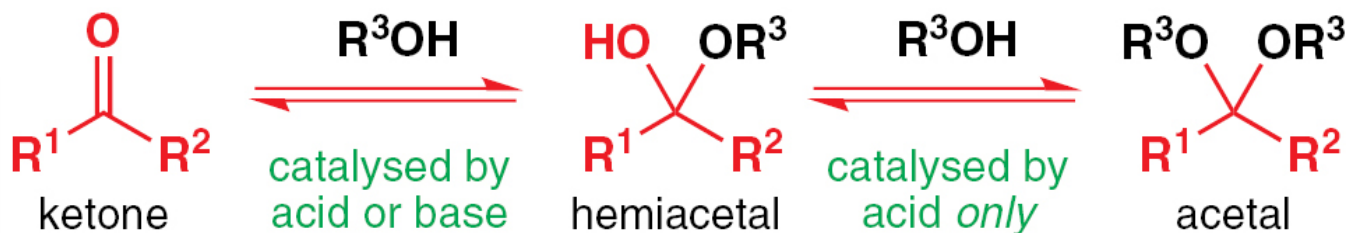
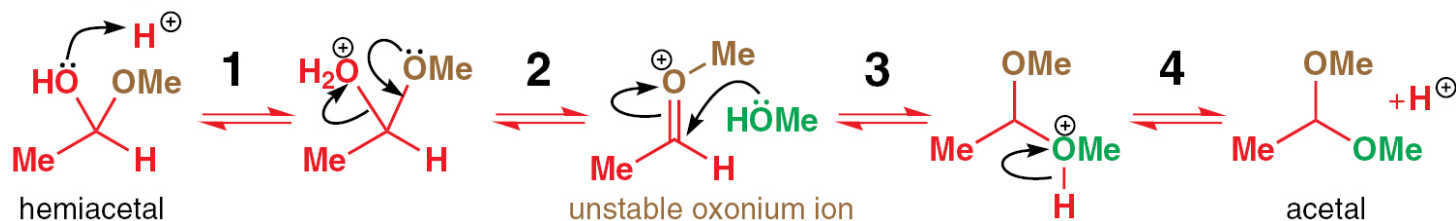
Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

- A formação de um **acetal** é catalisada por **ácido**.



acid-catalysed acetal formation from hemiacetal

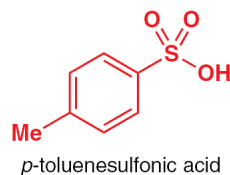
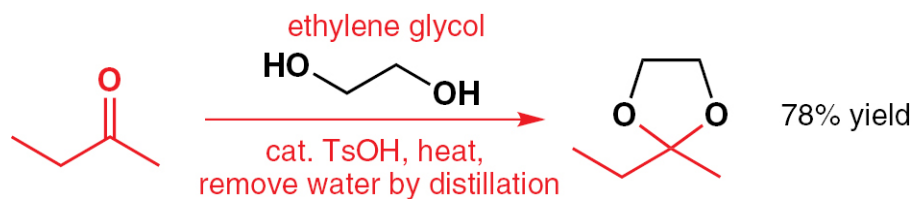




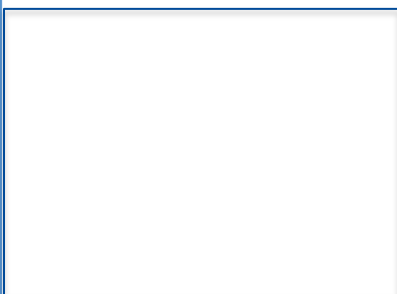
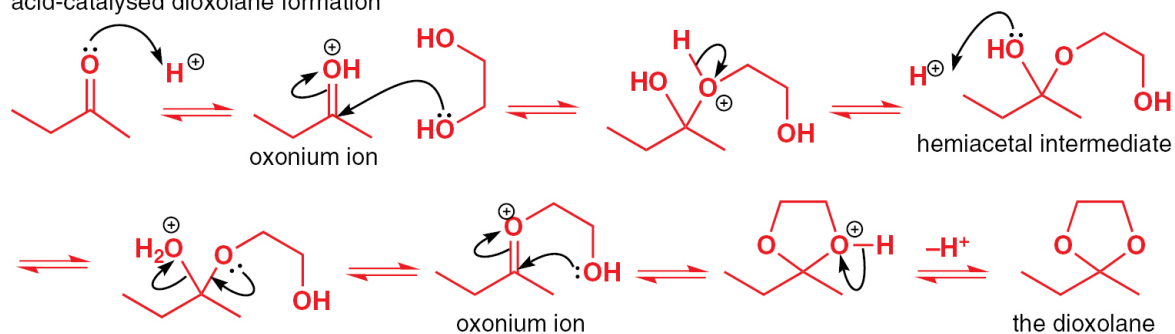
Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

- Acetais cíclicos e de enxofre (tioacetais) são mais estáveis.



acid-catalysed dioxolane formation

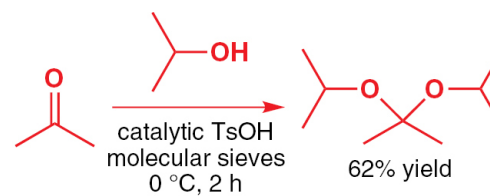
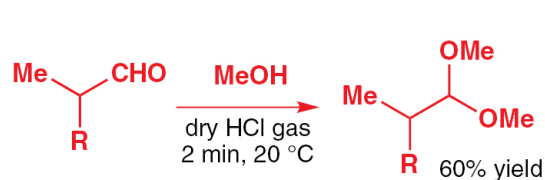
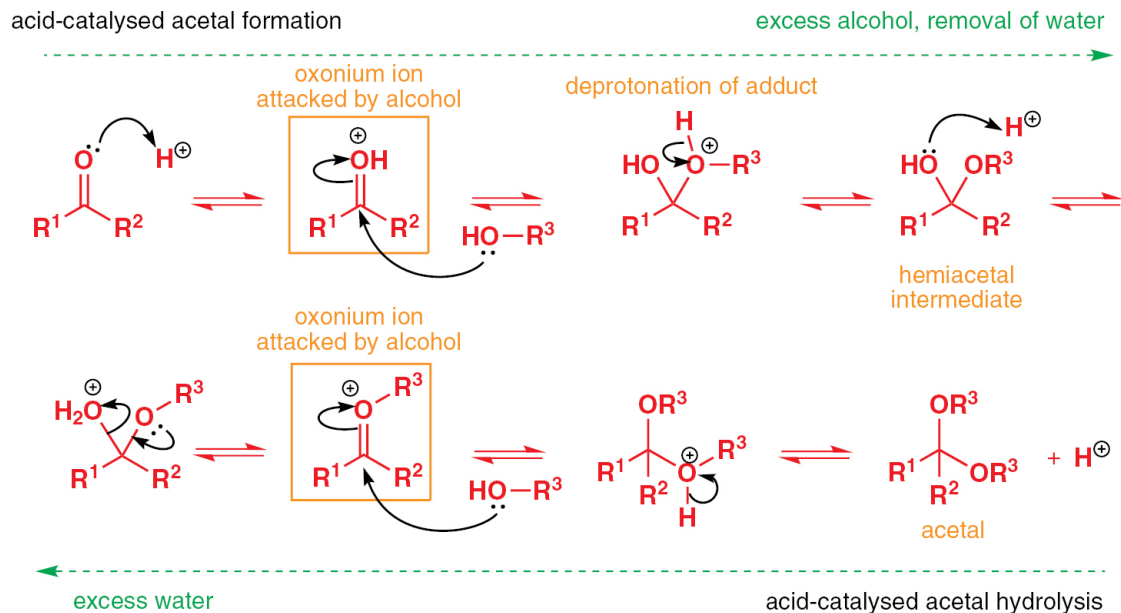




Adição Nucleofílica Acíclica

Adição Acíclica

- Deslocamento do equilíbrio na formação de **acetais**.

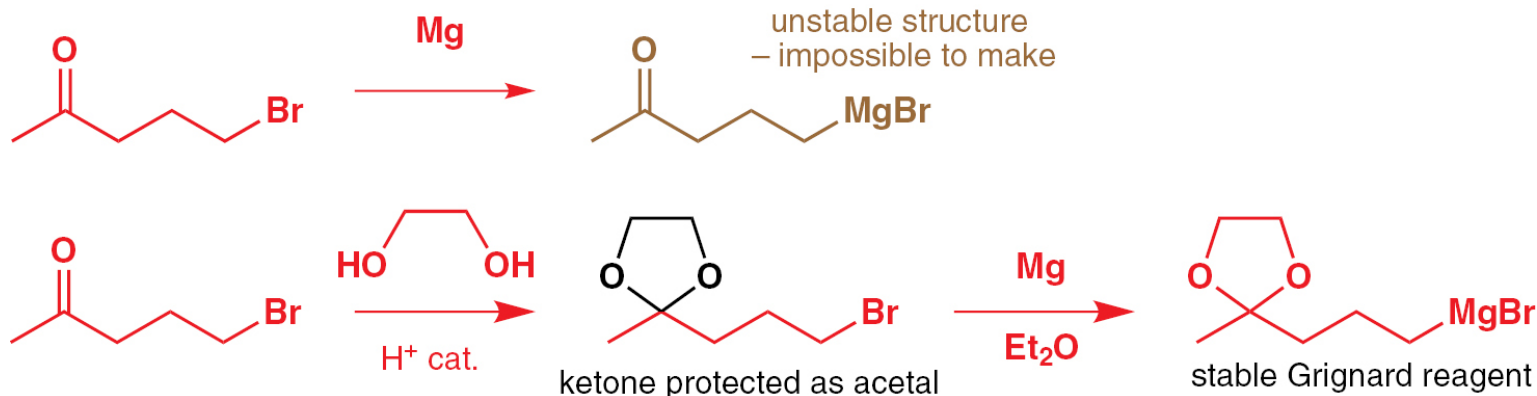




Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

- Acetais são grupos de proteção.

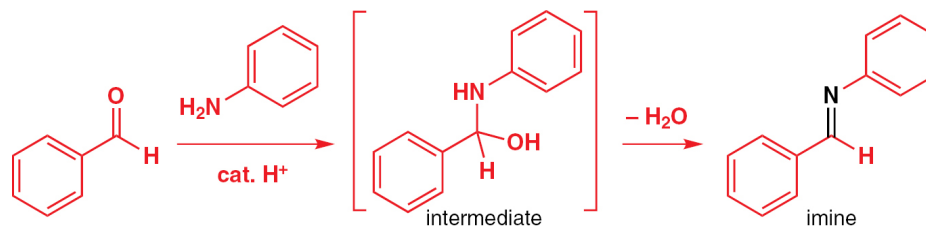




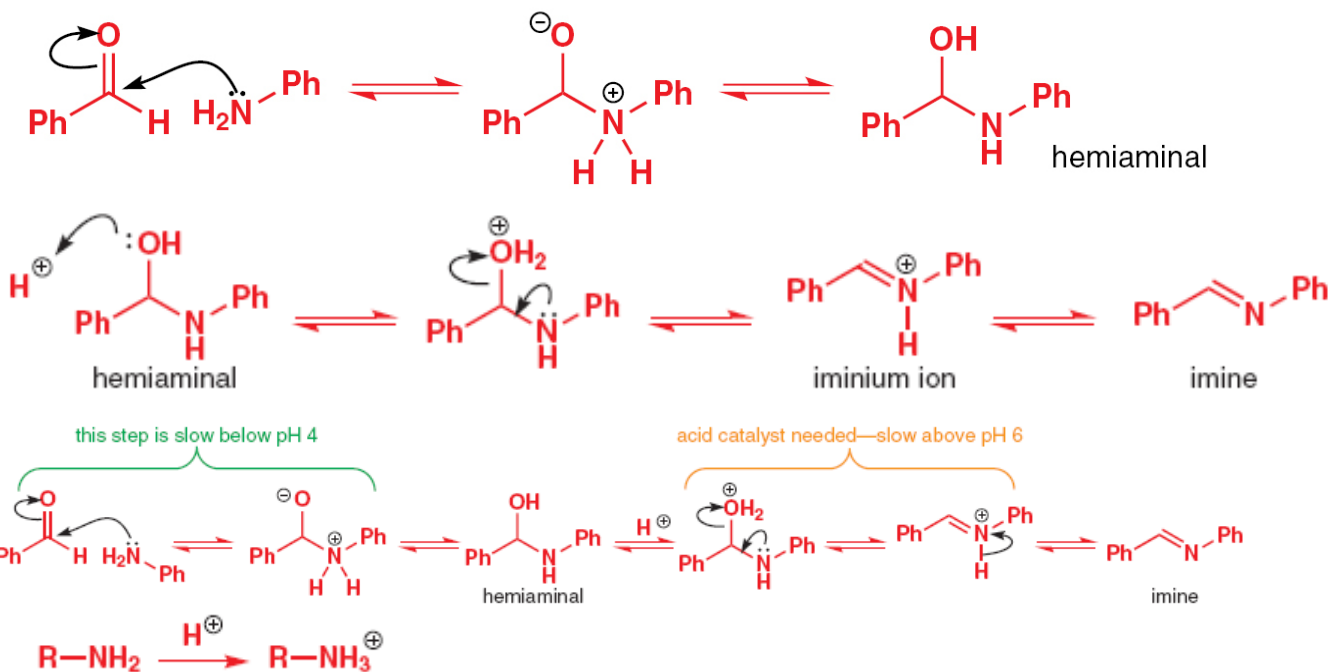
Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

- Aminas também reagem com compostos carbonílicos dando **iminas** ou **enaminas**.



First step in imine formation:
the amine attacks the carbonyl group to form the hemiaminal intermediate:

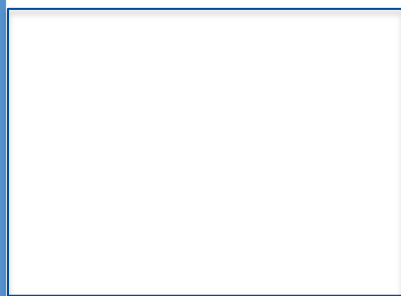
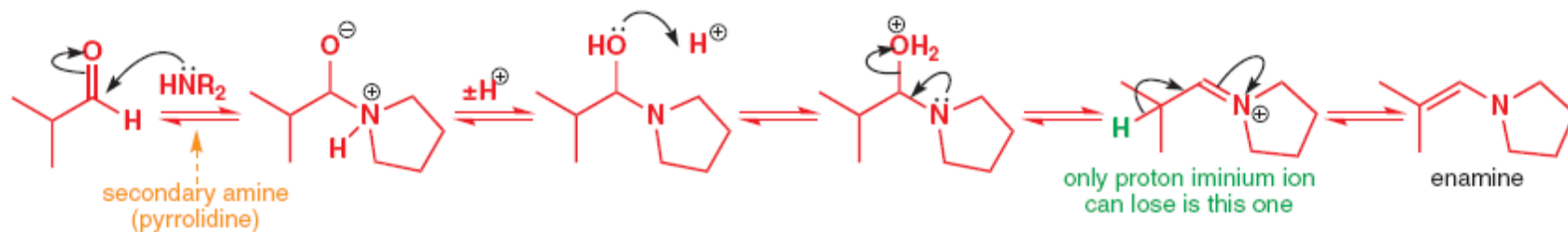
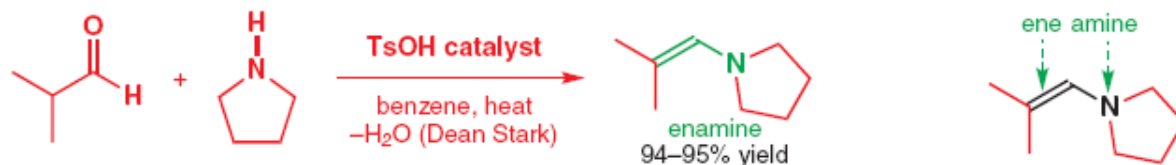




Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

- Formação de enaminas (no caso de amins secundárias).

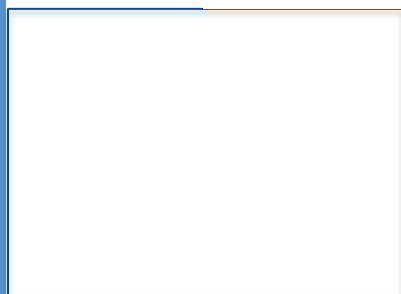
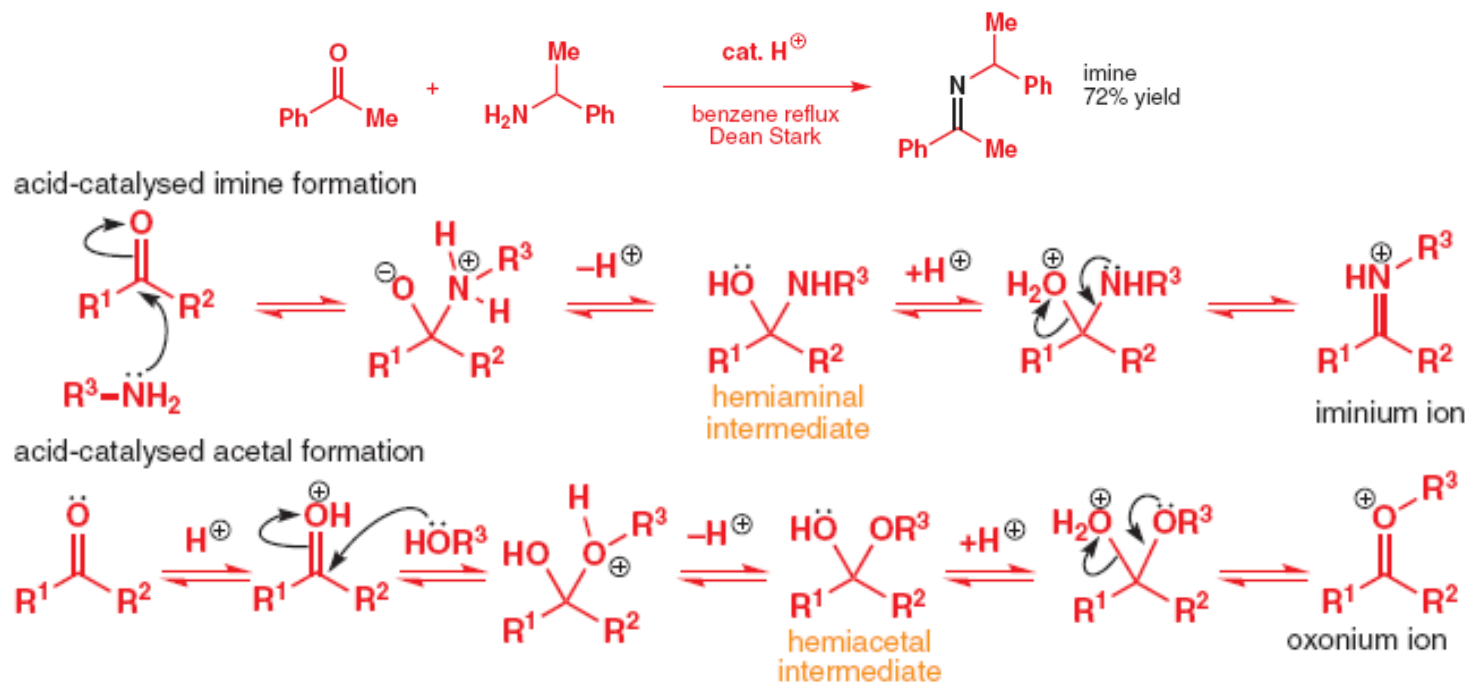




Adição Nucleofílica Acídica

Adição Acídica

- Assim como acetais, a formação de iminas é catalisada por ácido.





Deslocando o equilíbrio químico

- Aparelhagem para refluxo.

