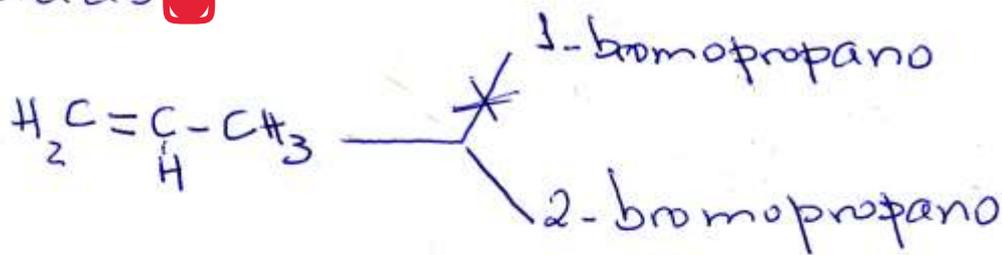
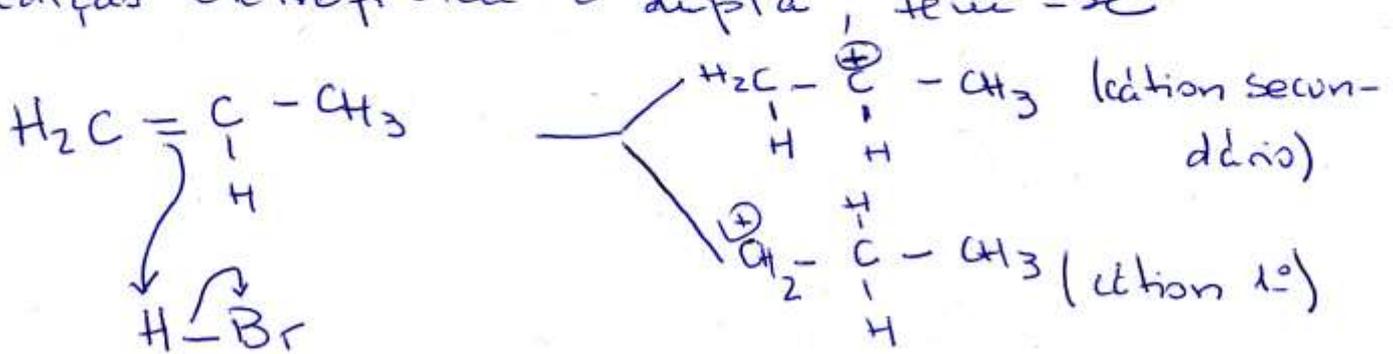


Exercício 1

2

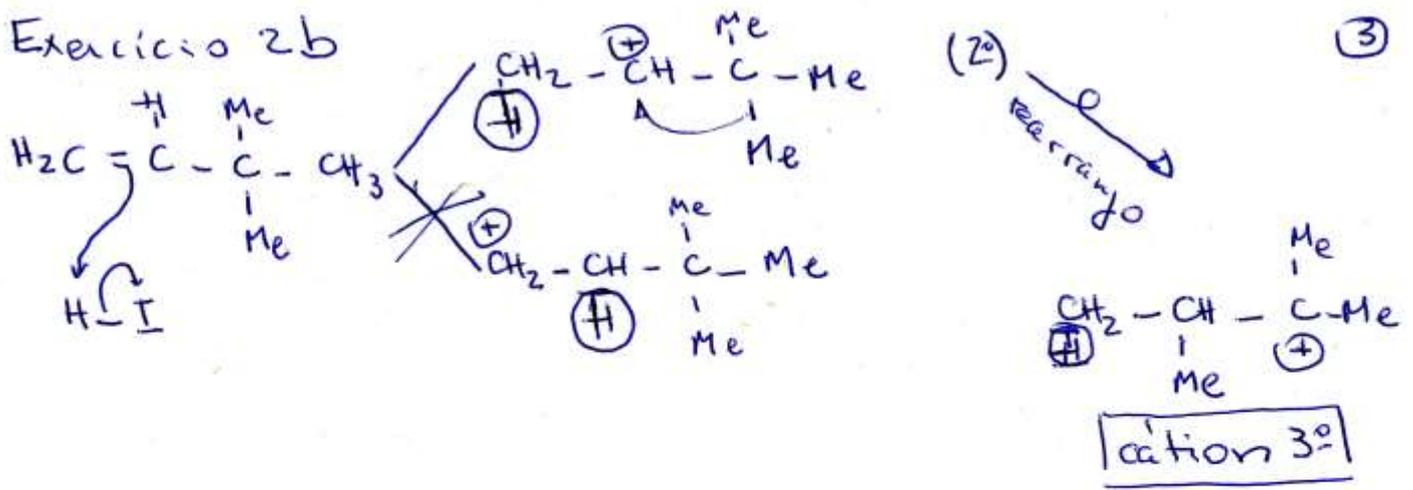


duas possibilidades, mas forma-se apenas um dos produtos. Analisando-se o mecanismo de adição eletrofílica à dupla, tem-se



Estes dois cátions são possíveis, porém, dependendo do carbono a que se liga o hidrogênio. Como o cátion secundário é mais estável (devido à hiperconjugação) ele se forma preferencialmente. Logo, o cátion que reage efetivamente com o Br^- na segunda etapa é o secundário, dando o 2-bromopropano como produto preferencial.

Exercício 2b

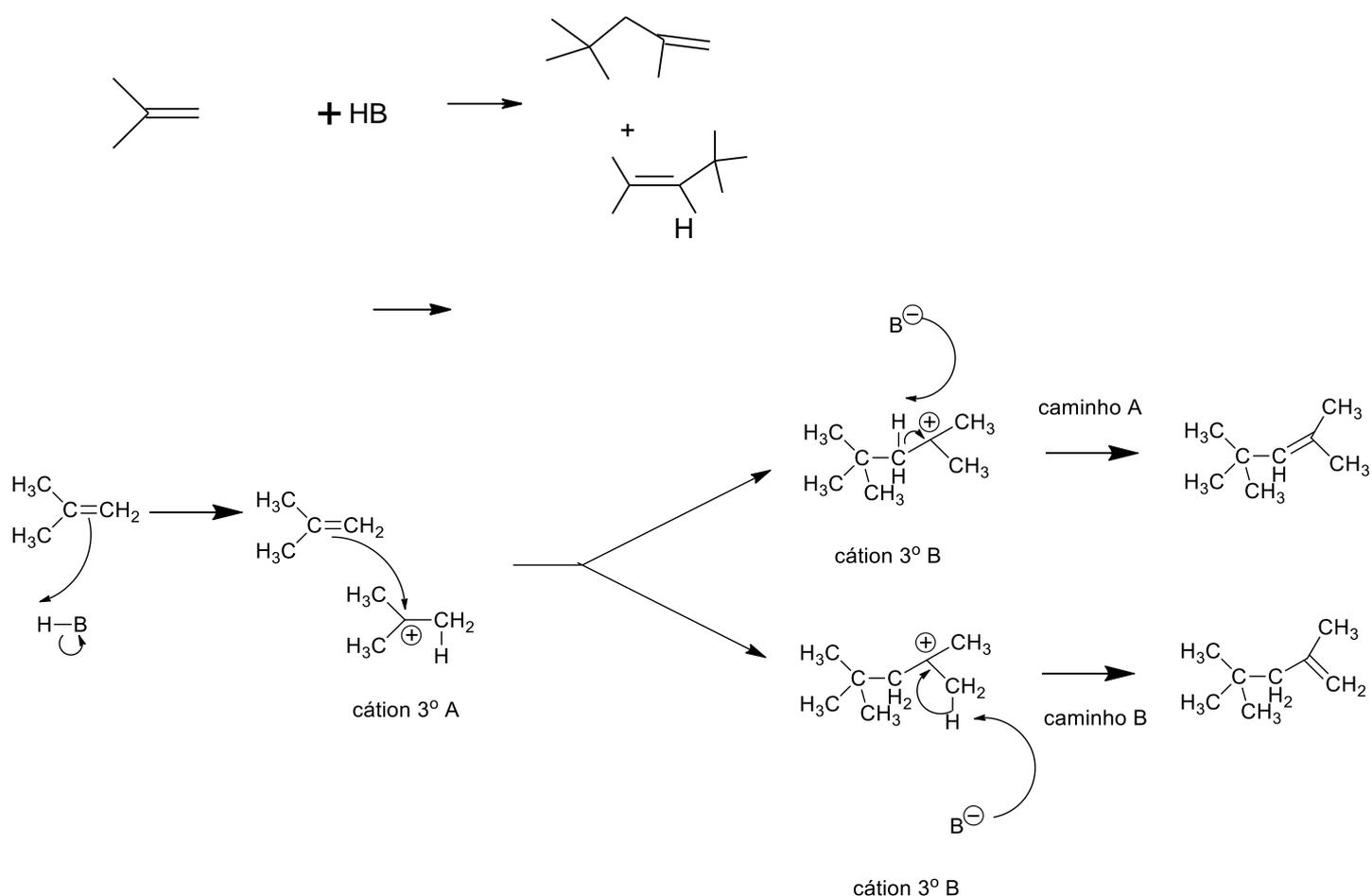


Forma-se o cátion secundário por adição de H^+ preferencialmente, pq. esta espécie é mais estável do que o cátion 1° que se formaria por adição ao outro carbono da dupla. Este cátion secundário pode sofrer rearranjo, com a migração de uma metila [migrações 1,2] do carbono vizinho, formando-se um cátion 3°, ainda mais estável do que o secundário. O I^- vai reagir com estes dois cátions, na seguinte etapa da reação formando-se, como produtos, os seguintes compostos:

$\text{HC}(\text{Me})_3-\text{CH}(\text{I})-\text{C}(\text{Me})_2$ e $\text{HC}(\text{Me})_2-\text{CH}(\text{I})-\text{C}(\text{Me})_2$

3,3-dimetil-2-iodobutano 2,3-dimetil-2-iodobutano

Questão 1c

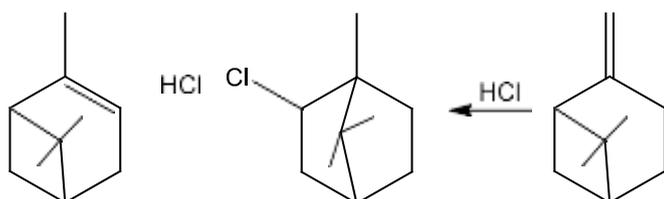


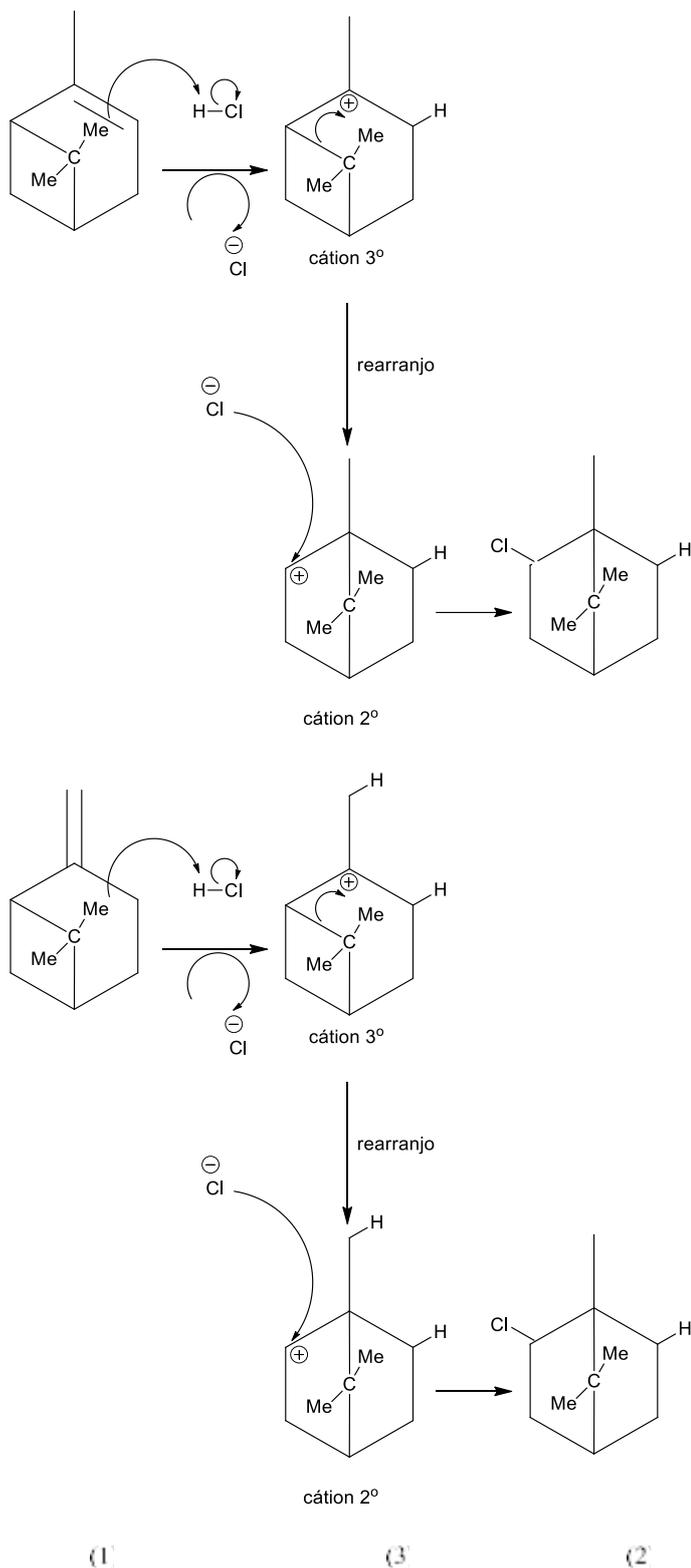
Observe que, no ataque do par de elétrons π da dupla ligação ao eletrófilo, está representada (no esquema) a formação do cátion mais estável: cátion terciário (estabilização por hiperconjugação pela presença das metilas ligadas ao carbono positivo). O cátion formado interage com uma segunda molécula do alceno (ao se inspecionar as estruturas dos compostos obtidos, verifica-se que houve uma dimerização do composto de partida: conte o número de carbonos presentes na estrutura molecular do reagente e dos produtos).

Nesse novo ataque dos elétrons π da ligação dupla do alceno ao carbocátion formado na primeira etapa, forma-se preferencialmente, de novo, o carbocátion mais estável. A última etapa para a formação do composto indicado seria a abstração de H^+ da metila por uma base presente no meio. No caso, B^- . Obtém-se o composto indicado no caminho B do esquema que mostra o mecanismo proposto.

Alternativamente, pode-se abstrair o H^+ de CH_2 , ao invés de fazê-lo a partir da metila. Obtem-se o outro produto, pelo caminho A indicado. Em ambos os casos, os cátions intermediários formados são os mais estáveis em todas as etapas do mecanismo proposto.

Questão 2



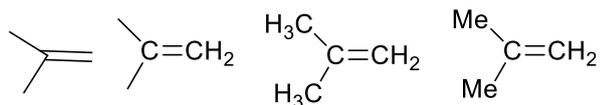


Há rearranjo do cátion terciário para o secundário, nesse caso, para minimizar a tensão do anel da ponte que passa de quatro para cinco componentes na cadeia. O ângulo interno do pentágono é mais próximo do ângulo de 120 graus que existe entre os ligantes de um cátion de carbono (que é planar, com o orbital p vazio perpendicular ao plano definido pelos três ligantes).

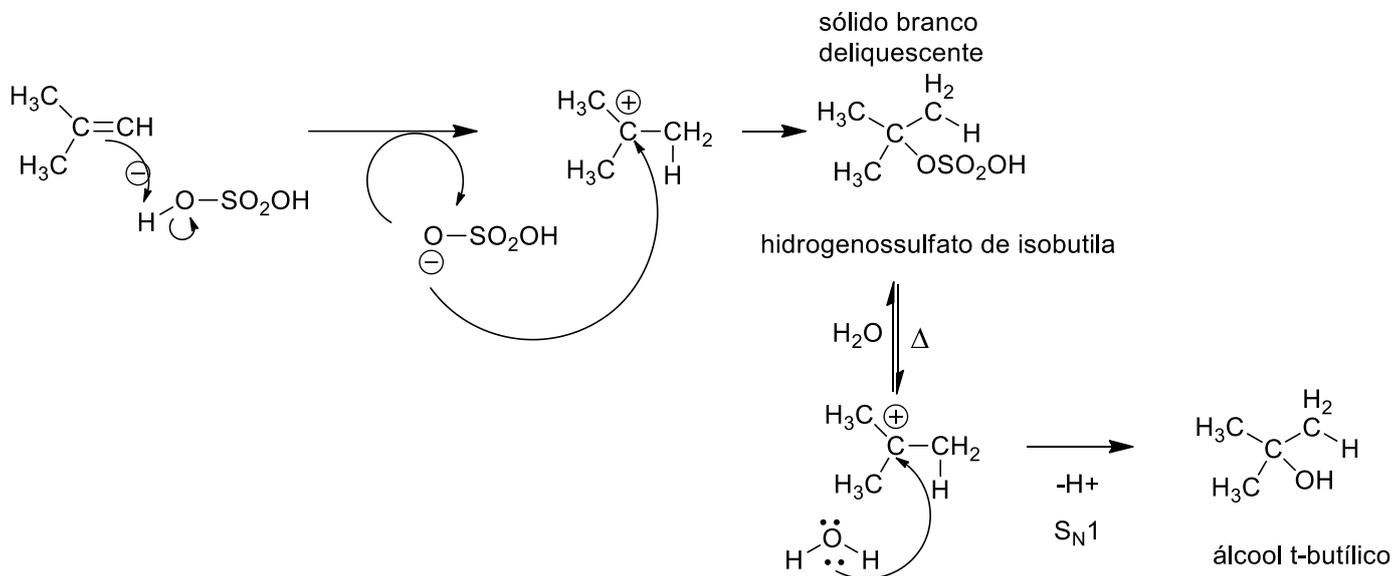
Questão 3

Como mostrado no esquema abaixo, em que se apresenta o mecanismo para a obtenção de A, trata-se de uma adição eletrofílica à dupla ligação. O sólido obtido é aquecido em água e obtém-se o álcool t-butílico, de ponto de ebulição 83 °C. O mecanismo é de substituição nucleofílica no carbono

saturado. O nucleófilo (uma base de Lewis) é a água, cuja molécula tem dois pares de elétrons não-compartilhados que podem ser doados para o carbocátion. Este mecanismo será estudado em mais detalhe no último tópico da disciplina.



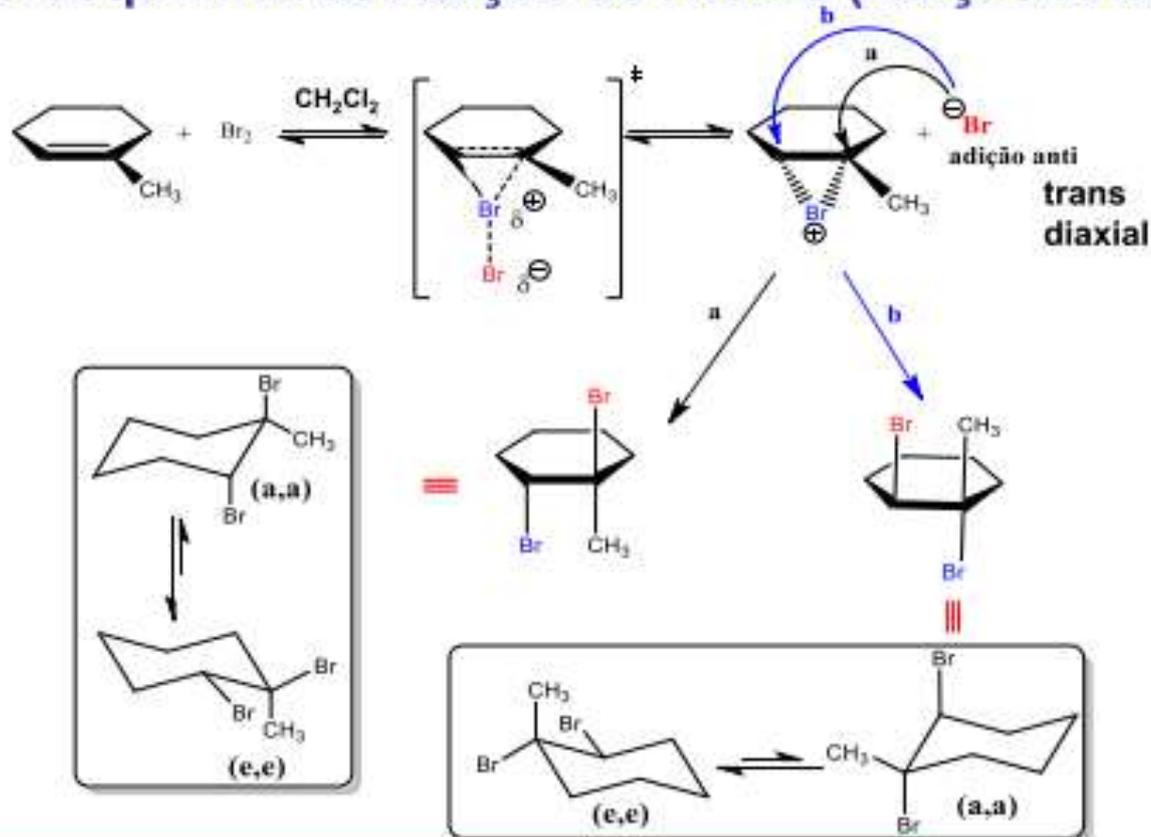
Diferentes representações para a estrutura da molécula de isobutileno



Questão 4

Adição eletrofílica à dupla ligação: aspectos da estereoquímica da adição a 1-metilciclo-hexeno

Estereoquímica da Adição de Bromo (Adição Anti)



- a. Nas representações das duas diferentes conformações cadeira do 1,2-dibromo-1-metilciclo-hexano (1,2-dibromo-1-methylcyclohexane) mostradas no esquema acima, ‘a,a’ indica a relação axial/axial entre os substituintes Bromo enquanto ‘e,e’ indica a relação equatorial/equatorial entre estes substituintes. Esta é a conformação mais estável porque a posição equatorial minimiza as interações eletrostáticas entre o substituinte e o anel, portanto é a que predomina no equilíbrio. A conformação mais estável é aquela em que os substituintes maiores estão na posição equatorial.

No esquema estão representados os dois enantiômeros obtidos. Observe que a adição do brometo (nucleófilo), no segundo passo do mecanismo, é sempre pela face oposta àquela a que se ligou o cátion bromo, formando o cátion bromônio, estabilizado pela dispersão da carga positiva no anel de três centros (veja esquema). A quebra heterolítica da ligação covalente entre os átomos de bromo, para formação deste cátion deve-se à interação das moléculas deste composto com a insaturação do alceno, onde há densidade de elétrons π , compartilháveis, polarizando a ligação Br-Br.

Os dois diferentes caminhos de reação (a e b, no esquema) levam aos diferentes isômeros obtidos: o ataque é pela face oposta ao bromônio, mas existem dois carbonos a que se pode ligar o brometo.

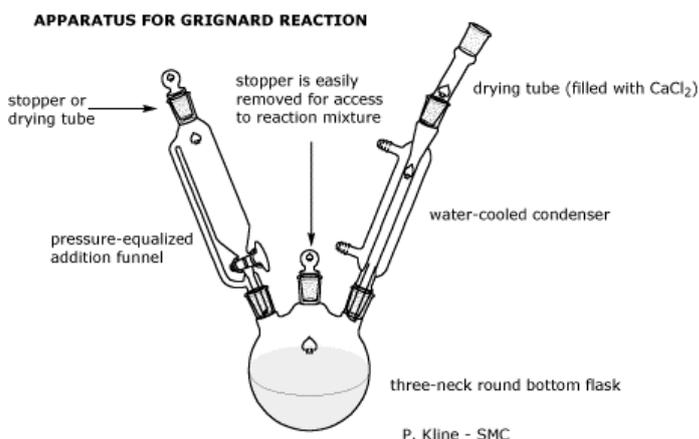
- b. Formar-se-á o cátion bromônio na primeira etapa e, na segunda, o ataque será do cloreto (presente no meio pela adição de NaCl), levando à adição de cloro pelas rotas ‘a’ e ‘b’ (veja o esquema acima).

O primeiro passo é a aproximação da molécula de bromo à nuvem pi, ocorrendo polarização e liberação do ânion brometo e formação de um cátion bromônio tricíclico. Há dois nucleófilos presentes: Br^- e Cl^- . Portanto, o segundo passo do mecanismo envolve considerar qual dos dois nucleófilos será o mais eficiente. Para facilitar o raciocínio sobre a segunda etapa, considere que a reação se processe em um solvente relativamente inerte que solubilize os reagentes (alceno e NaCl) e que se esteja adicionando o bromo ao meio reacional em ausência de luz, para evitar a formação de radicais. O cloreto (raio menor) é um nucleófilo melhor do que o brometo (raio maior, nucleófilo pior) para ser capturado na abertura do cátion bromônio. Na condição estabelecida, a concentração de cloreto é a maior no meio reacional, a cada momento (pois o bromo está sendo gotejado no meio reacional, sob agitação; veja figura a seguir que ilustra como se faz isso na prática). Além disso, a ligação C-Cl é mais forte do que a ligação C-Br diminuindo a reversibilidade dessa etapa em relação ao observado para o bromo, por fatores termodinâmicos.

Considerando que o intermediário cíclico esteja controlando a adição, a entrada do íon cloreto se dará preferencialmente no carbono menos impedido estericamente.

- c. O mesmo raciocínio para quando se faz a reação em metanol, onde o nucleófilo é o metanol (quando o solvente participa, a reação é de solvólise). Há uma última etapa de perda de H^+ , nesse caso.

Os resultados experimentais de ambas reações indicam que se pode propor que ocorra adição lenta do cátion bromo à dupla ligação (adição eletrofílica), seguida de um ataque nucleofílico ao cátion formado na primeira etapa.



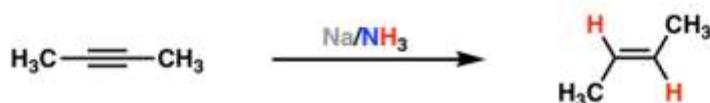
Funil de adição compensado para adição de líquidos ao meio reacional

Questão 5

Seguem as explicações para as diferentes reduções de alcinos:

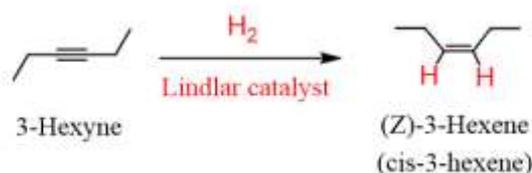
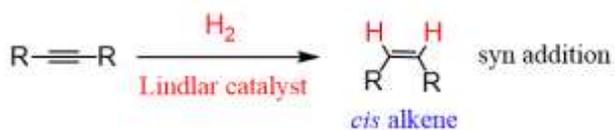
No caso de sódio em presença de amônio, há geração de um elétron solvatado. Isso é feito por adição de sódio metálico a amônia líquida. Forma-se uma solução de cor azul intensa, devido à presença do elétron solvatado. O resumo está a seguir.

Reduction of alkynes to *trans*-alkenes using Na/NH_3



Proceeds via two single-electron transfers from Na to alkyne, each followed by protonation with NH_3

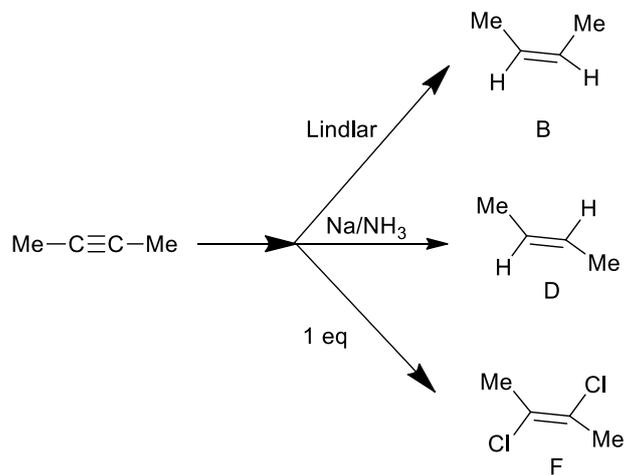
Quando se usa o catalisador de Lindlar, que é platina desativada, o metal adsorve o hidrogênio em sua superfície e, nesse caso, a adição de hidrogênio é *cis*.



O vídeo abaixo mostra passo a passo o mecanismo de adição de cloro a um alcino

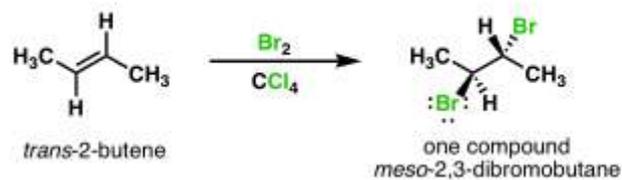
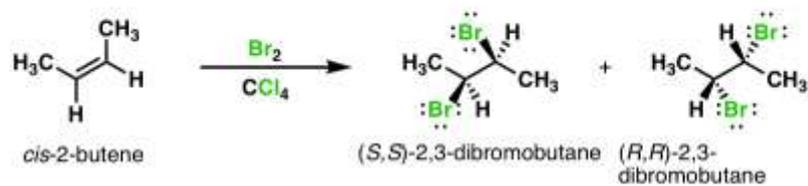
<https://www.youtube.com/watch?v=-H0w9zfQ2pc>

Resumo da primeira etapa das reações. O último item está com as letras erradas na pergunta. Devia ser a sequência dos itens anteriores.

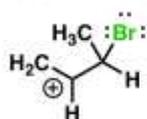


Seguem as respostas para as bromações de B e D

Cis and Trans 2-butene give different products!



This is inconsistent with a carbocation intermediate



free rotation would allow for all possible 2,3-dibromobutane products from either isomer of 2-butene