

1. Reações de compostos bifuncionais:

a) reações de dienos;

1. Tipos de Dienos.
2. Estabilidade dos Dienos Conjugados.
3. Reação de Dienos Isolados.
4. Ataque Eletrofílico sobre Dienos Conjugados: Adição 1,4 vs Adição 1,2.
5. Reação de Diels-Alder.

Tópicos essenciais para compreender as reações de adição conjugadas:

- Estabilidade relativa de radicais, carbocátions e carbânions.
- Reações de adição eletrofílica a alcenos.
- Estrutura de Alcenos.
- Reações Radicalares (Adição e Substituição)

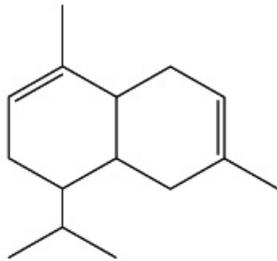
Hidrocarbonetos contendo ligações C-C Duplas

Duas C=C: dieno

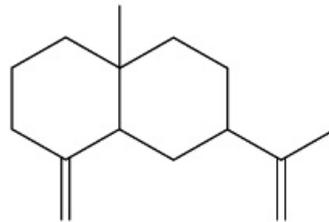
Três C=C: trieno

Quatro C=C: tetraeno

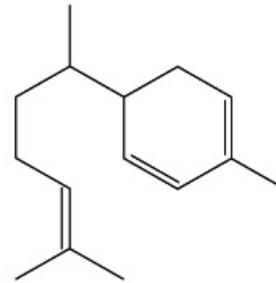
Muitas C=C: polieno



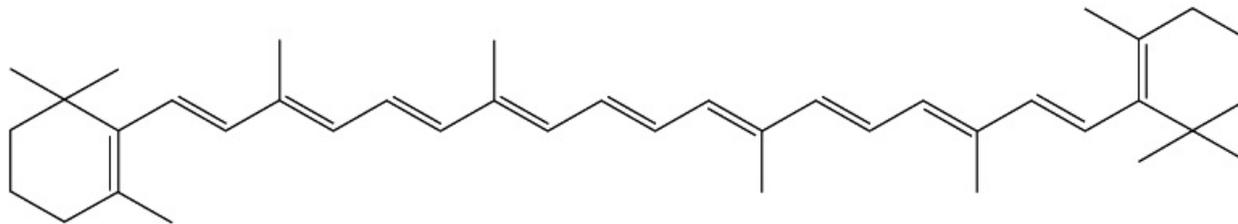
***α*-cadinene**
oil of citronella
a diene



***β*-selinene**
oil of celery
a diene



zingiberene
oil of ginger
a triene

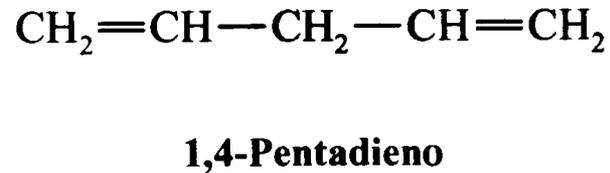
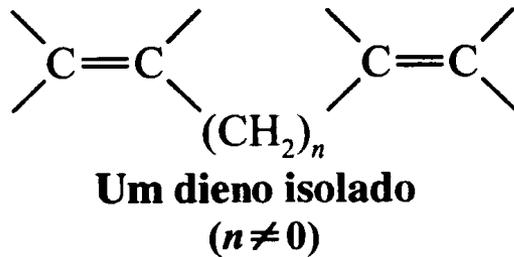


***β*-carotene**
a polyene

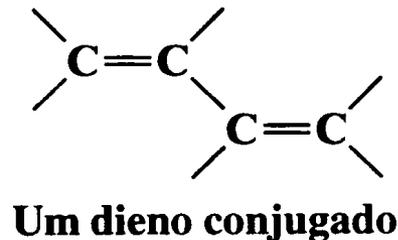
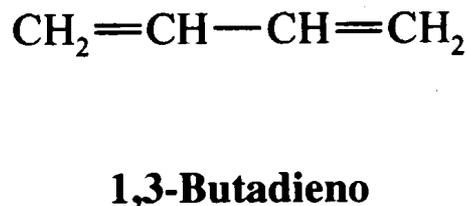
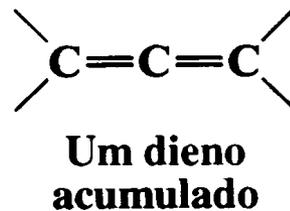
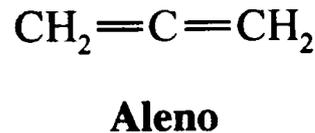
1. Tipos de Dienos

Ligações múltiplas de compostos poli-insaturados são classificadas como **acumuladas**, **conjugadas** ou **isoladas**.

i) Comportamento semelhante ao dos alcenos:

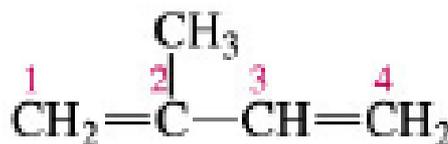
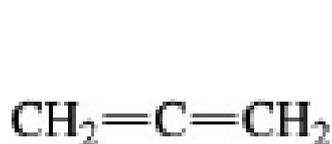


ii) Comportamento diferente ao dos alcenos:



Nomenclatura de Alcenos com mais que um Grupo Funcional

1. Identificar a cadeia de carbono mais longa que contém todas as ligações duplas.
2. Atribui o menor número possível às ligações duplas.
3. Os números referentes às posições das duplas são citadas antes do nome ou antes do sufixo.
4. Os (outros) substituintes são citados em ordem alfabética.



Nome

sistemático: propadieno

2-metil-1,3-butadieno

5-bromo-1,3-ciclo-hexadieno

/ trivial: aleno

isopreno



5-hepten-1-ino (não 2-hepten-6-ino)



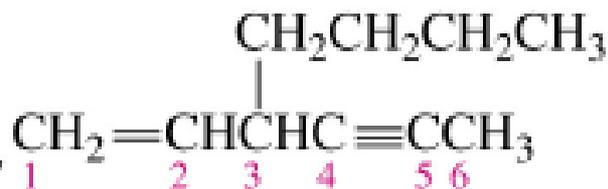
1-hepten-5-ino (não 6-hepten-2-ino)



2-hexen-4-ino (não 4-hexen-2-ino)



1-hexen-5-ino (não 5-hexen-1-ino)



3-butil-1-hexen-4-ino

[hexeno contém a dupla e tripla, hepteno só contém um dos grupos funcionais]

Dupla com preferência para número menor em caso de empate

Nomenclatura de Alcenos com mais que um Grupo Funcional

Prioridades dos grupos funcionais:



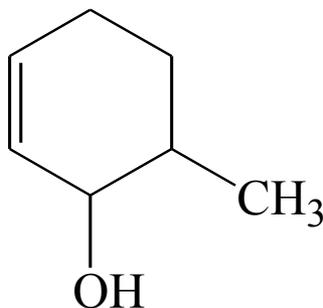
A cadeia é numerada de maneira a atribuir o menor número ao grupo funcional com a maior prioridade.



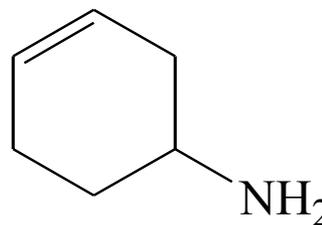
2-propen-1-ol

4-metil-3-penten-1ol

2-amino-6-hepteno

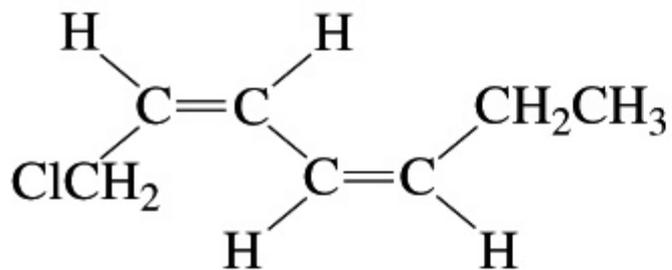


6-metil-2-ciclo-hexenol

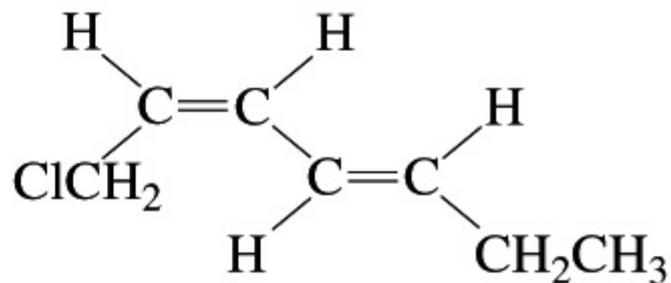


3-ciclo-hexenamina

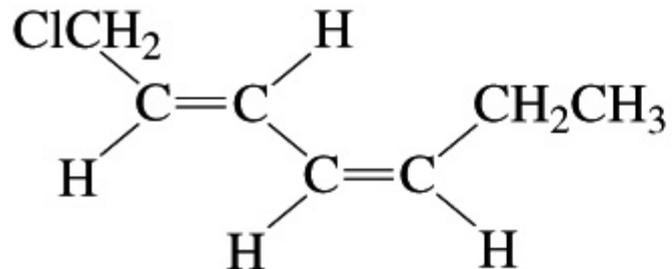
Isômeros Configuracionais de Dienos



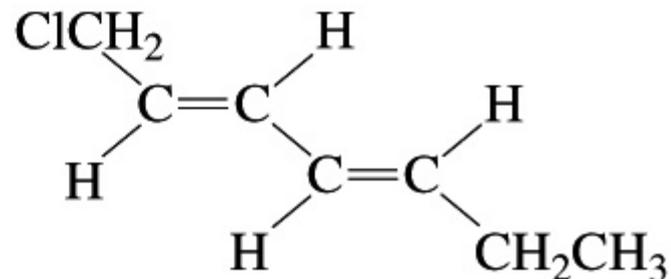
(2Z,4Z)-1-cloro-2,4-heptadieno



(2Z,4E)-1-cloro-2,4-heptadieno



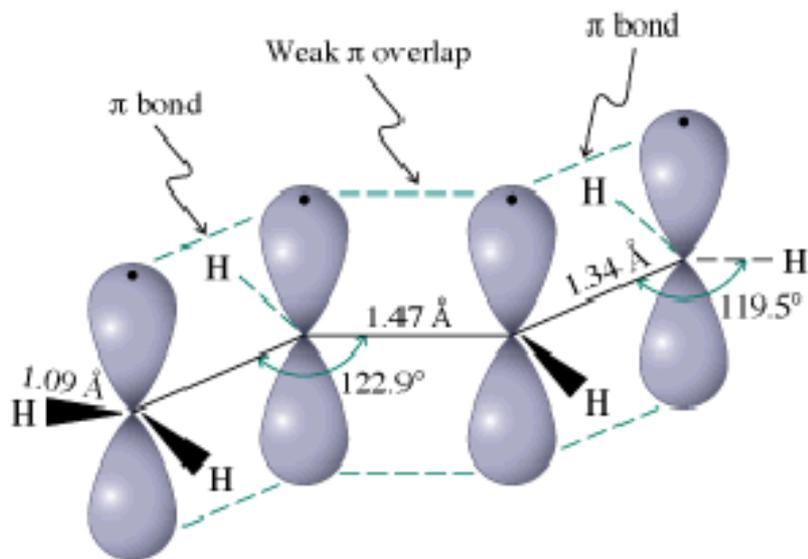
(2E,4Z)-1-cloro-2,4-heptadieno



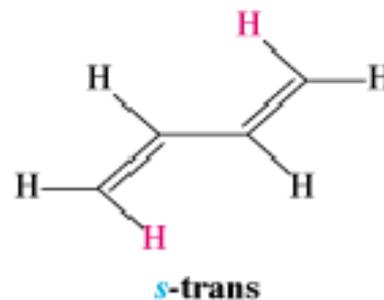
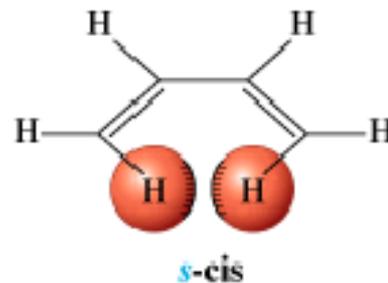
(2E,4E)-1-cloro-2,4-heptadieno

Nomenclatura E/Z baseada nas regras de prioridade análogo R/S.

Conformação de Dienos

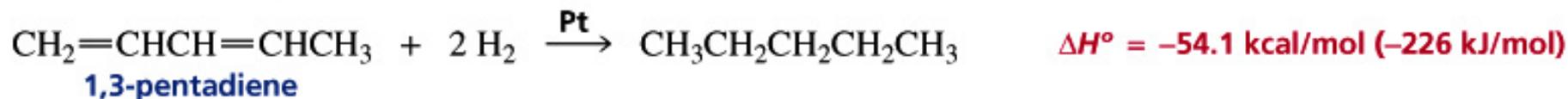
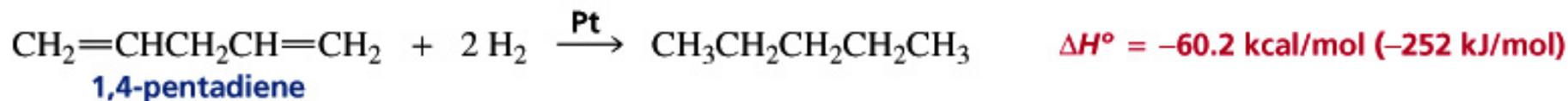
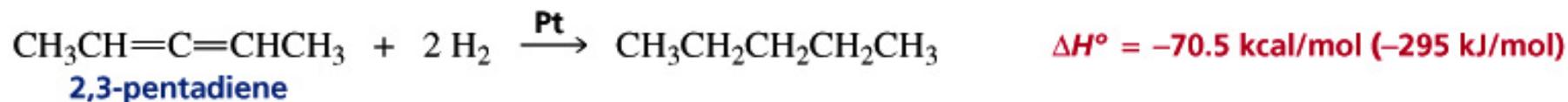


Ligação central possui caráter de C=C:
 Conformações **s-cis** e **s-trans** com
 estabilidades consideravelmente
 diferentes ('s' – 'sigma')



$$\Delta H^\circ = -2.8 \text{ kcal mol}^{-1}$$

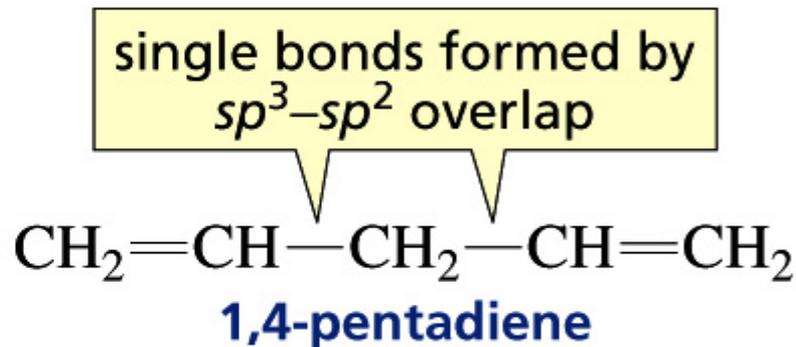
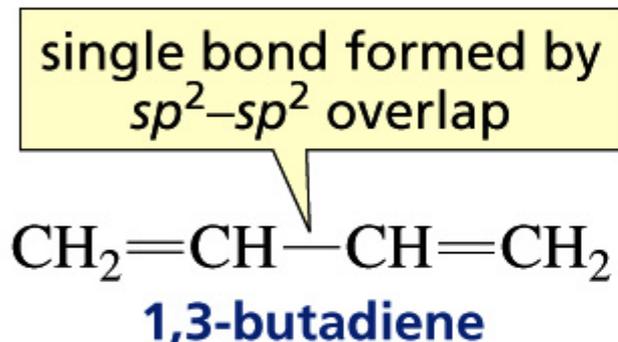
2. Estabilidade dos Dienos Conjugados



2,3-pentadieno 10 kcal/mol menos estável que esperado, 1,3-pentadieno 6 kcal/mol mais estável que o esperado.

Porque dienos conjugados são mais estáveis que isolados ?

Explicação pela força das ligações C-C com diferentes hibridações

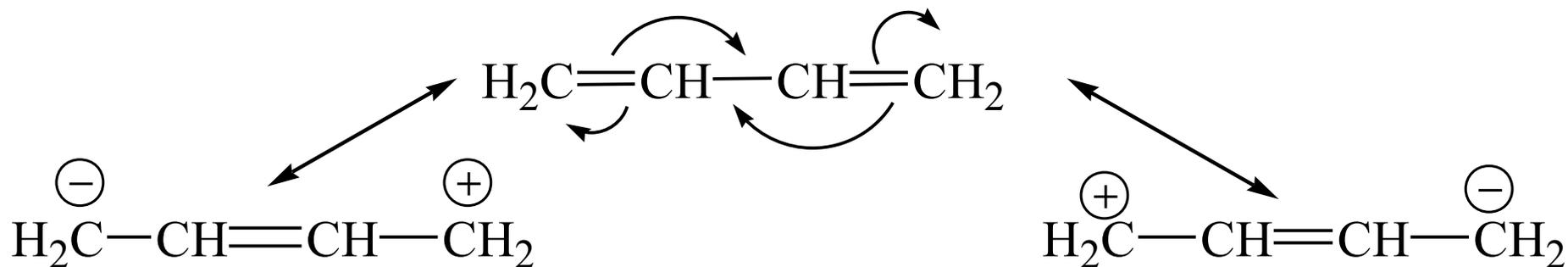


Elétrons mais próximos ao núcleo formam ligações mais curtas e fortes. Ligações formados entre átomos de carbono com maior caráter *s* são mais curtos e mais fortes.

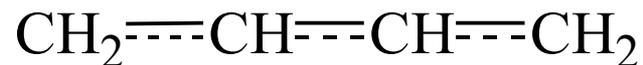
Table 8.2 Dependence of the Length of a Carbon–Carbon Single Bond on the Hybridization of the Orbitals Used in Its Formation

Compound	Hybridization	Bond length (Å)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	sp^3-sp^3	1.54
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	sp^3-sp^2	1.50
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	sp^2-sp^2	1.47
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	sp^3-sp	1.46
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \end{array}$	sp^2-sp	1.43
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$sp-sp$	1.37

Deslocalização de Elétronos Estabiliza Estruturas

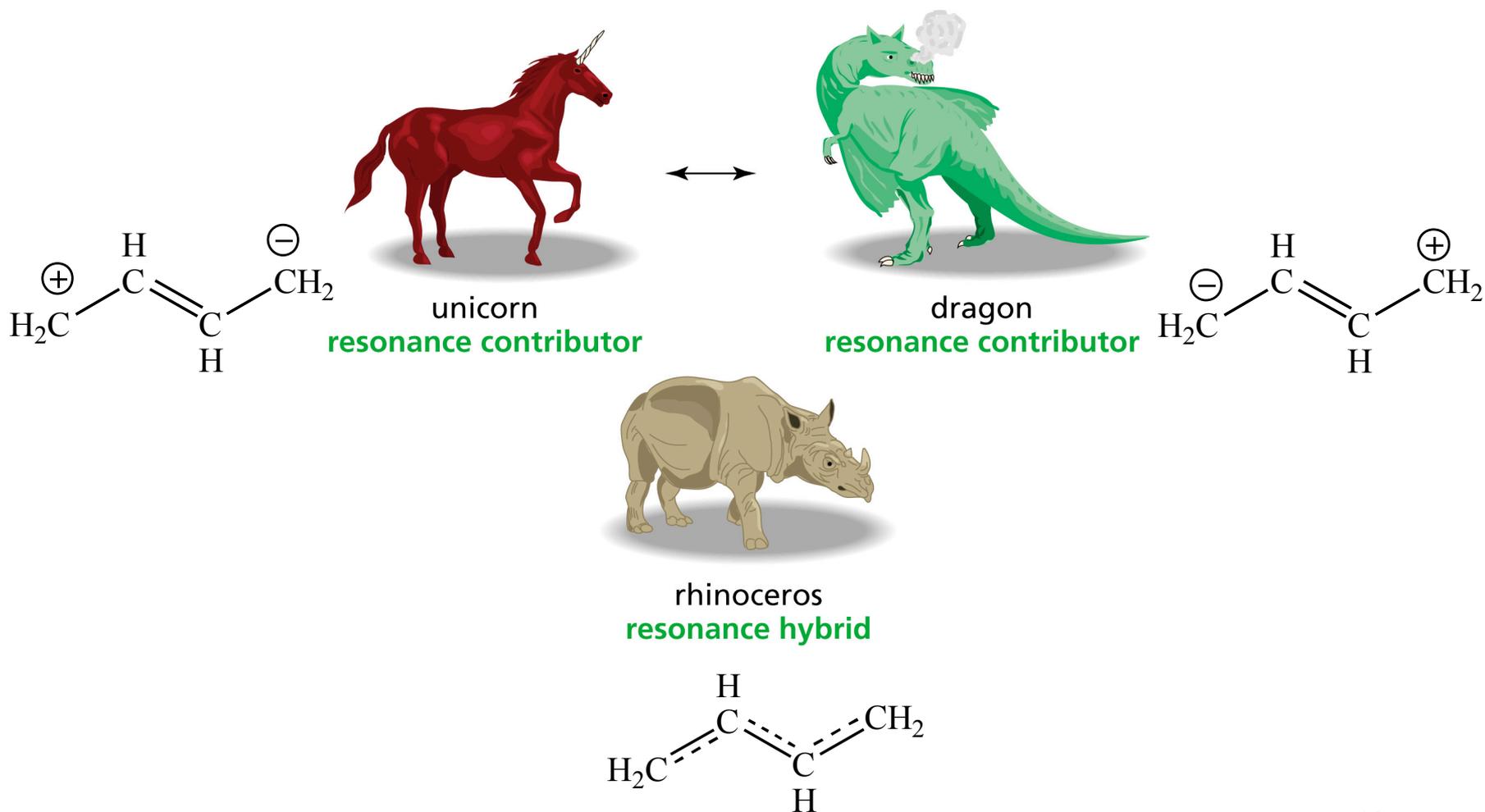


Estruturas que contribuem para a ressonância



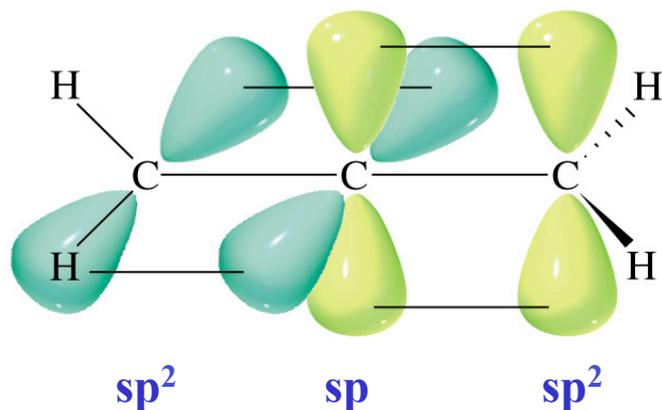
híbrido de ressonância

Estruturas de Ressonância (que não são 'reais', não existem) e Híbrido de Ressonância.

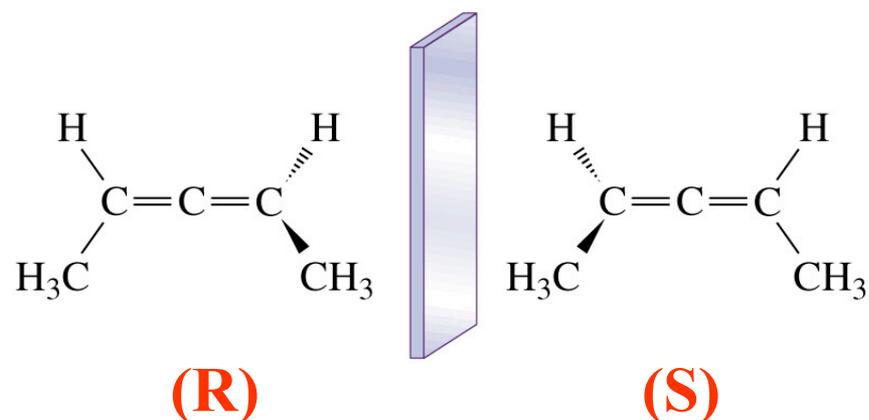


Dienos acumulados são menos estáveis que os isolados

a.

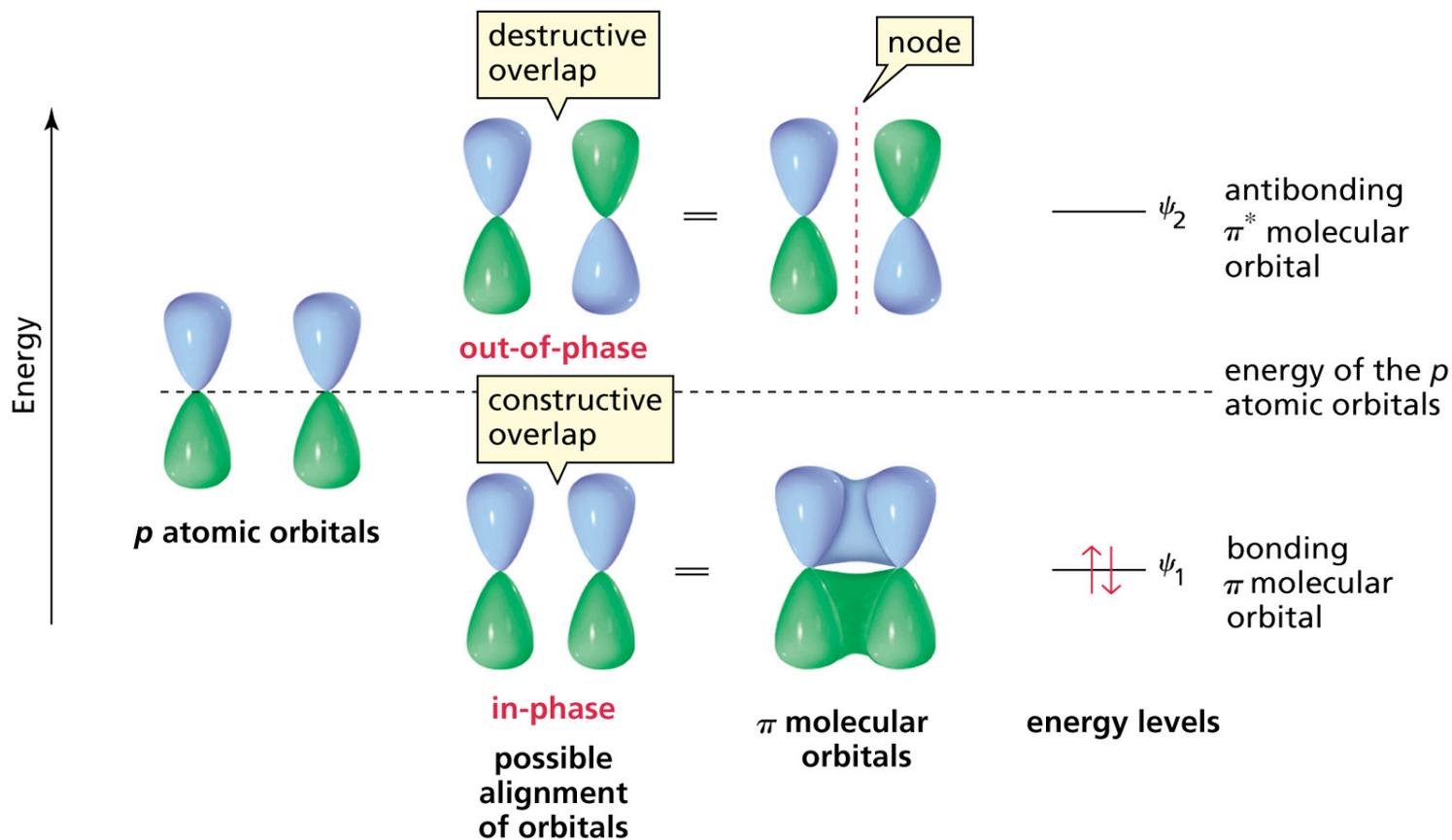


b.



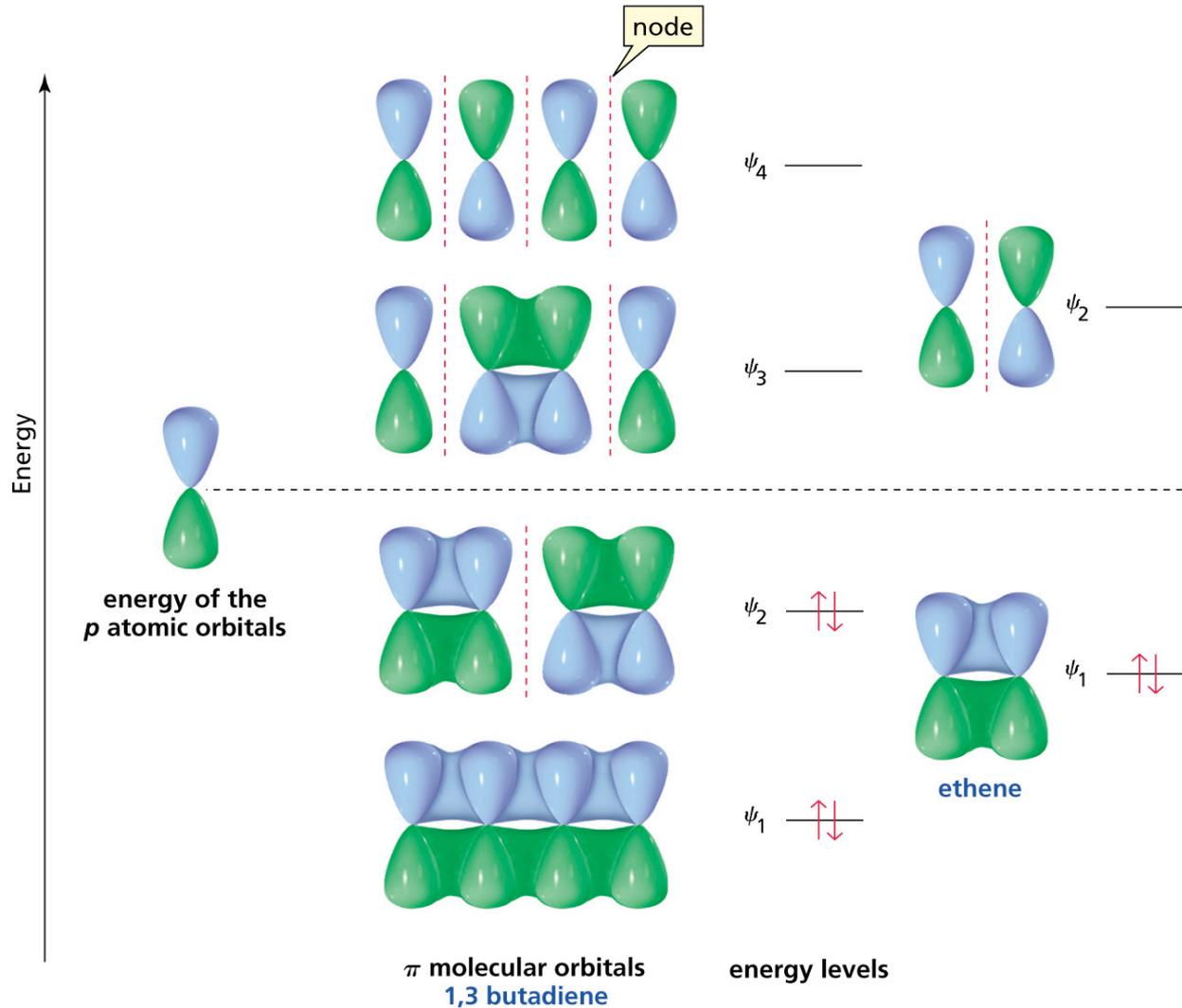
Alenos com dois substituintes diferentes nos átomos de carbono são quirais! (eixo de quiralidade)

Descrição da Estabilidade com Orbitais Moleculares: Formação de Ligação π com dois orbitais p



- Orbital Molecular (OM) Ligante : sobreposição construtiva (em fase);
- Orbital Molecular (OM) Anti-Ligante : sobreposição destrutiva (fora de fase);

Orbitais Moleculares de 1,3-Butadieno

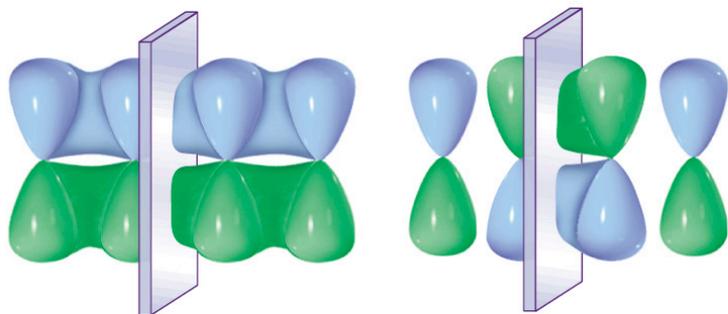


HOMO: highest occupied molecular orbital; LUMO: lowest unoccupied molecular orbital
O HOMO de 1,3-butadieno é o ψ_2 e o LUMO o ψ_3 .

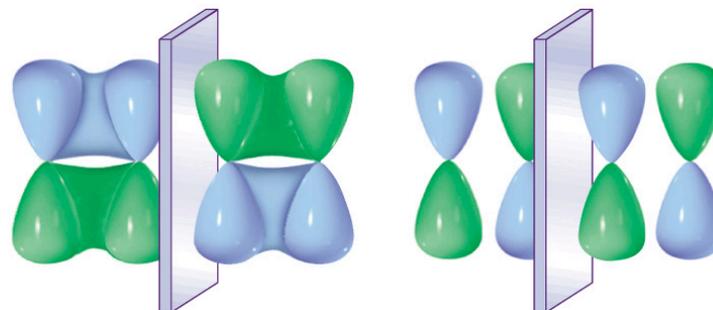
Orbitais Moleculares de 1,3-Butadieno: Simetria

ψ_1 e ψ_3 do 1,3-butadieno são OM simétricos frente um plano de simetria (espelho);
 ψ_2 e ψ_4 do 1,3-butadieno são OM anti-simétricos frente um plano de simetria (espelho);

O comportamento frente um eixo de simetria C_2 é exatamente contrário: ψ_1 e ψ_3 são OM anti-simétricos, porém, ψ_2 e ψ_4 são OM simétricos frente ao eixo C_2 .



symmetrical molecular orbitals

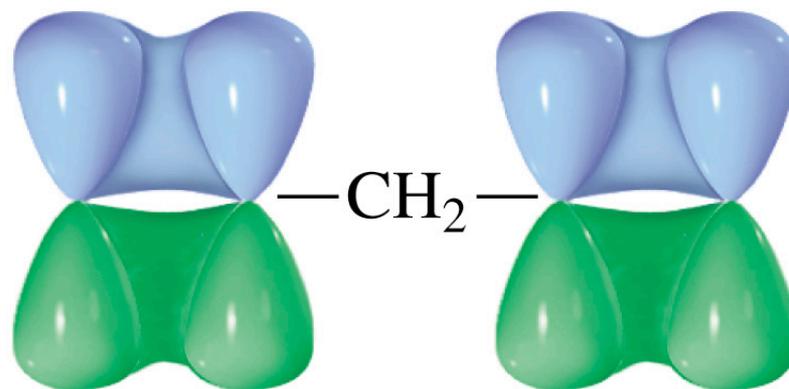


fully asymmetrical molecular orbitals

Orbitais Moleculares do 1,4-pentadieno

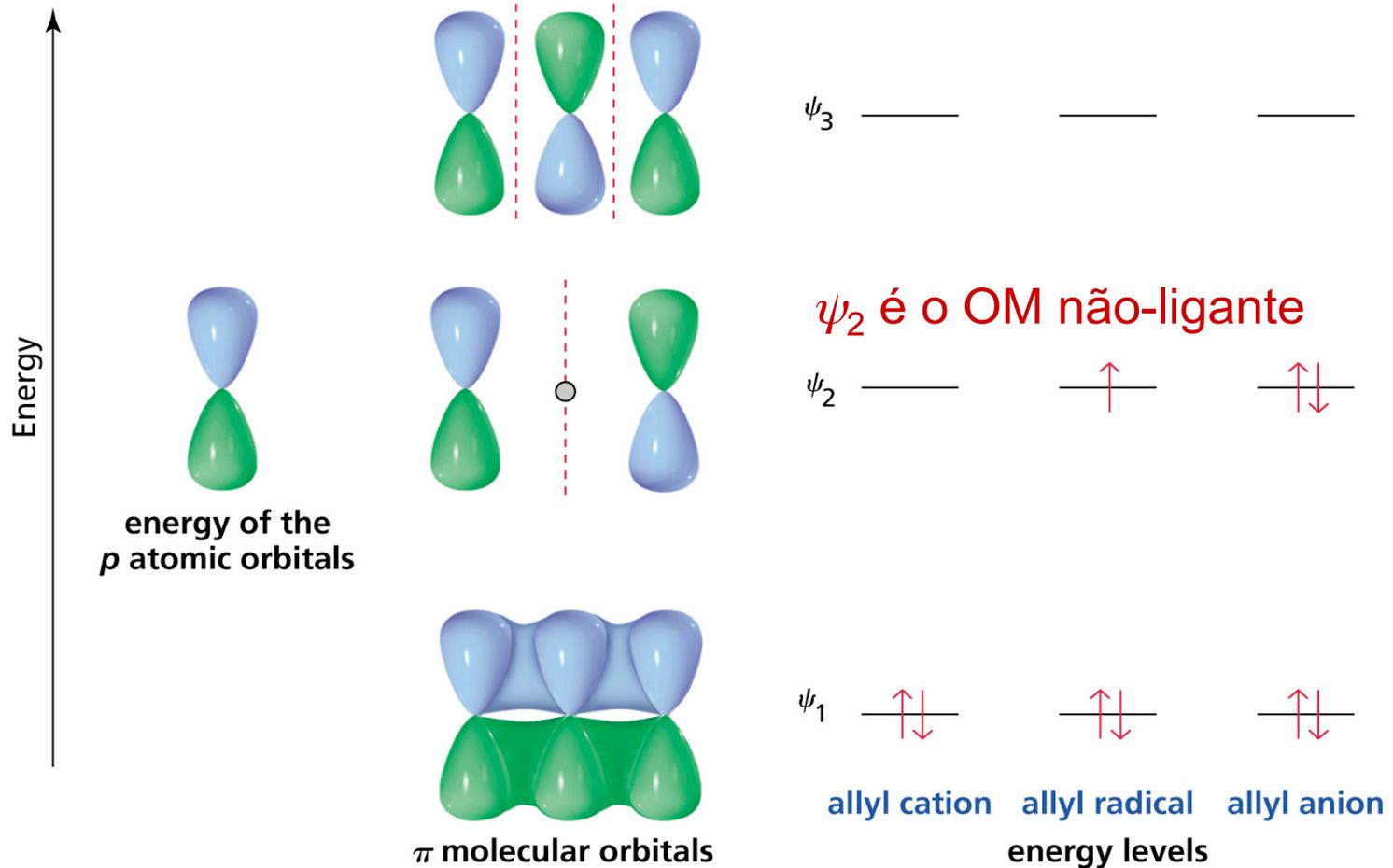


1,4-pentadiene



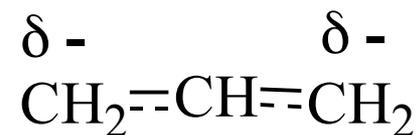
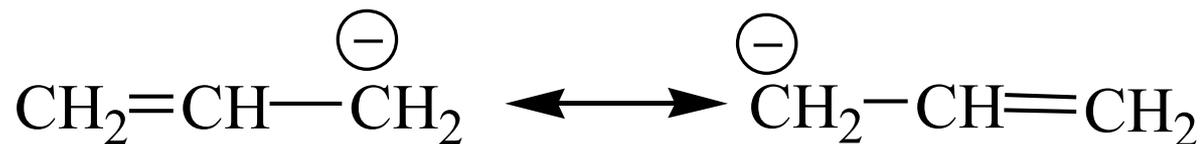
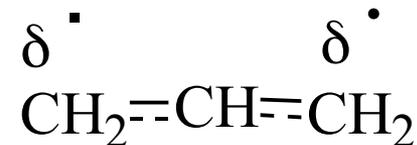
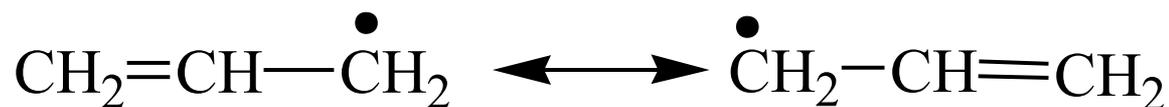
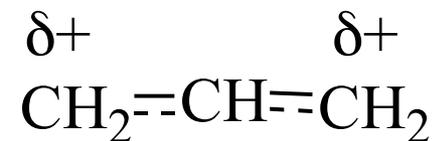
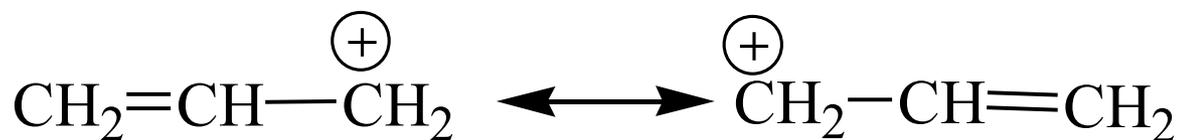
Este composto contém quatro elétrons π que são completamente separados um do outro (reatividade com um alceno).

Orbitais Moleculares do Sistema Alílico

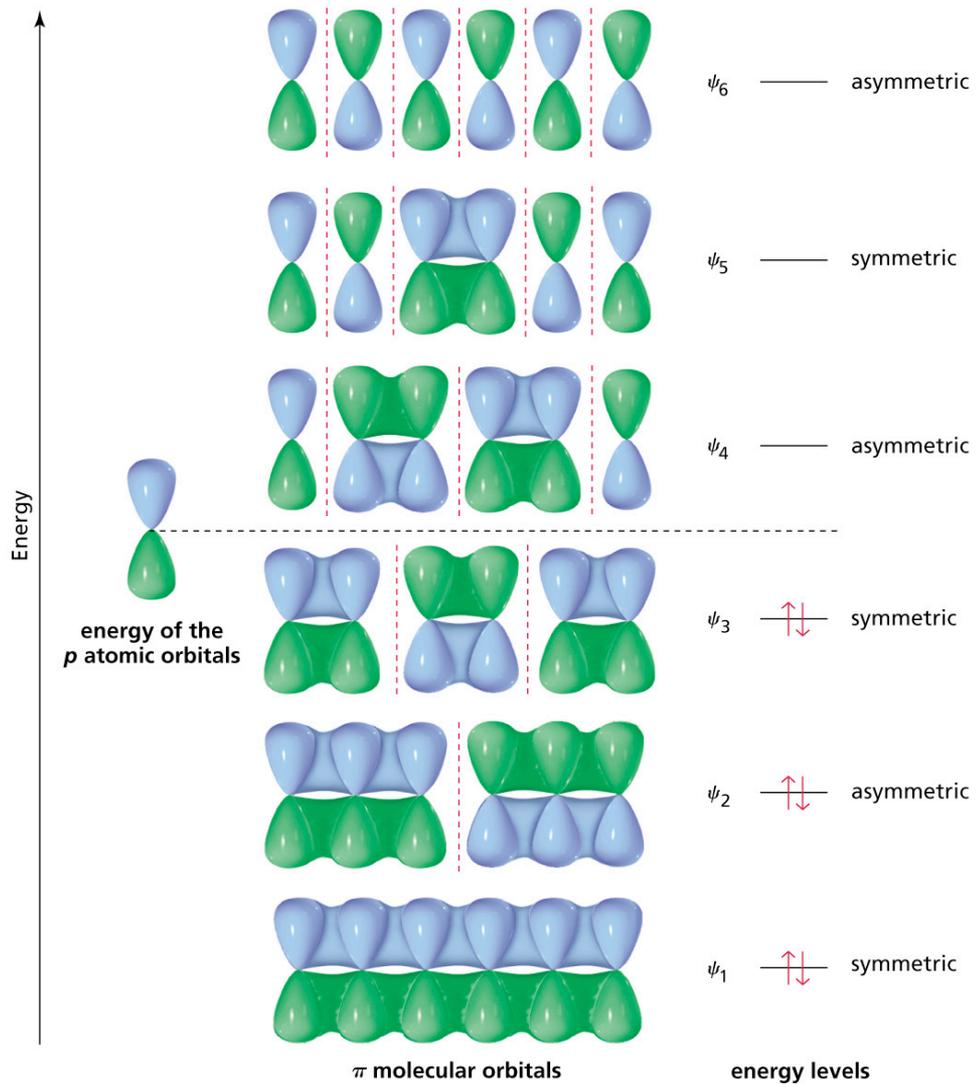


No OM não ligante não existe sobreposição entre os orbitais p

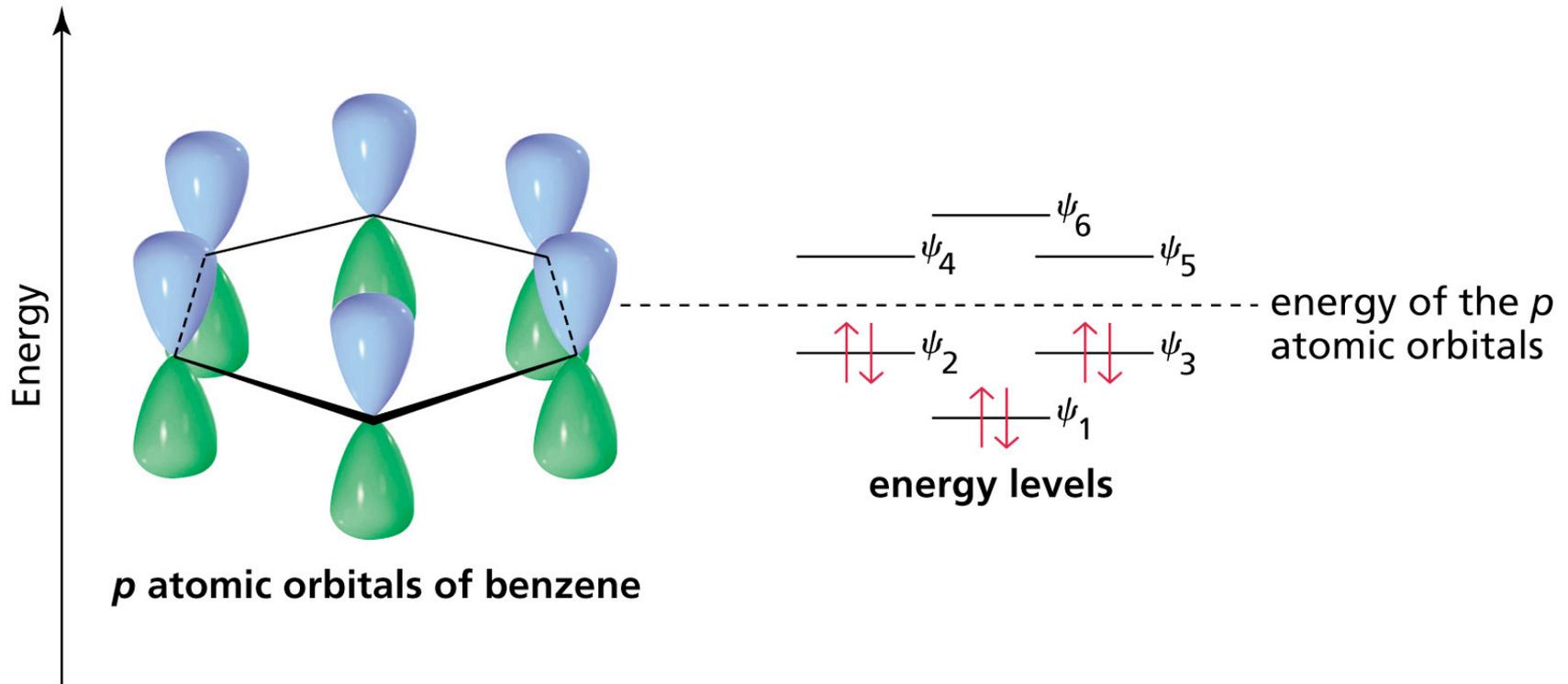
Estruturas de Ressonância do Sistema Alílico: cátion, radical e ânion alílico



Orbitais Moleculares do 1,3,5-Hexatrieno

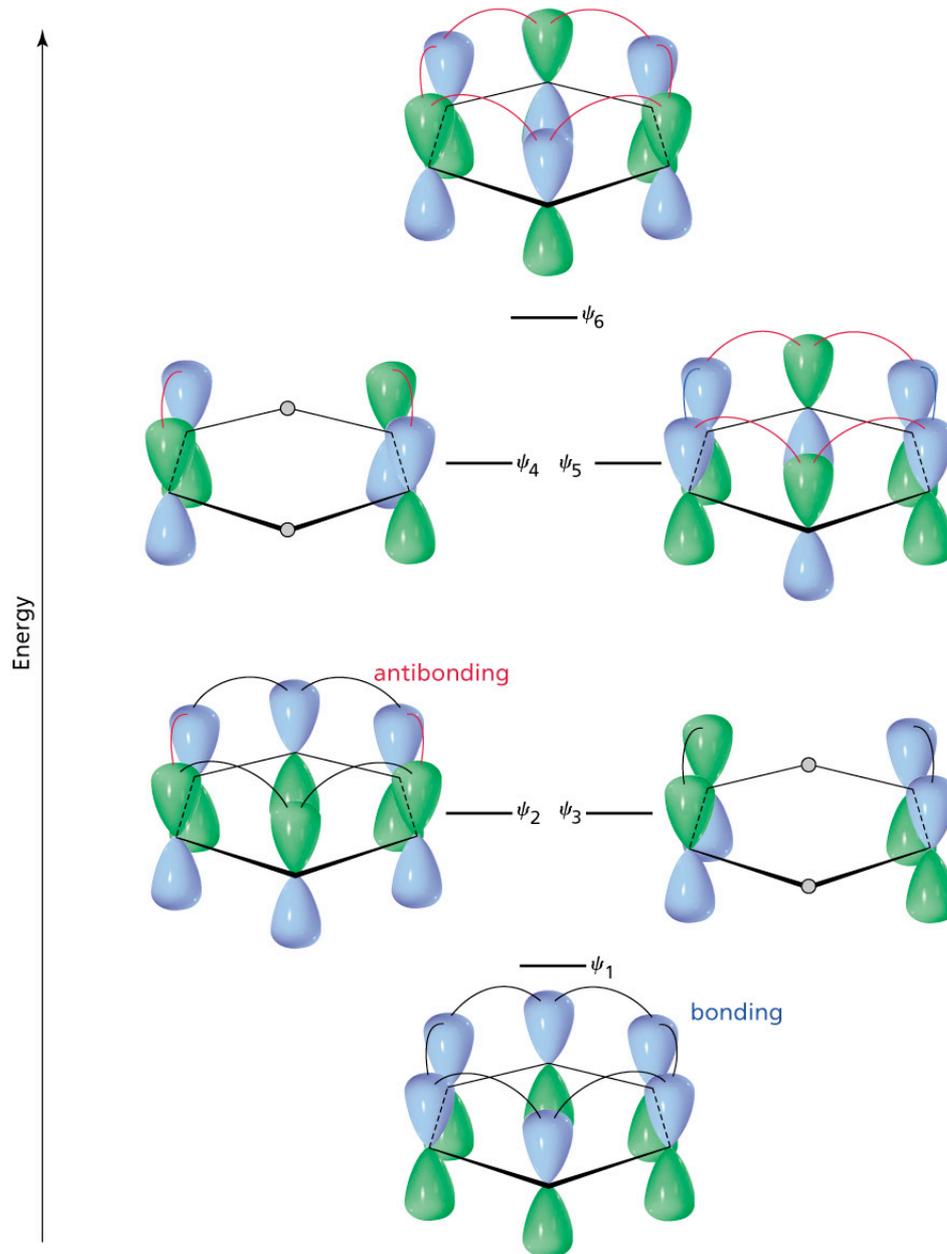


Orbitais Moleculares do Benzeno

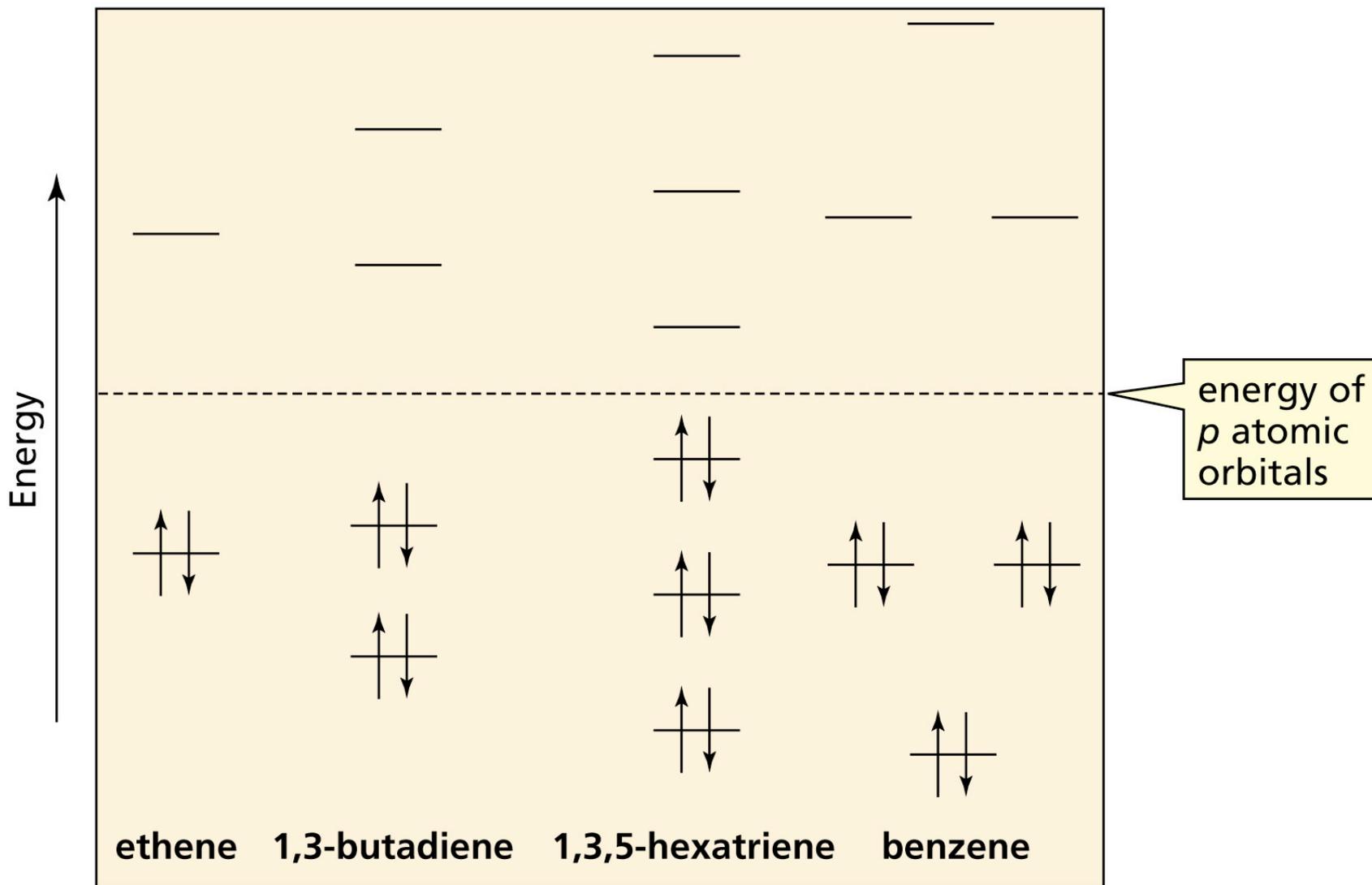


Benzeno possui seis orbitais moleculares π ; sendo que dois pares de OM são degenerados (mesma energia).

Orbitais Moleculares do Benzeno

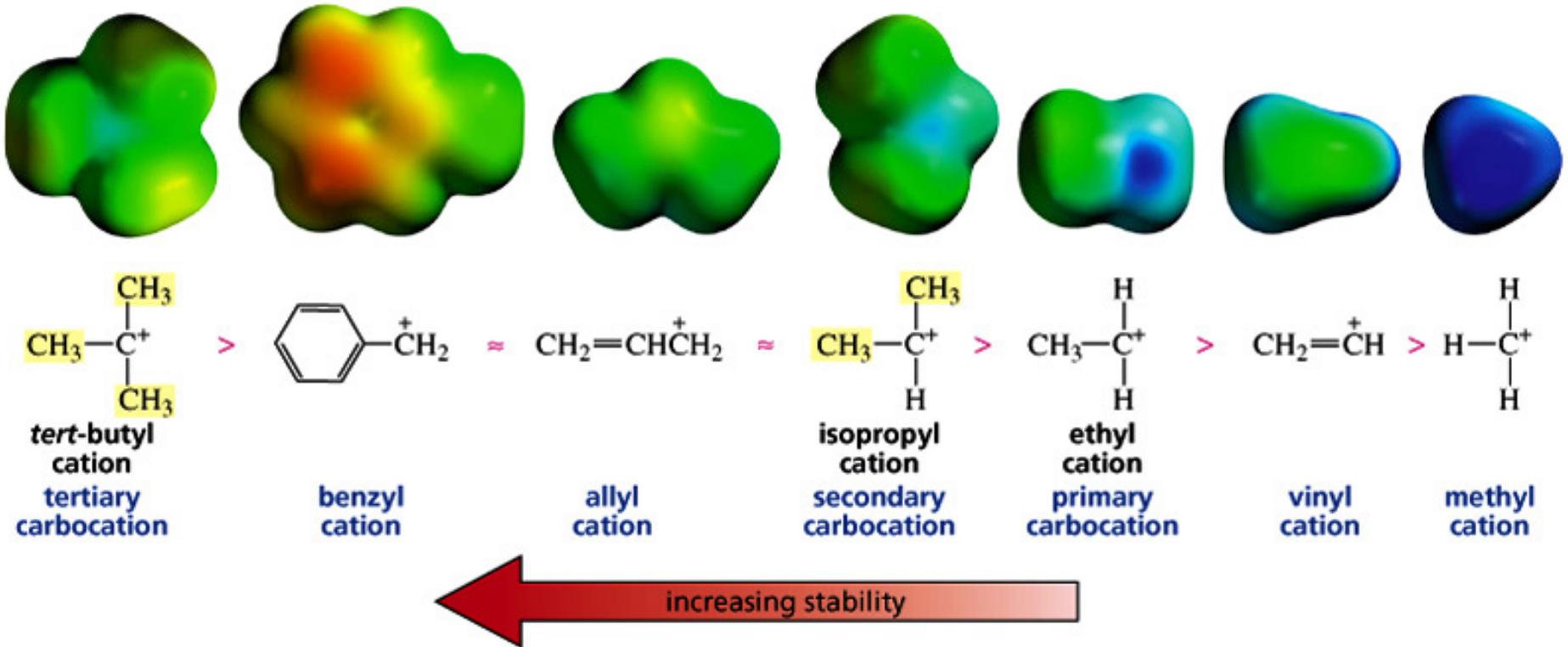


Alta Estabilidade de Benzeno (“aromaticidade”): Alta energia de deslocalização (comparado com polienos ‘abertos’)



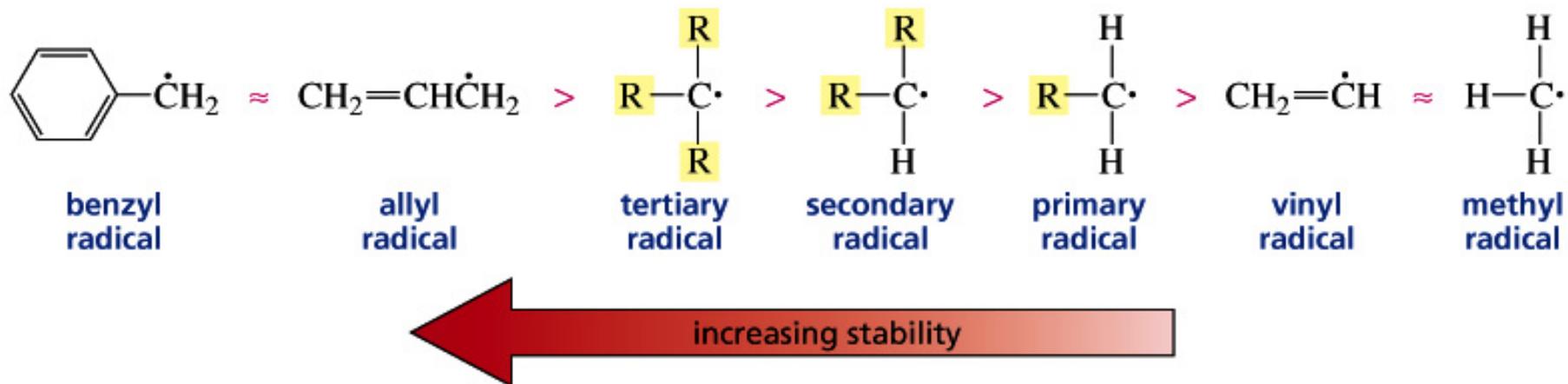
Estabilidade Relativa de Carbocátions: Estabilização por ressonância e 'hiperconjugação'

relative stabilities of carbocations



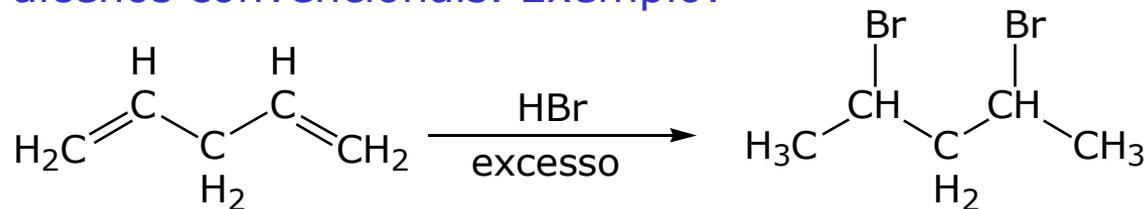
Estabilidade Relativa de Radicais

relative stabilities of radicals



3. Reação de Dienos Isolados

Reagem como alcenos convencionais. Exemplo:



Mecanismo:

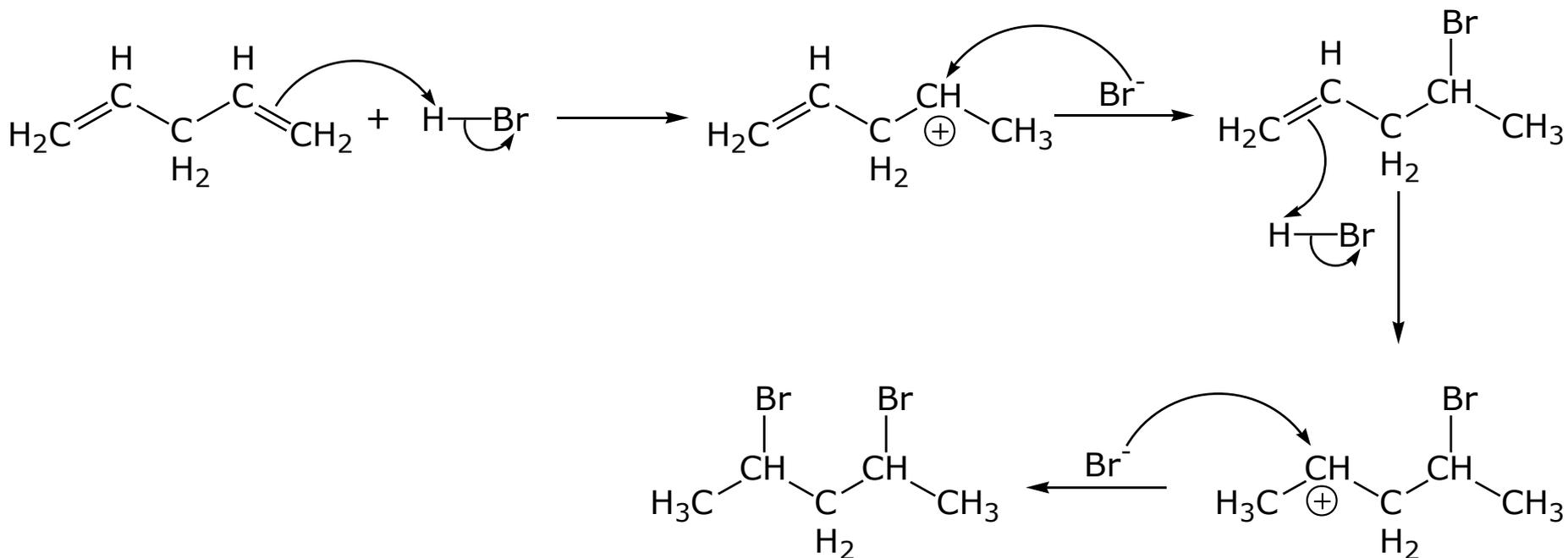
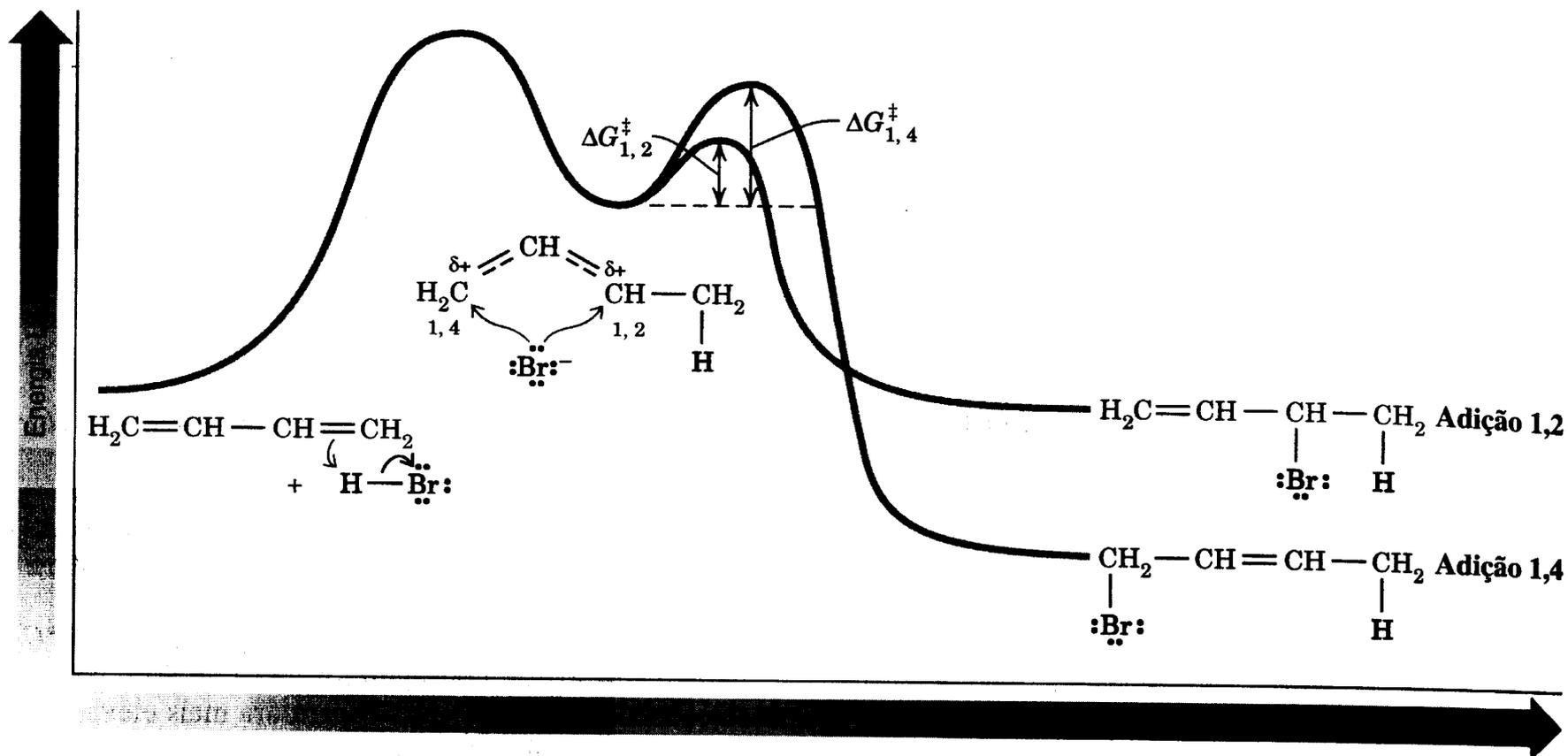
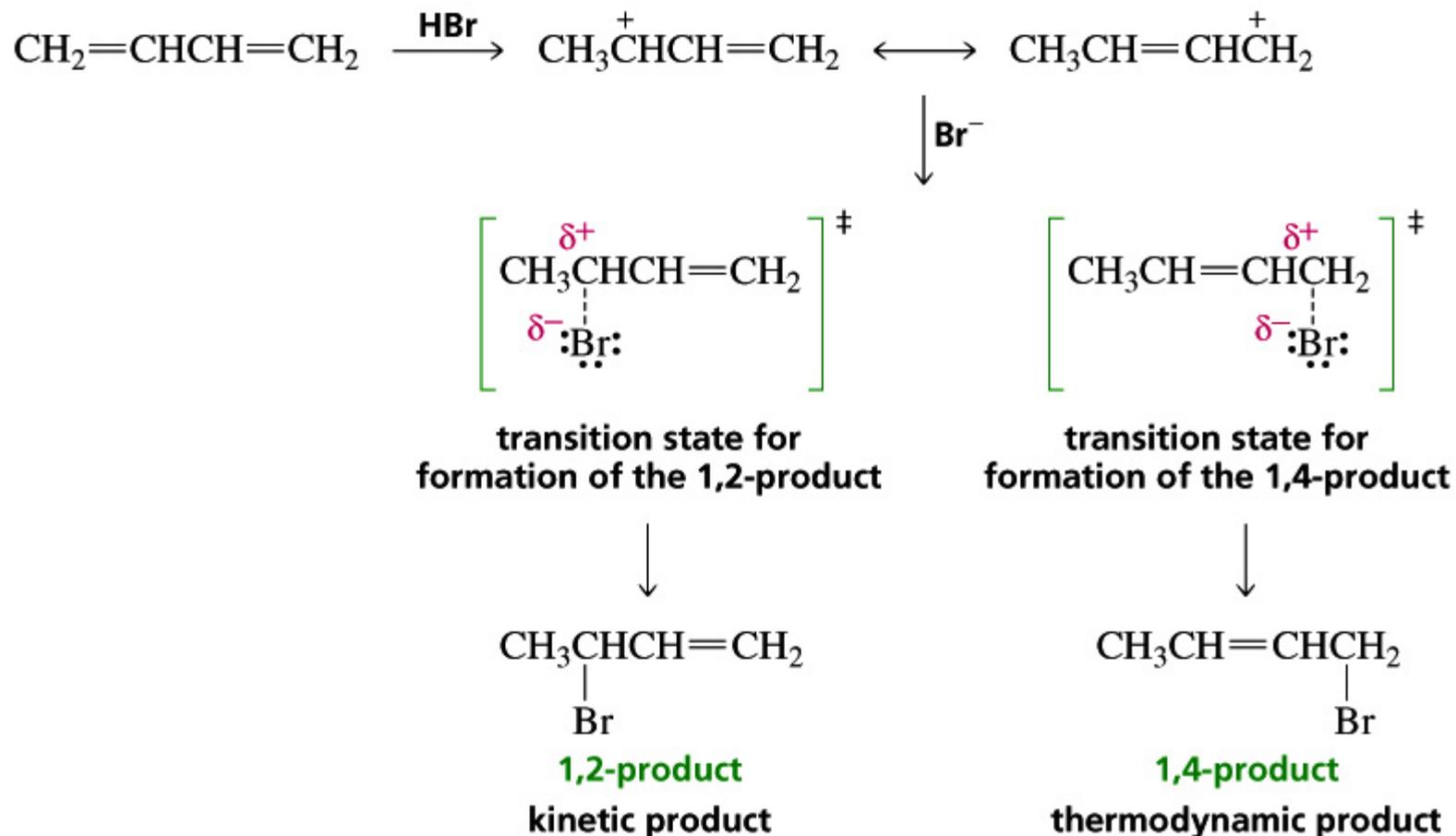


Diagrama de Energia Potencial

Produto cinético *versus* produto termodinâmico

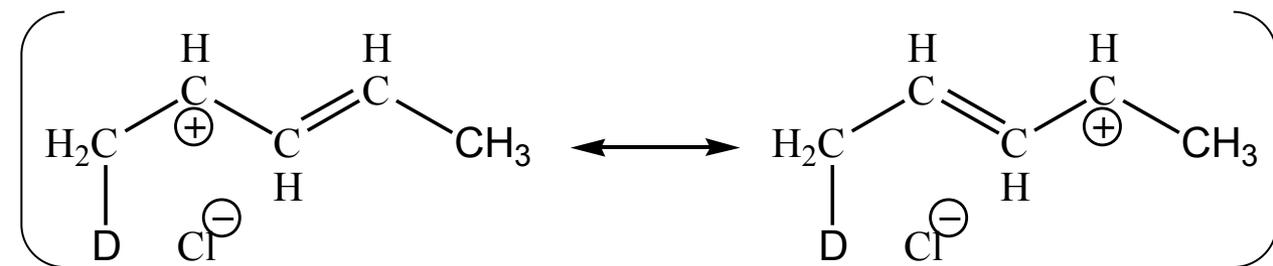
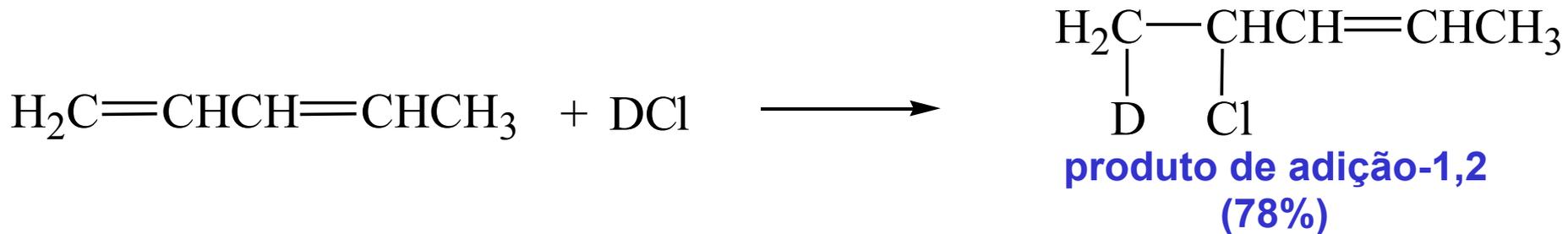


Explicação: produto cinético e termodinâmico

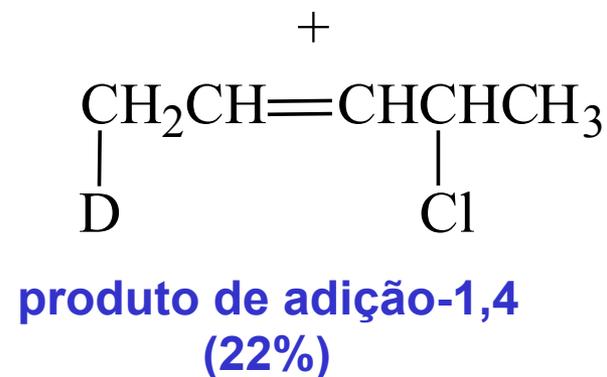


Produto cinético: no ET carga + em carbono secundário;
Produto termodinâmico: dupla mais substituída.

Reação de 1,3-pentadieno com DCl



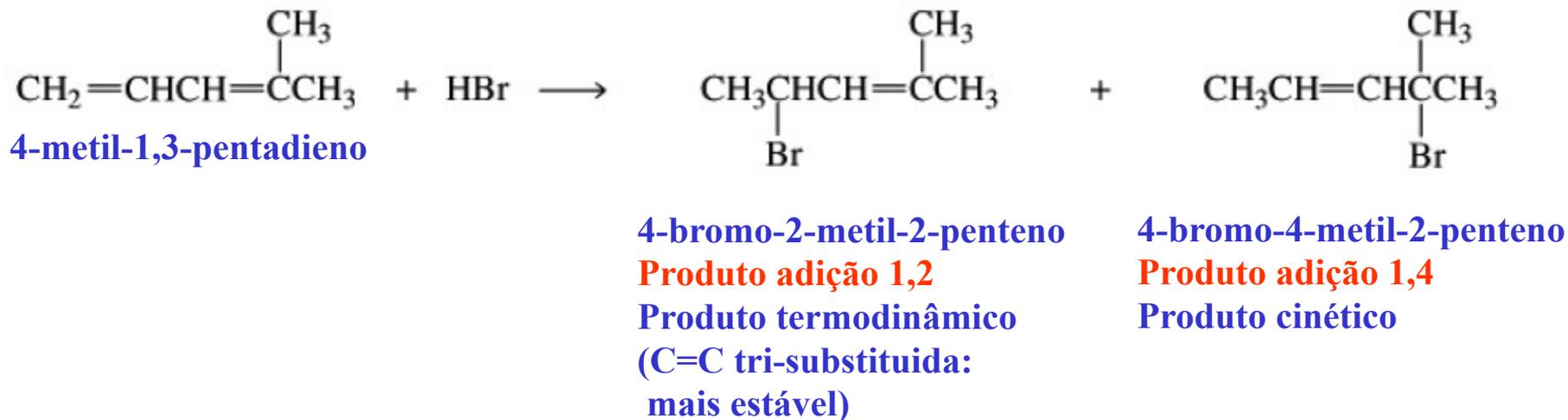
em ambas as estruturas, carbo-cátion secundário



Na transferência de D^+ a partir de DCl , o cloreto é formado perto do carbono C-2 do dieno, sendo que a carga positiva neste carbono será melhor estabilizada pelo contra-íon de que a carga no C-4:

efeito da proximidade

O produto de adição 1,4 não é sempre o produto termodinâmico !

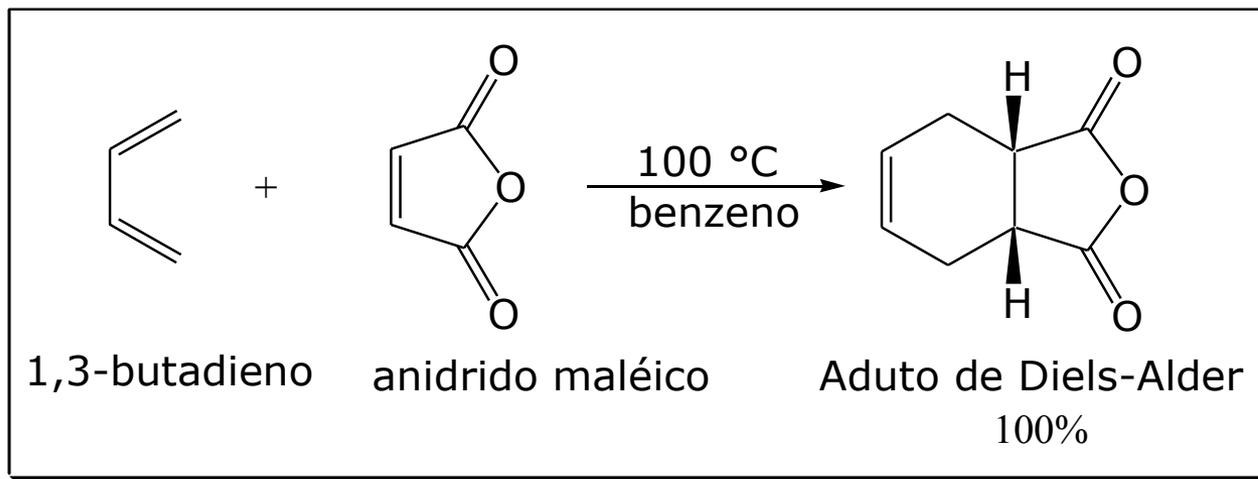


Porém: a atribuição do produto de adição 1,4 como produto cinético não é de acordo com o efeito da proximidade !

Neste caso, a explicação pode ser com a maior carga parcial positiva no carbono terciário do sistema alílico.

5. Reação de Diels-Alder

- Formação de duas ligações carbono-carbono, de uma só vez, originando um sistema cíclico.
- Otto Diels e Kurt Alder ganharam o Prêmio Nobel em química em 1950 pela descoberta deste tipo de reação.
- A reação ocorre entre um dieno e um dienófilo. Exemplo:



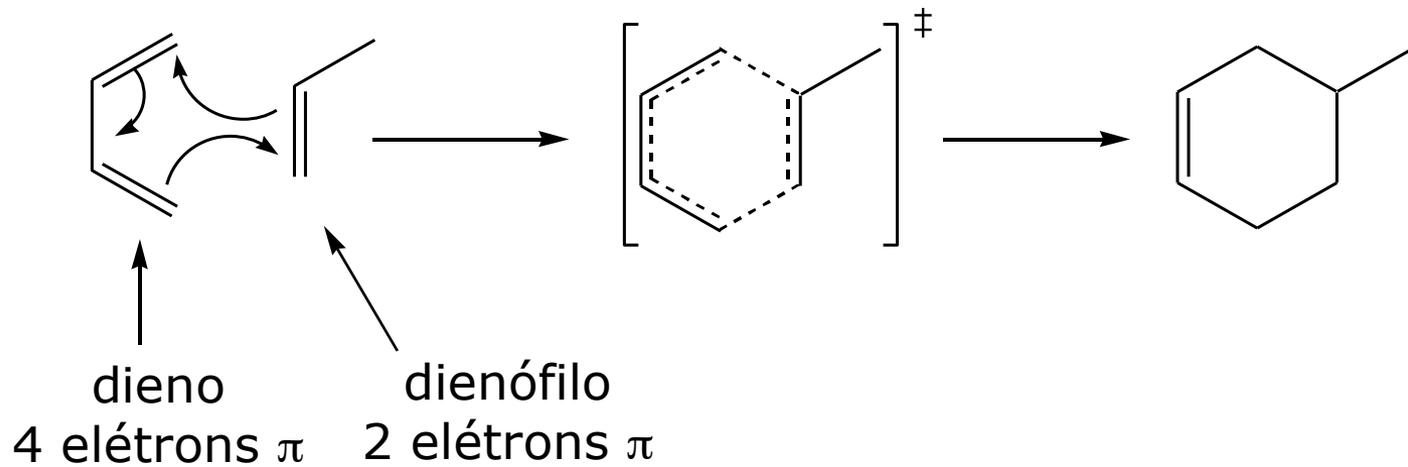
Normalmente:

Dienófilo: alceno pobre em elétrons

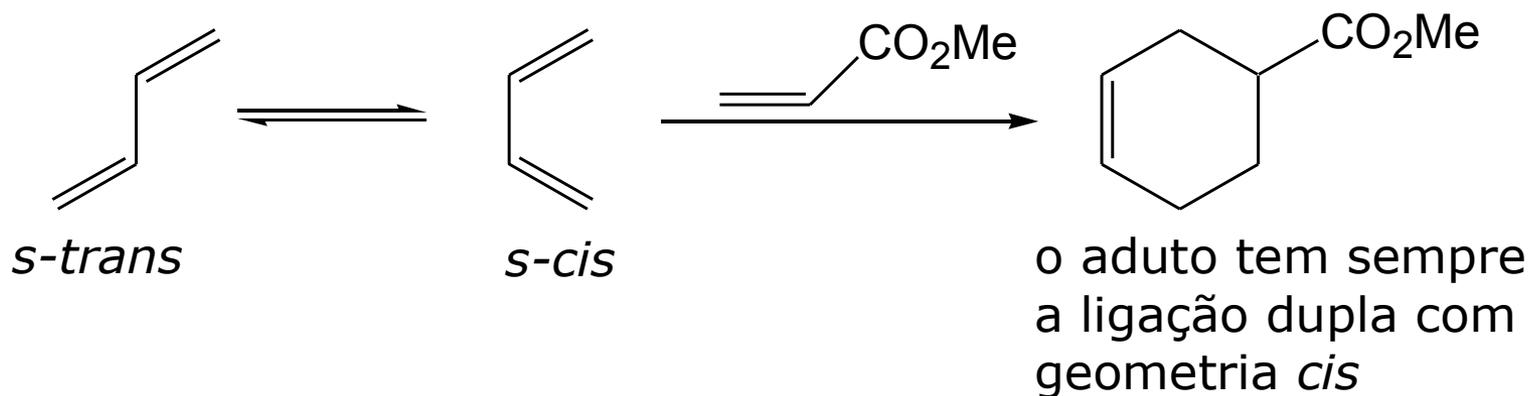
Dieno: rico em elétrons

Reações pericíclicas são aquelas que exibem estados de transição com um arranjo cíclico de núcleos e elétrons. Um dos tipos mais importantes de reações pericíclicas é a reação de Diels-Alder.

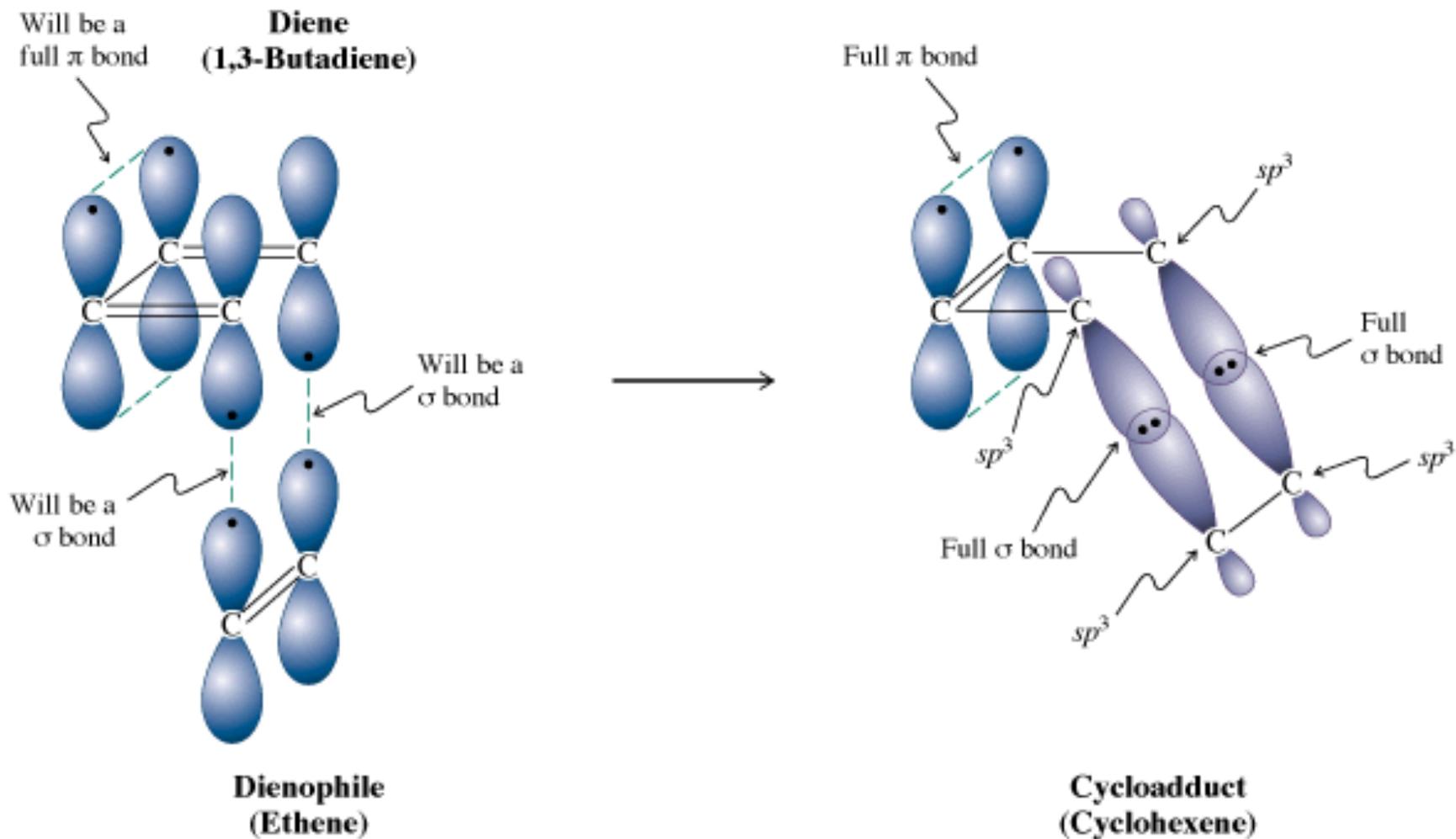
Mecanismo da Reação de Diels-Alder: deslocamento de 6 elétrons π



Dieno pode reagir somente na conformação *s-cis*:



Mecanismo da Reação de Diels-Alder: Interação dos Orbitais Moleculares

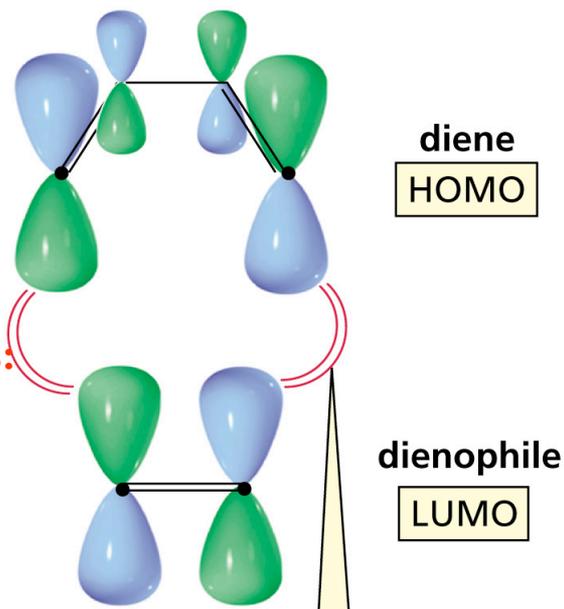


Descrição da Reação Diels–Alder com Orbitais Moleculares

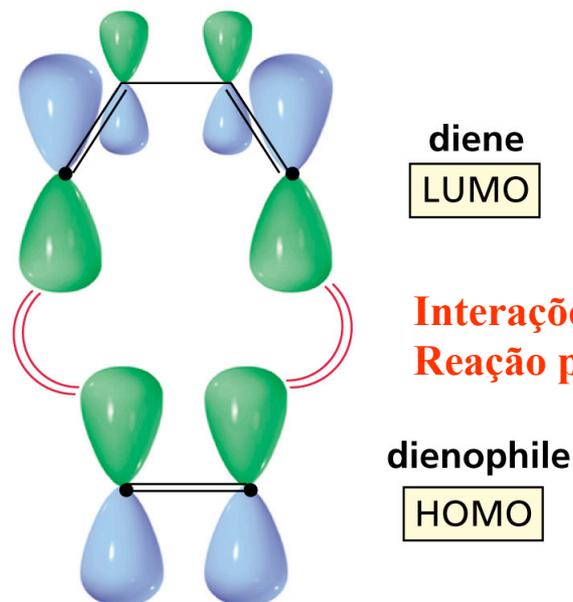
A ocorrência de reações pericíclicas pode ser prevista com base na **simetria dos orbitais moleculares**:

Um dos métodos de fazer isso é utilizando-se os **Orbitais de Fronteira**:
*A interação deve sempre ocorrer entre um orbital ocupado e outro vazio, ou seja, **HOMO** e **LUMO**.*

a.



b.



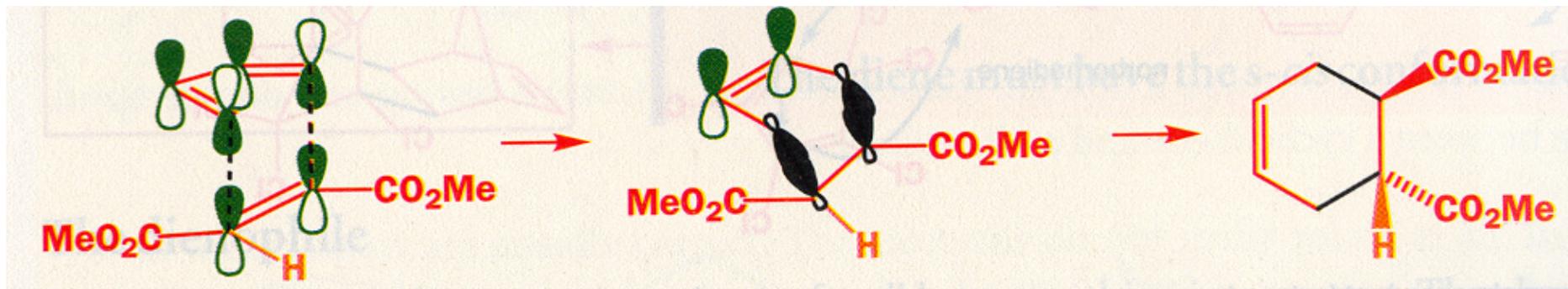
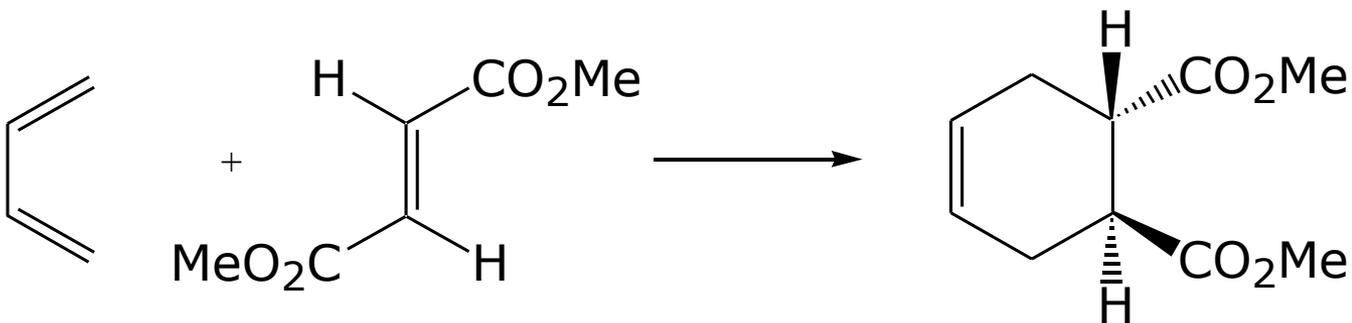
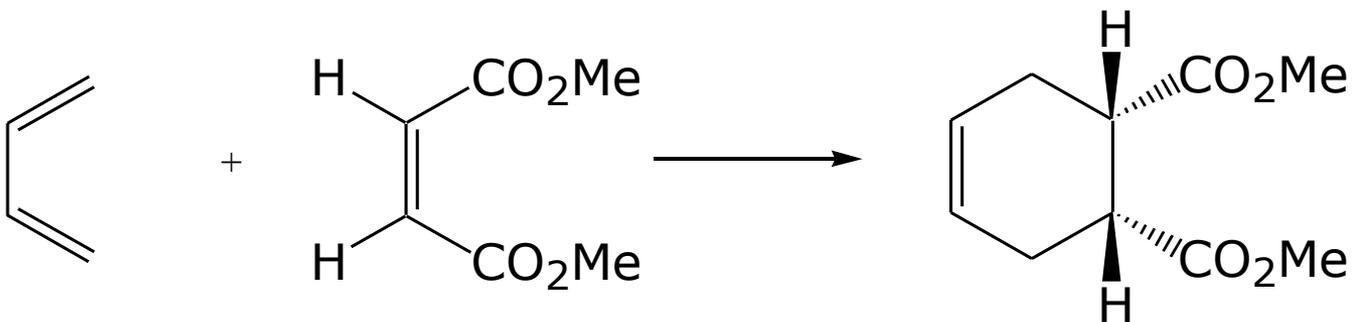
Interações ligantes:
Reação permitida

Interações ligantes:
Reação permitida

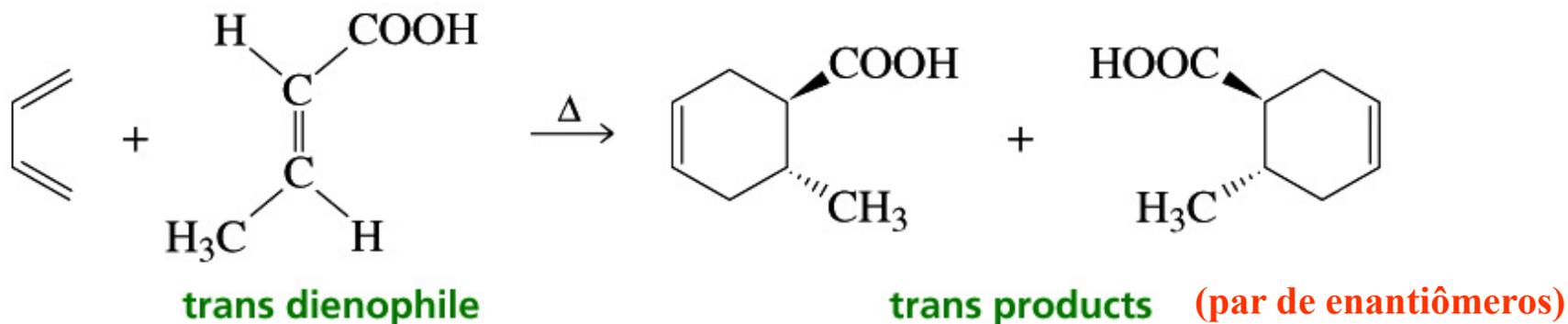
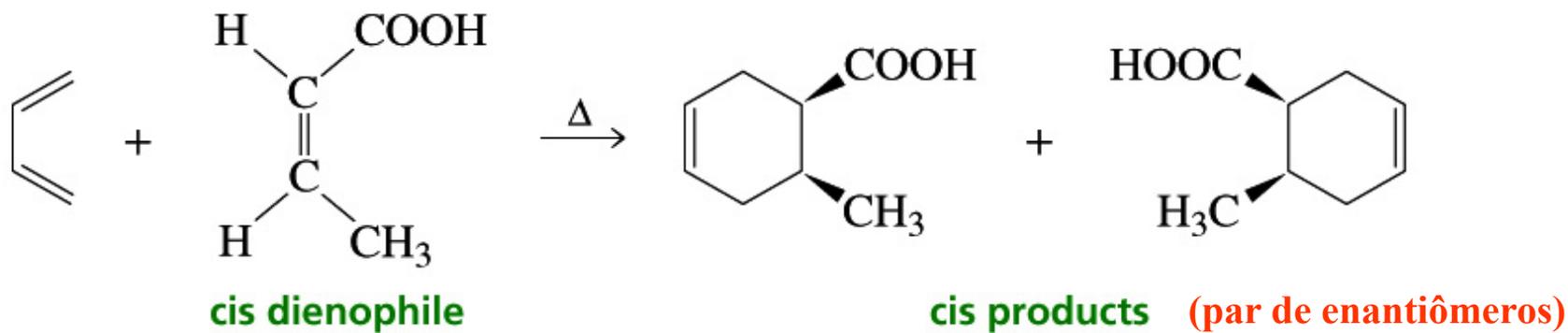
Sobreposição entre orbitais
da mesma cor / fase: **LIGANTE**

Estereoquímica da Reação de Diels-Alder:

a configuração do **dienófilo** é mantida no produto final; adição **SIN**



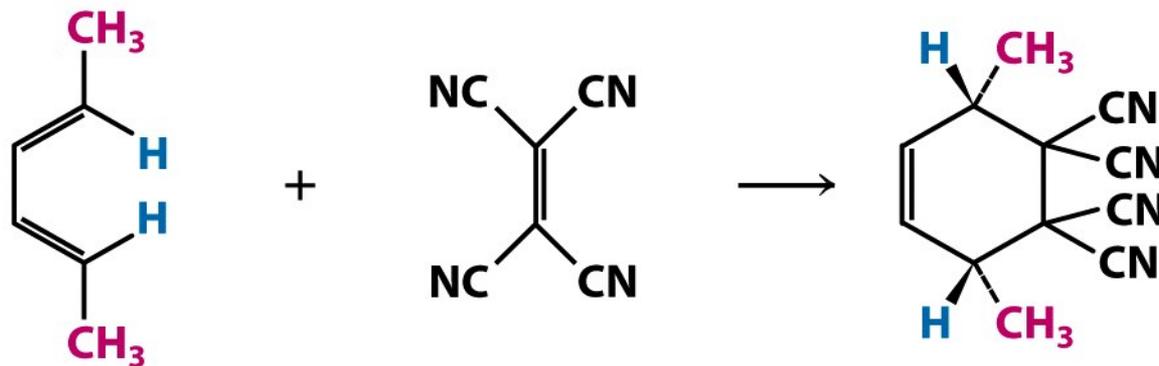
Exemplo Análogo:



- A reação Diels–Alder é **estereoespecífica**.
- A configuração dos reagentes (tanto dienófilo quanto dieno) é **mantida**.
- Trata-se de uma reação **concertada**.

Estereoquímica da Reação de Diels-Alder:

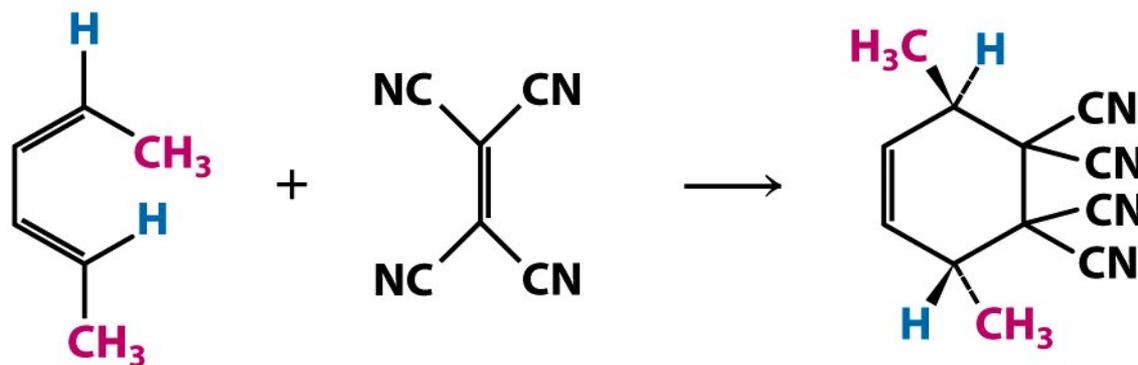
a configuração do **dieno** é mantida no produto final; adição **SIN**



trans,trans-2,4-hexadieno

tetraciano-etileno

grupos metila em *cis*

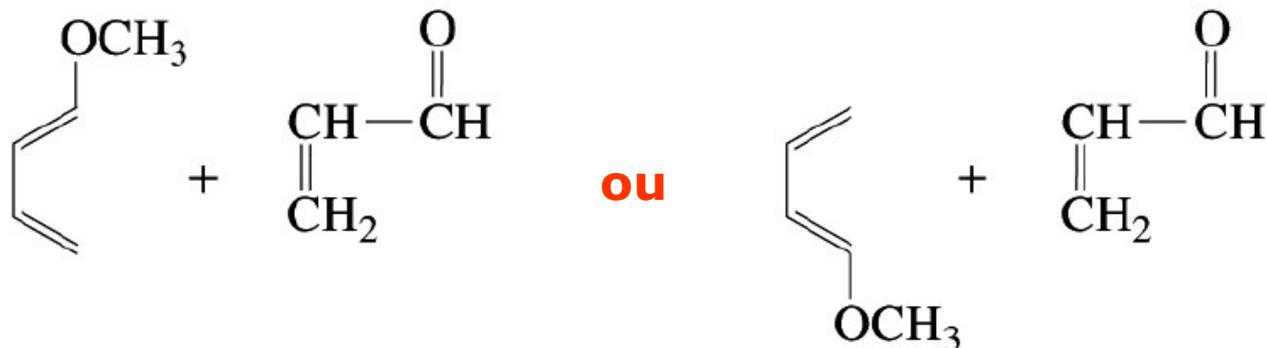


cis,trans-2,4-Hexadieno

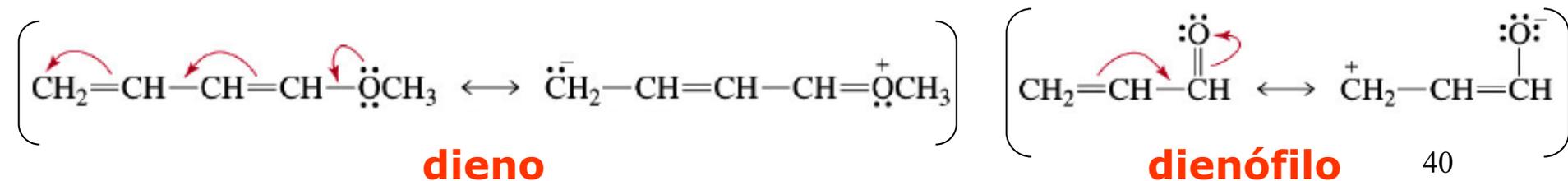
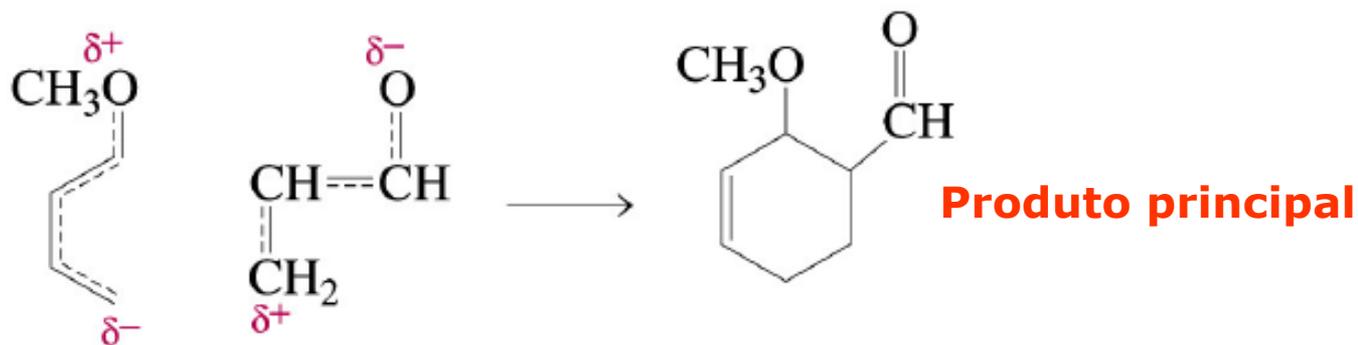
grupos metila em *trans*

Predição dos Produtos com Reagentes não Simétricos

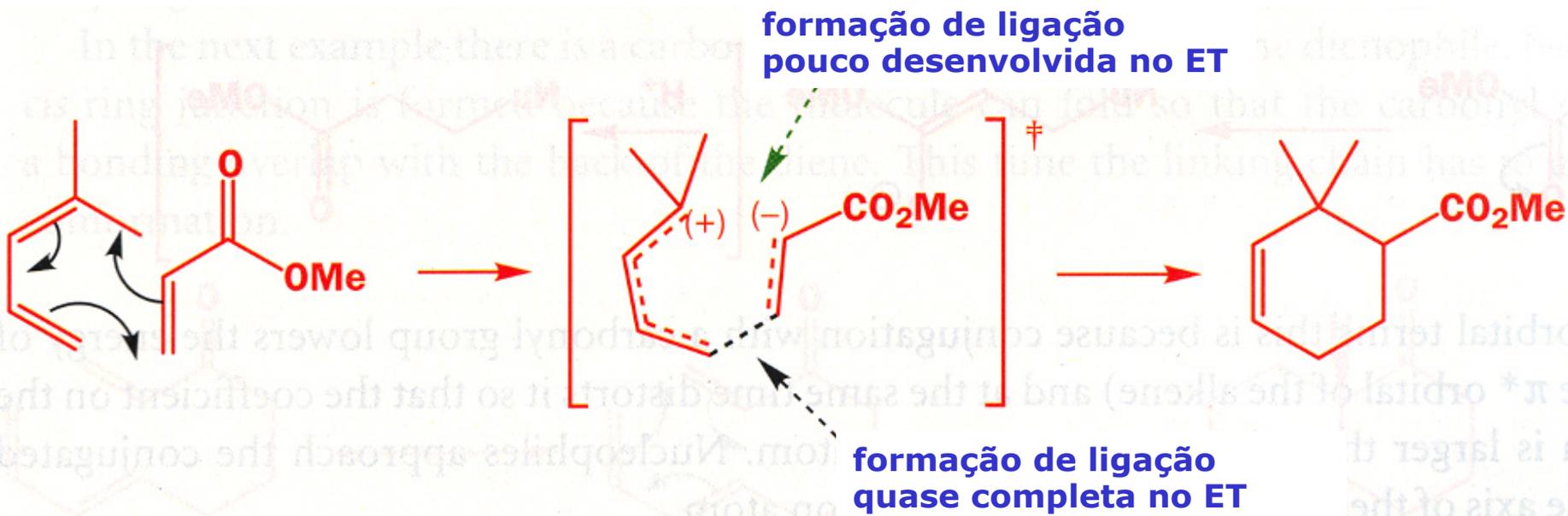
1. Possibilidades de Reação



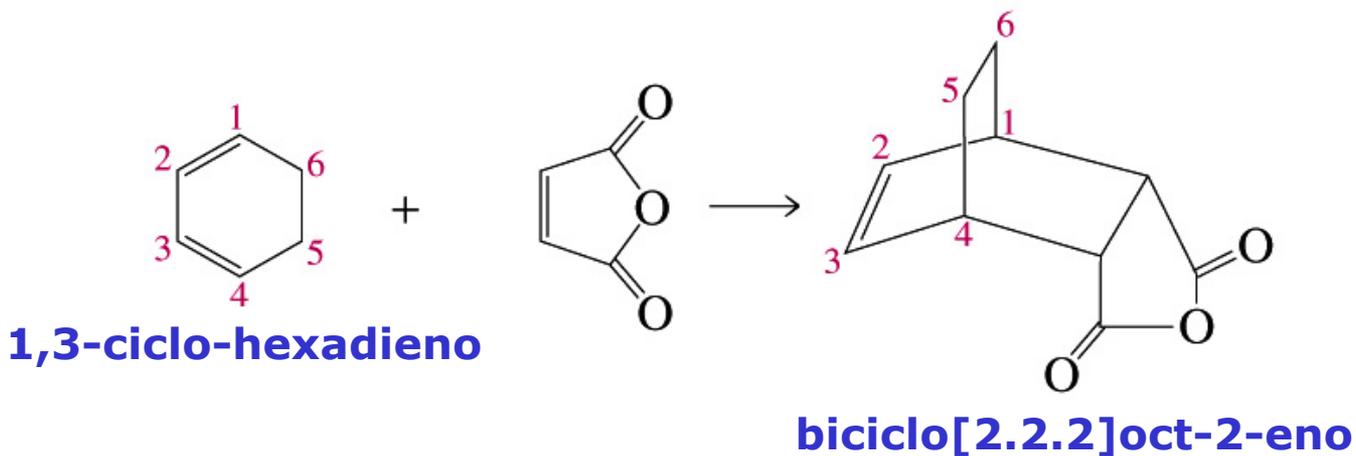
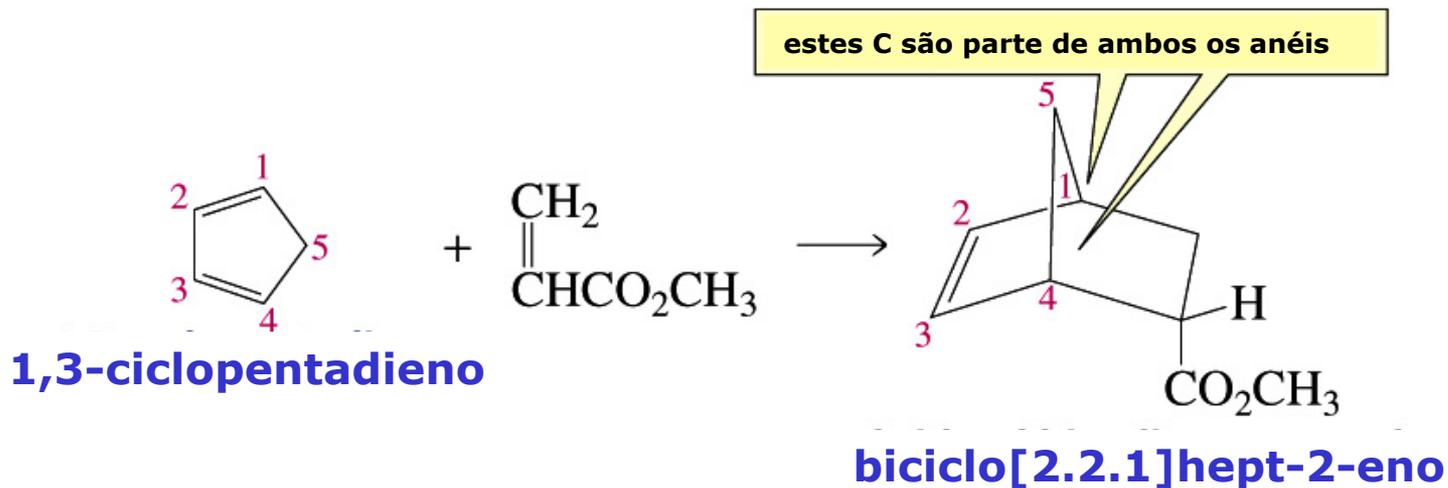
2. Considerando-se a Distribuição de Cargas nas Estruturas de Ressonância



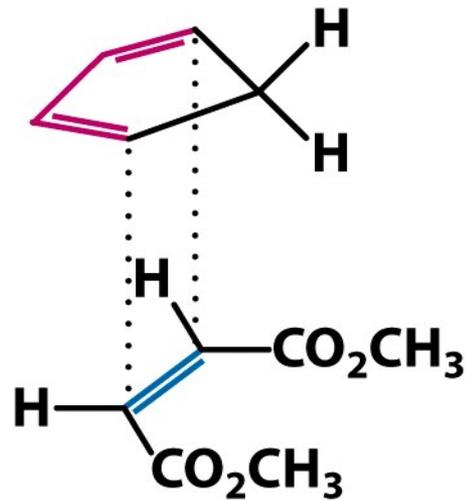
Outro Exemplo de Reação Diels-Alder *Regiosseletiva*.



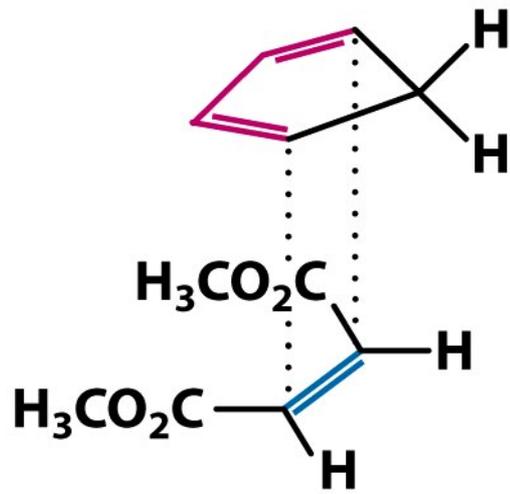
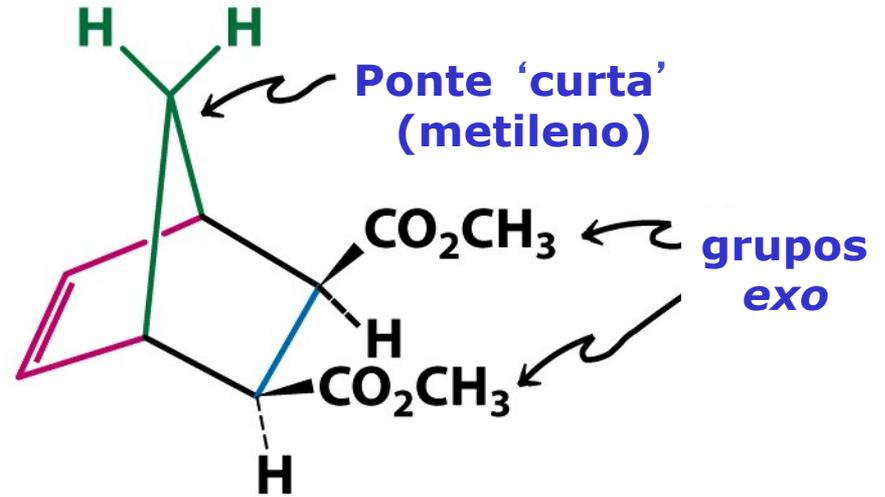
Reação de Dienos Cíclicos: **s-CIS**



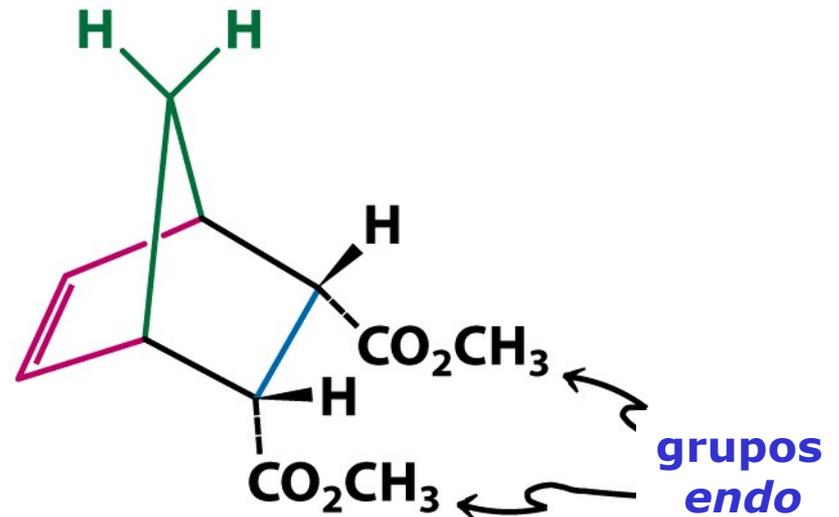
Formação de Produtos *ENDO* e *EXO*



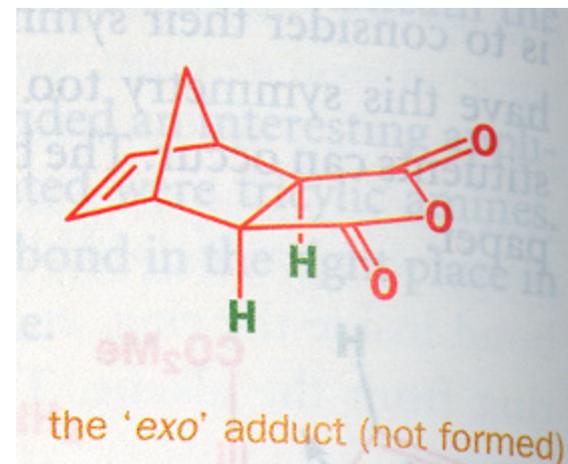
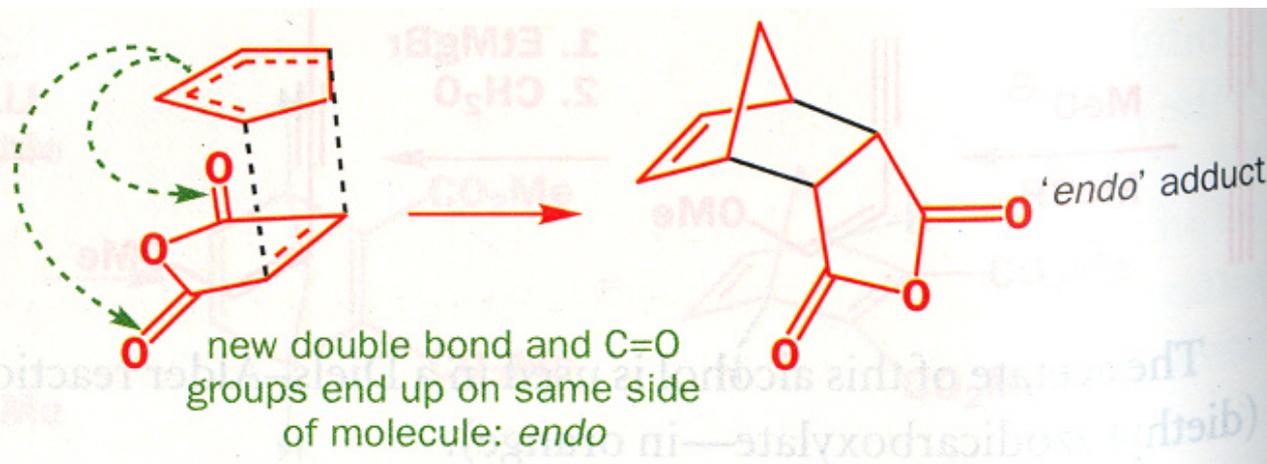
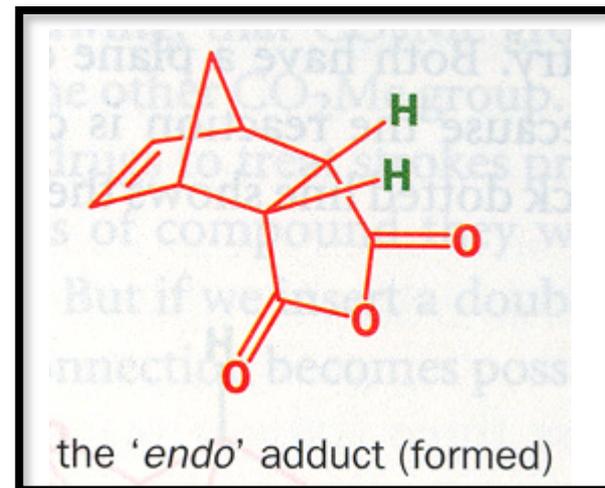
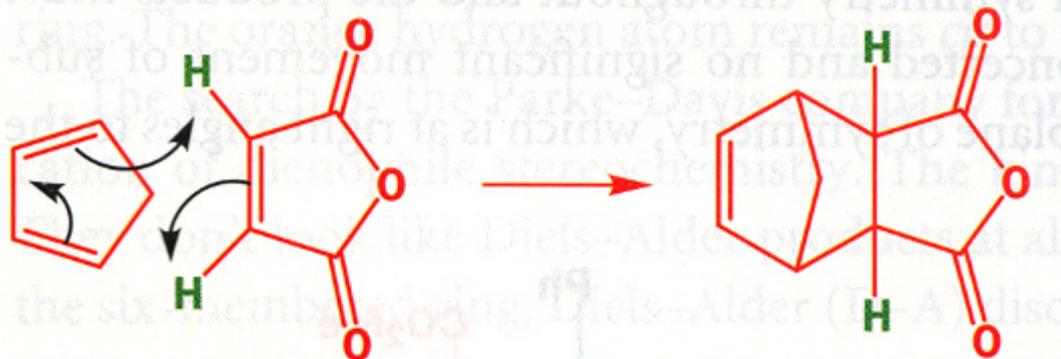
adição *exo*



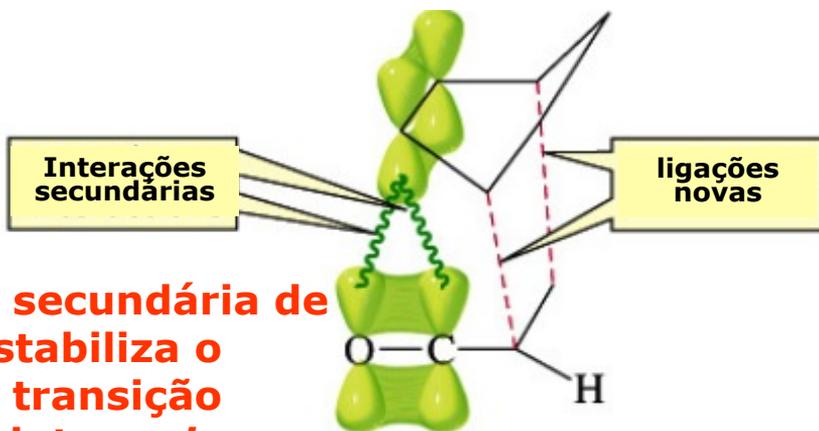
adição *endo*



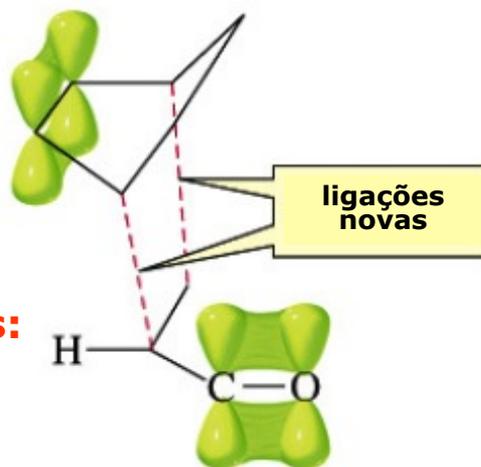
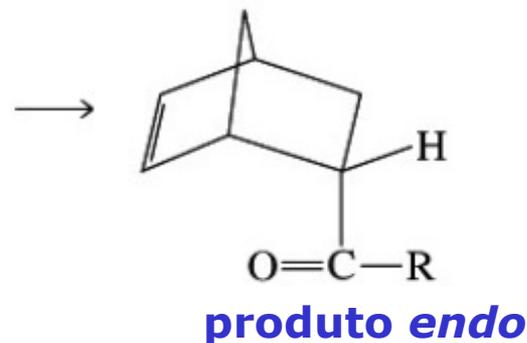
Formação Preferencial do Produto ENDO: Regra de Alder



Formação do Produto ENDO: Interação Secundária de Orbitais no Estado de Transição



Interação secundária de orbitais estabiliza o estado de transição *endo*: produto *endo* preferencial



Não há interação secundária de orbitais: produto *exo* formado em menor quantidade

