

# 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.**

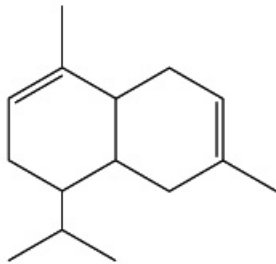
**5. Reação de Diels-Alder.**

### **Tópicos essenciais para compreender as reações de adição conjugadas:**

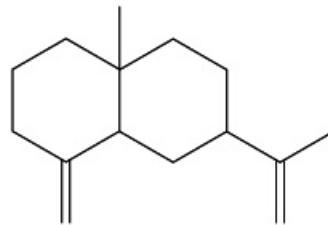
- Estabilidade relativa de radicais, carbocátions e carbânions.
- Reações de adição eletrofílica a alcenos.
- Estrutura de Alcenos.
- Reações Radicalares (Adição e Substituição)

# Hidrocarbonetos contendo ligações C-C Duplas

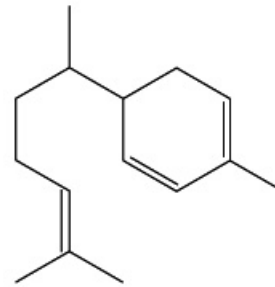
Duas C=C: dieno  
Três C=C: trieno  
Quatro C=C: tetraeno  
Muitas C=C: polieno



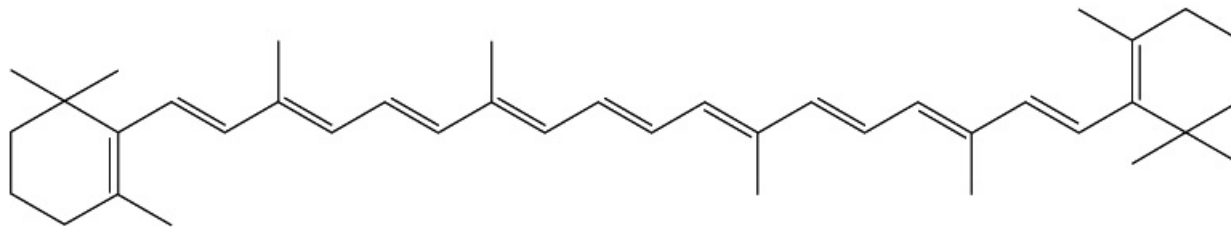
***α*-cadinene**  
oil of citronella  
a diene



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



**zingiberene**  
oil of ginger  
a triene

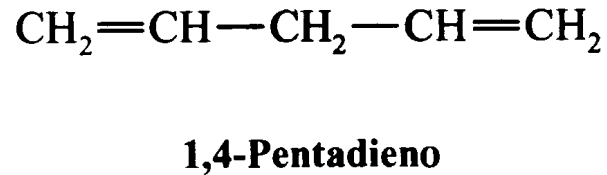
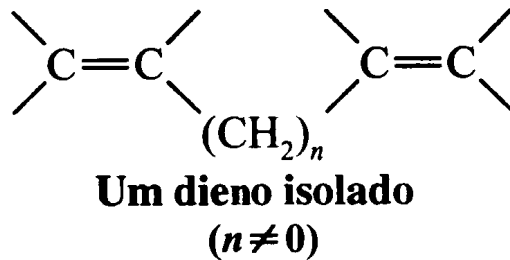


***β*-carotene**  
a polyene

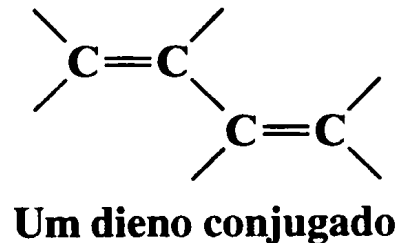
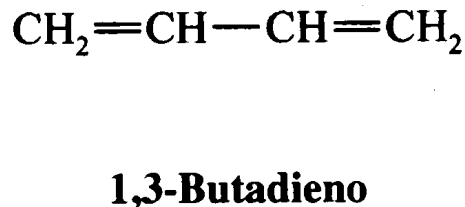
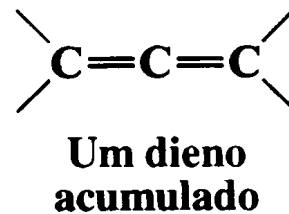
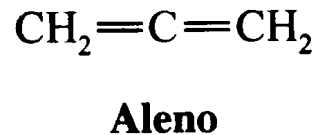
# 1. Tipos de Dienos

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

i) Comportamento semelhante ao dos alcenos:

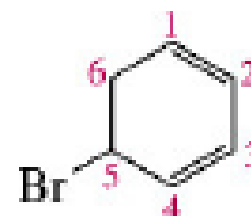
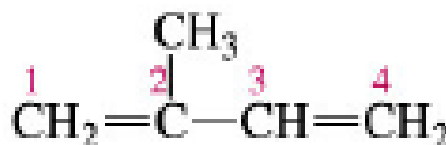
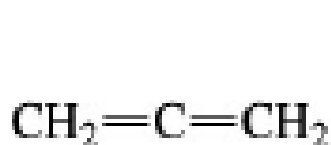


ii) Comportamento diferente ao dos alcenos:



# 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)**



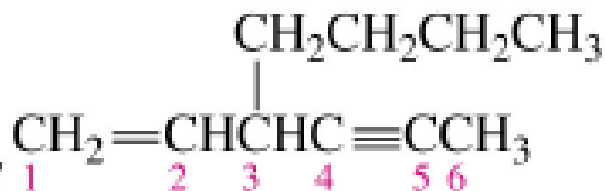
**1-hepten-5-ino (não 6-hepten-2-ino)**



**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]

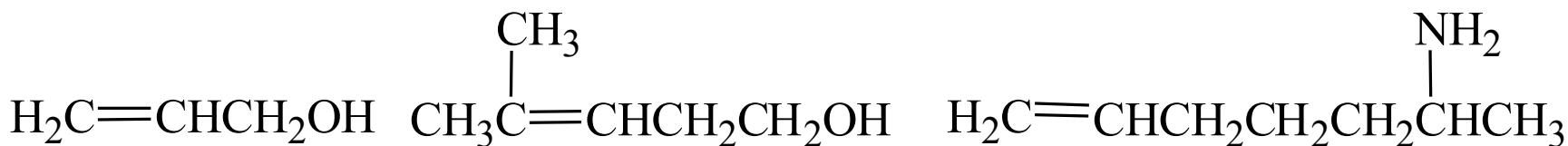
**Dupla com preferência para número menor em caso de empate**

# Nomenclatura de Alcenos com mais que um Grupo Funcional

Prioridades dos grupos funcionais:



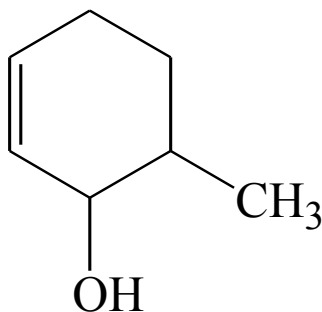
A cadeia é numerada de maneira a atribuir o menor número ao grupo funcional com a maior prioridade.



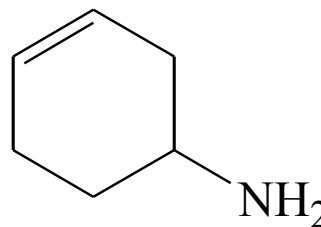
2-propen-1-ol

4-metil-3-penten-1ol

2-amino-6-hepteno

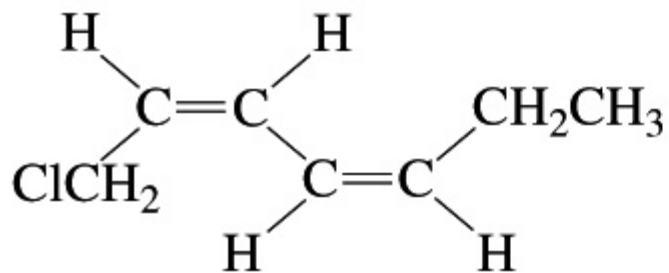


6-metil-2-ciclo-hexenol

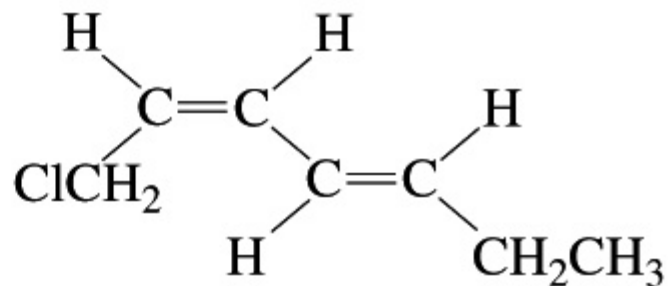


3-ciclo-hexenamina

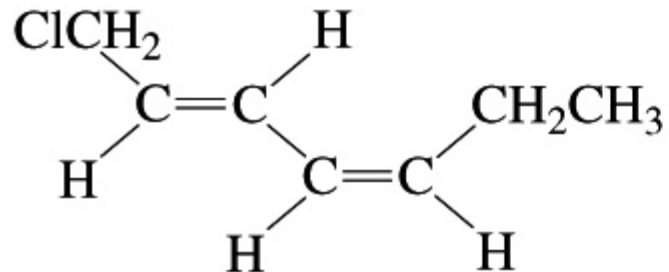
# Isômeros Configuracionais de Dienos



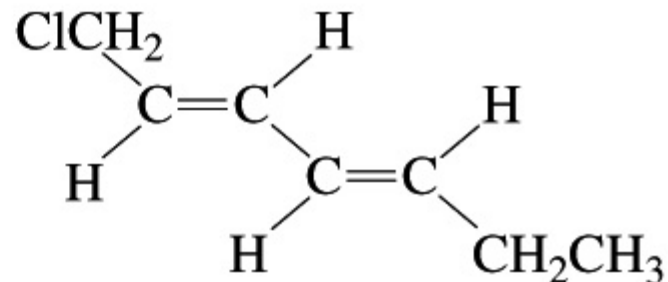
**(2Z,4Z)-1-cloro-2,4-heptadieno**



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



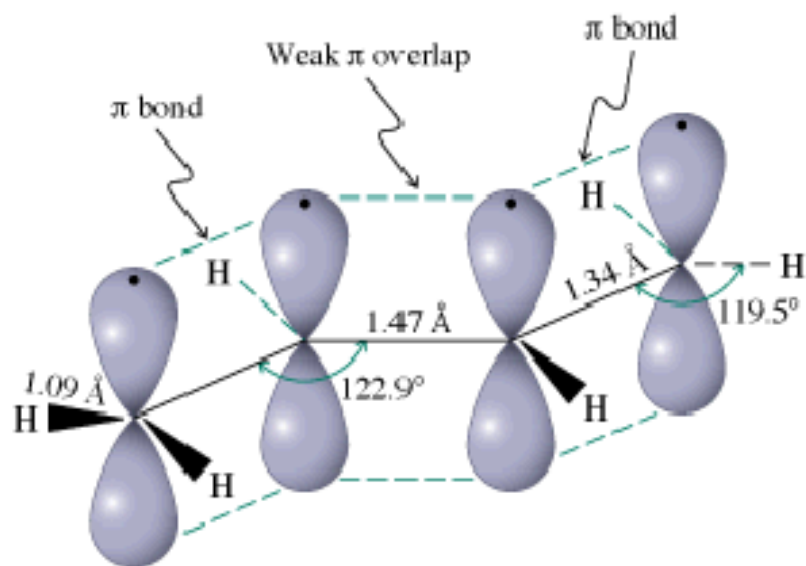
**(2E,4Z)-1-cloro-2,4-heptadieno**



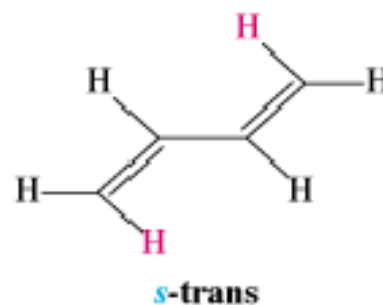
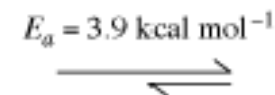
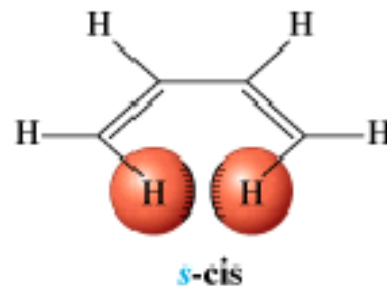
**(2E,4E)-1-cloro-2,4-heptadieno**

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

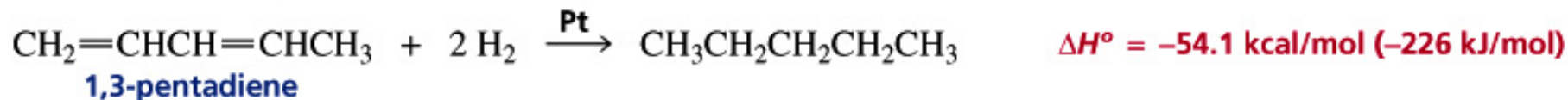
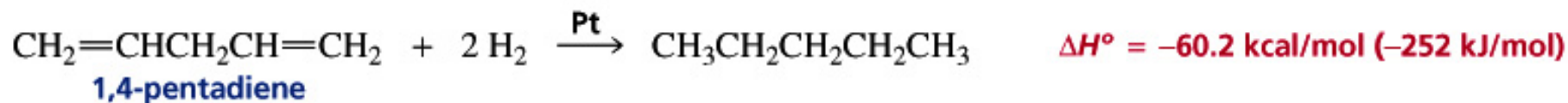
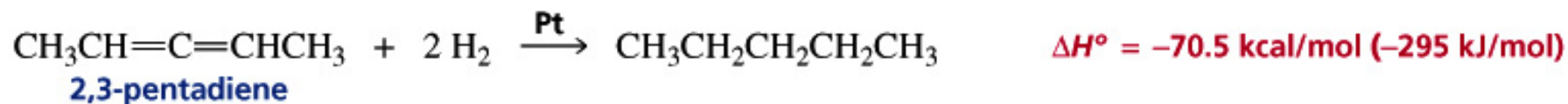
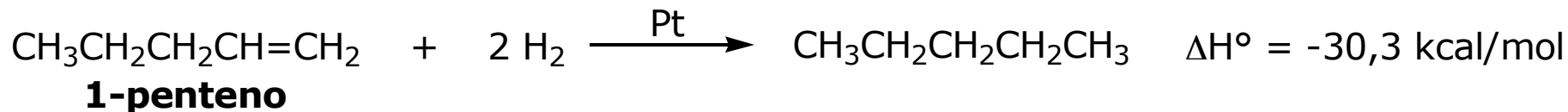
# Conformação de Dienos



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



## 2. Estabilidade dos Dienos Conjugados



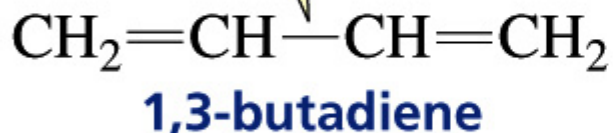
2,3-pentadieno 10 kcal/mol menos estável que esperado, 1,3-pentadieno 6 kcal/mol mais estável que o esperado.



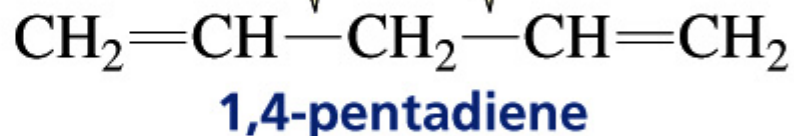
# Porque dienos conjugados são mais estáveis que isolados ?

Explicação pela força das ligações C-C com diferentes hibridações

single bond formed by  
 $sp^2-sp^2$  overlap



single bonds formed by  
 $sp^3-sp^2$  overlap

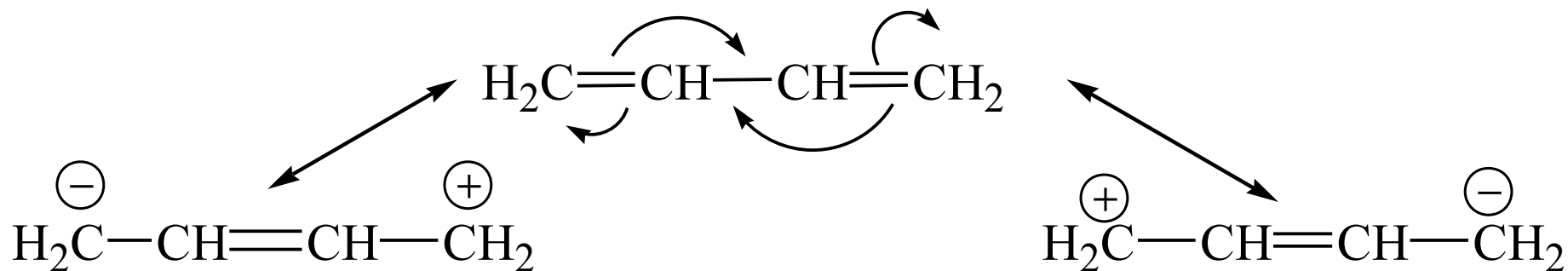


Elétrons mais próximos ao núcleo formam ligações mais curtas e fortes.  
Ligações formados entre átomos de carbono com maior caráter  $s$  são mais curtos e mais fortes.

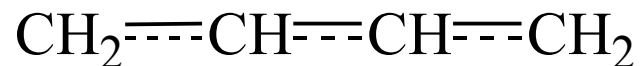
**Table 8.2 Dependence of the Length of a Carbon–Carbon Single Bond on the Hybridization of the Orbitals Used in Its Formation**

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

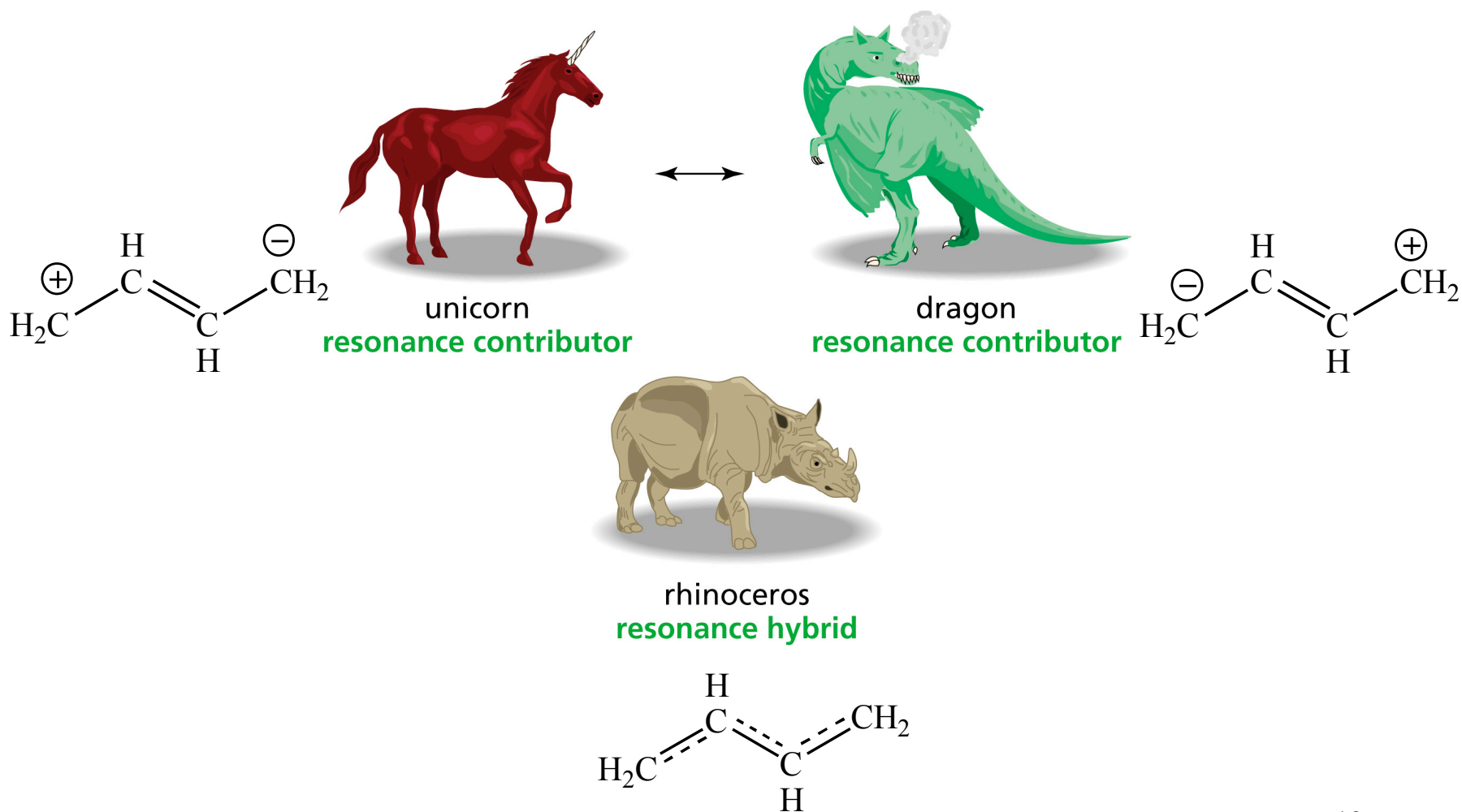


**Estruturas que contribuem para a ressonância**



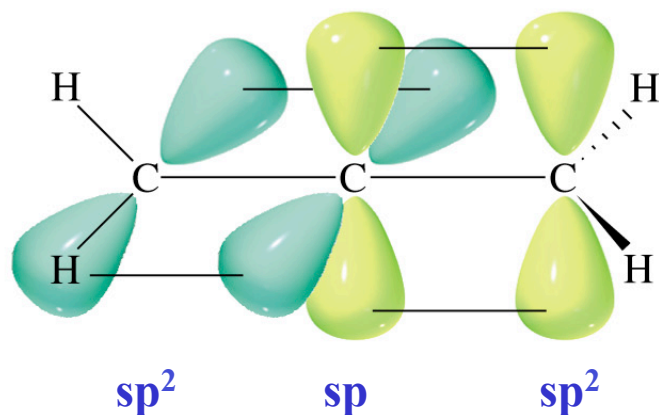
**híbrido de ressonância**

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

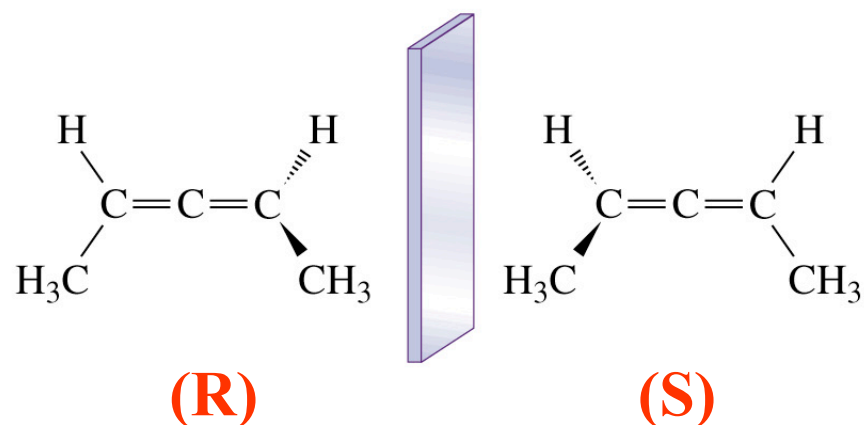


## Dienos acumulados são menos estáveis que os isolados

a.

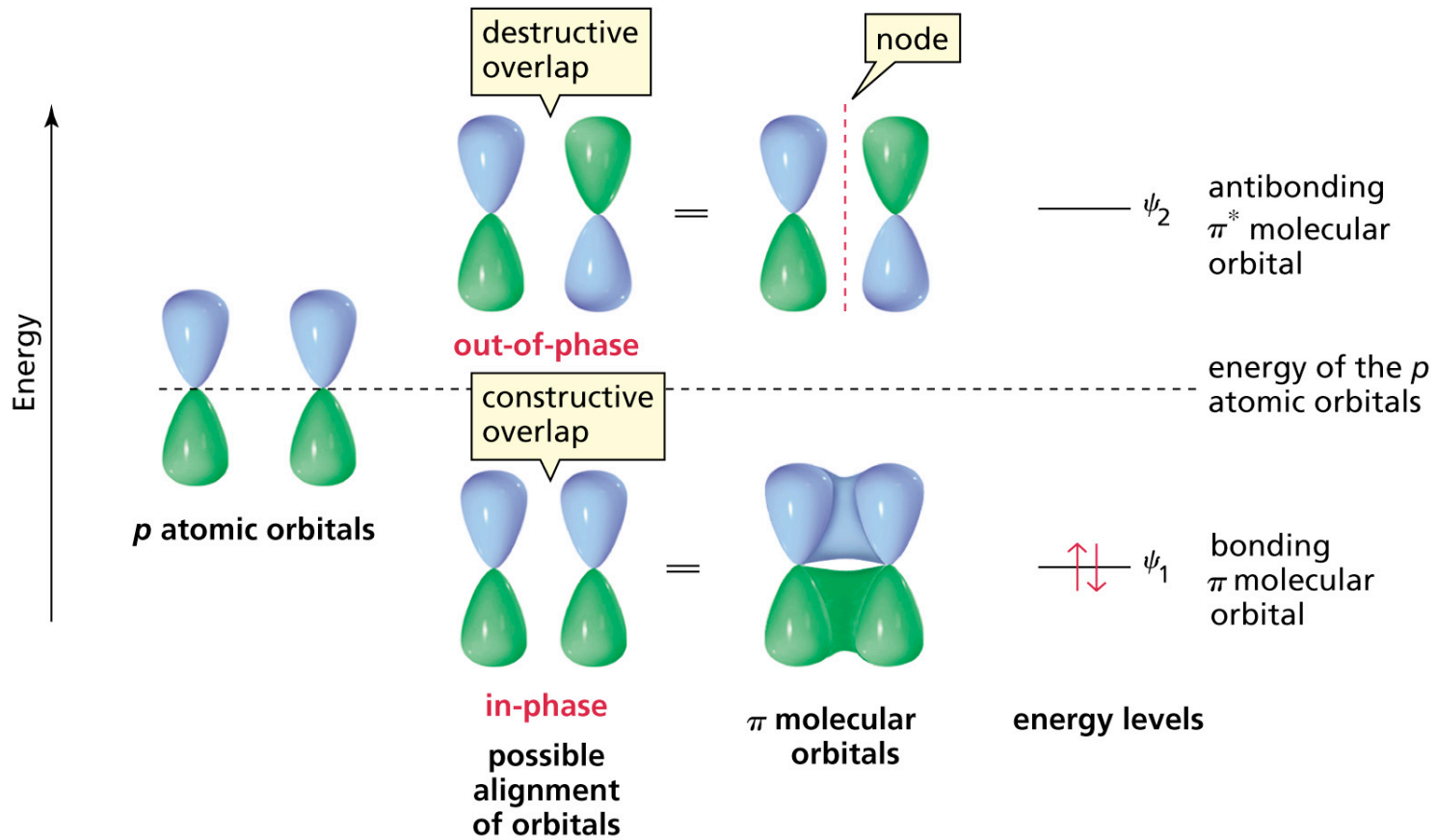


b.



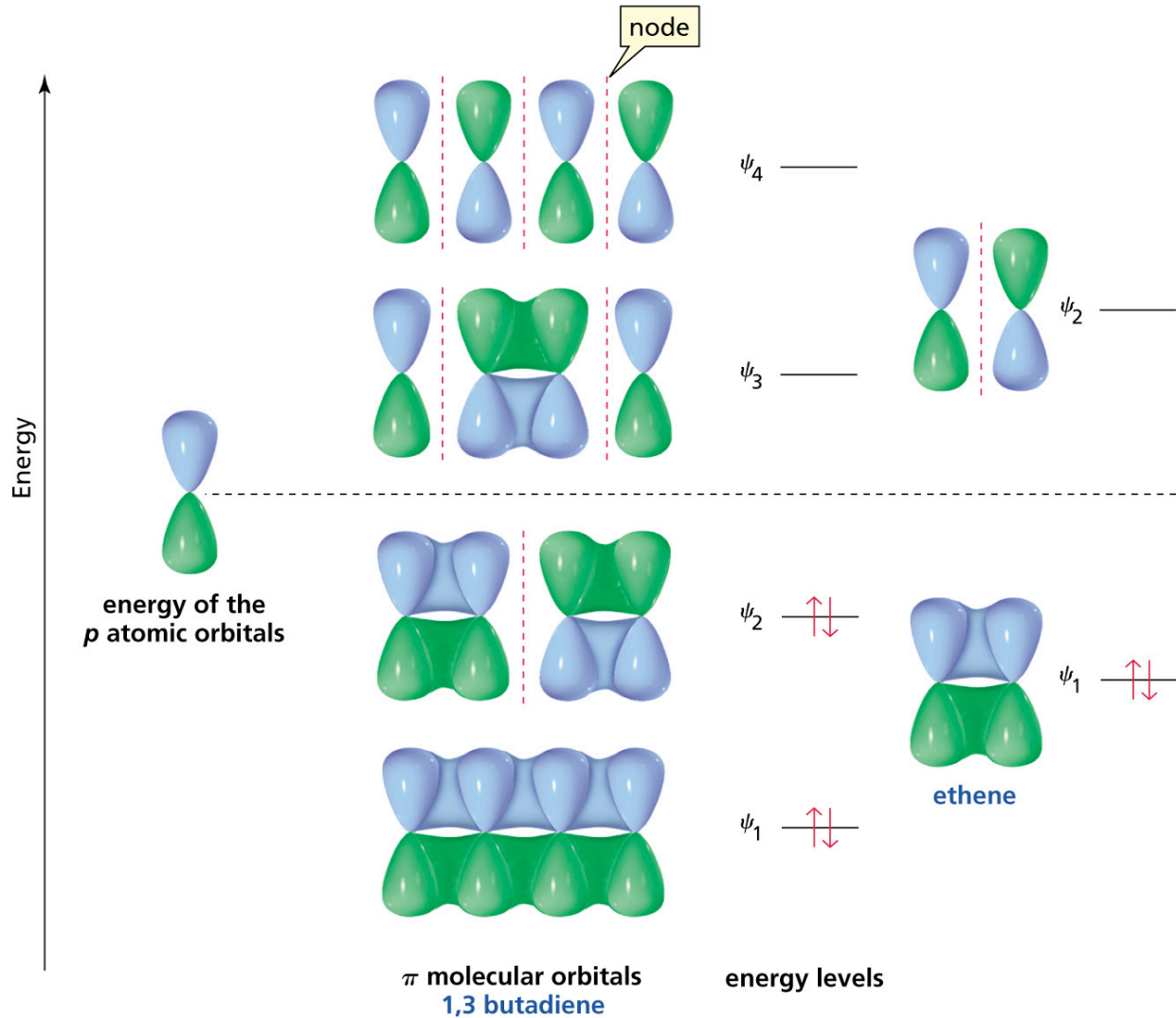
Alenos com dois substituintes diferentes nos átomos de carbono são quirais! (eixo de quiralidade)

# Descrição da Estabilidade com Orbitais Moleculares: Formação de Ligação $\pi$ 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

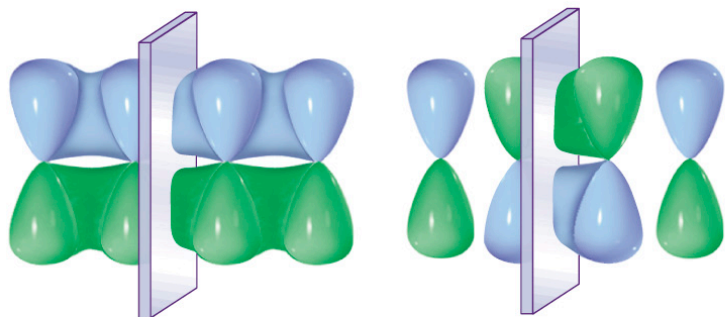


**HOMO: highest occupied molecular orbital; LUMO: lowest unoccupied molecular orbital**  
**O HOMO de 1,3-butadieno é o  $\psi_2$  e o LUMO o  $\psi_3$ .**

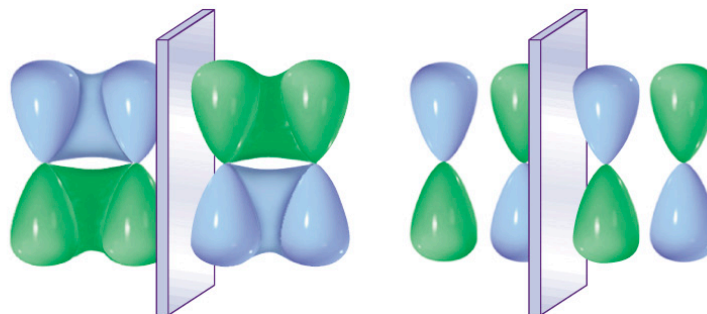
# Orbitais Moleculares de 1,3-Butadieno: Simetria

$\psi_1$  e  $\psi_3$  do 1,3-butadieno são OM simétricos frente um plano de simetria (espelho );  
 $\psi_2$  e  $\psi_4$  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:  $\psi_1$  e  $\psi_3$  são OM anti-simétricos, porém,  $\psi_2$  e  $\psi_4$  são OM simétricos frente ao eixo  $C_2$ .



symmetrical molecular orbitals



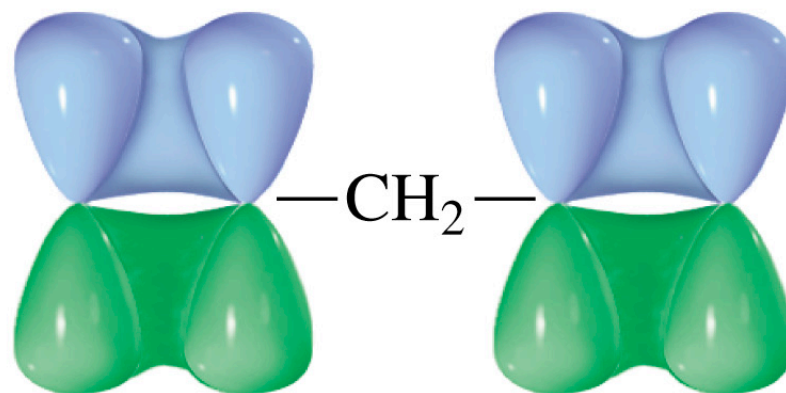
fully asymmetrical molecular orbitals



# Orbitais Moleculares do 1,4-pentadieno

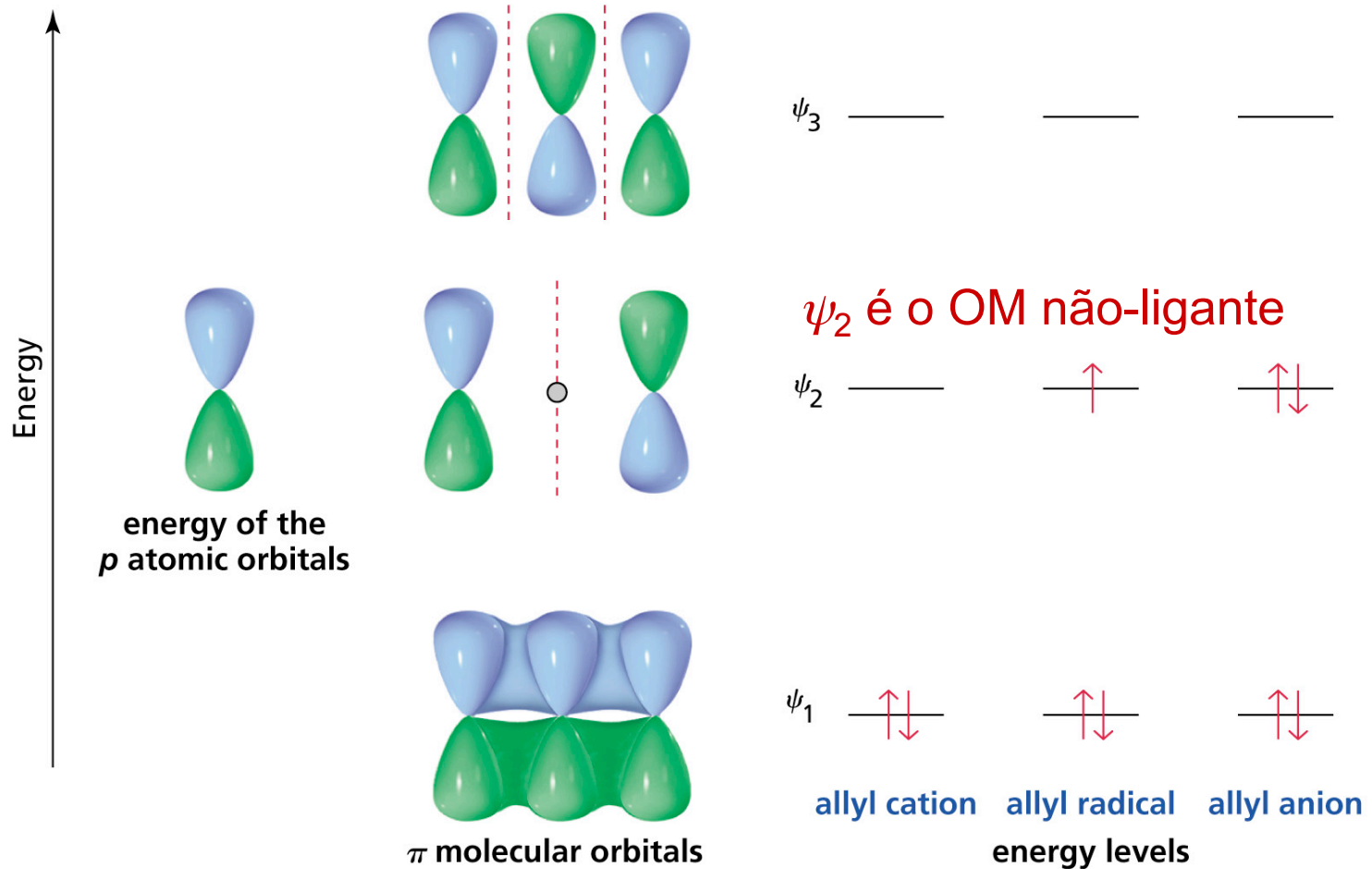


1,4-pentadiene



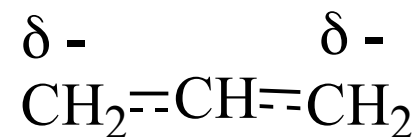
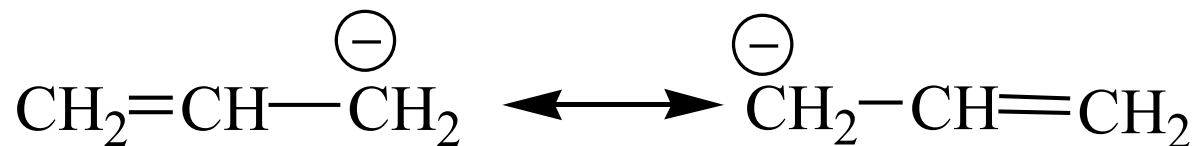
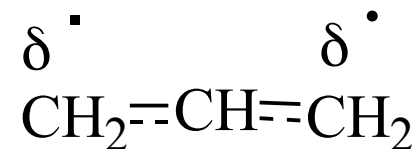
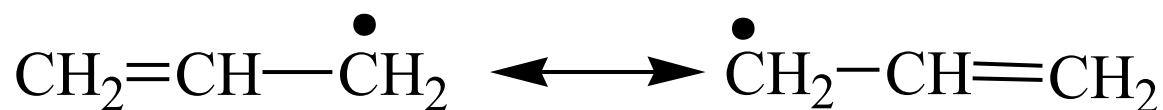
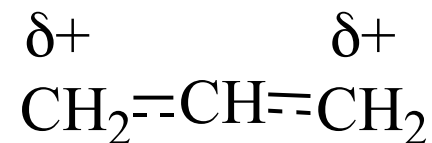
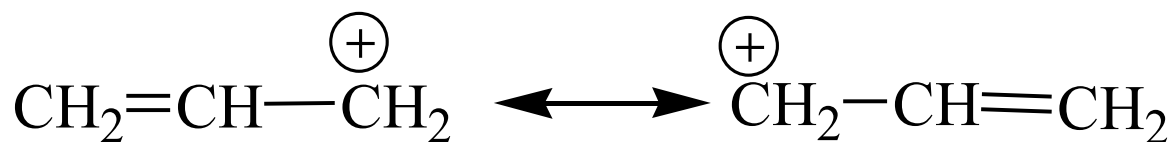
Este composto contém quatro elétrons  $\pi$  que são completamente separados um do outro (reatividade com um alceno).

# Orbitais Moleculares do Sistema Alílico

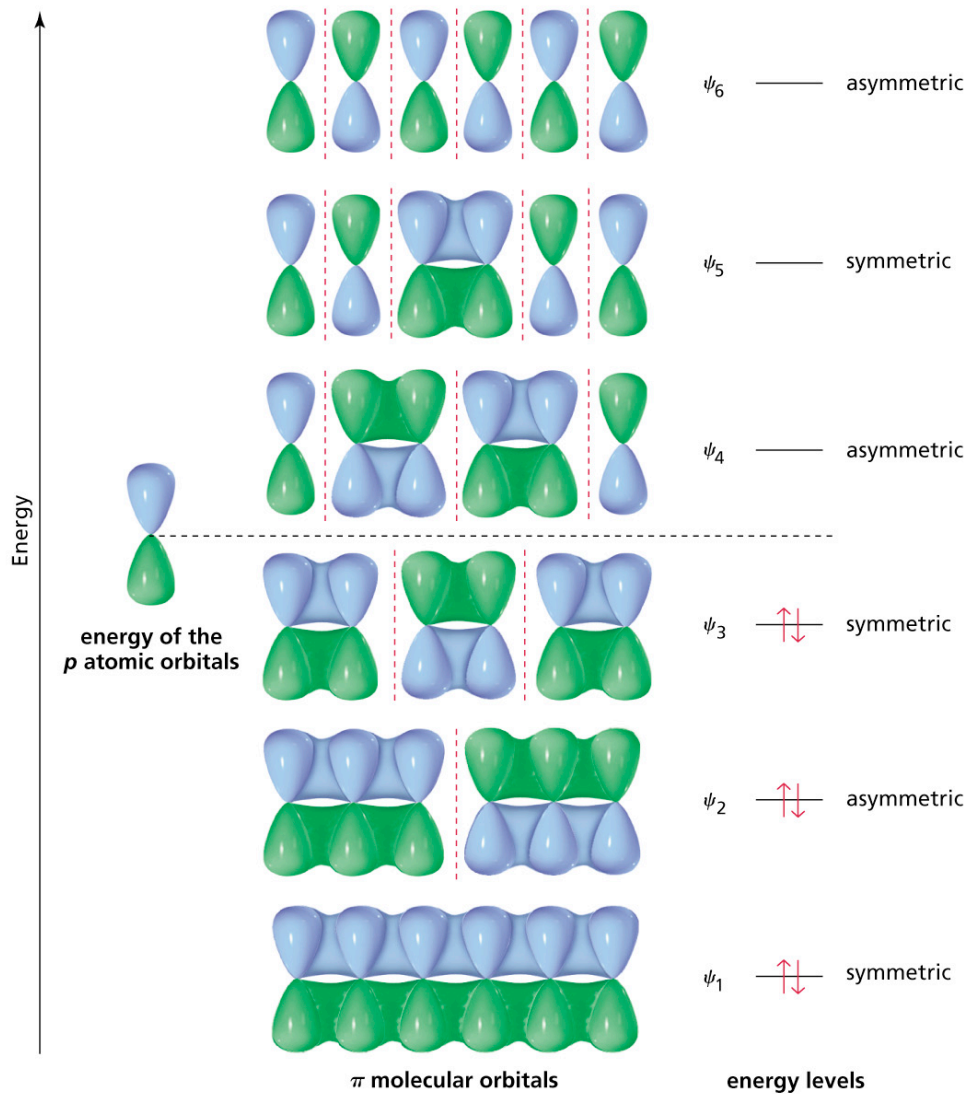


No OM não ligante não existe sobreposição entre os orbitais p

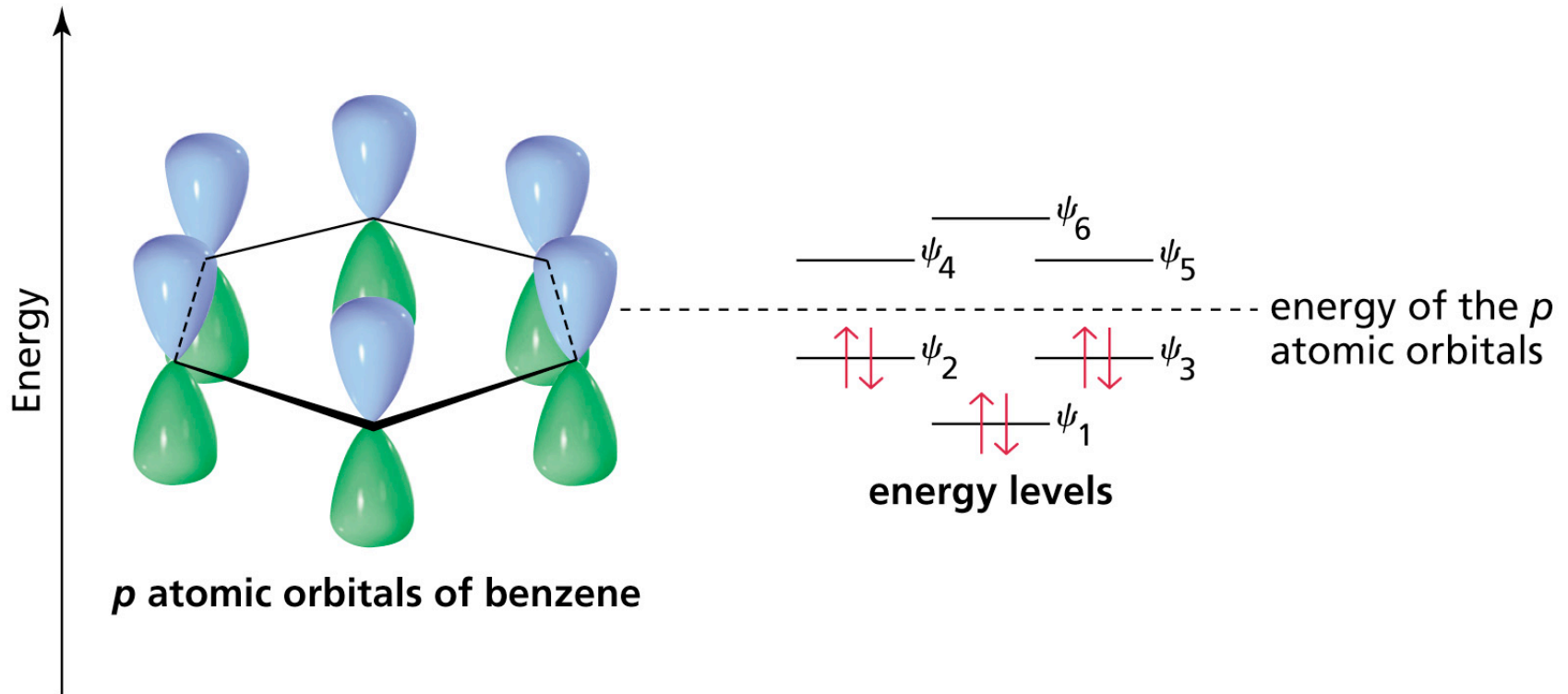
# Estruturas de Ressonância do Sistema Alílico: cátion, radical e ânion alílico



# Orbitais Moleculares do 1,3,5-Hexatrieno

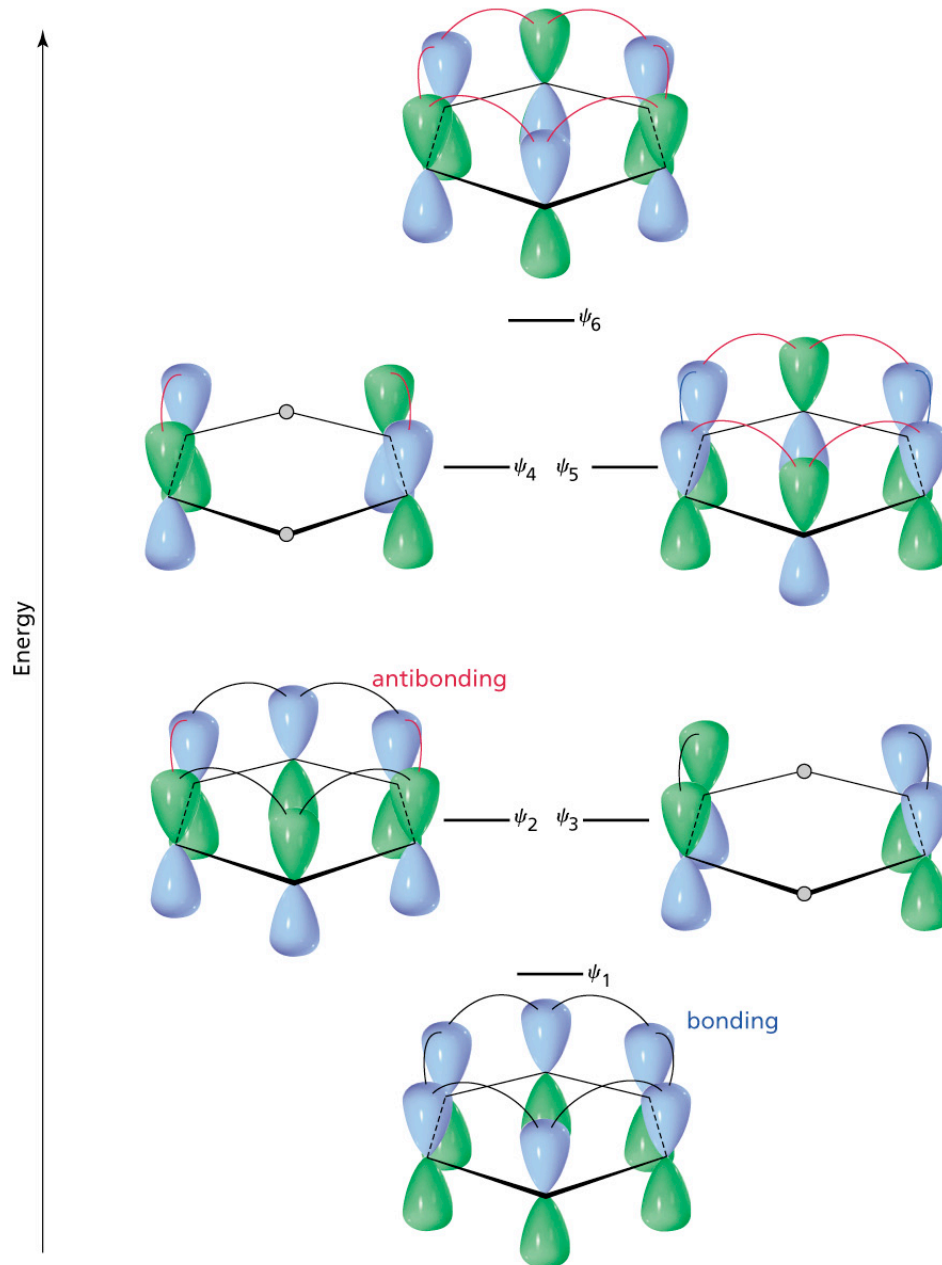


# Orbitais Moleculares do Benzeno

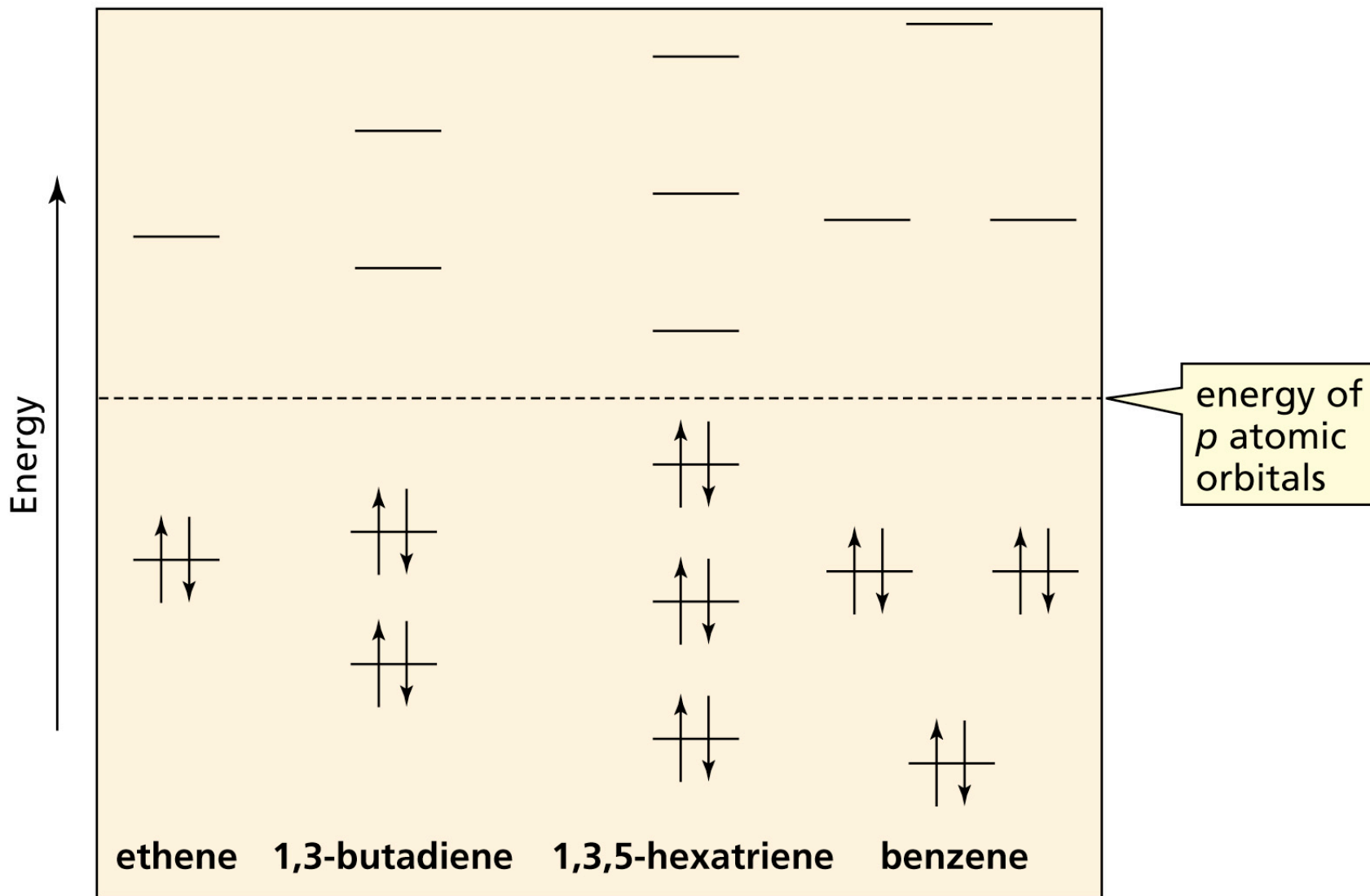


**Benzeno possui seis orbitais moleculares  $\pi$ ; sendo que dois pares de OM são degenerados (mesma energia).**

# Orbitais Moleculares do Benzeno

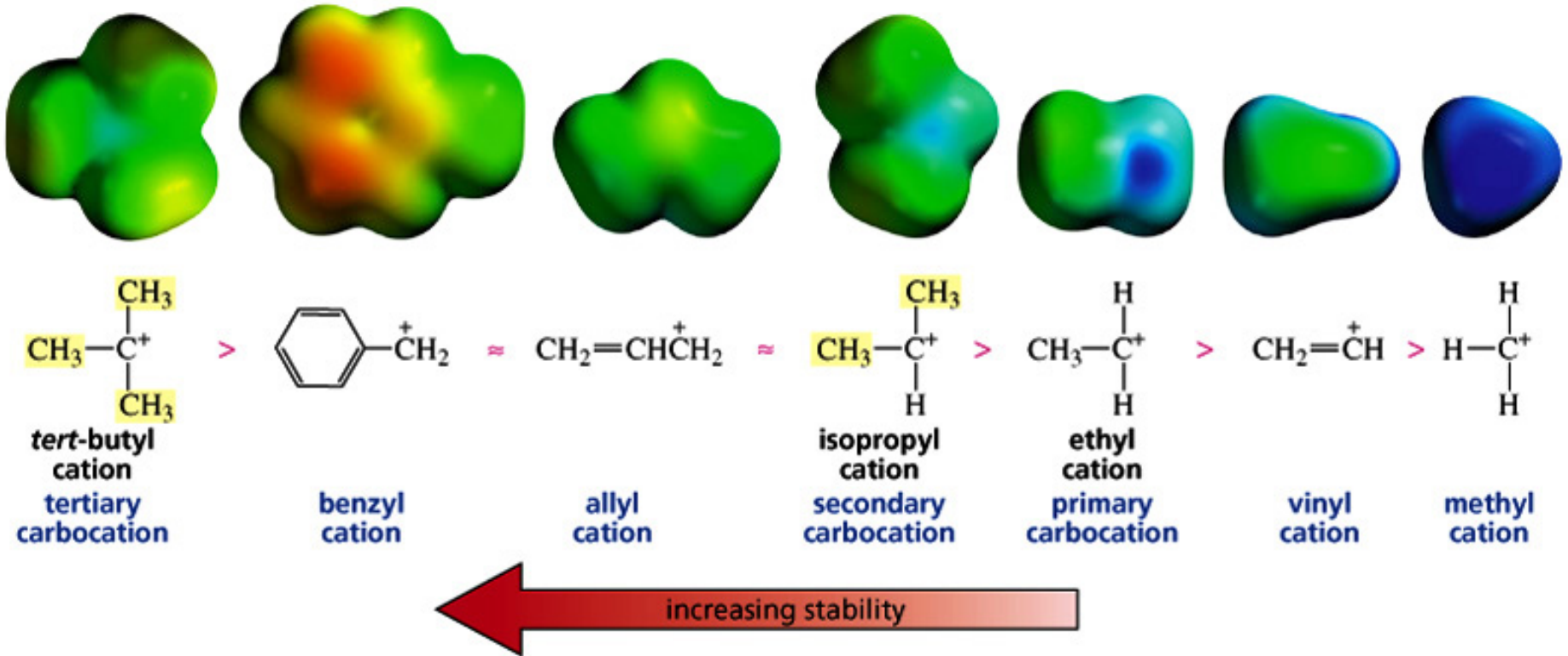


# Alta Estabilidade de Benzeno (“aromaticidade”): Alta energia de deslocalização (comparado com polienos ‘abertos’)



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

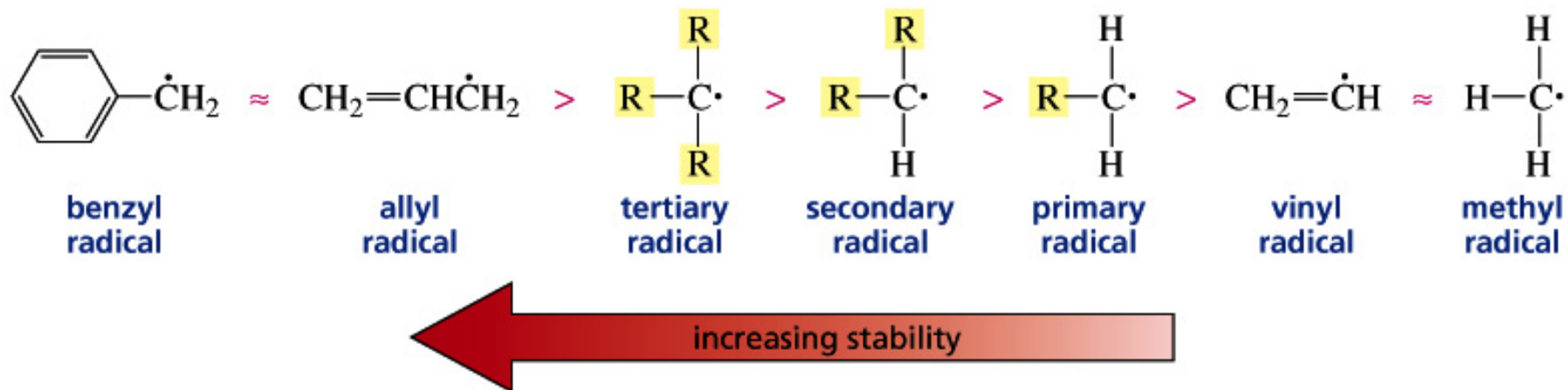
relative stabilities of carbocations





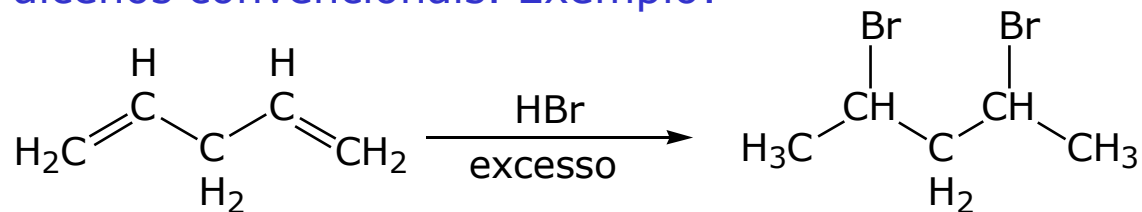
# Estabilidade Relativa de Radicais

relative stabilities of radicals

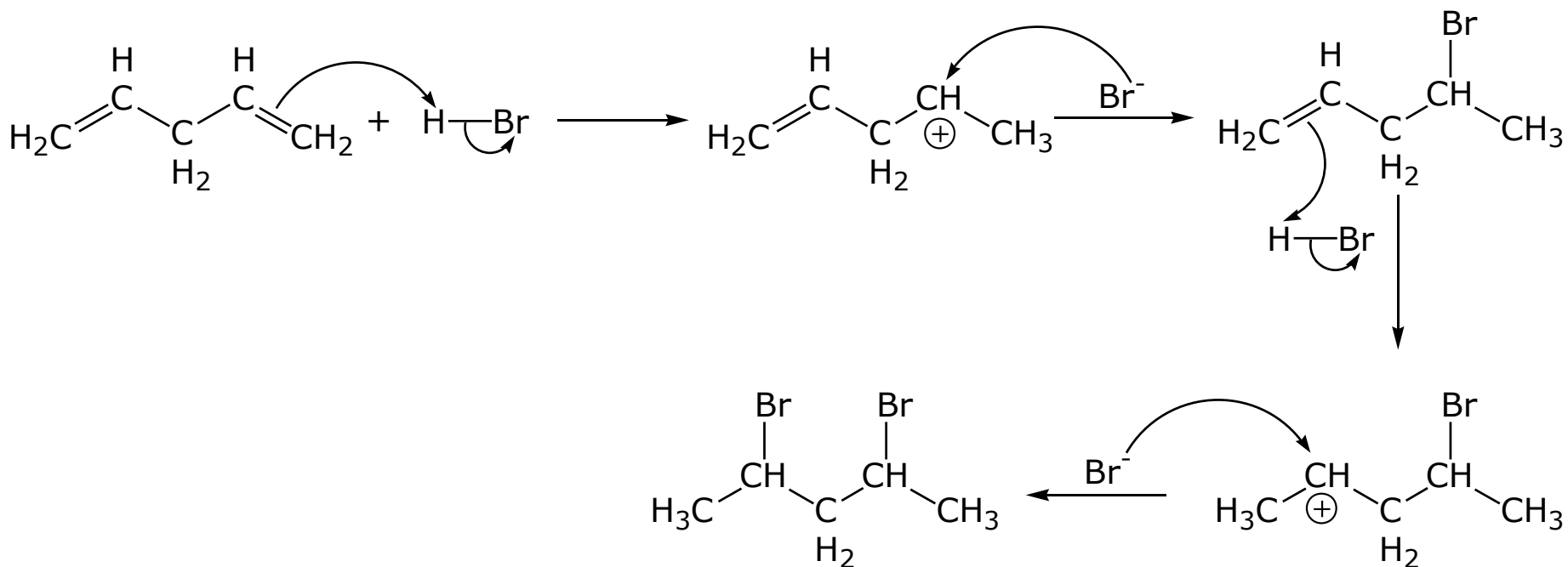


# 3. Reação de Dienos Isolados

Reagem como alcenos convencionais. Exemplo:



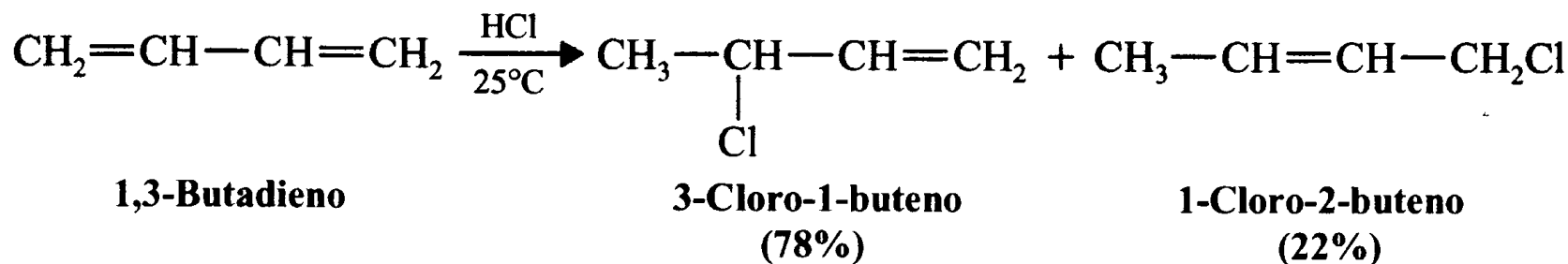
Mecanismo:



# 4. Reações de Dienos Conjugados

## Ataque Eletrofílico a Dienos Conjugados: Adição 1,4 e Adição 1,2

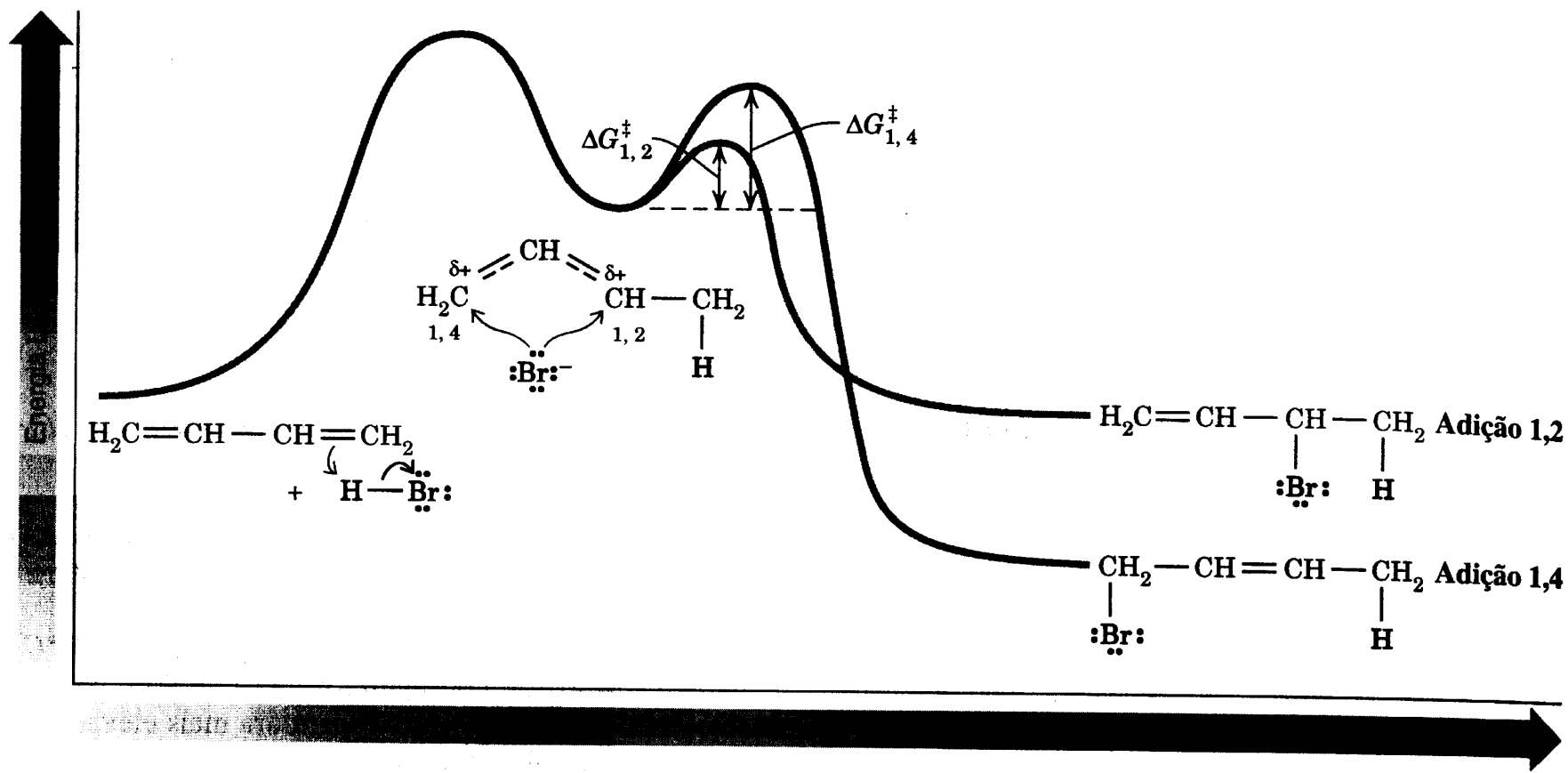
Dienos conjugados apresentam um comportamento diferenciado quando reagem com reagentes eletrofílicos. A reação do 1,3-butadieno com HCl, por exemplo, fornece dois produtos:



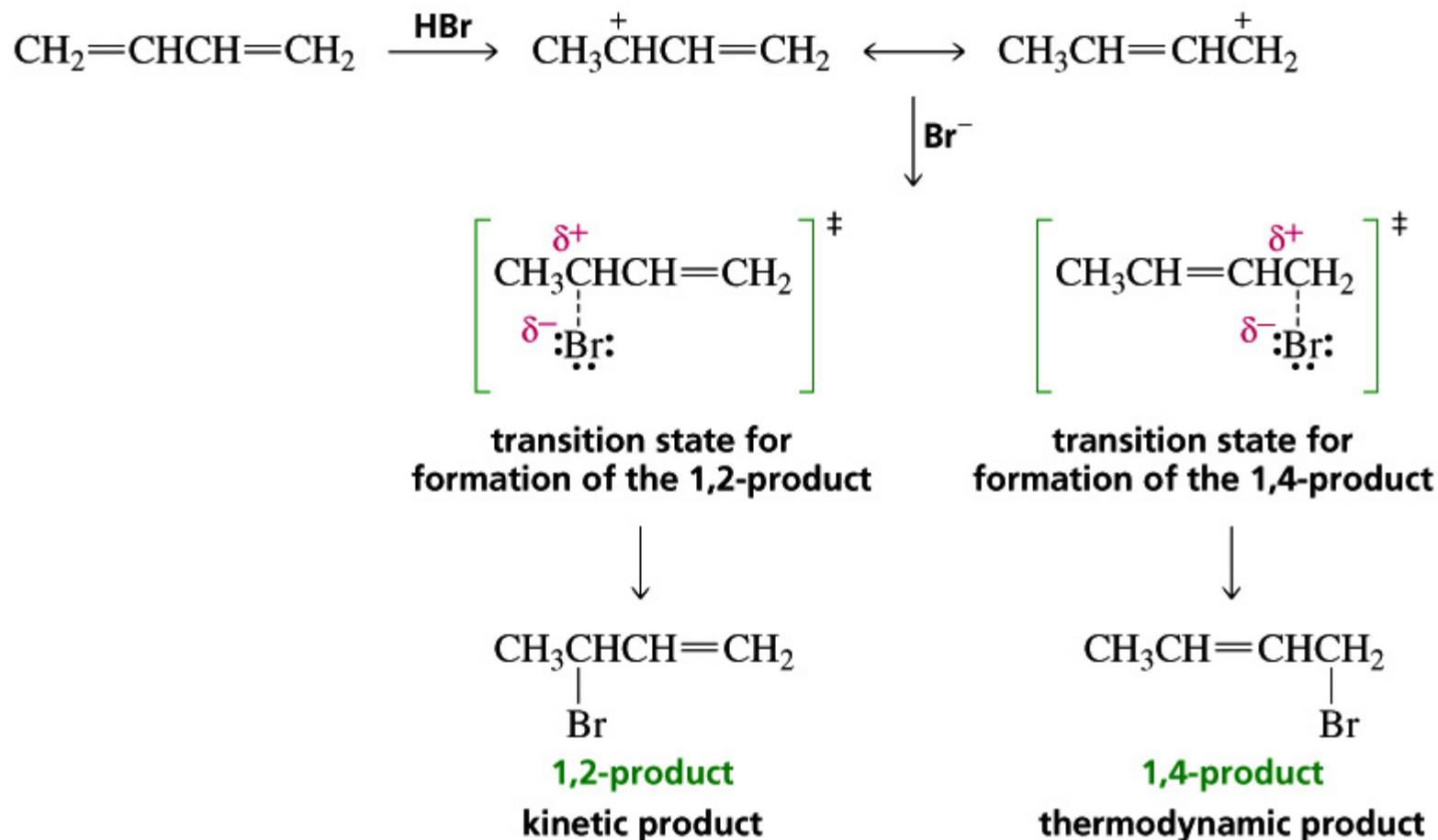


# Diagrama de Energia Potencial

Produto cinético *versus* produto termodinâmico

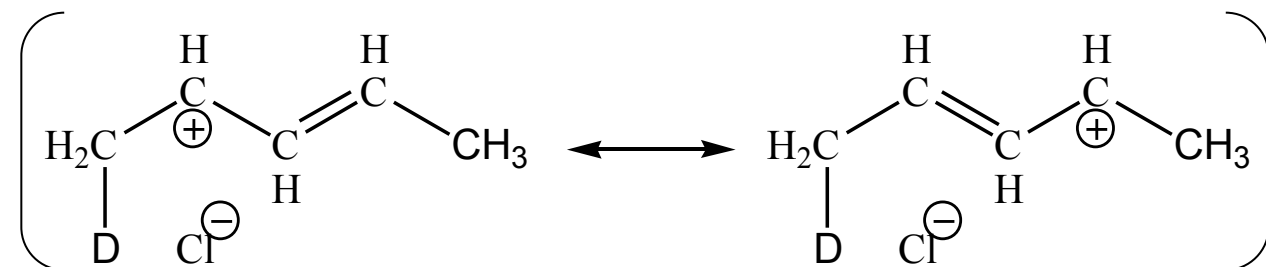
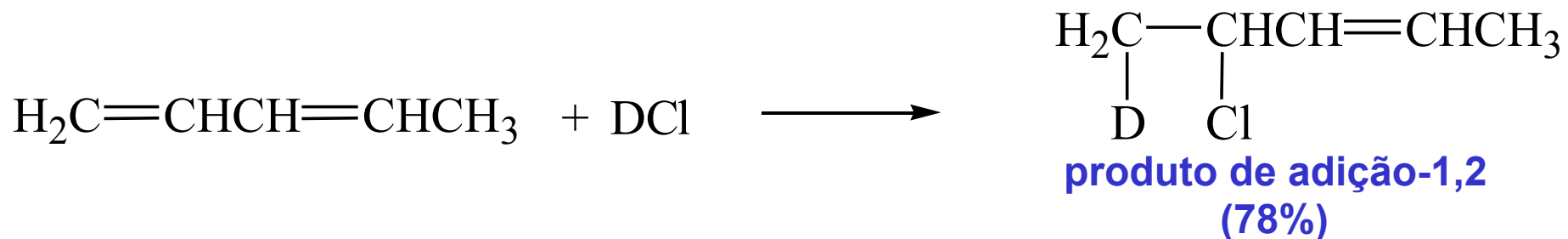


# Explicação: produto cinético e termodinâmico

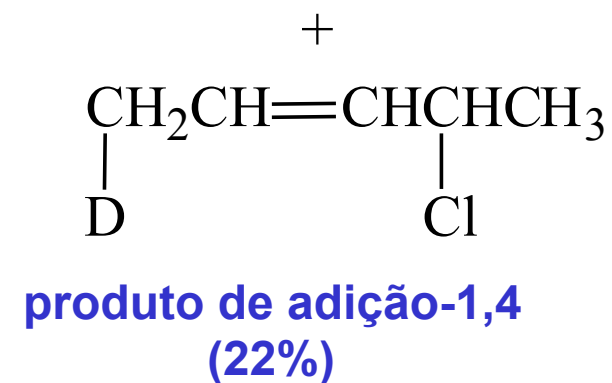


**Produto cinético: no ET carga + em carbono secundário;**  
**Produto termodinâmico: dupla mais substituída.**

# Reação de 1,3-pentadieno com DCl



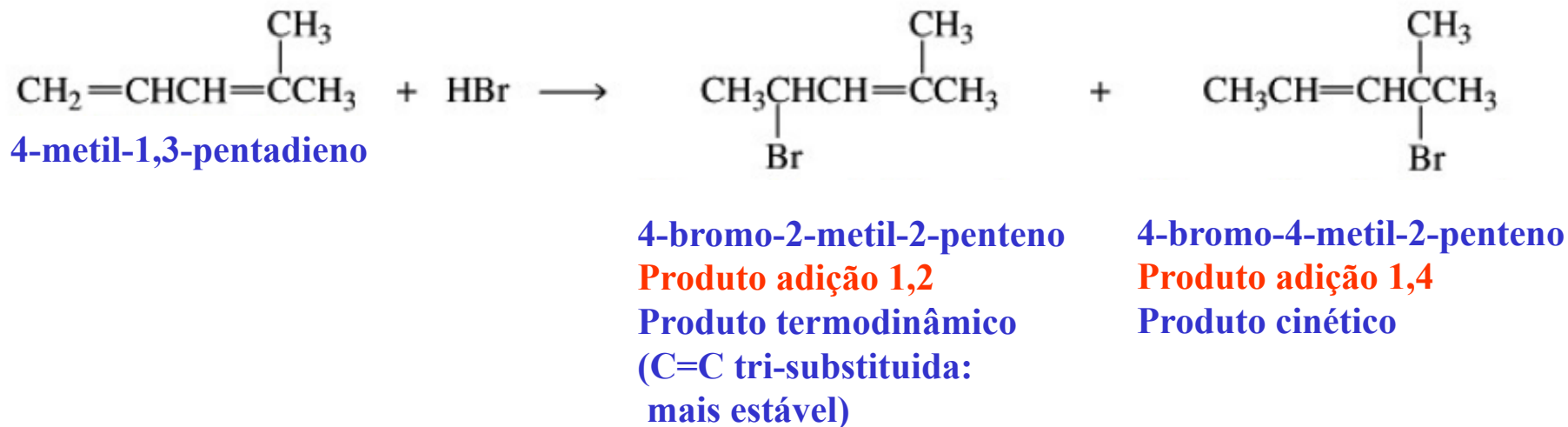
**em ambas as estruturas, carbo-cátion secundário**



Na transferência de  $\text{D}^+$  a partir de  $\text{DCl}$ , 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 !



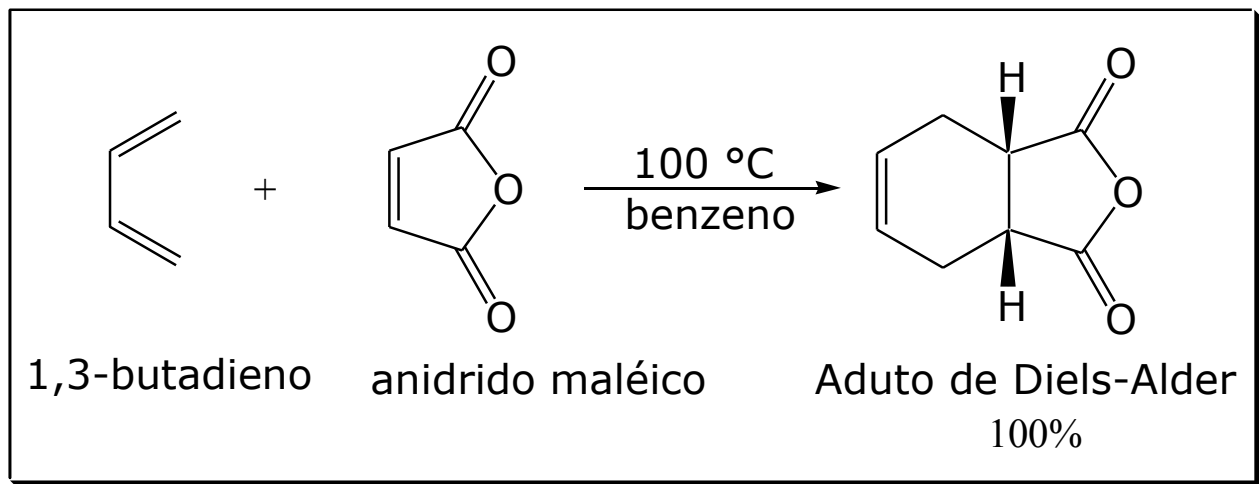
**Porém: a atribuição do produto de adição 1,4 como produto cinético não é de acordo com o efeito da proximidade !**

**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:



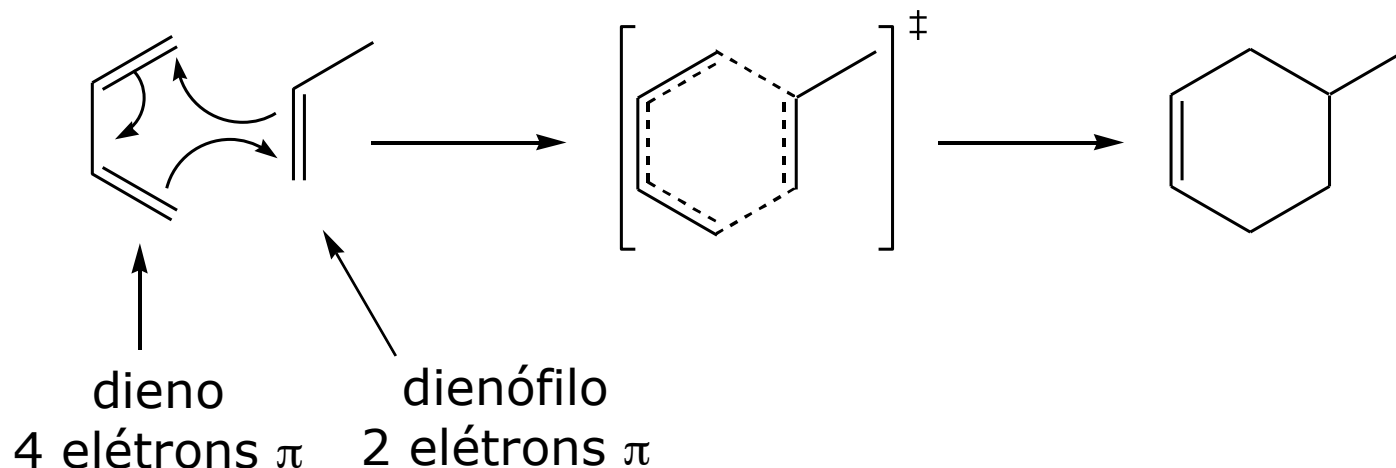
Normalmente:

Dienófilo: alceno pobre em elétrons

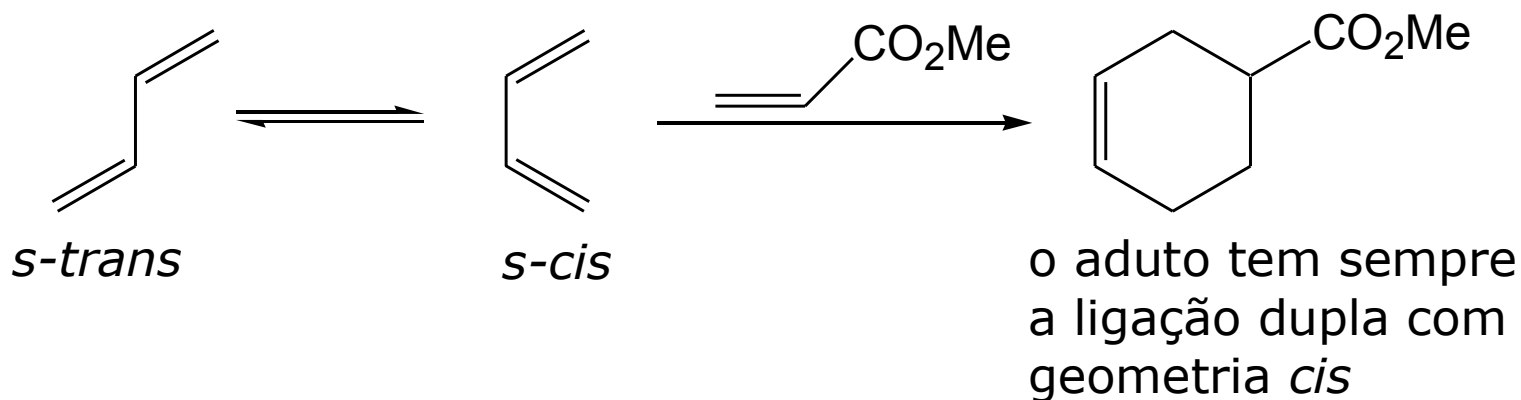
Dieno: rico em elétrons

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.

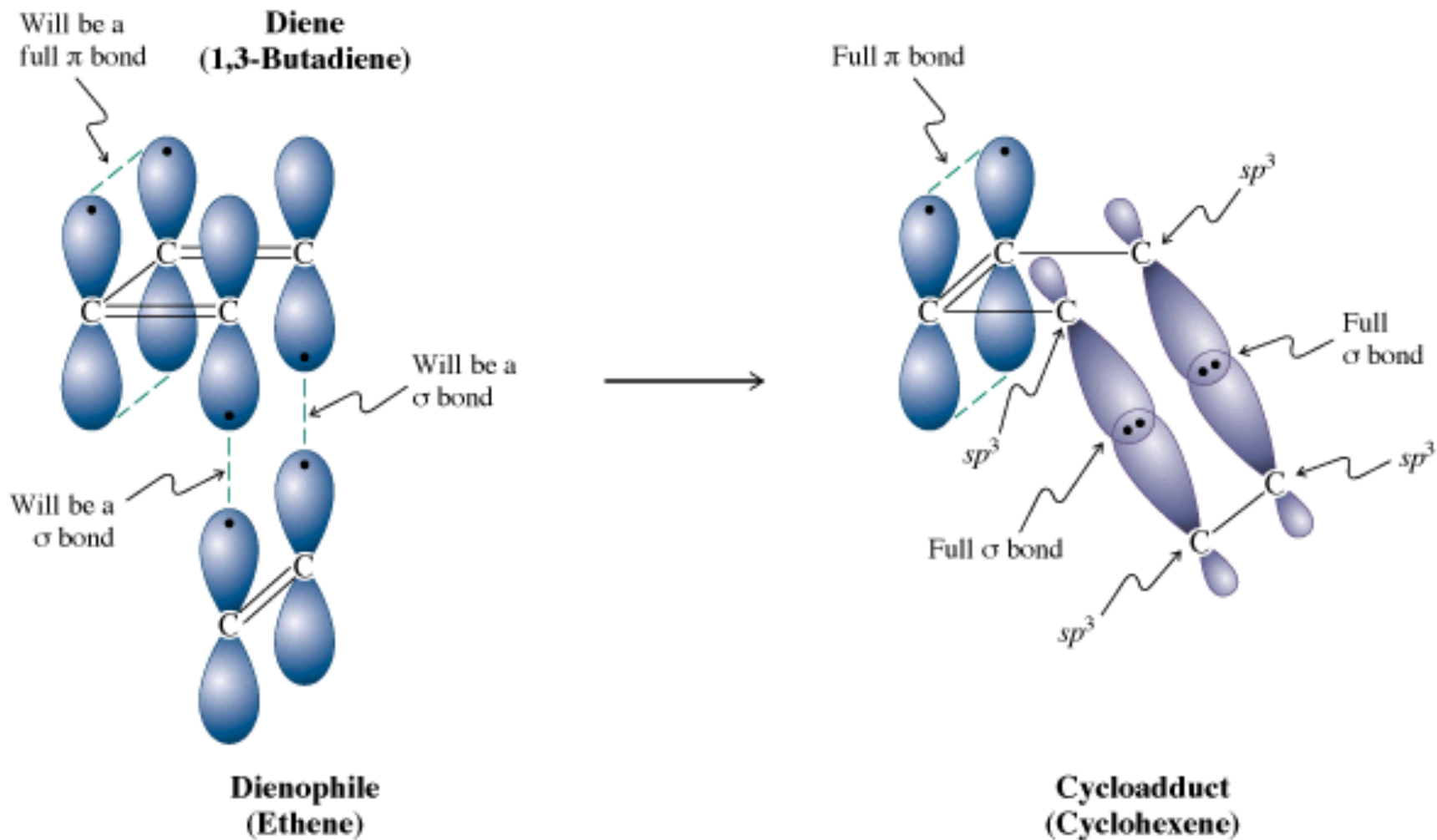
# Mecanismo da Reação de Diels-Alder: deslocamento de 6 elétrons $\pi$



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



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

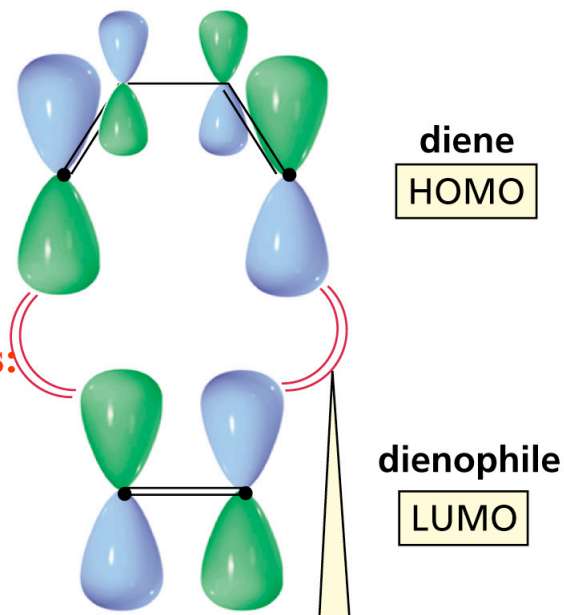


# Descrição da Reação Diels–Alder com Orbitais Moleculares

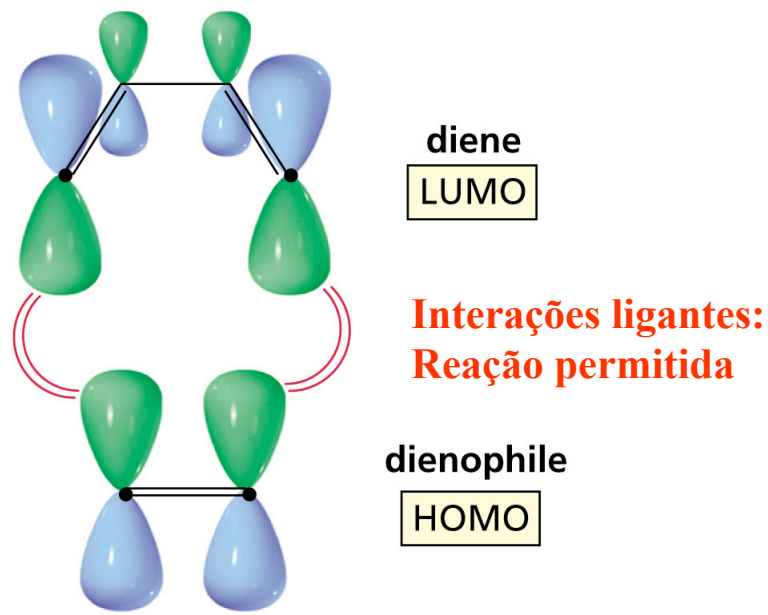
A ocorrência de reações pericíclicas pode ser prevista com base na **simetria dos orbitais moleculares**:

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.



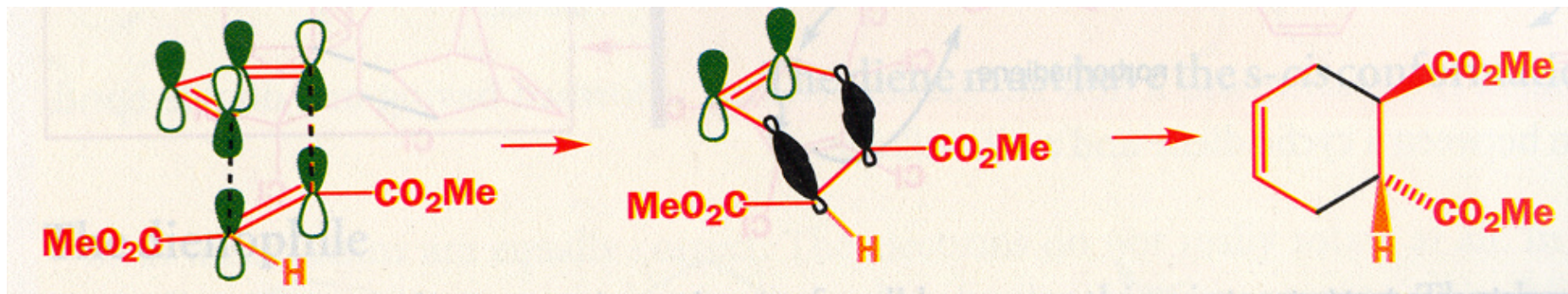
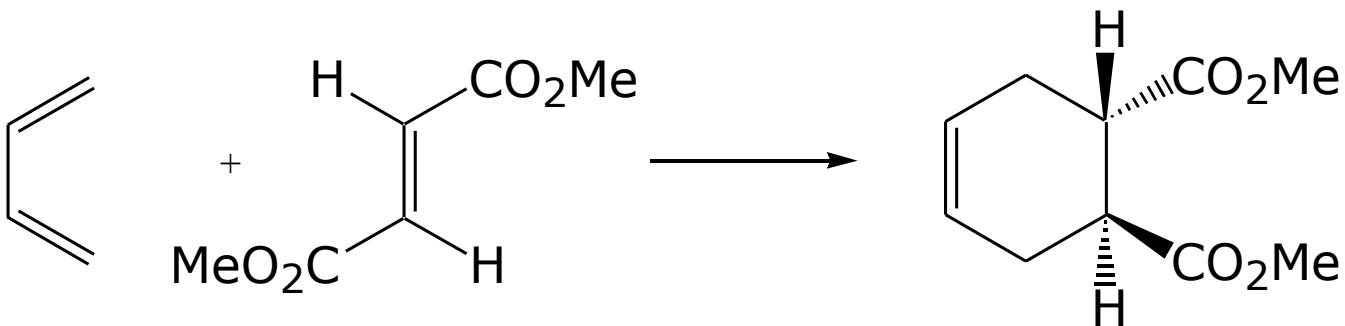
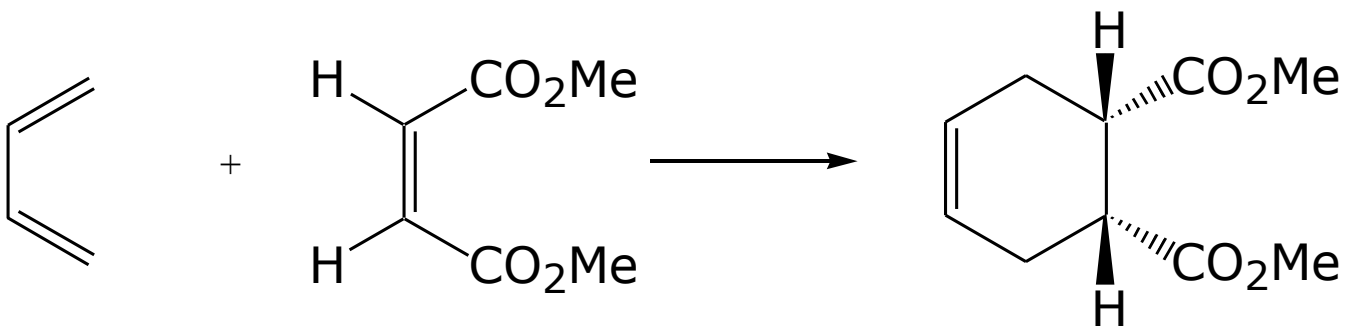
b.



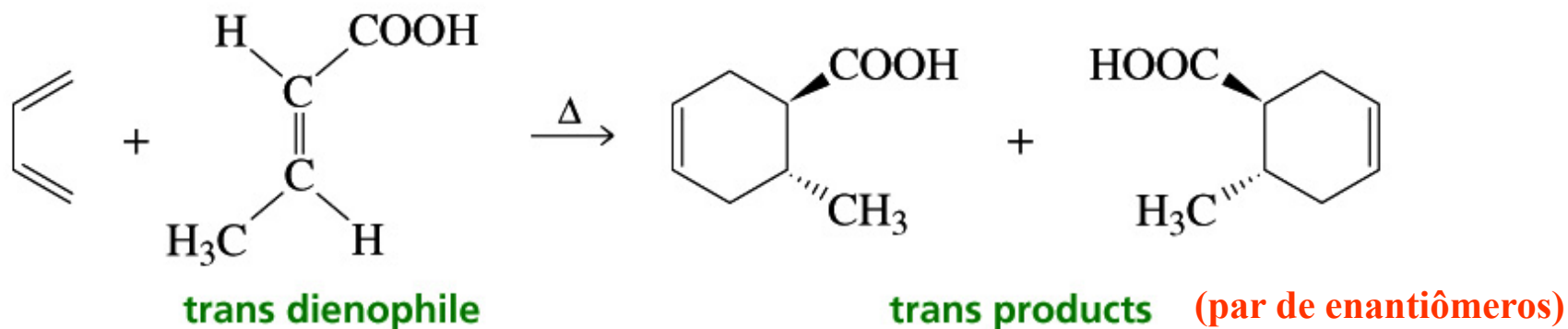
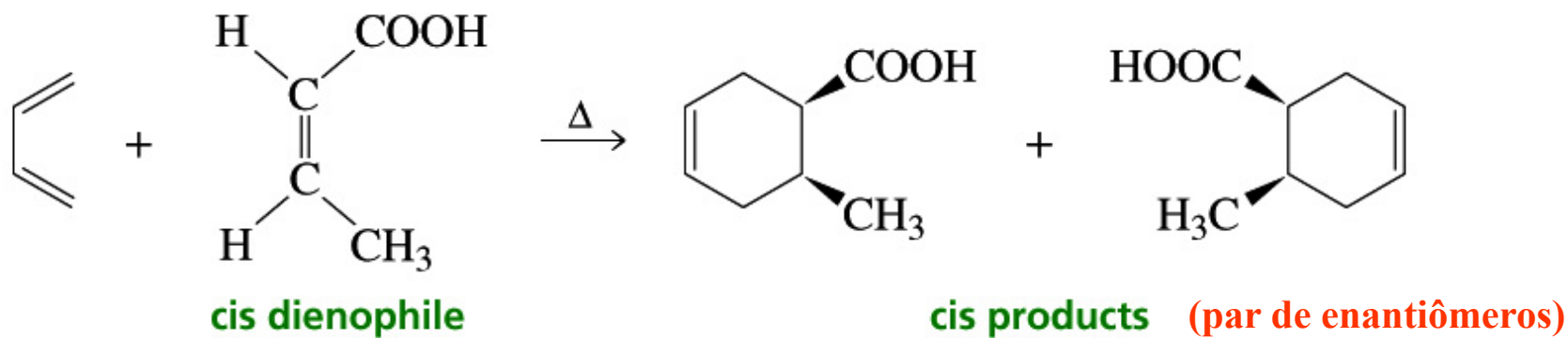
**Sobreposição entre orbitais da mesma cor / fase: LIGANTE**

# Estereoquímica da Reação de Diels-Alder:

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



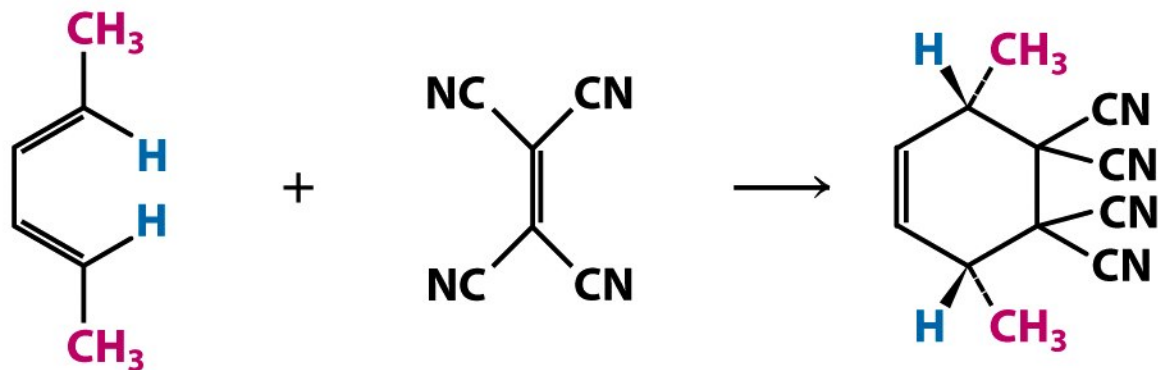
## Exemplo Análogo:



- 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:

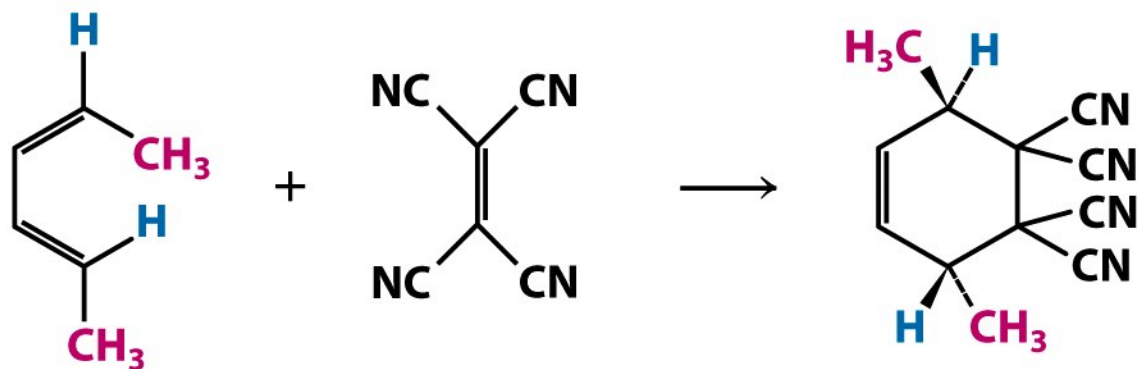
a configuração do **dieno** é mantida no produto final; adição **SIN**



*trans,trans*-2,4-hexadieno

tetraciano-etileno

grupos metila em *cis*

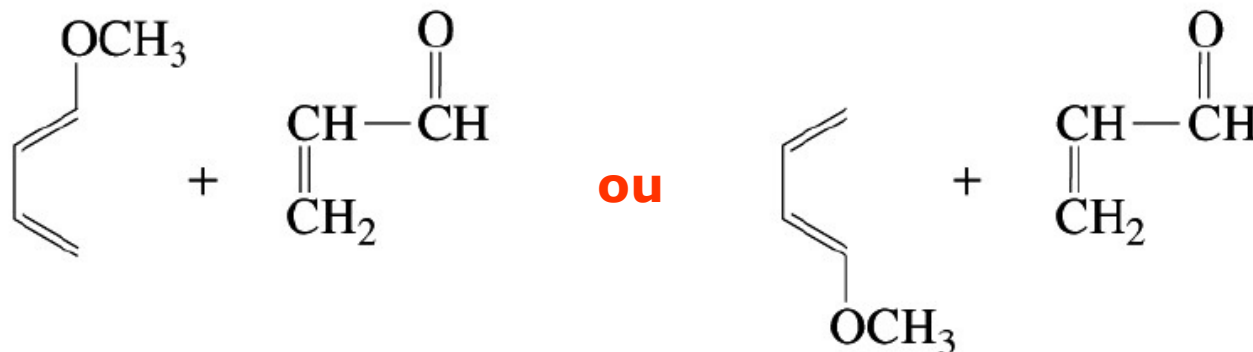


*cis,trans*-2,4-Hexadieno

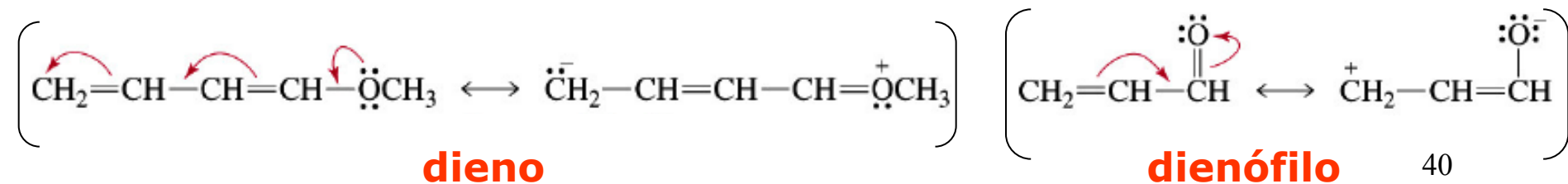
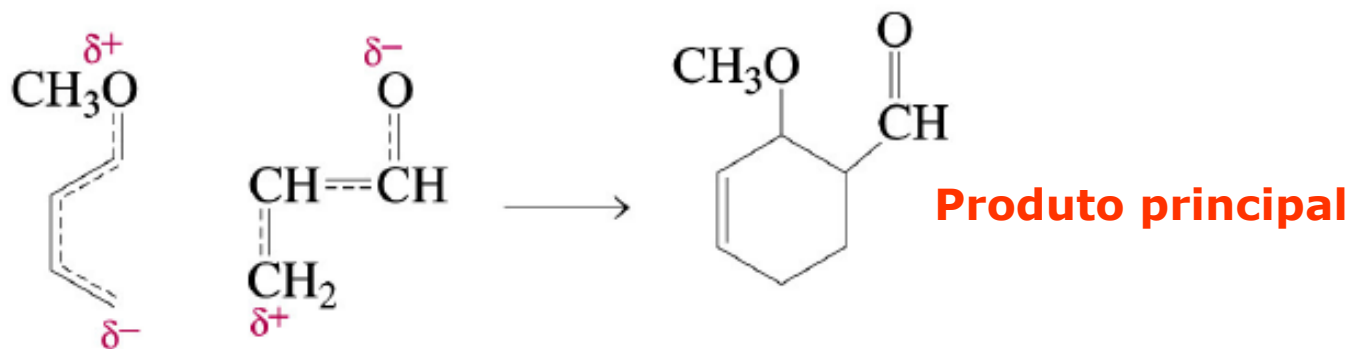
grupos metila em *trans*

# Predição dos Produtos com Reagentes não Simétricos

## 1. Possibilidades de Reação

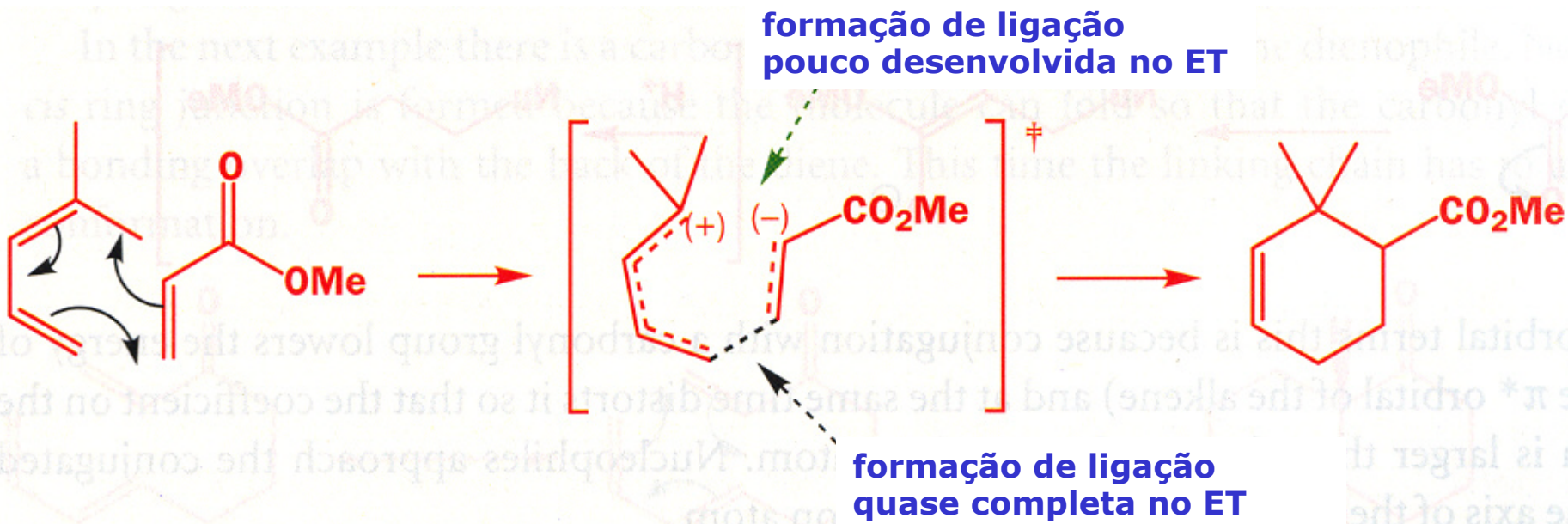


## 2. Considerando-se a Distribuição de Cargas nas Estruturas de Ressonância

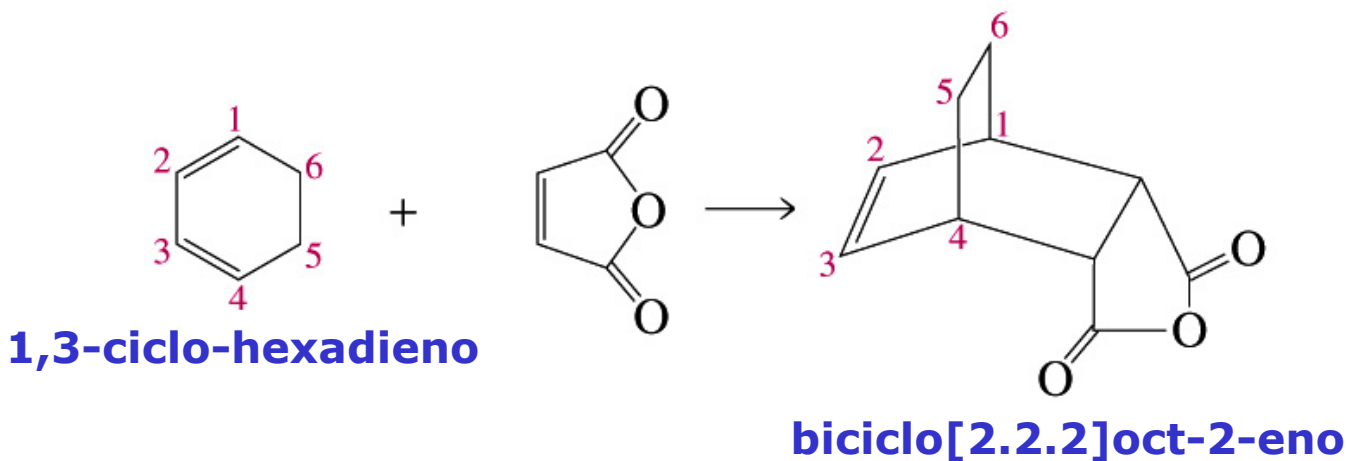
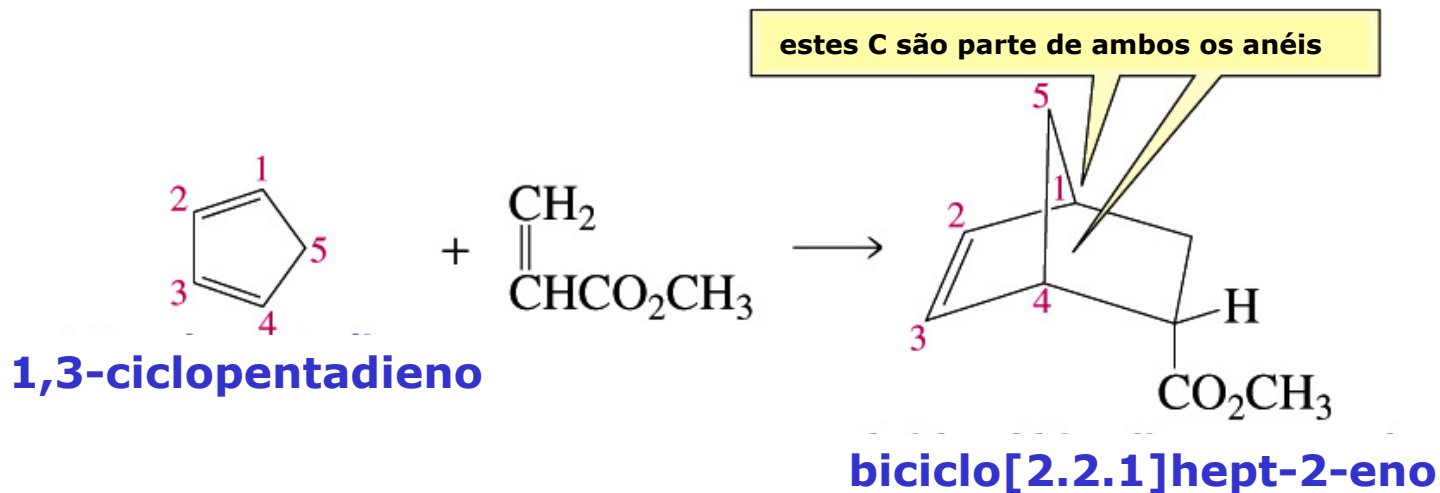




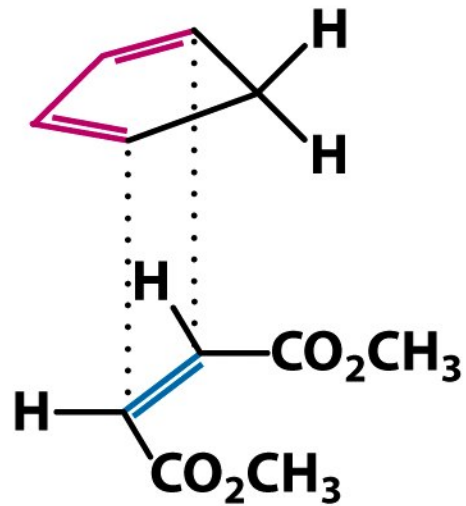
## Outro Exemplo de Reação Diels-Alder ***Regiosseletiva***.



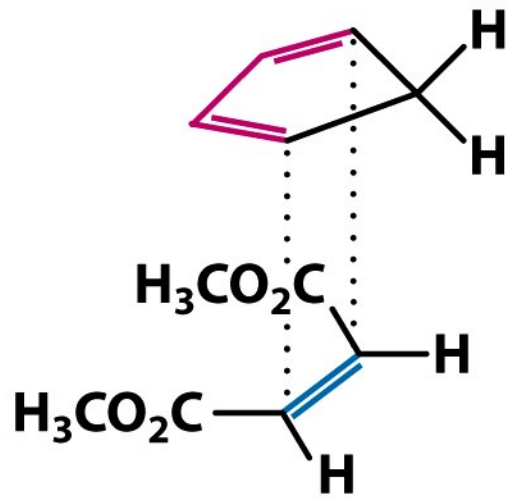
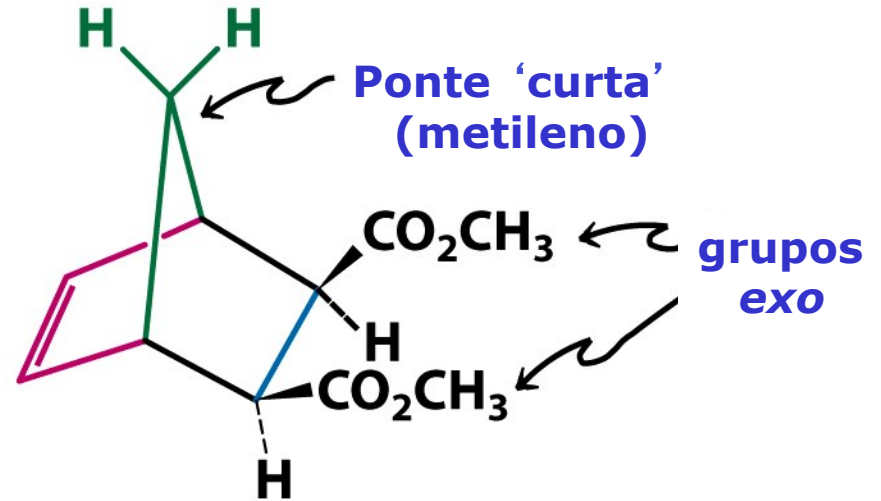
# Reação de Dienos Cíclicos: **s-CIS**



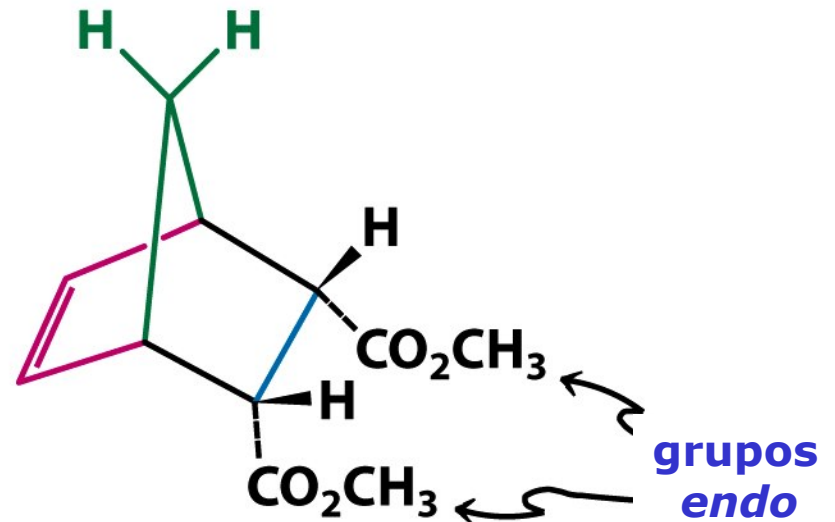
# Formação de Produtos *ENDO* e *EXO*



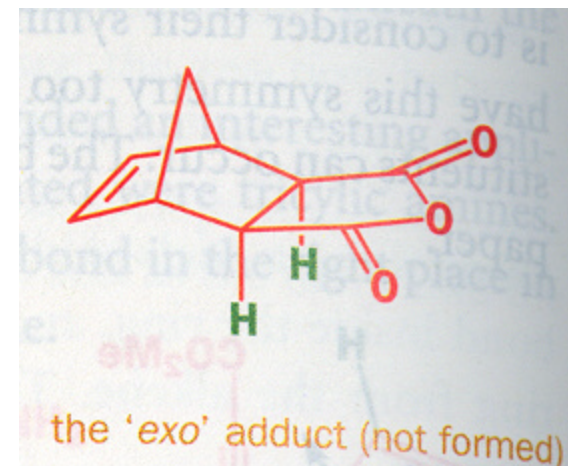
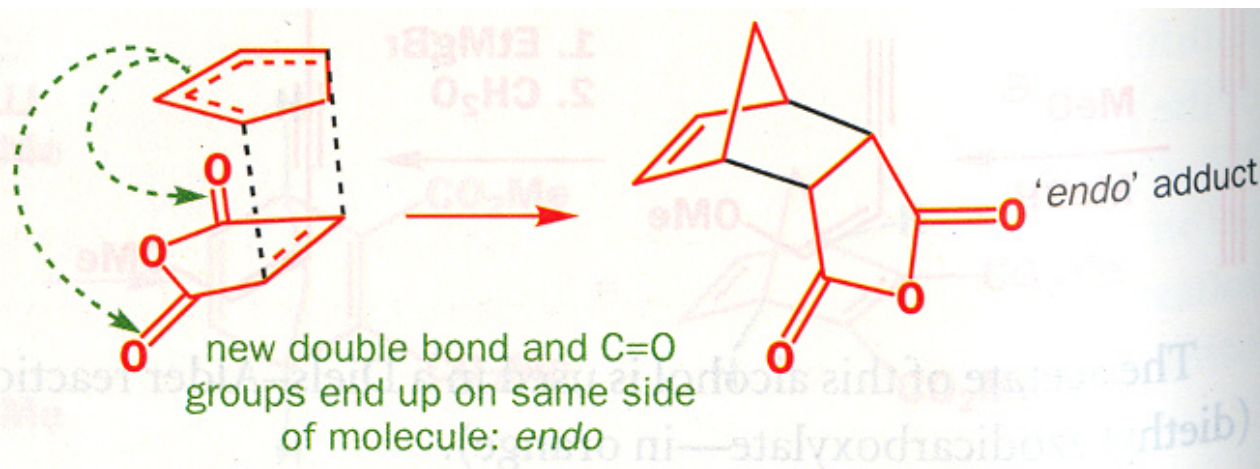
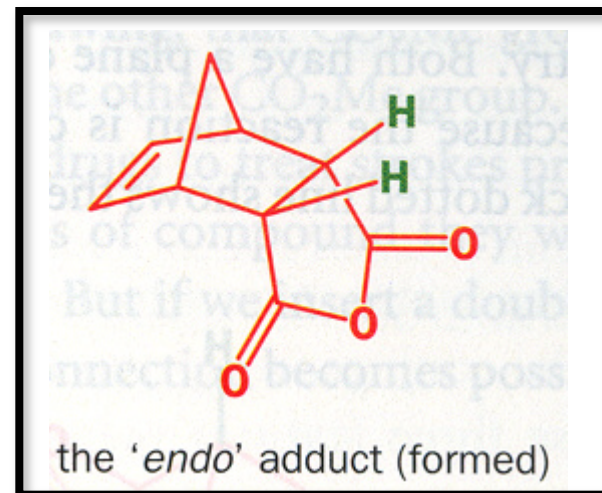
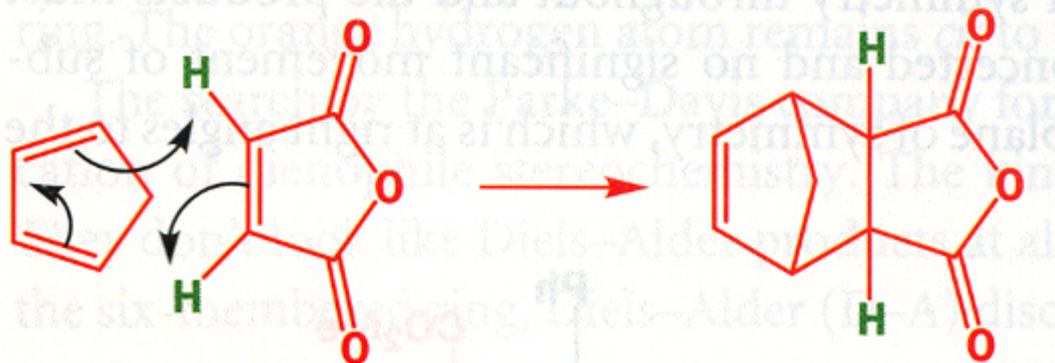
adição *exo*



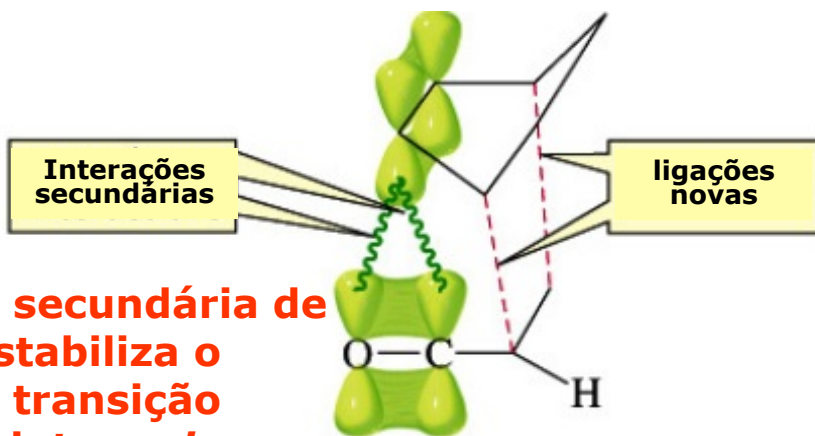
adição *endo*



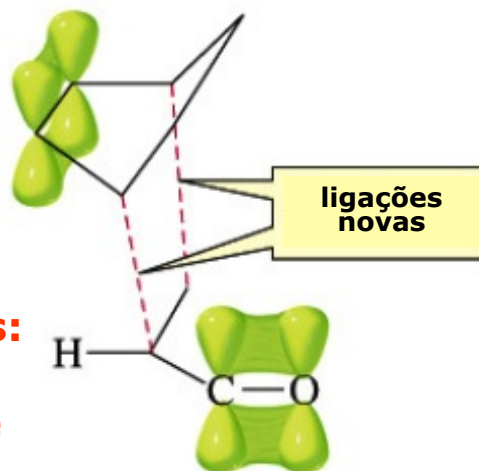
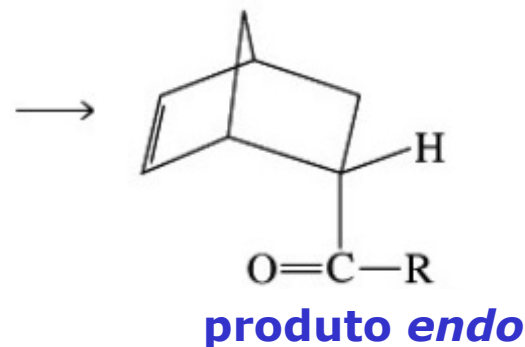
# Formação Preferencial do Produto ENDO: Regra de Alder



# 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

