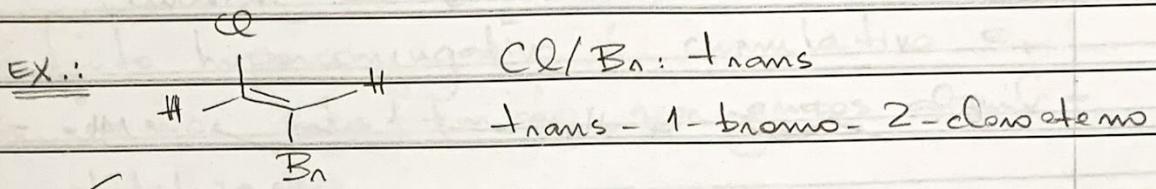


16/10 Módulo 9 - Reações da adição à Qg. C=C

1

### 1. Propriedades de alcenos (oletinas)

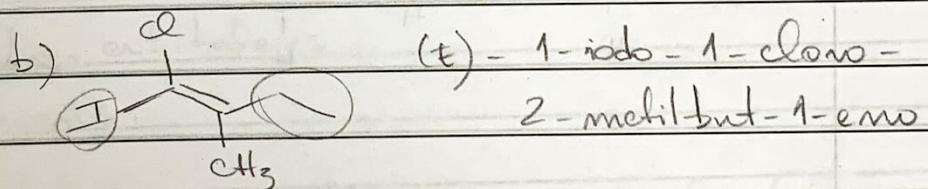
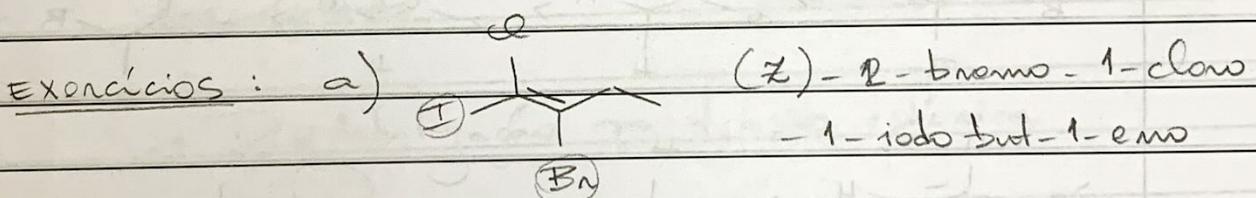
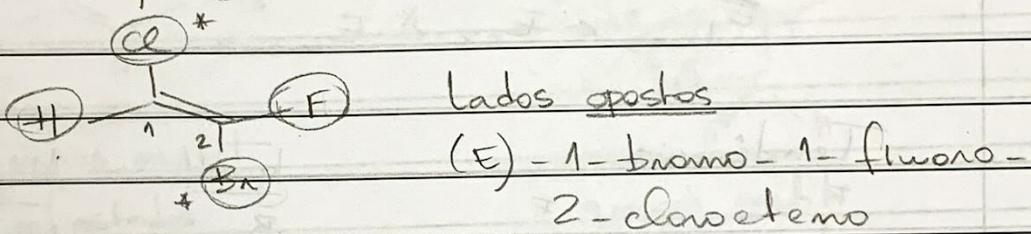
⇒ nomenclatura cis/trans : E/Z



C. IUPAC: E (entgegen) ou Z (gusammen)

a. prioridade: número atómico para cada carbono da dupla

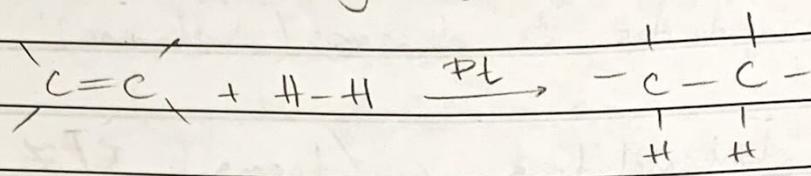
b. posição relativa à dupla



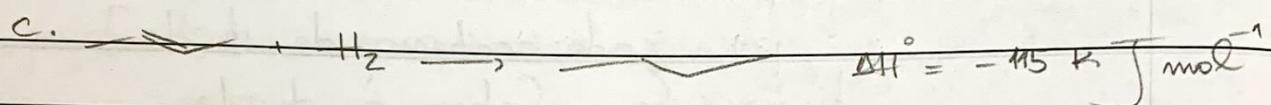
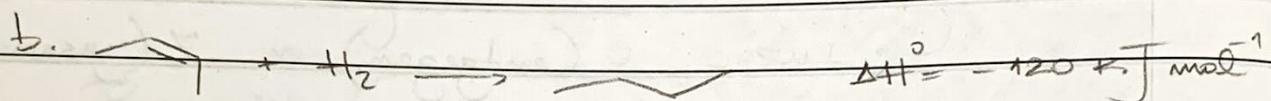
⇒ Estabilidade de alcenos

Modo geral: alcenos trans mais estáveis que cis, e alcenos se estabilizam com maior substituição

EX.: Calor de hidrogenação

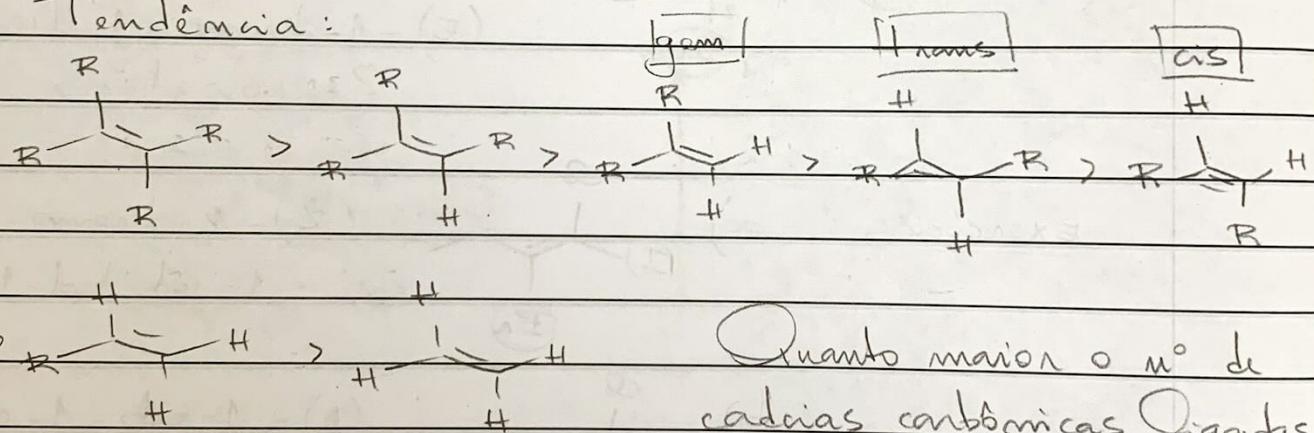


Para a formação do butano:

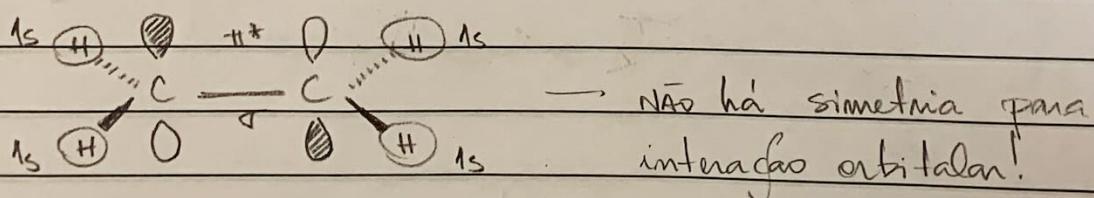
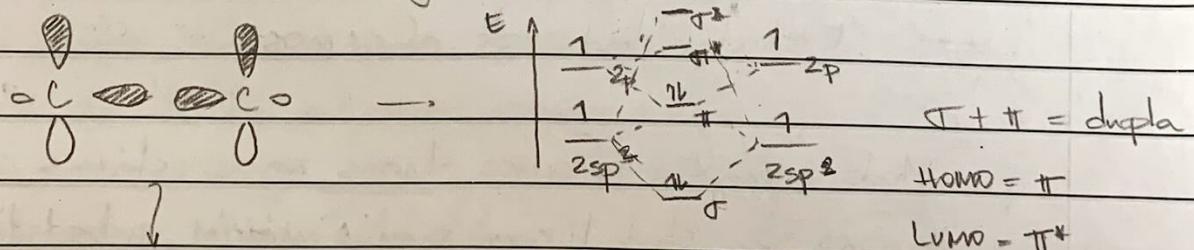


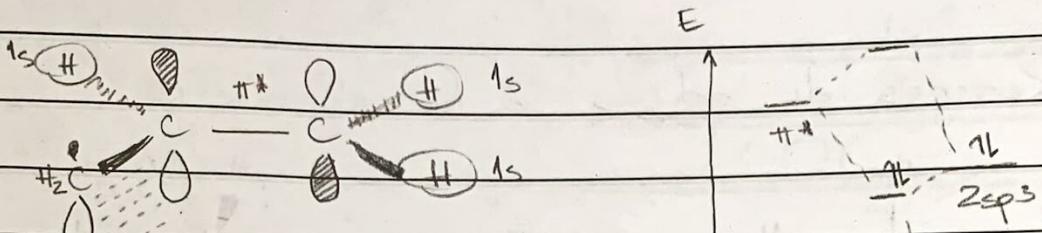
$$E_{\text{trans}} < E_{\text{cis}} < E_{\text{mono}}$$

Tendência:



• Por que a substituição aumenta a estabilidade?



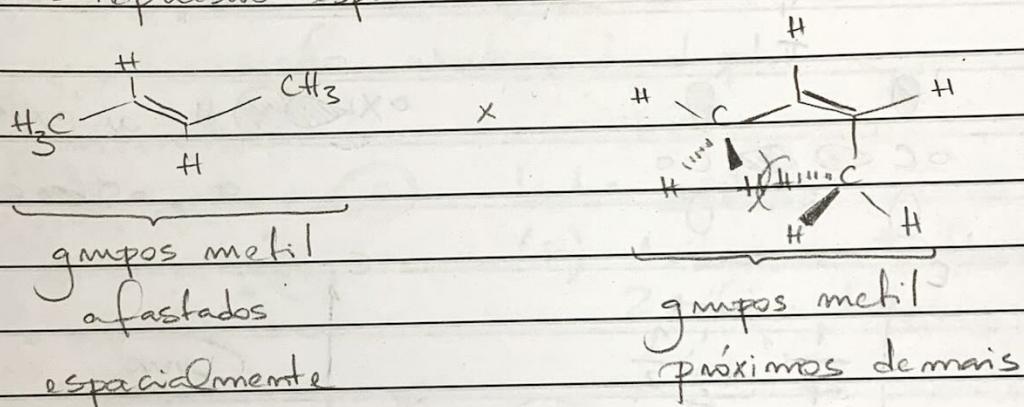


Interações  $\sigma(1s + 2sp^3) \rightarrow \pi^*$  → abaixo E do sistema!

Efeito hipercionjugativo é cumulativo, e, portanto, maior substituições por grupos alquil = maior estabilizações.

• Por que trans é mais estável que o cis?

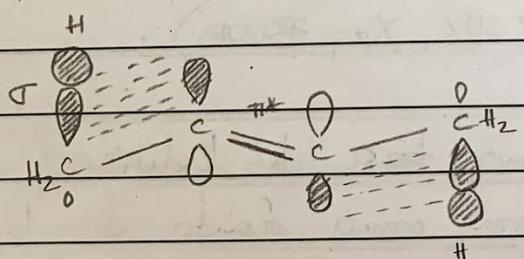
a. Repulsão espacial:



↳ Desestabilizações por tensão estérica

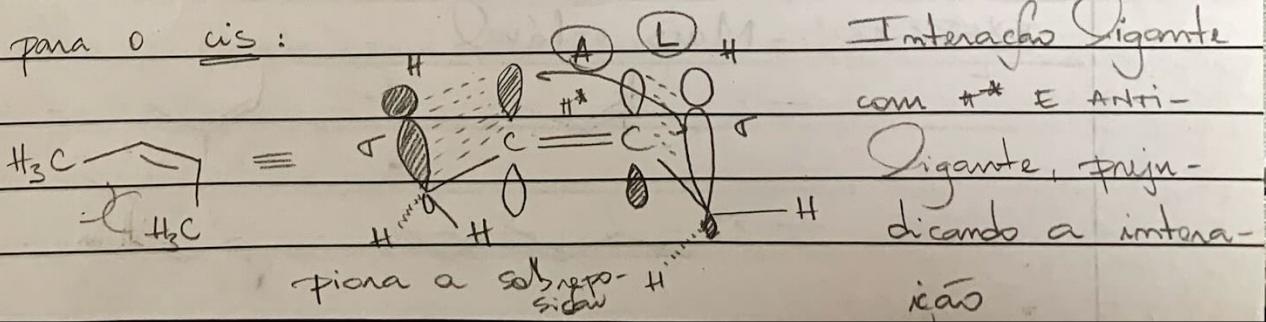
b. Interações orbitacionais:

para o trans:



} Duas interações ligantes com máxima superposição orbitalan  $\sigma \rightarrow \pi^*$

para o cis:



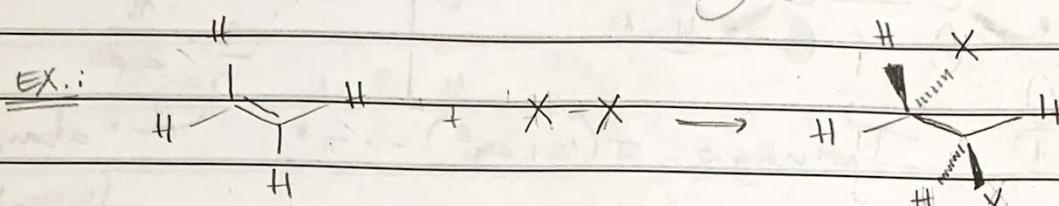
piora a sobrepoção-H

Interações Ligante com  $\pi^*$  E anti-Ligante, piorando a interac-

ção

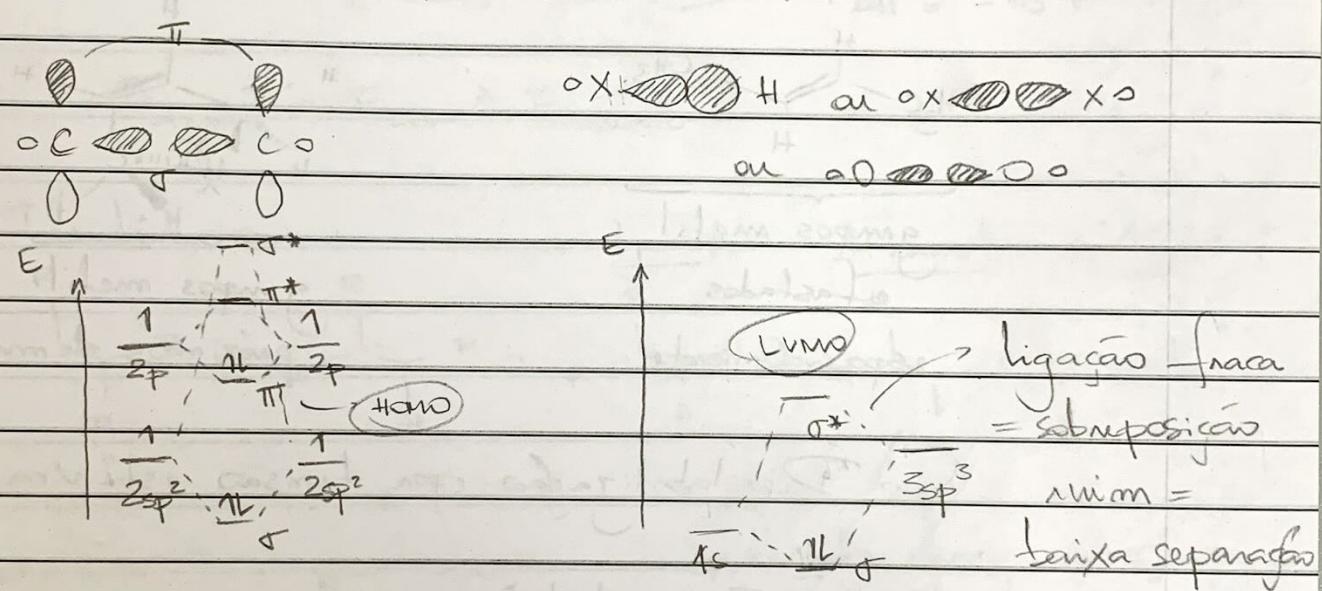
4

$\Rightarrow$  Reações de adição à Oigação  $C=C$



ligação  $\pi$ !

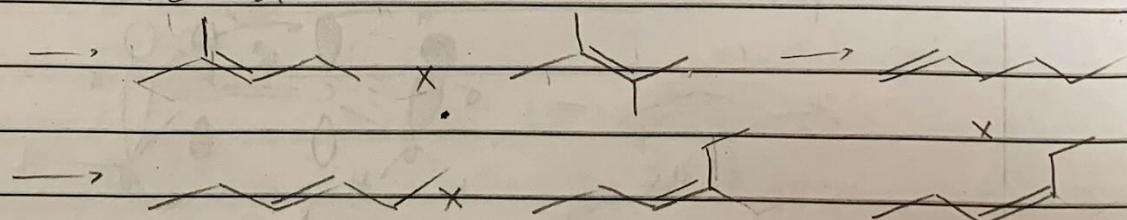
- Por que o  $C=C$  se comportam como nucleófilos na presença de  $X_2$ ,  $HX$  ou  $ROOR$ ?



Mais favorável a interação do  $\pi$  da Oigação  $C=C$  com o  $\pi^*$  ( $HX, X_2, ROOR$ ).

$H$  ceno atua como base de Lewis (nucleófilo)  
 $HX, X_2, ROOR$  atuam como ácidos de Lewis (desnifílio)

EXERCÍCIO: Mais estável:

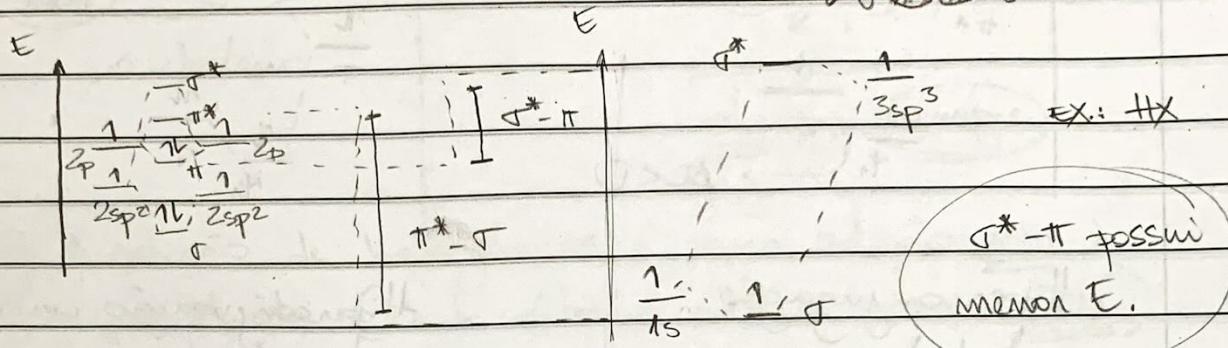
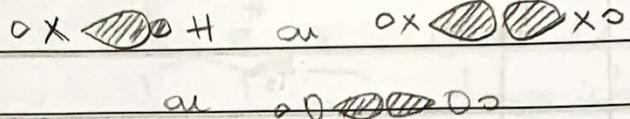
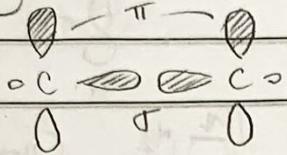


22/10

## Módulo 9 - Reações de adições à C=C

①

Pergunta: Por que  $\pi + \sigma^*$  é melhor que  $\sigma + \pi^*$ ?

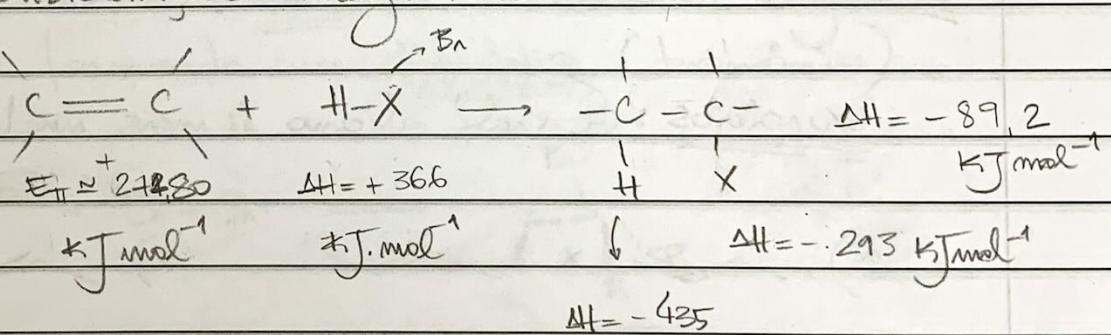


Para os três casos,  $\Delta E_{\pi + \sigma^*} < \Delta E_{\sigma + \pi^*}$ , logo,

- alenos atua como base de Lewis (nucleófilo)
- $\text{HX}, \text{X}_2$  e  $\text{ROOR}$ , como ácidos de Lewis (defensófilo).

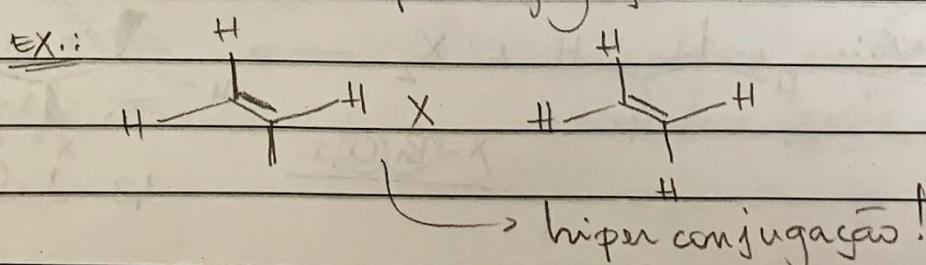
### II. Considerações energéticas e reatividade

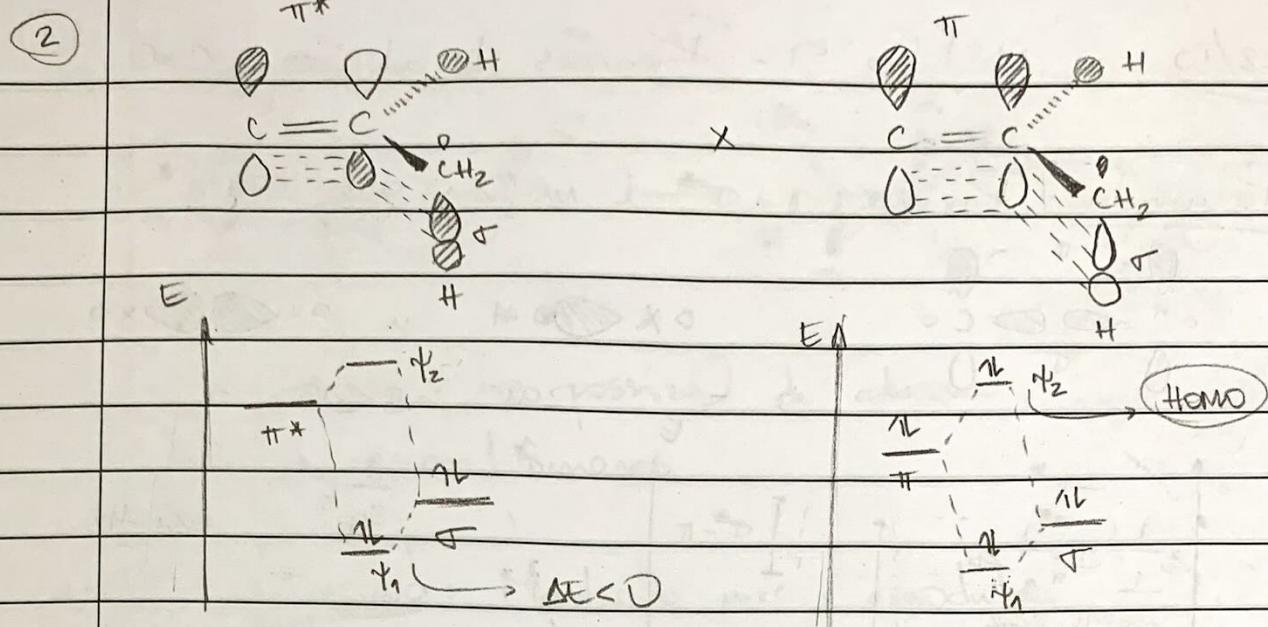
#### a. Considerações energéticas



Favorecido entalpicamente: Oligações formadas são mais fortes que as dos reagentes ( $2 \times E_{\sigma} < E_{\pi} + E_{\sigma^*}$ )

#### b. Reatividade: hiperconjugação





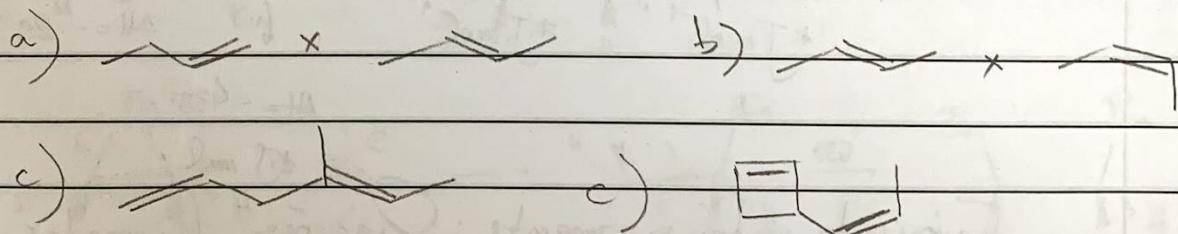
Hiperconjugação  
estabiliza o  
sistema

Hiperconjugação aumenta  
energia do HOMO, deixando  
o alceno mais nucleofílico!

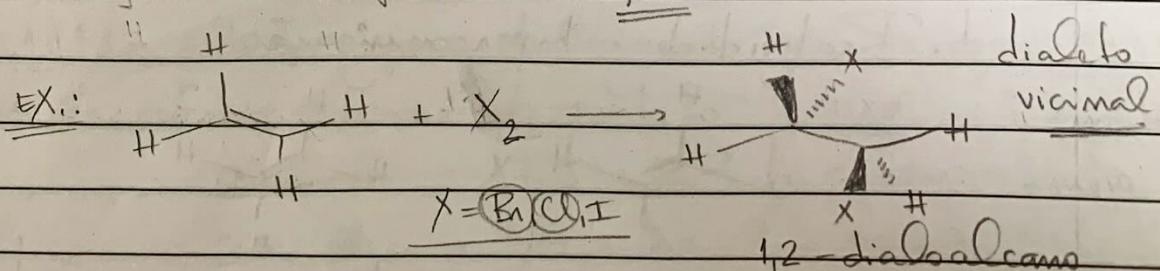
Estatabilidade não é o oposto  
de reatividade!

$\Rightarrow$  Quanto mais substituído o alceno, mais estável  
 $\Leftarrow$  mais nucleofílico ele será.

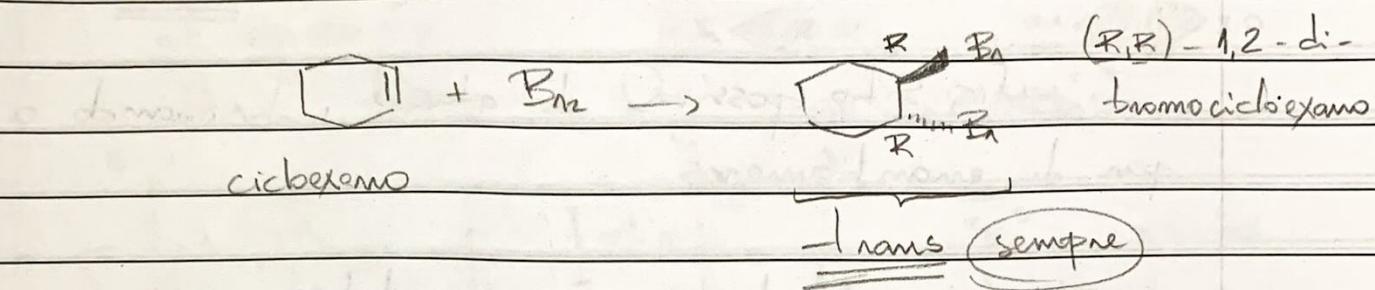
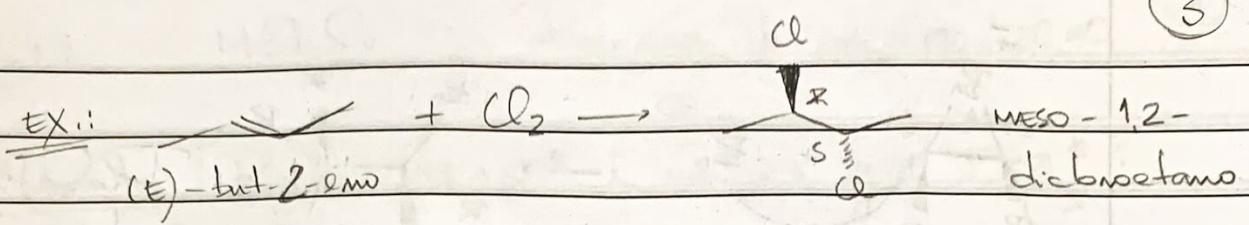
Exercícios: Qual alceno é mais nucleofílico?



12.1 Adição eletrofílica de X<sub>2</sub>:

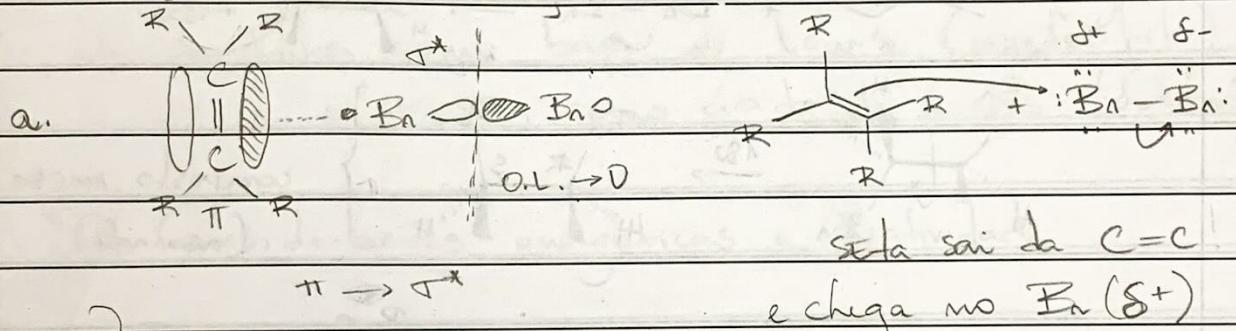


3

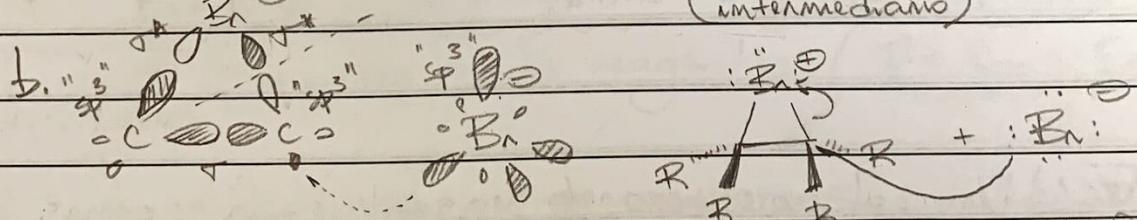
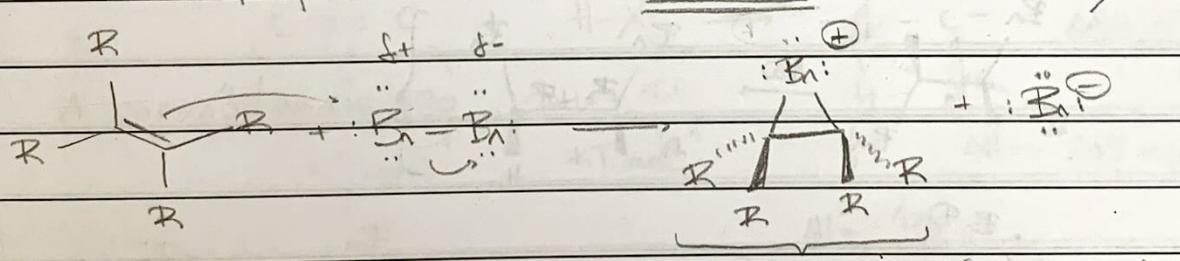


⇒ A adição de halogênios é uma adição anti à ligação dupla (cada átomo ataca uma face).

#### \* Mecanismo da reação



Resultado: ambos os carbonos se ligam ao bromo, formando um halônio (bromônio)

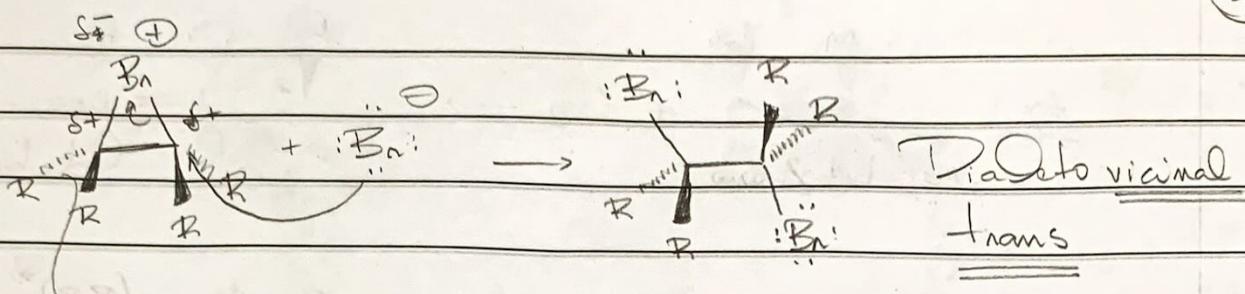


$$Ecc(\tau) = 368$$

$$ECB(\tau) = 293$$

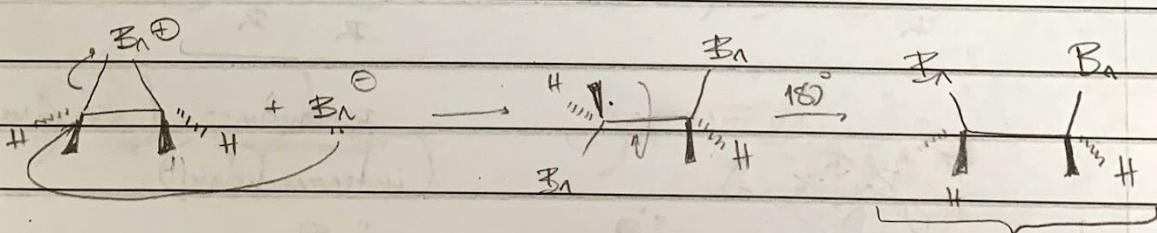
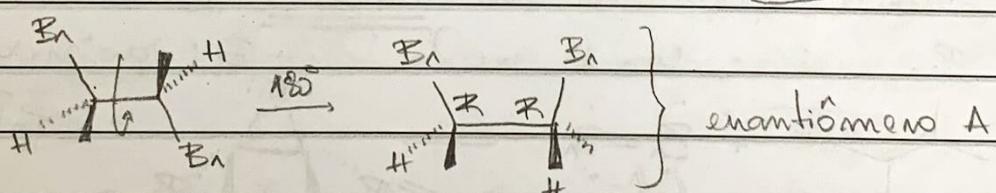
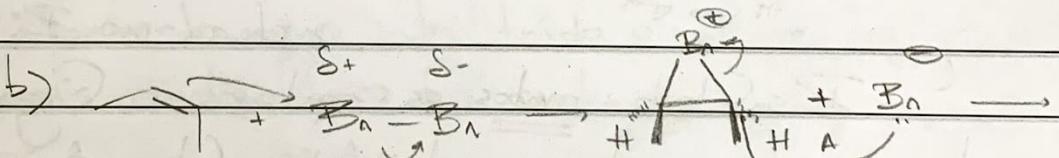
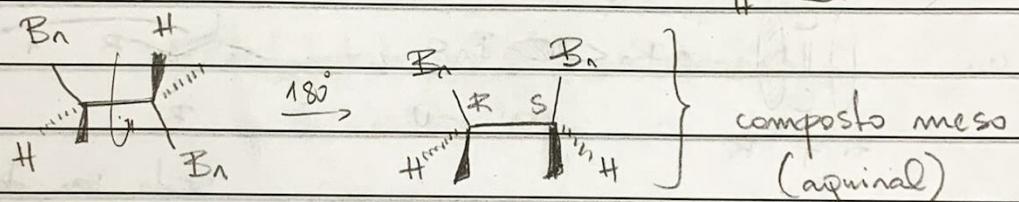
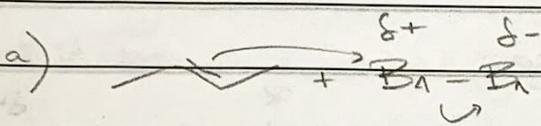
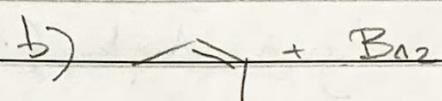
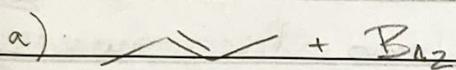
ataque nucleofílico  
na face oposta

4



outros sitios possíveis de ataque, formando o par de enantiômeros

Exercício: Mostre o mecanismo e produtos



enantiômero B

[OBS. 1:] Um estereoisômero do reagente gera apenas um par de estereoisômeros do produto

trans, E  $\longrightarrow$   $R,S$  e  $S,R$

cis, E  $\longrightarrow$   $RR$  e  $SS$

Reação estereo-

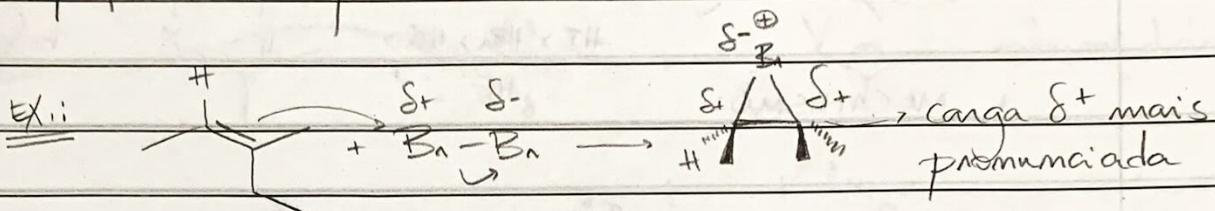
específica

23/10

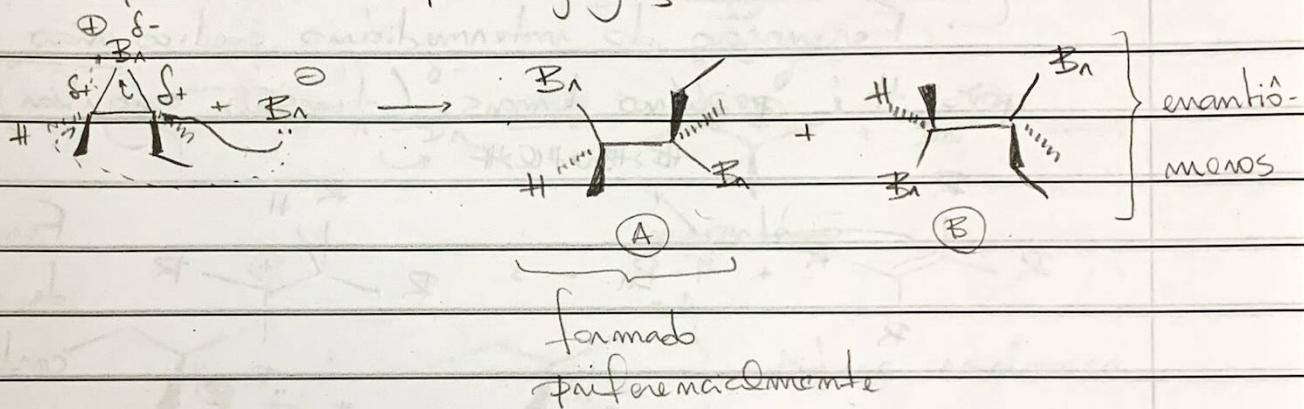
## Módulo 9 - Adição Electrófila à C=C

①

$\Rightarrow$  Para alcenos com substituintes simétricos, há preferência para a abertura do anel.

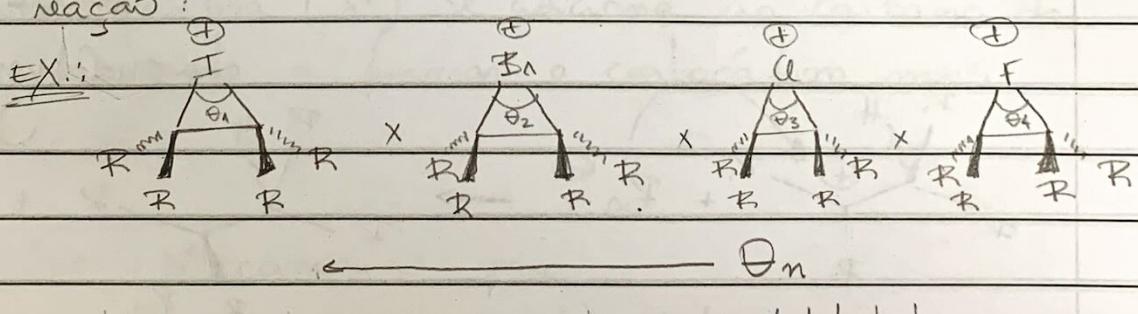


\* A carga parcial positiva mais pronunciada fica no carbono que melhor estabiliza, i.e., o mais substituído, de forma similar ao catione, devida a mais formas de hiperconjugação.



OBS. 2: | Há uma região de ataque preferencial frente há outra. A reacão é regioselectiva

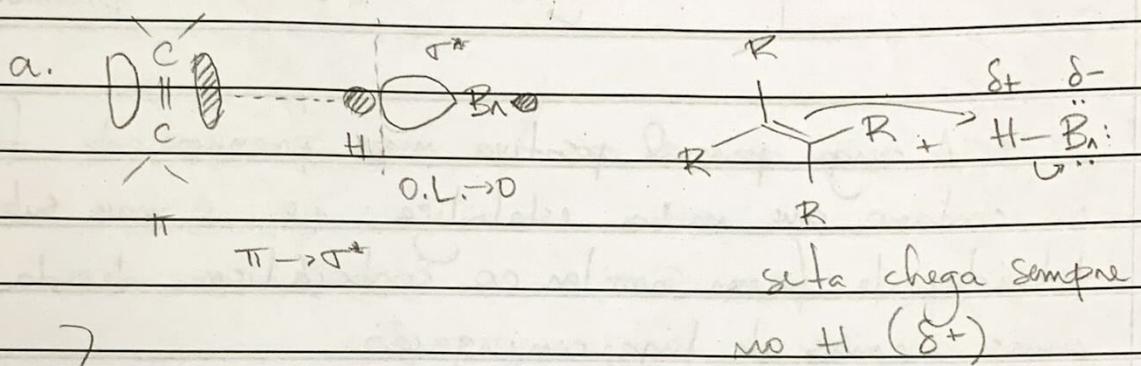
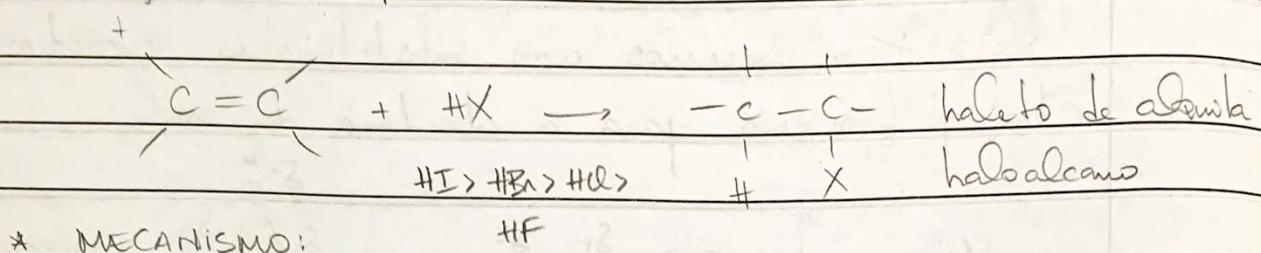
$\Rightarrow$  O tamanho do halônio mostra o que é fácil é a reacão:



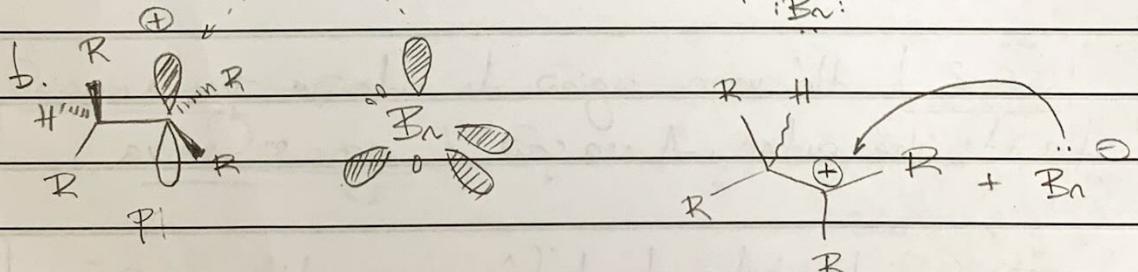
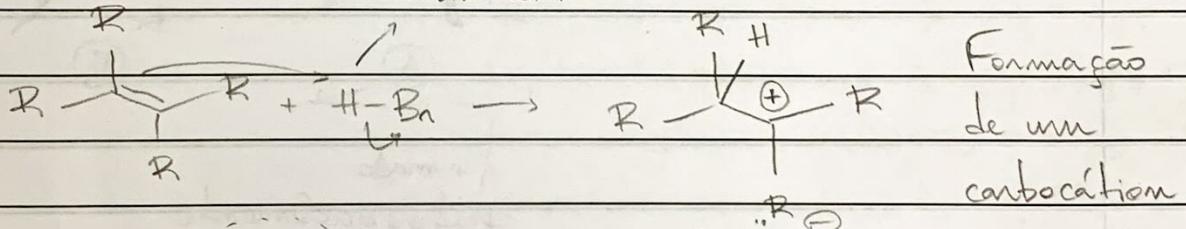
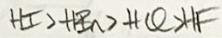
Halogenações com F<sub>2</sub> são raras, pois o halônio é pouco estável e forma com dificuldade. Iodônios já foram obtidos experimentalmente.

(2)

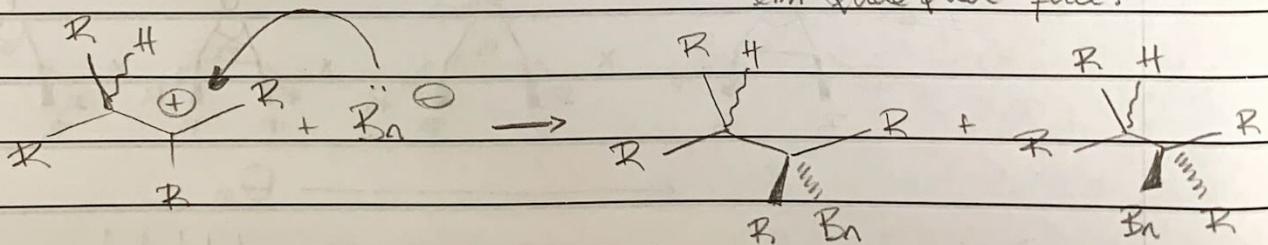
## 12.1 Adição eletrofílica de $\text{HX}$



b. Formação do intermediário cíclico não ocorre, pois H é pequeno demais (+ tensão angular)



ataque nucleofílico em qualquer face!



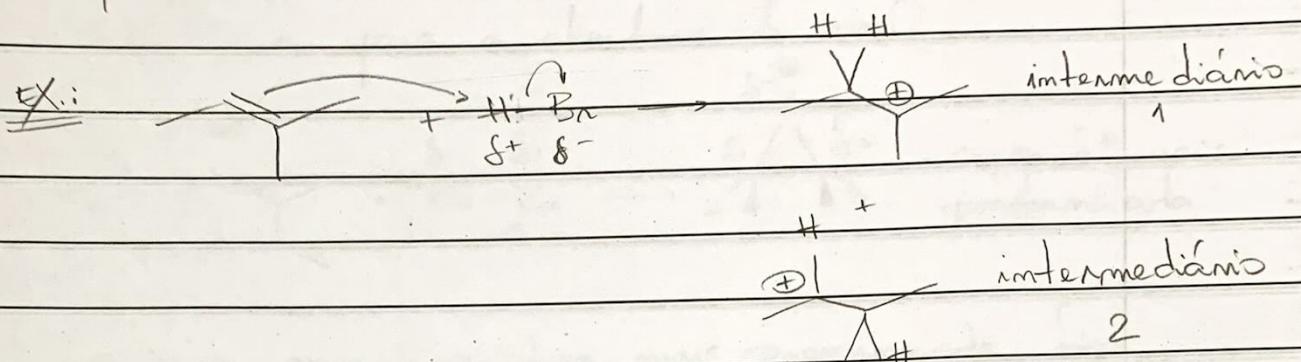
Reação não é estereoseletiva nem estereospecífica

50%

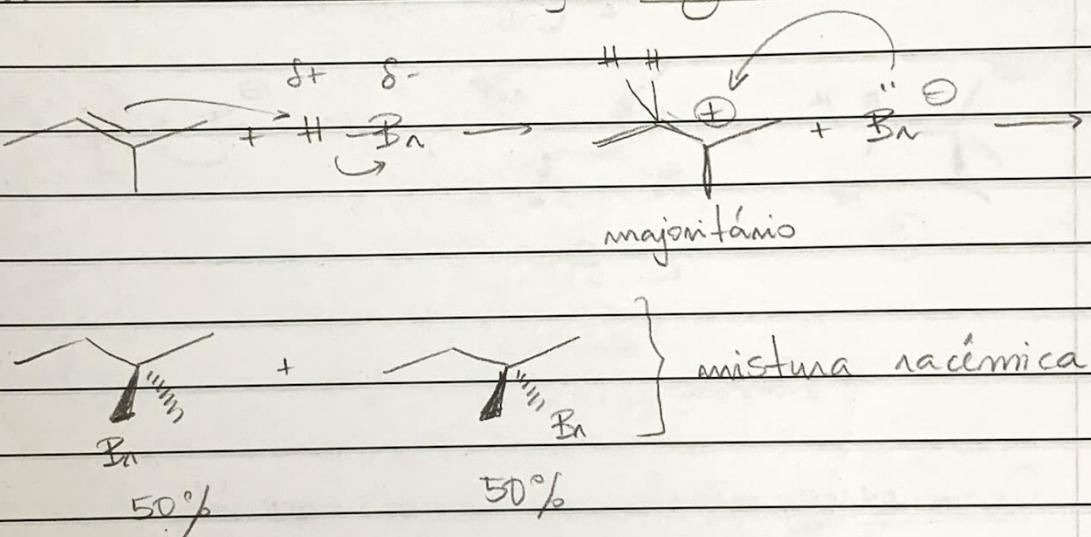
mistura racêmica (racemato)

50%

⇒ Para alcenos assimétricos, há preferência na posição da formação do carbocátion



Intermediário 1 possui o carbocátion mais estável (hiperconjugação). logo, é formado em maior quantidade. Reação regioseletiva



Regra de Markovnikov: Em uma adição iônica de um reagente não-simétrico a uma lig. dupla, a parte positiva ( $\delta^+$ ) se adiciona ao carbono da dupla de modo a formar o carbocátion mais estável.

Exercício: Mecanismo para:

