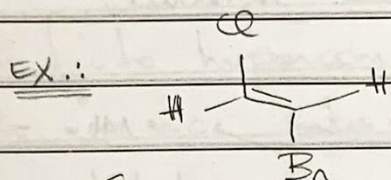


16/10

Módulo 9 - Reações da adição à $C=C$

①

1. Propriedades de alcenos (olefinas)

 $\Rightarrow$ nomenclatura cis/trans : E/Z

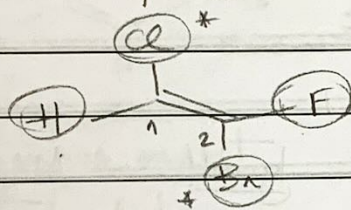
Cl/Br: trans

trans - 1-bromo - 2-cloroeteno

↳ IUPAC: E (entgegen) ou Z (zusammen)

a. prioridade: número atômico
para cada carbono da dupla

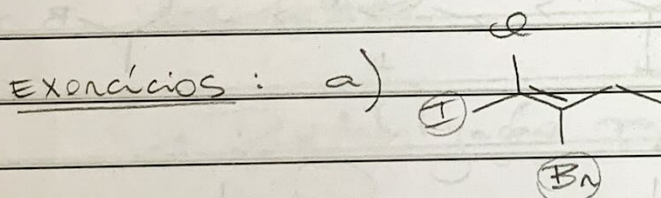
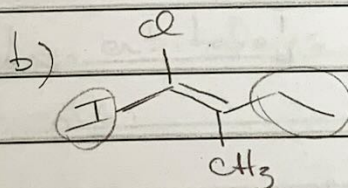
b. posição relativa à dupla



Lados opostos

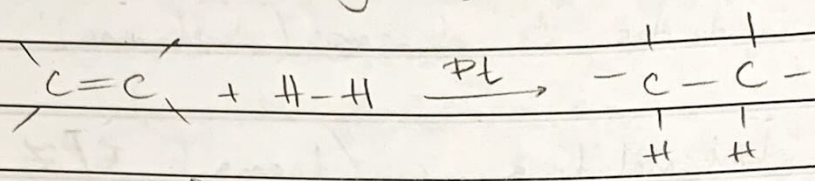
(E) - 1-bromo - 1-fluoro -
2-cloroeteno

Exercícios:

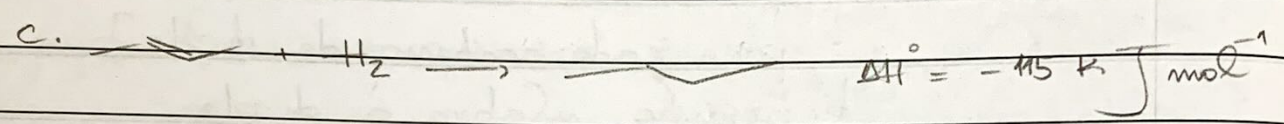
(Z) - 2-bromo - 1-cloro
- 1-iodobut-1-eno(E) - 1-iodo - 1-cloro -
2-metilbut-1-eno $\Rightarrow$ Estabilidade de alcenos

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

EX.: Calor de hidrogenação

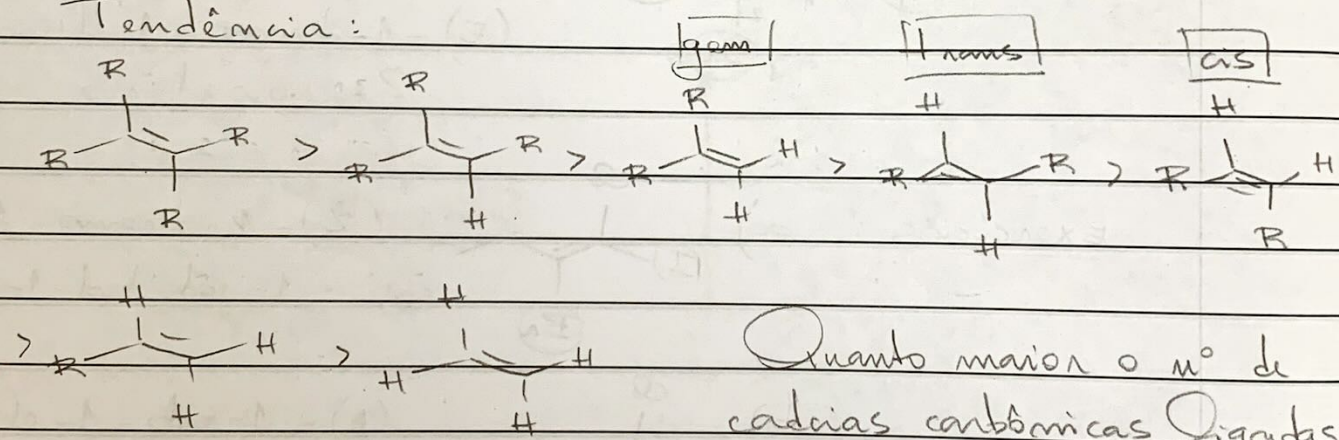


Para a formação do butano:



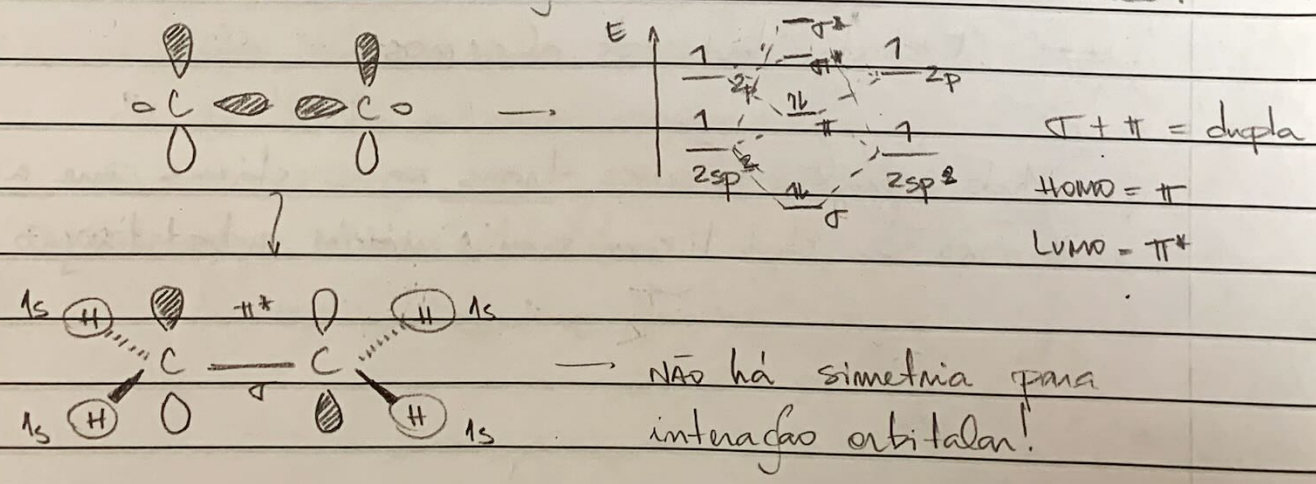
$$E_{\text{trans}} < E_{\text{cis}} < E_{\text{mono}}$$

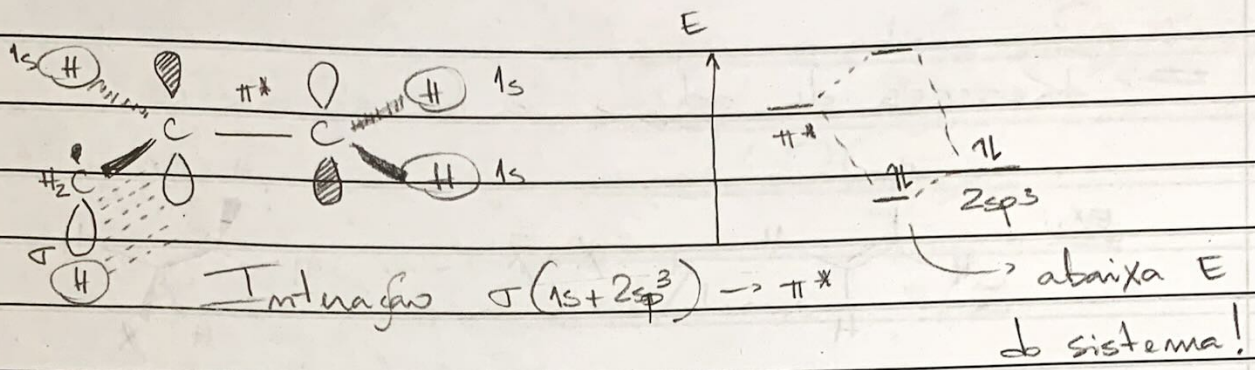
Tendência:



Quanto maior o n° de cadeias carbônicas ligadas à C=C, mais estável

• Por que a substituição aumenta a estabilidade?

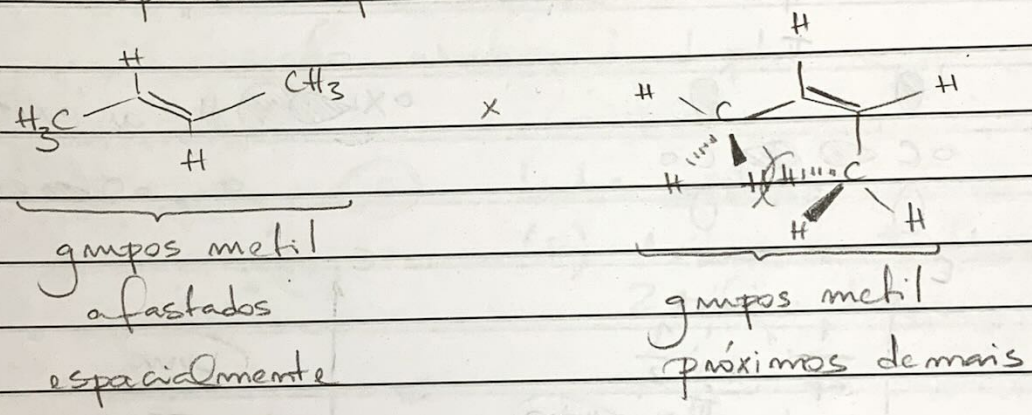




É feito hiperconjugativo é cumulativo e, portanto, maior substituição por grupos alquil = maior estabilização.

• Por que trans é mais estável que o cis?

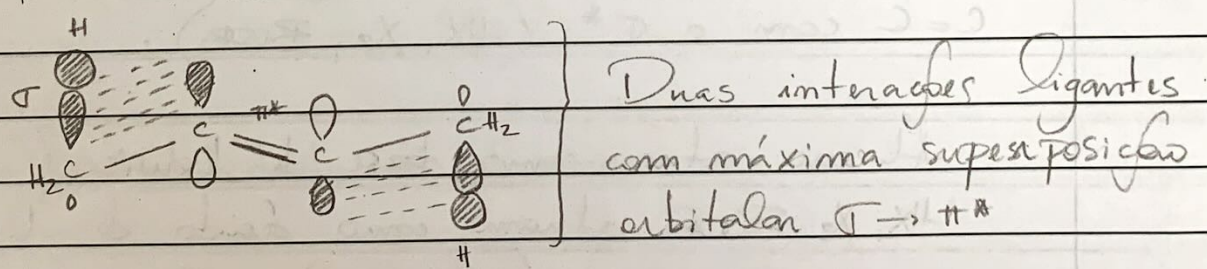
a. Repulsão espacial:



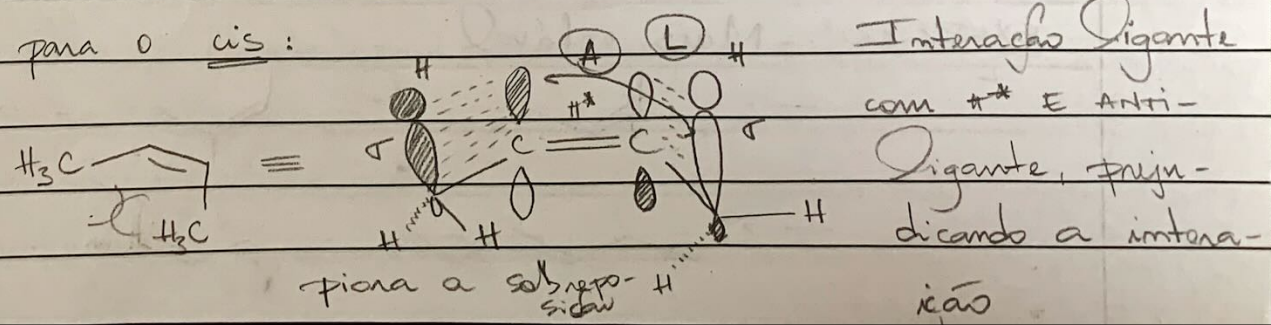
↳ Desestabilização por tensão estérica

b. Interações orbitais:

para o trans:

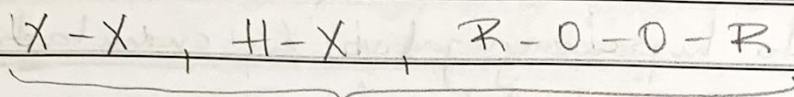
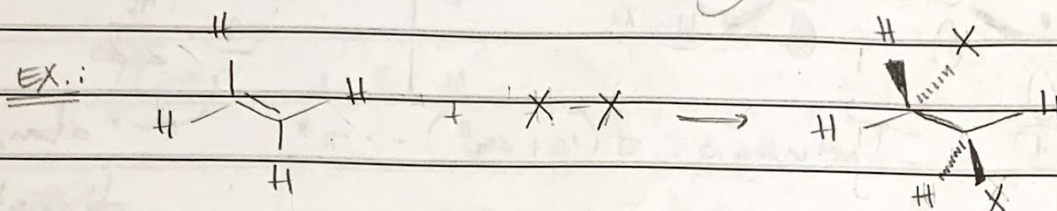


para o cis:



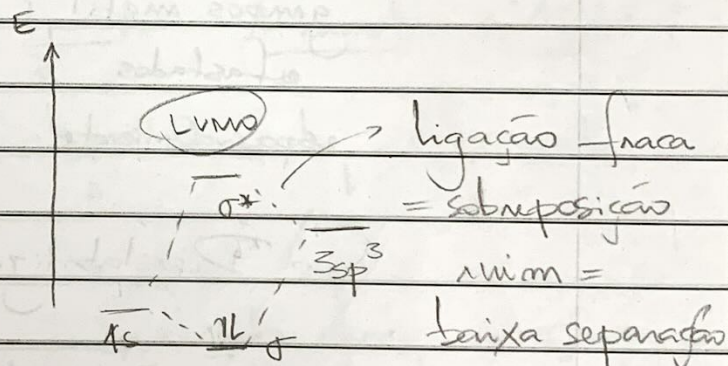
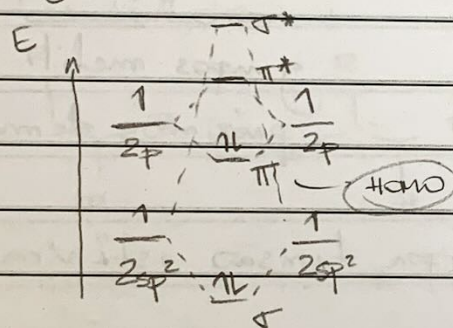
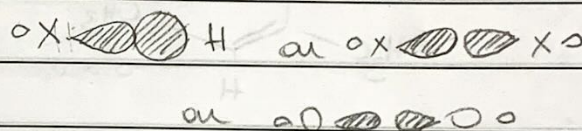
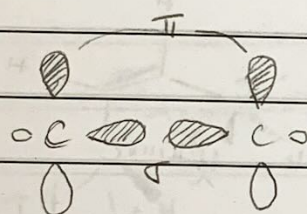
4

=> Reações de adição à ligação $C=C$



ligação σ !

• Por que alcenos se comportam como nucleófilos na presença de X_2 , HX ou $ROOR$?

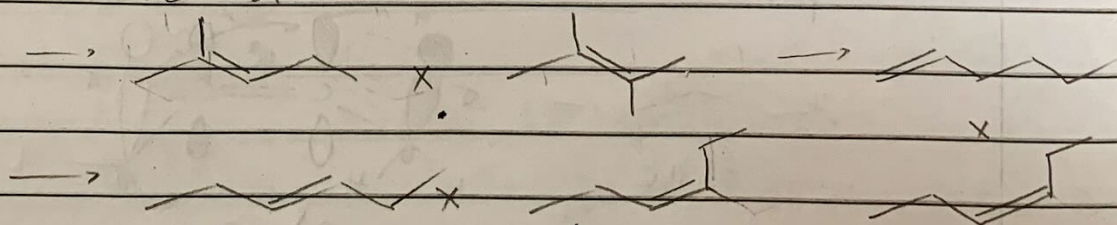


Mais favorável a interação do π da ligação $C=C$ com o σ^* (HX , X_2 , $ROOR$).

Alceno atua como base de Lewis (nucleófilo)

HX , X_2 , $ROOR$ atuam como ácido de Lewis (eletrofílico)

EXERCÍCIO: Mais estável:

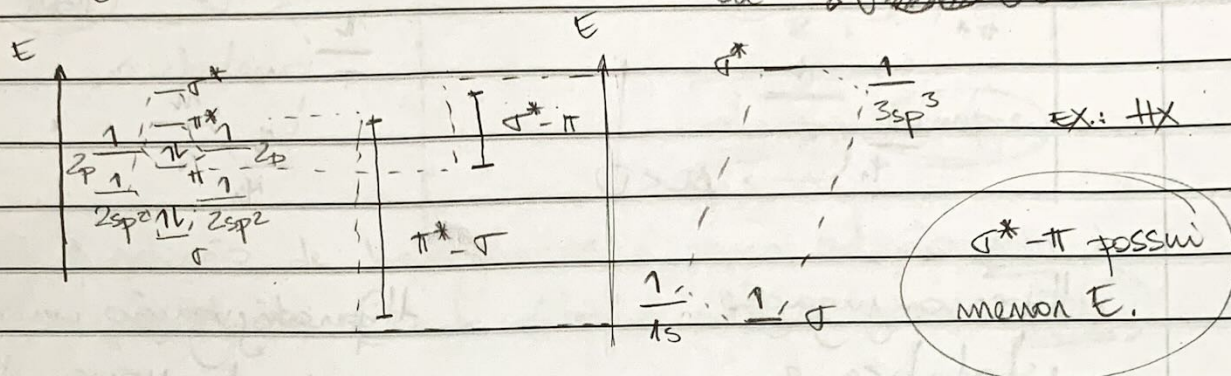
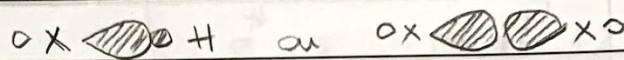
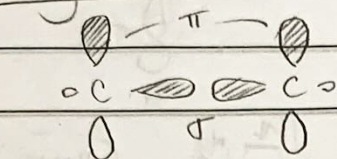


22/10

Módulo 9 - Reações de adição a C=C

①

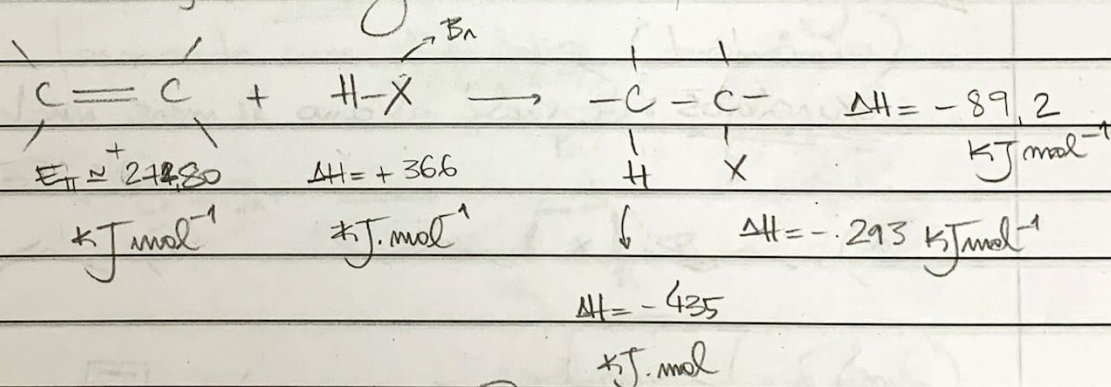
Pergunta: Por que $\pi + \sigma^*$ é melhor que $\sigma + \pi^*$?



Para os três casos, $\Delta E_{\pi + \sigma^*} < \Delta E_{\sigma + \pi^*}$. Logo, o alceno atua como base de Lewis (nucleófilo) e o HX , X_2 e $ROOR$, como ácido de Lewis (eletrofílico).

1.1. Considerações energéticas e reatividade

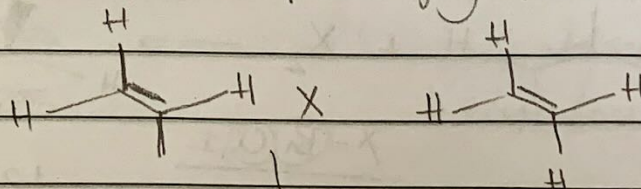
a. Considerações energéticas



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

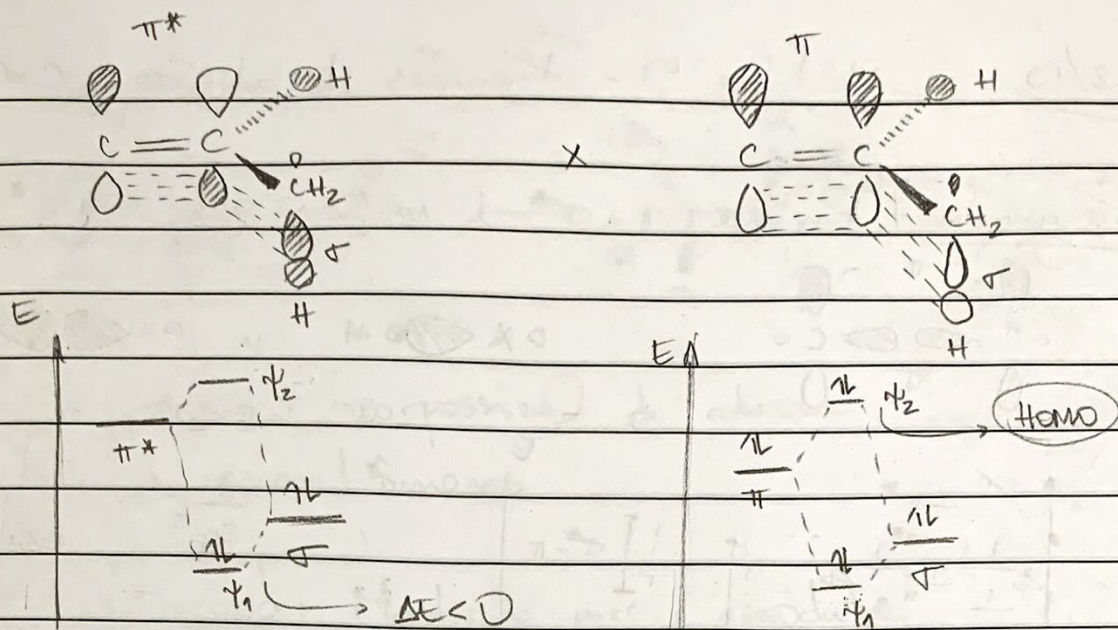
b. Reatividade: hiperconjugação

EX.:



hiperconjugação!

2



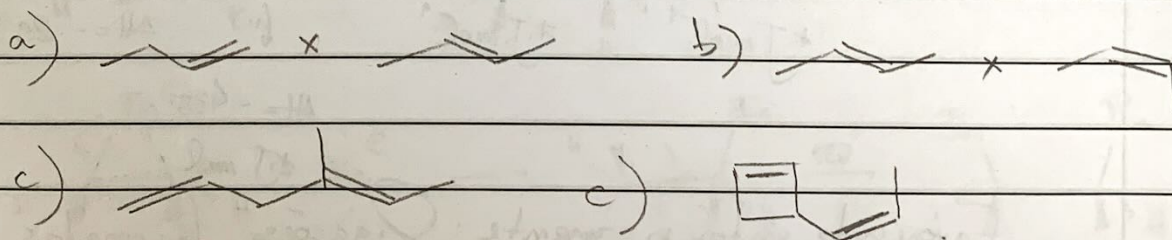
Hiperconjugação estabiliza o sistema

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

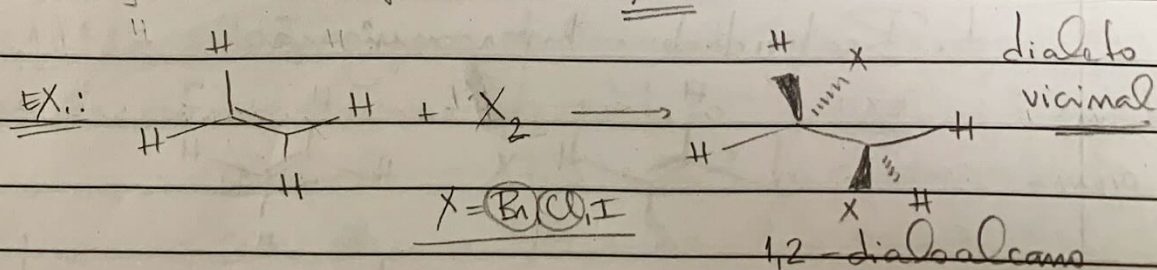
Estabilidade não é o oposto de reatividade!

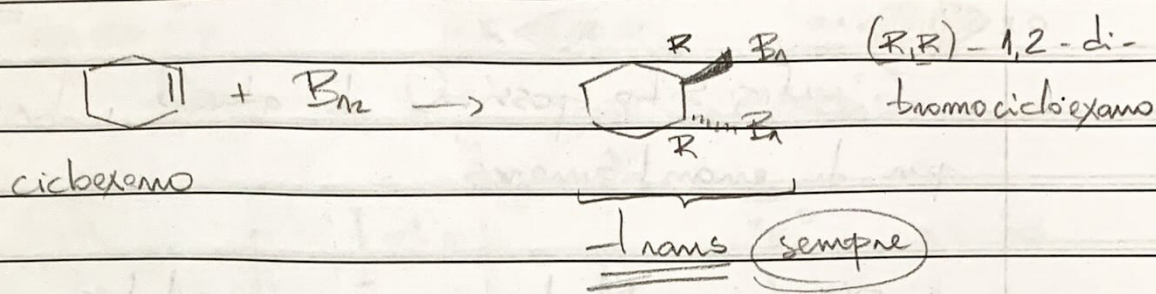
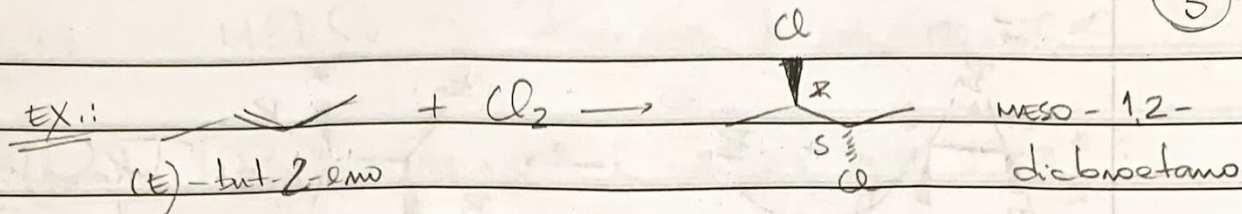
$\Rightarrow$ Quanto mais substituído o alceno, mais estável e mais nucleofílico ele será.

Exercícios: Qual alceno é mais nucleofílico?



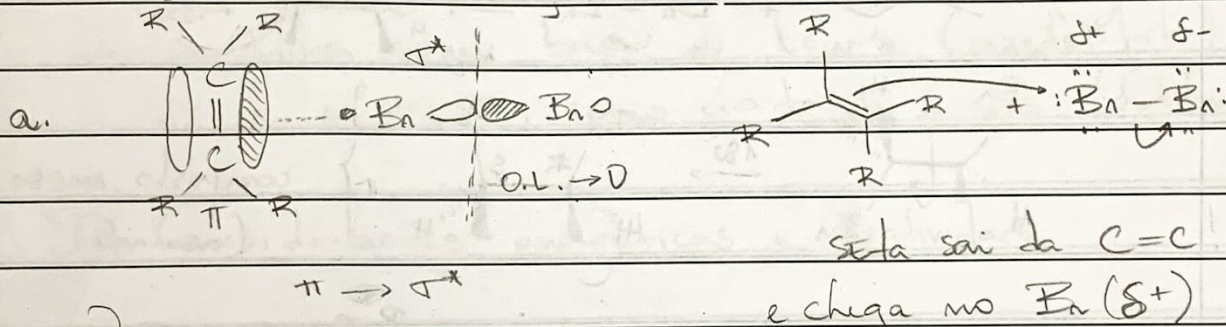
2. Adição Eletrofílica de X_2 :



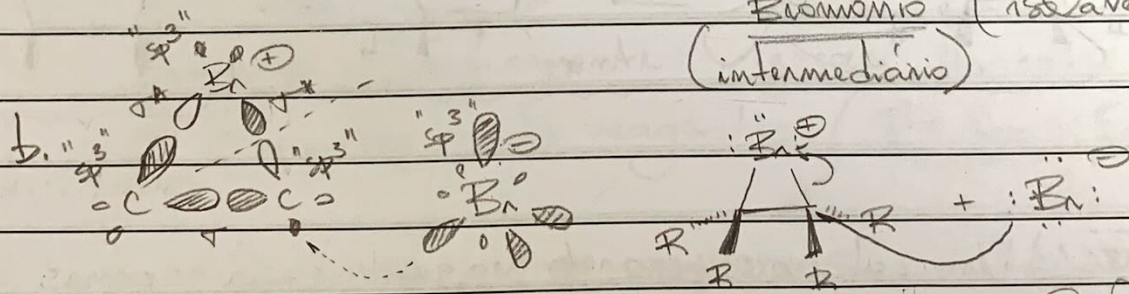
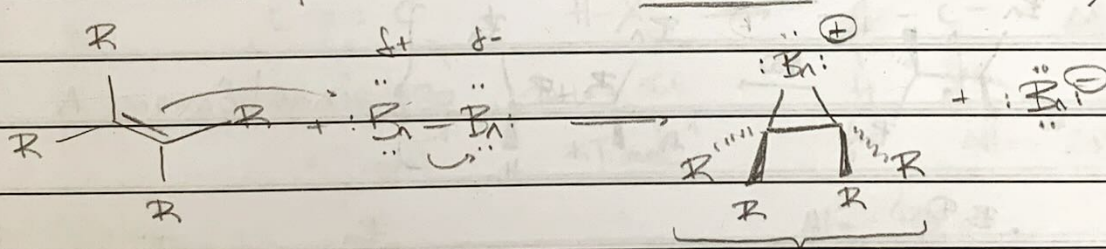


⇒ A adição de halogênios é uma adição ANTI à ligação dupla (cada átomo ataca uma face).

* Mecanismo da reação



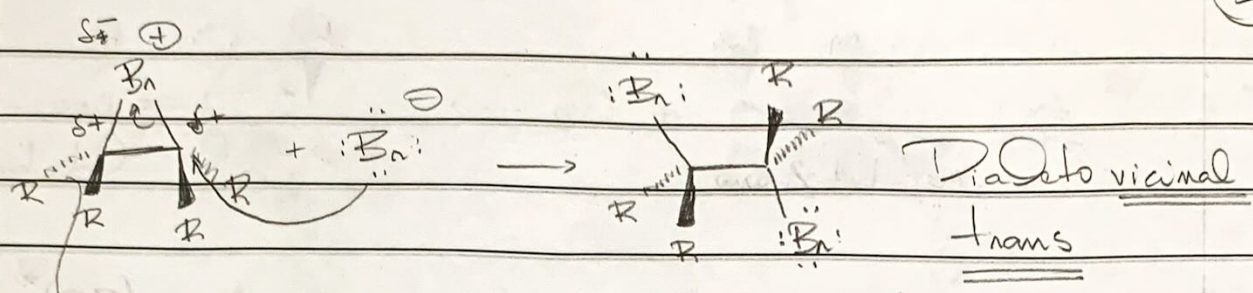
Resultado: ambos os carbonos se ligam ao bromo, formando um HALÔNIO (bromônio)



$E_{CC(1)} = 368$

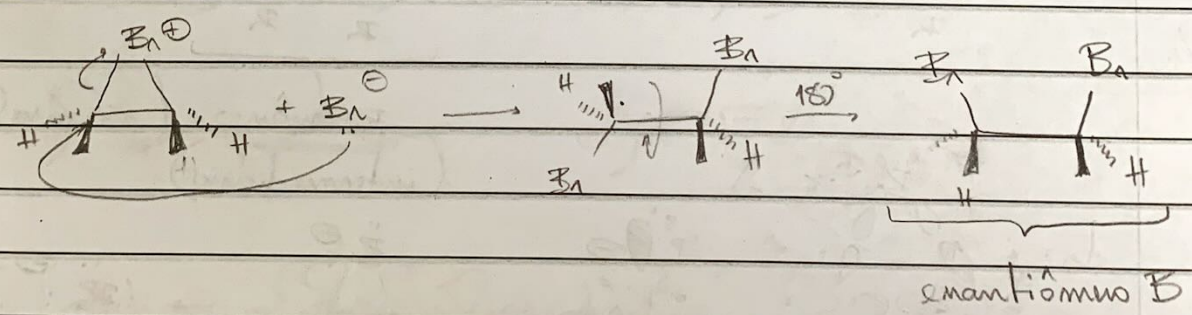
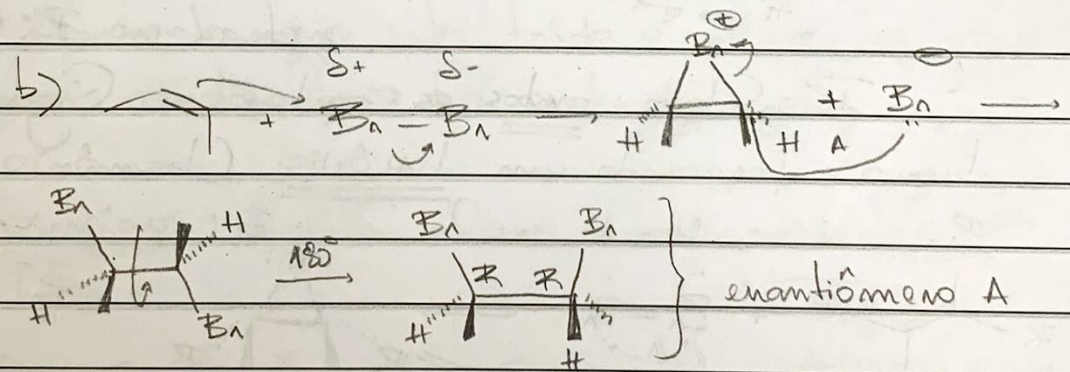
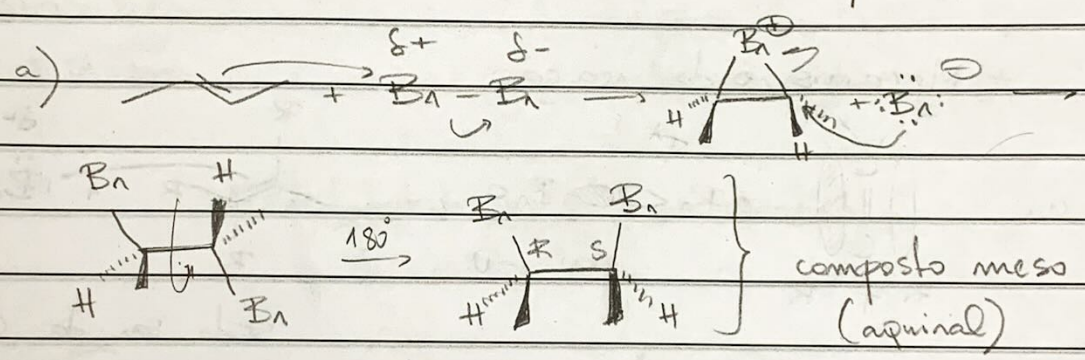
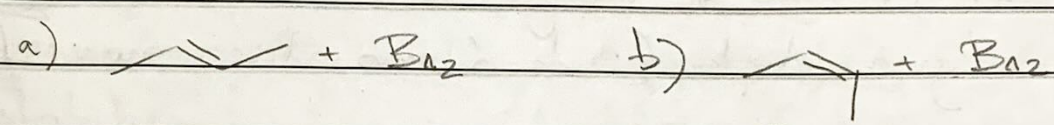
$E_{CB(1)} = 293$

ataque nucleofílico na face oposta



2 outros sítios possíveis de ataque, formando o par de enantiômeros

Exercício: Mostre o mec e produtos



Obs. 1: Um estereoisômero do reagente gera apenas um par de estereoisômeros do produto

$\text{trans, E} \rightarrow \text{R,S e S,R}$
 $\text{cis, Z} \rightarrow \text{RR e SS}$

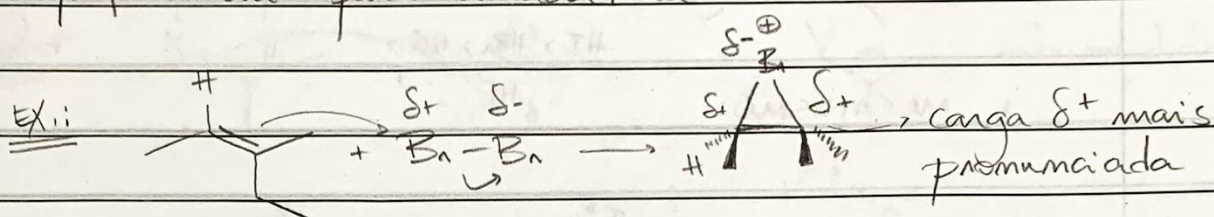
Reação estereo-
específica

23/10

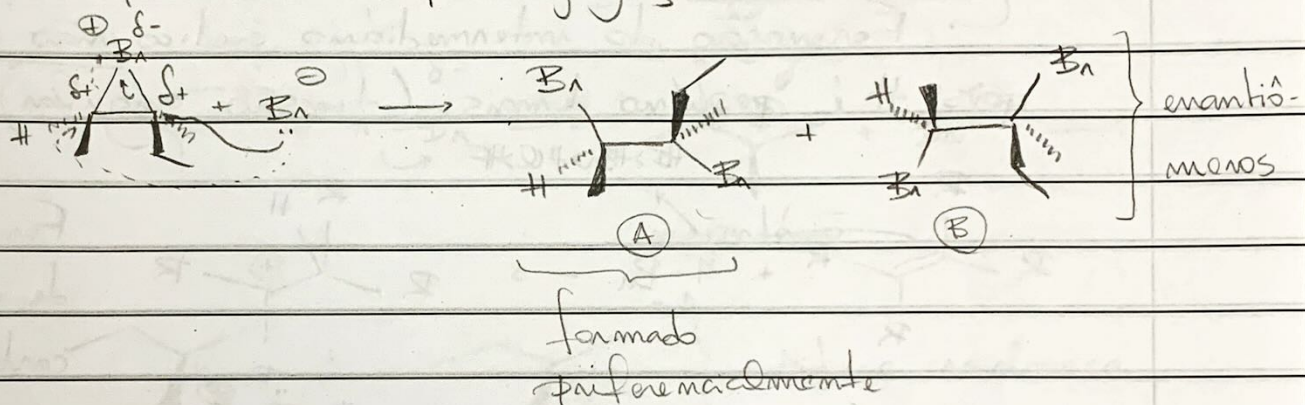
Módulo 9 - Adição Eletrofílica à C=C

①

⇒ Para alcenos com substituintes simétricos, há preferência para a abertura do anel

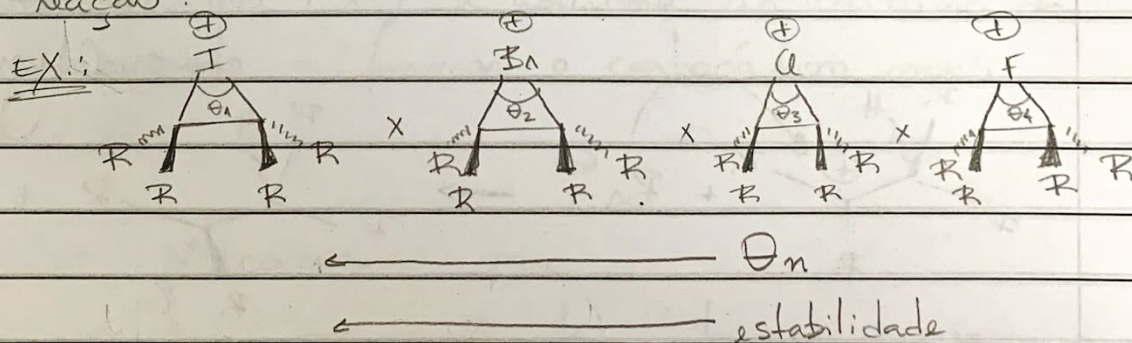


* A carga parcial positiva mais pronunciada fica no carbono que melhor estabiliza, i.e., o mais substituído, de forma similar ao carbocátion, devida a mais formas de hiperconjugação.



OBS. 2: Há uma região de ataque preferencial frente há outra. A reação é regio seletiva

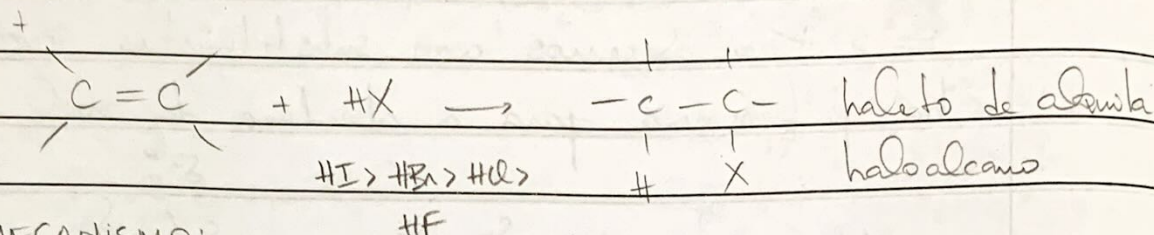
⇒ O tamanho do halógeno mostra o quão fácil é a reação:



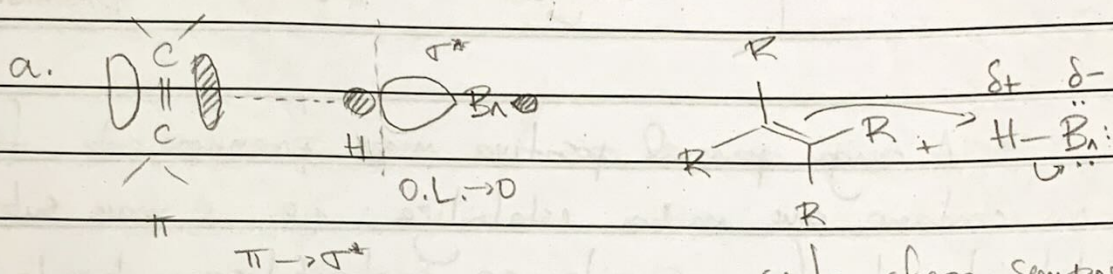
Halogenações com F_2 são raras, pois o halógeno é pouco estável e forma com dificuldade. Iodômios já foram obtidos experimentalmente

2

12.1 Adição Eletrofílica de HX



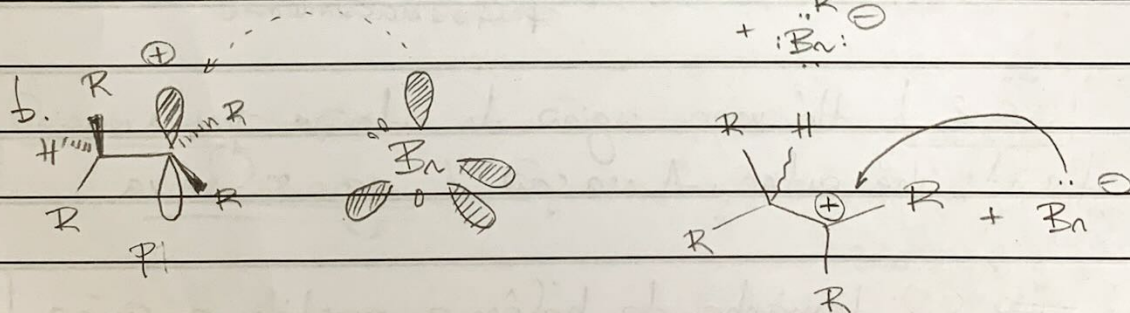
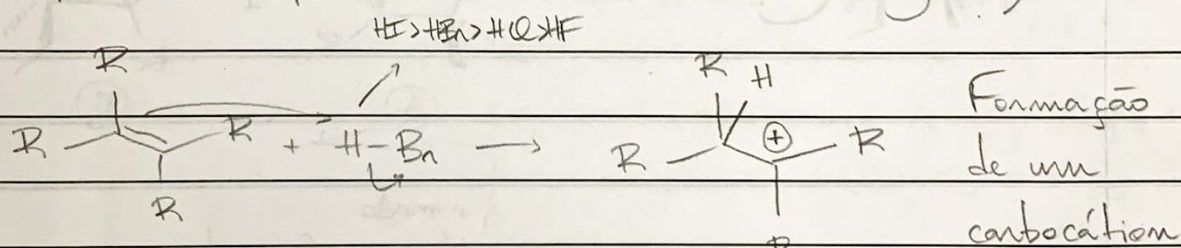
* MECANISMO:



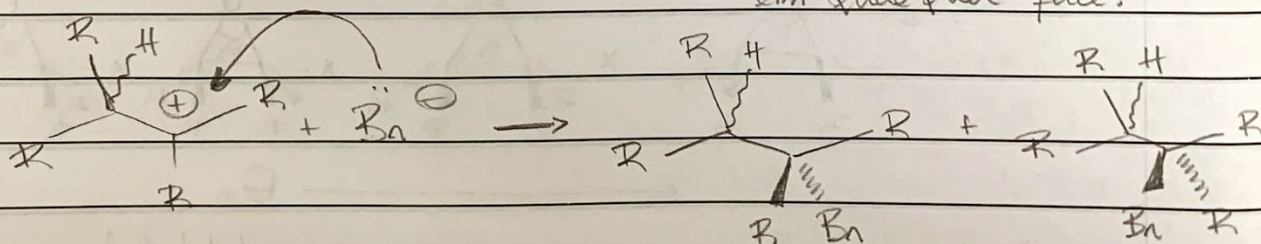
seta chega sempre

no H (δ^+)

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



ataque nucleofílico em qualquer face!



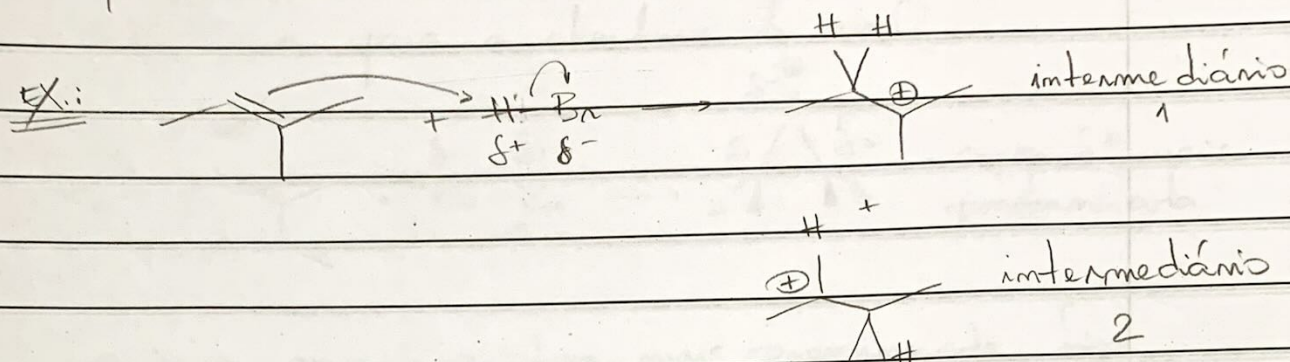
Reação não é estereoseletiva nem estereoespecífica

50%

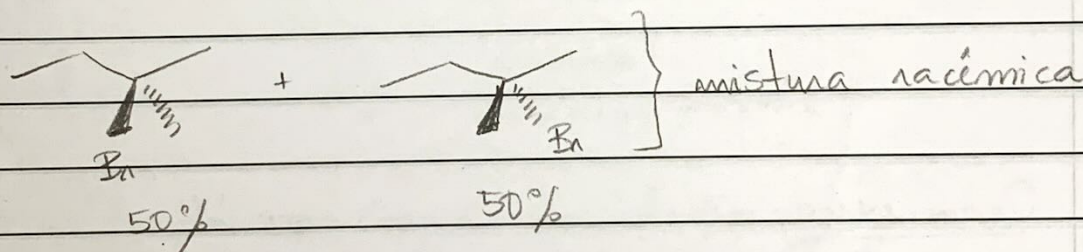
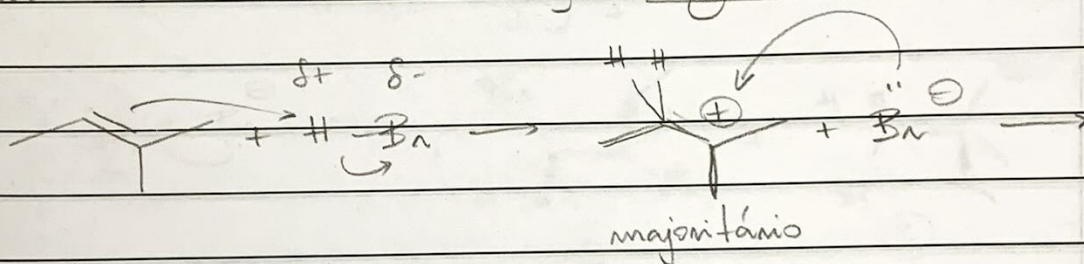
50%

mistura racêmica (racemato)

$\Rightarrow$ 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 regio seletiva



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

Exercício: Mecanismo para:

