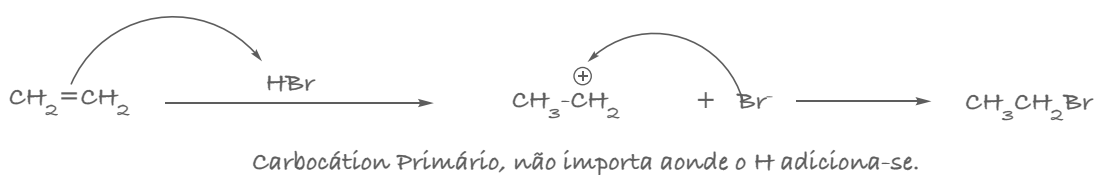
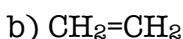
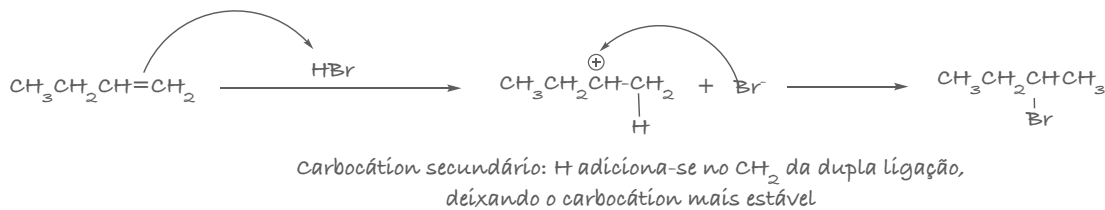
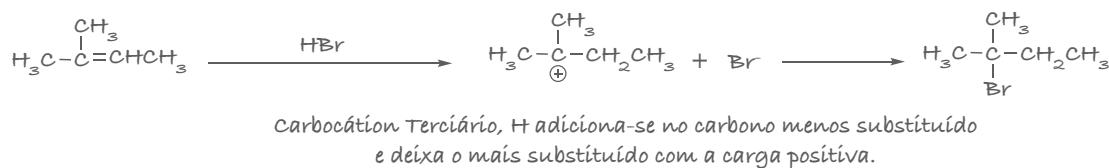
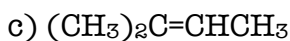


Resolução da lista de exercícios 9 - Adição Eletrofílica a Alquenos.

1. Colocar em ordem quanto a velocidade de reação de adição frente a HBr, e indicar os intermediários das reações.



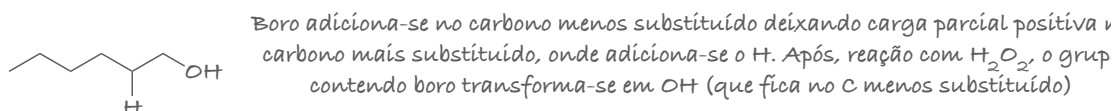
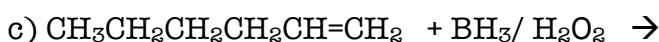
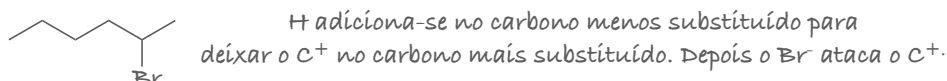
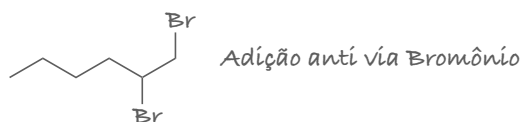
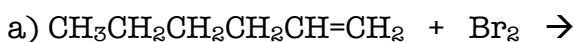
Esta reação, se ocorrer, é muito lenta!!!!



Como a letra c) tem substrato que forma C^+ terciário, esta reação é mais rápida (terá um ET de menor energia). Depois a letra a) e, por último, a letra b), que não reage via carbocátion.

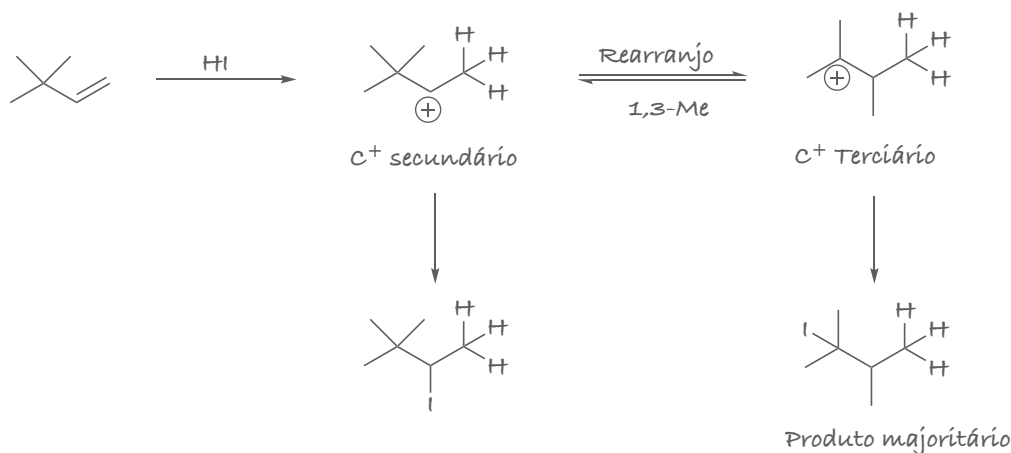
Ordem de velocidade: $c > a \gg b$

2. Dar os produtos das seguintes reações:

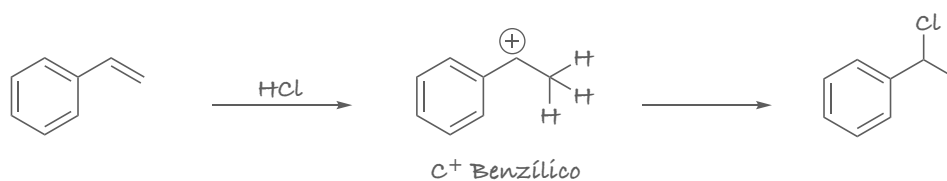


3. Indicar o(s) produto(s) da reação frente a HX, incluir produto de rearranjo de carbocátion.

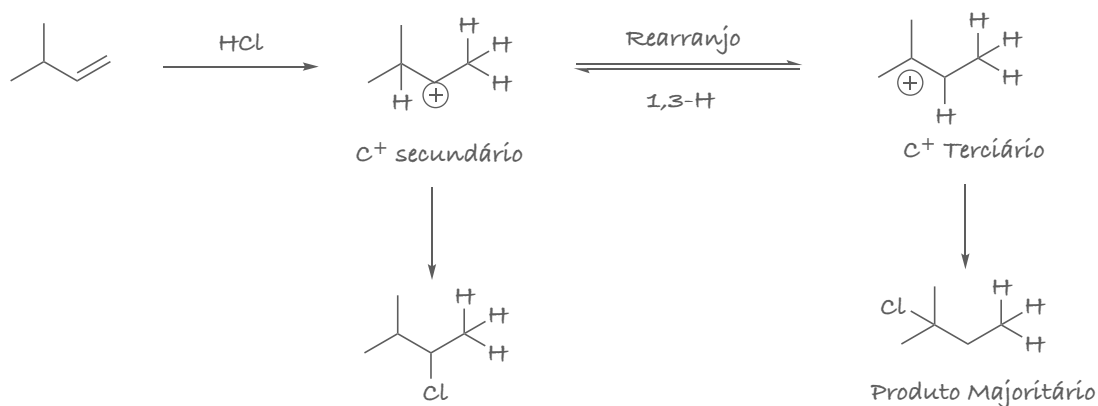
a) 3,3-dimetil-1-buteno + HI →



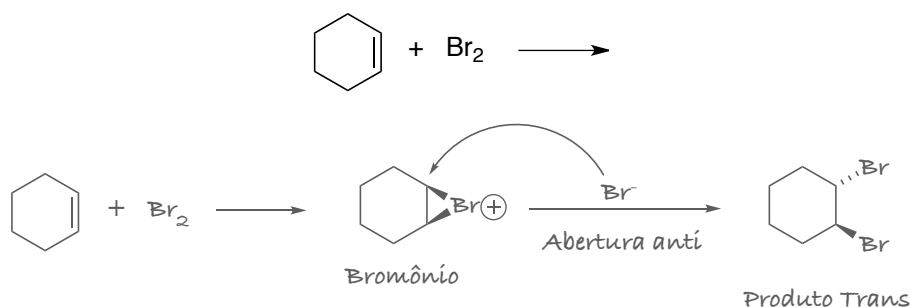
b) Estireno (PhCH=CH₂) + HCl →



c) 3-metil-1-buteno + HCl →

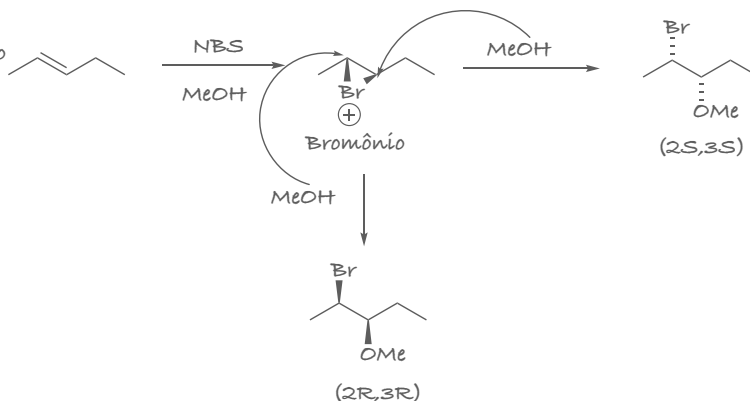


4. Qual o produto da reação abaixo? Comente a estereoquímica do produto formado.

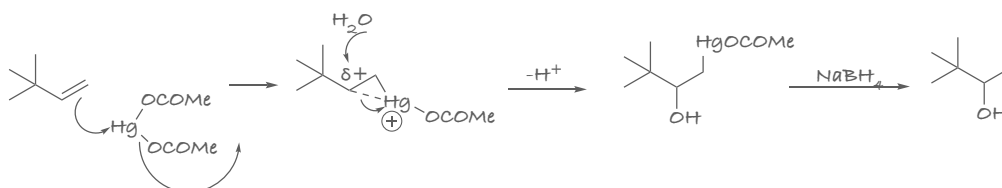
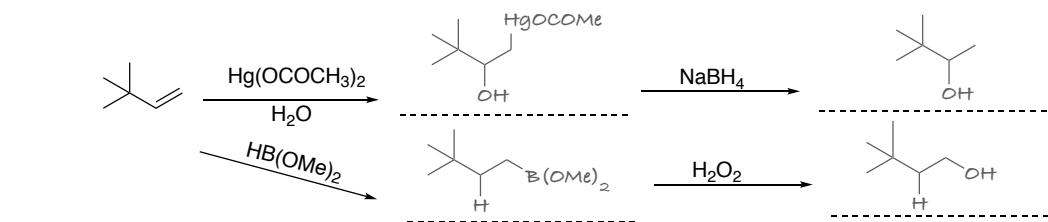


5. Qual o alqueno e outros reagentes podemos utilizar para obter o (2*R*,3*R*)-2-bromo-3-metoxipentano e seu enantiômero?

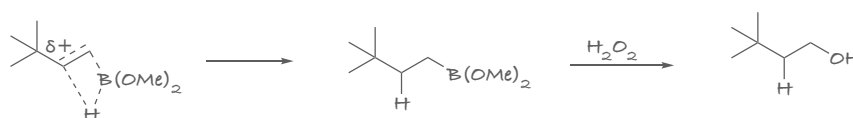
utilizando NBS e metanol como solvente, aumenta-se a proporção do produto pretendido.
utilizando Br₂ teremos muito do produto di-bromado.



6. Preencher as lacunas e explicar as diferenças de regioquímica.

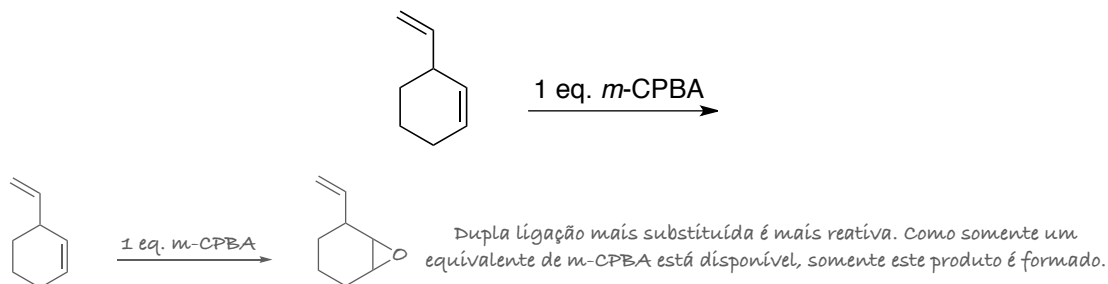


intermediário formado com carga parcial positiva maior no carbono mais substituído. A água ataca neste carbono. Após remoção do HgOCOMe, tem-se o OH no carbono mais substituído.

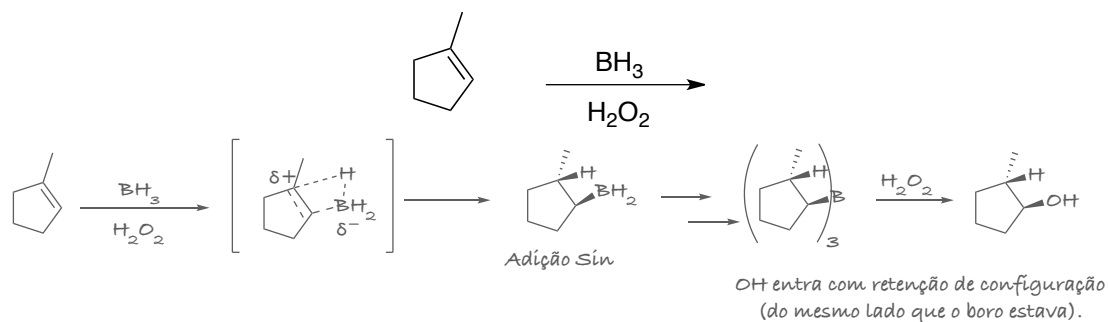


O boro é o eletrófilo da reação, a ligação C-B forma-se antes deixando uma carga parcial positiva no carbono vizinho. carga fica mais estável no C mais substituído, e o boro fica ligado ao carbono menos substituído. Quando tratada com H₂O₂, a ligação C-B transforma-se em C-OH. Agora o OH fica ligado ao C menos substituído (regioquímica inversa reação anterior).

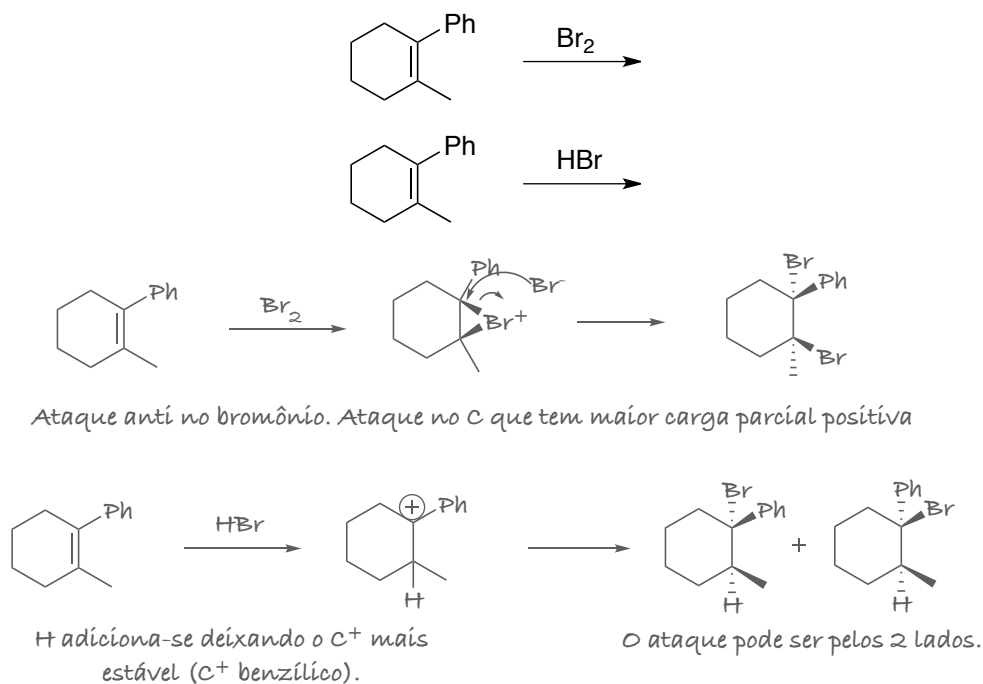
7. Desenhe o produto formado e explique a preferência.



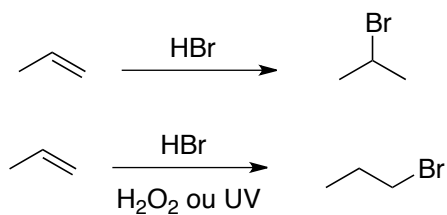
8. Indicar o produto e explicar a estereoquímica.



9. Dê os produtos de adição eletrofílica considerando a estereoquímica.

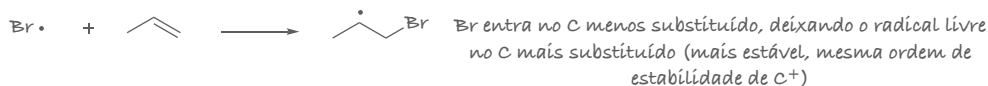
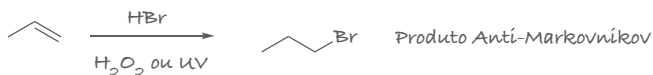


10. Explique a diferença na regioquímica da reação.

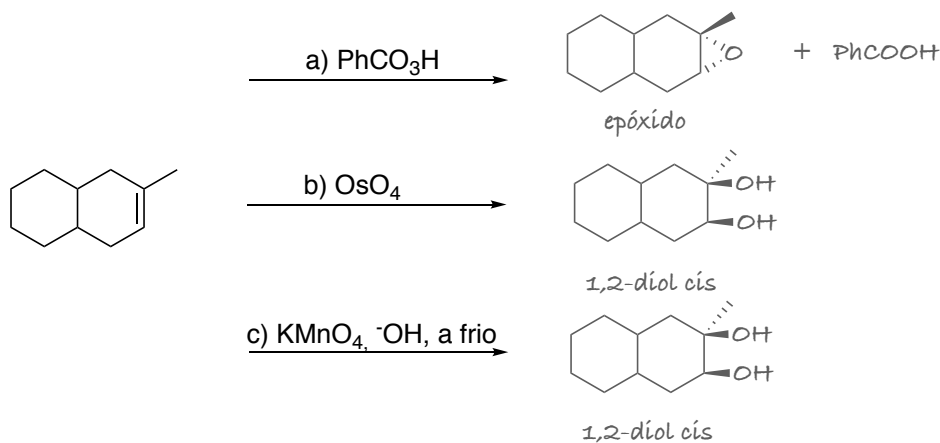




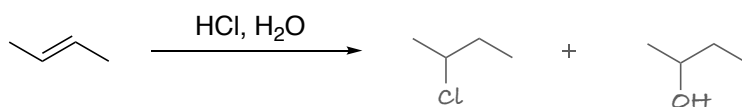
Intermediário é um C⁺. O H adiciona-se, deixando o C⁺ no carbono mais substituído, que é mais estável. O Br⁻, ataca o C⁺, ficando no C mais substituído.



11. Qual a estrutura do principal produto em cada caso?

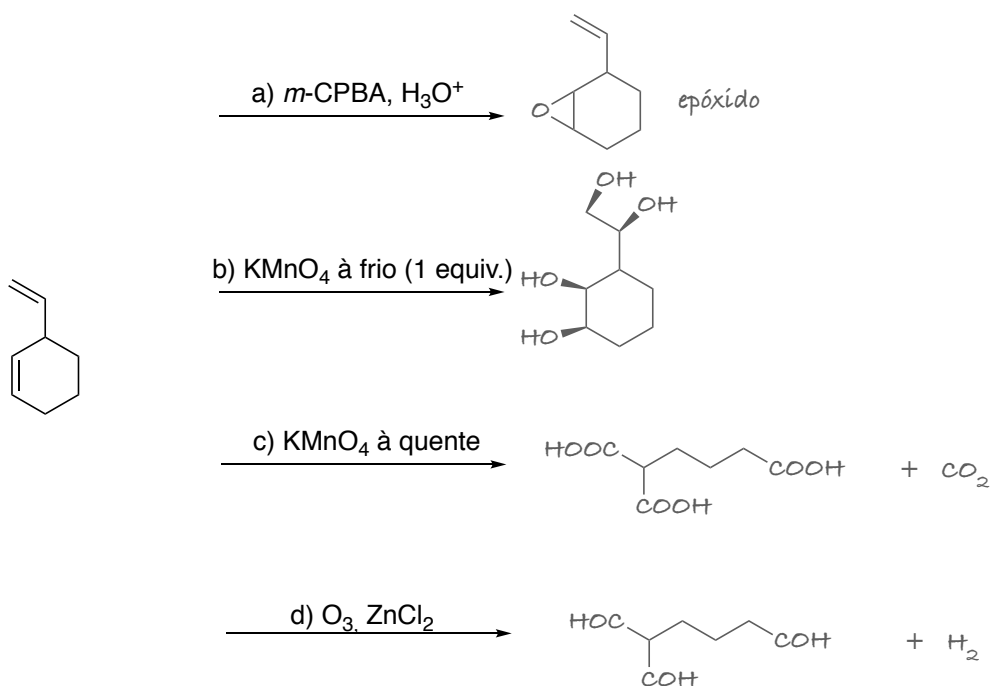


12. Indicar os possíveis produtos para a reação abaixo

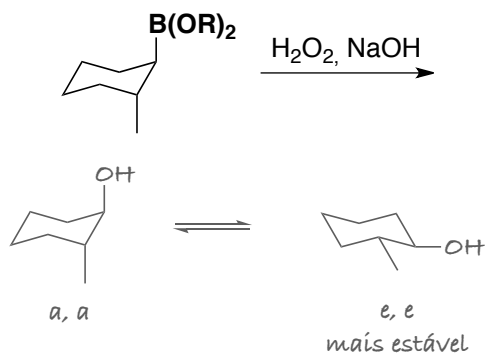


Carbocátion pode ser atacado por qualquer uma das espécies. A proporção vai depender da concentração de HCl e água no meio.

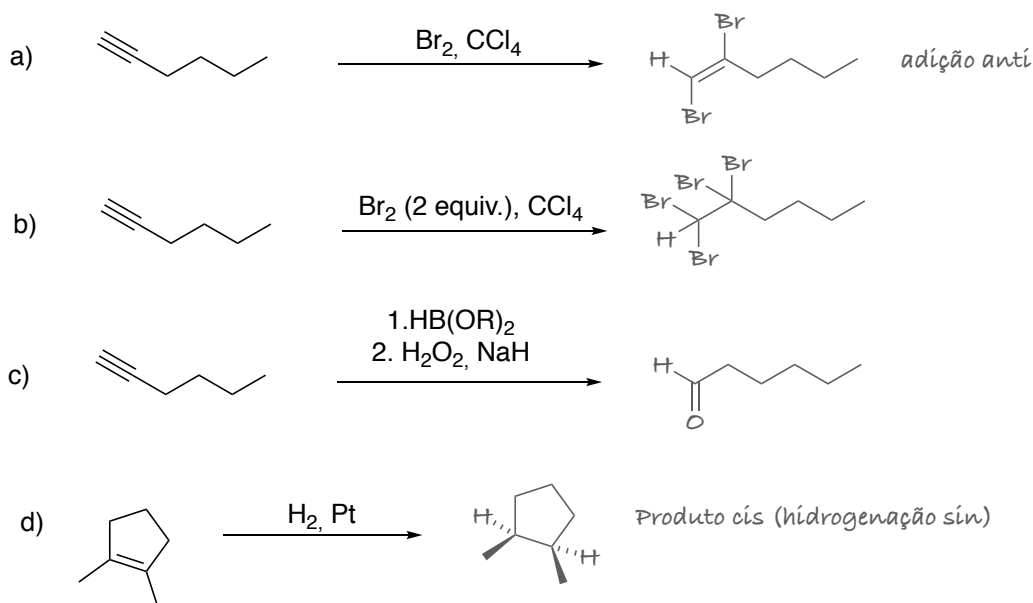
13. Completar com os produtos obtidos em cada caso.



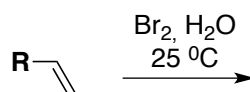
14. Dê o produto obtido, utilizando o equilíbrio conformacional.



15- Dar os produtos das seguintes reações:



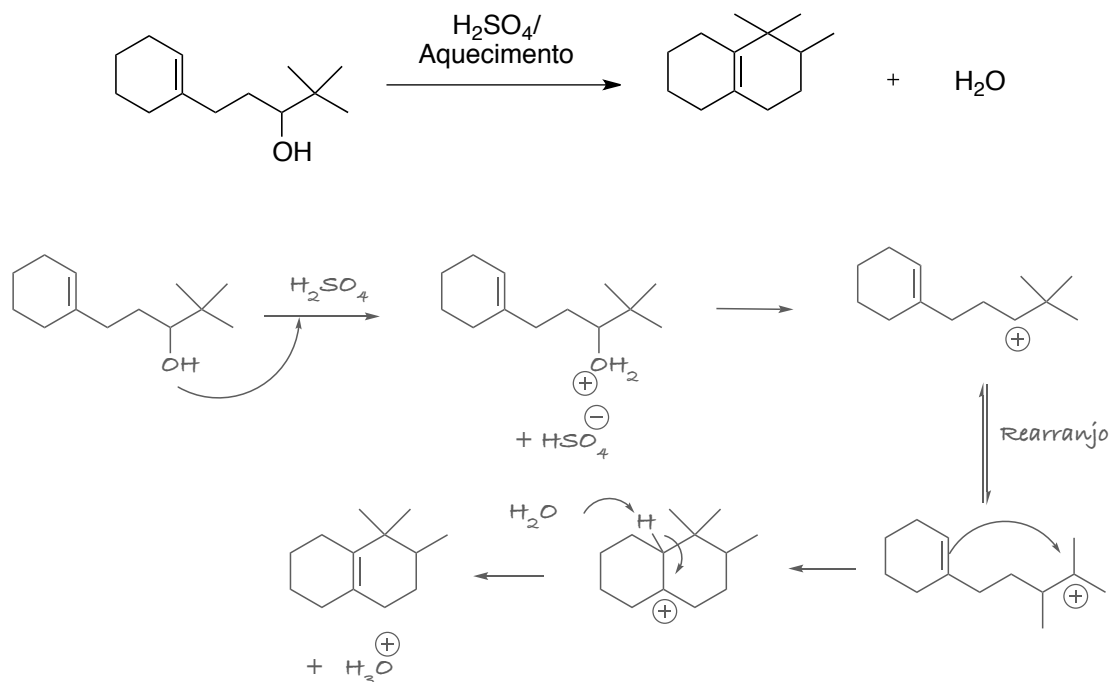
16. Interprete os valores das constantes relativas de velocidades que se observam na reação de adição de Br₂ em água.



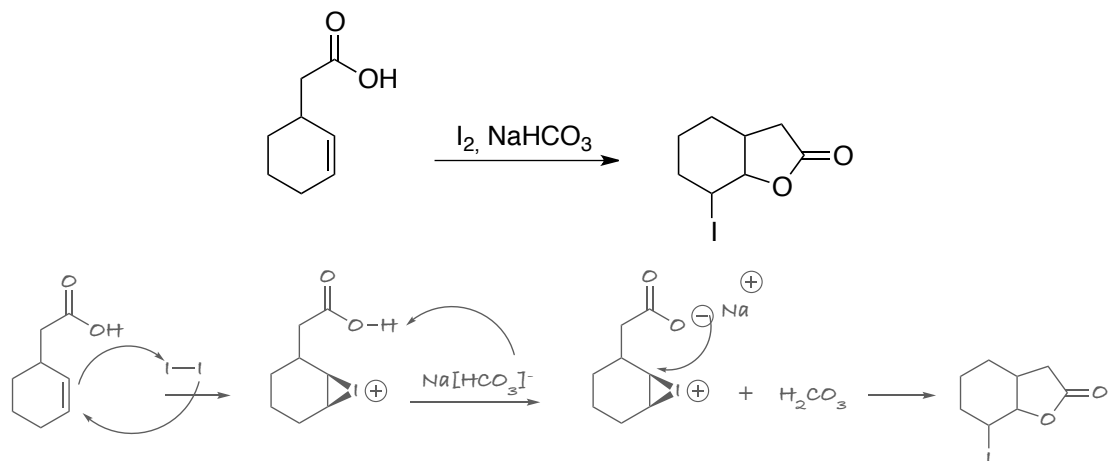
R	Krel
-H	1
-CH ₃	11,4
-CH ₂ CN	1,1 x 10 ⁻³
-COOCH ₃	3 x 10 ⁻⁷

Na adição de Br₂ ocorre a formação de um intermediário carregado positivamente (bromônio). Grupos que doem elétrons estabilizam o ET e deixam a reação mais rápida. Trocando H por um grupo alquila, a reação fica mais rápida. Mas colocando grupos retiradores como os dois últimos da tabela, a reação fica mais lenta. O último grupo é o que retira mais, está mais próximo do bromônio.

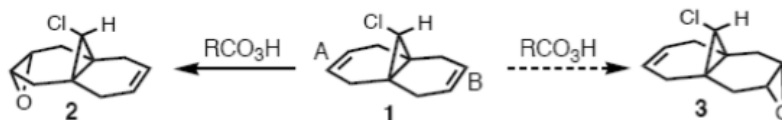
17. Escreva um mecanismo plausível e detalhado para a transformação mostrada a seguir.



18. Lactonas podem ser formadas a partir de um íon halônio, proveniente de uma adição eletrofílica. Essa reação é chamada de iodolactonização. Proponha um mecanismo para a reação a seguir, mostrando a estereoquímica do produto.



19. Um artigo científico publicado na revista *The Journal of Organic Chemistry* reportou uma surpreendente seletividade na epoxidação da olefina ilustrada a seguir. Nessa reação, a olefina **B** em **1** mostrou-se muito menos reativa do que a olefina **A**. Usando os conhecimentos de efeitos estereoeletrônicos, explique a menor reatividade da olefina **B** que desfavorece a síntese de **3**.



O orbital σ antiligante (σ^*) C-Cl está bem posicionado para interagir com o orbital π ligante C-C. Essa interação estabilizadora deverá reduzir a nucleofilicidade da dupla ligação. O esquema abaixo mostra a interação π C-C $\rightarrow \sigma^*$ C-Cl.

