

# QUÍMICA ORGÂNICA TEÓRICA 1

## Adição Eletrofílica a Alcenos

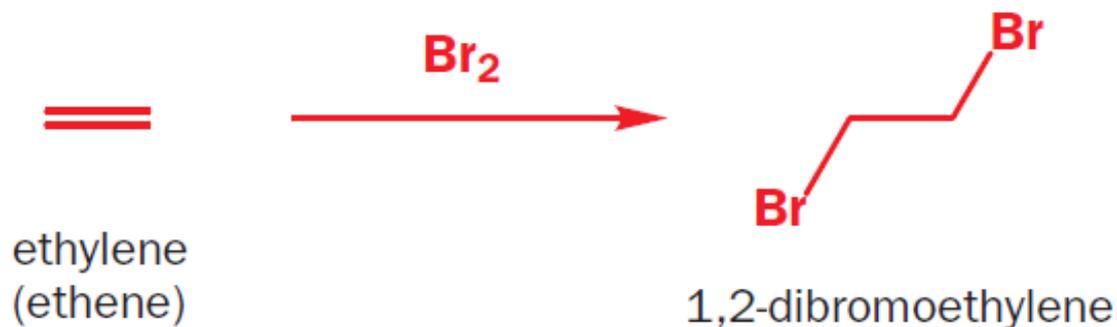


Prof. Gustavo Pozza Silveira  
[gustavo.silveira@iq.ufrgs.br](mailto:gustavo.silveira@iq.ufrgs.br)

Sala K209 – 51 3308-6300

# INTRODUÇÃO

Teste de identificação de alcenos consiste em observar o desaparecimento da coloração marrom de  $\text{Br}_2$  com conseqüente formação do 1,2-dibromoalcano.

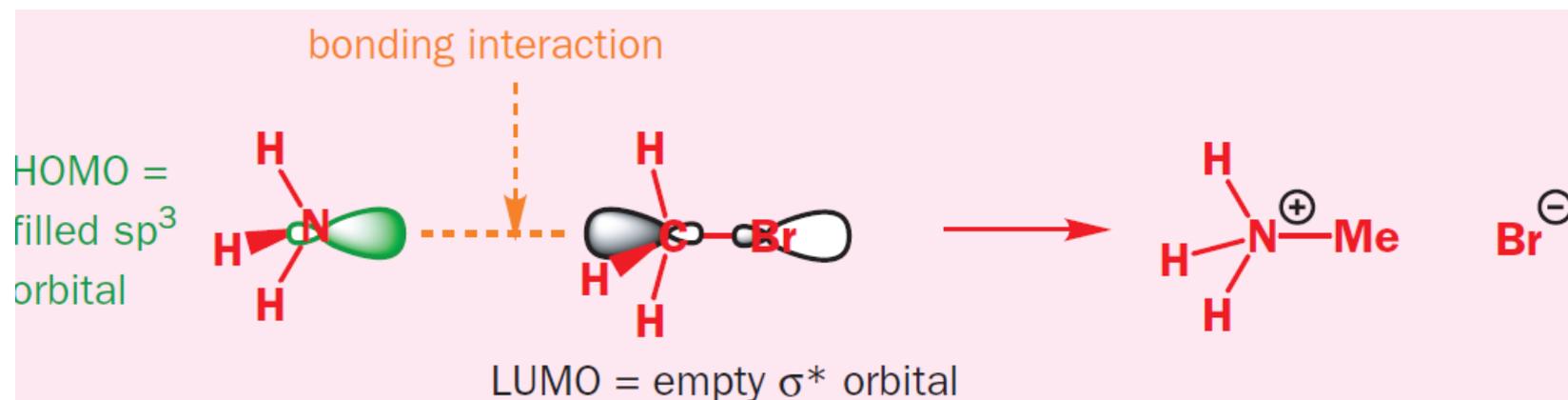


$\text{Br}_2$  possui um orbital  $\sigma^*$  LUMO de baixa energia (HOMO alto) sendo assim um eletrófilo.



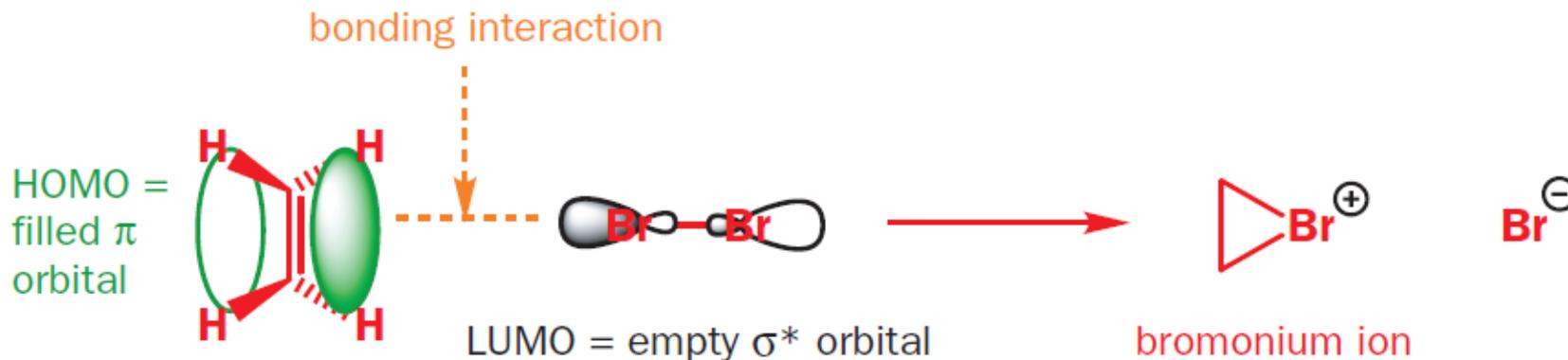
Compostos 1,2-dibromos são utilizados na preparação de alcenos e alcinos. Neste capítulo são abordadas suas preparações.

$S_N2$  em brometos de alquila: neste caso o ataque carbono no carbono eletrofílico, porém o princípio assemelha-se ao da adição eletrofílica.



Nas adições eletrofílicas o ataque nucleofílico ocorre no LUMO do bromo, porém o grupo de saída sai com um par de elétrons como na substituição acima.

electrophilic attack by  $Br_2$  on ethylene



# Setas Curvas (revisão)

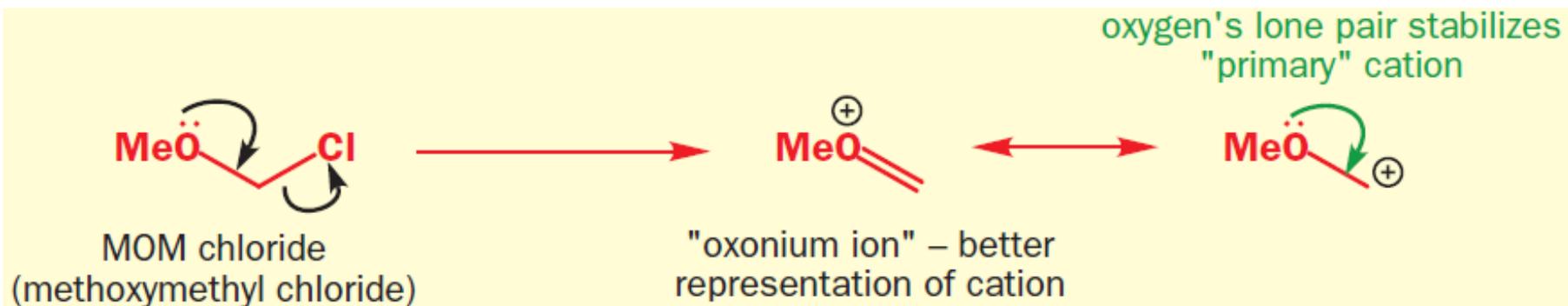
A adição eletrofílica de brometo a alcenos pode ser representada pelo ataque nucleofílico do alceno ao bromo para formar o intermediário positivo bromônio mais o contra-íon brometo.



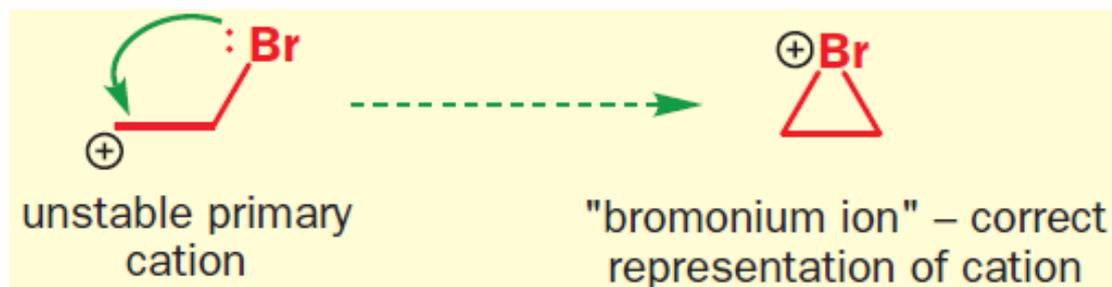
Porém, a maneira mais correta de representar essas reações seria considerar que o bromo eletrofílico também possui um par de elétrons o qual ataca o orbital p vazio do alceno. No entanto, a representação acima é a mais comumente utilizada.



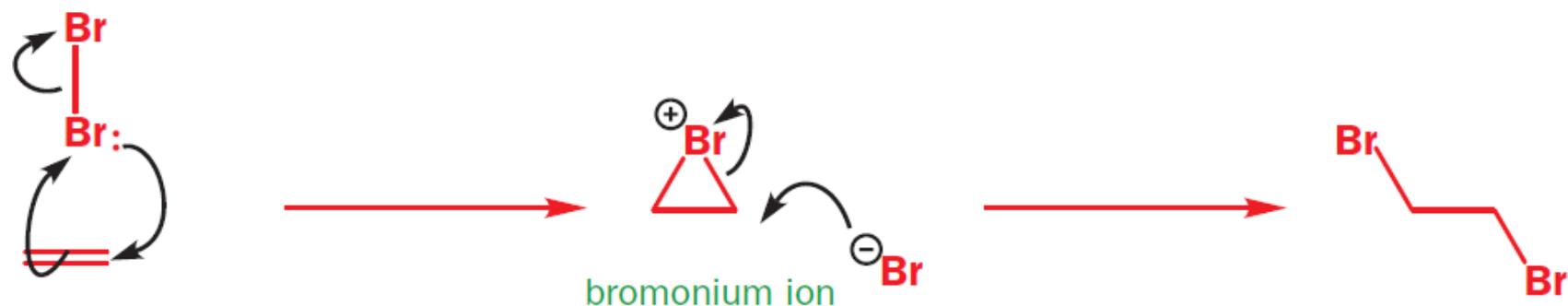
Para entender a formação do íon bromônio, pode-se traçar um paralelo com formação de íons oxônio os quais são carbocátions bastante estabilizados.



Todavia, apesar da semelhança dos dois sistemas, cabe ressaltar que neste caso os íons abaixo não são formas canônicas e o cátion da esquerda na realidade não existe.



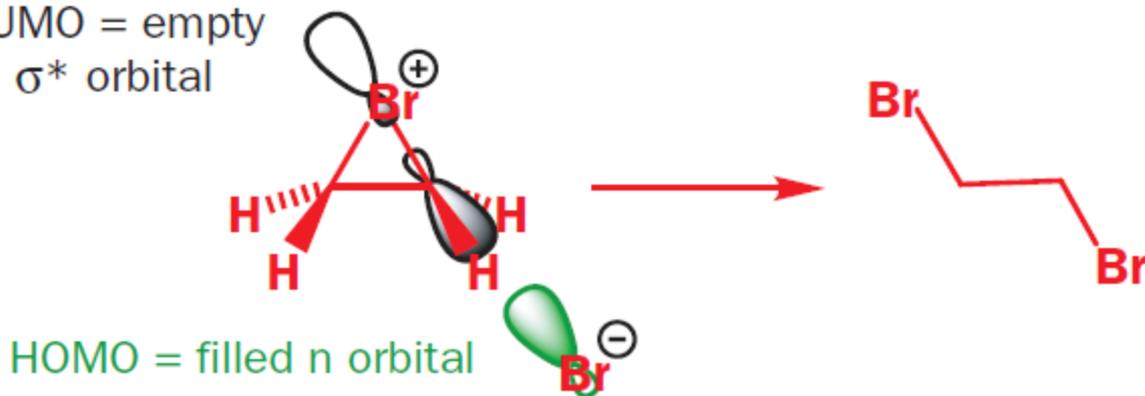
Portanto, o mecanismo completo para formação de 1,2-dibromo derivados passa pela formação do íon bromônio seguido de reabertura do ciclo de 3 membros bastante reativo pelo ataque nucleofílico do brometo formado na primeira etapa.



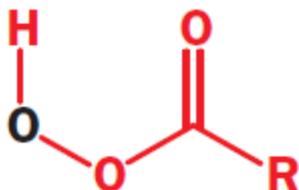
Em termos de orbitais moleculares de fronteira, tem-se a seguinte relação:

orbitals involved in the opening of the bromonium ion

LUMO = empty  
 $\sigma^*$  orbital



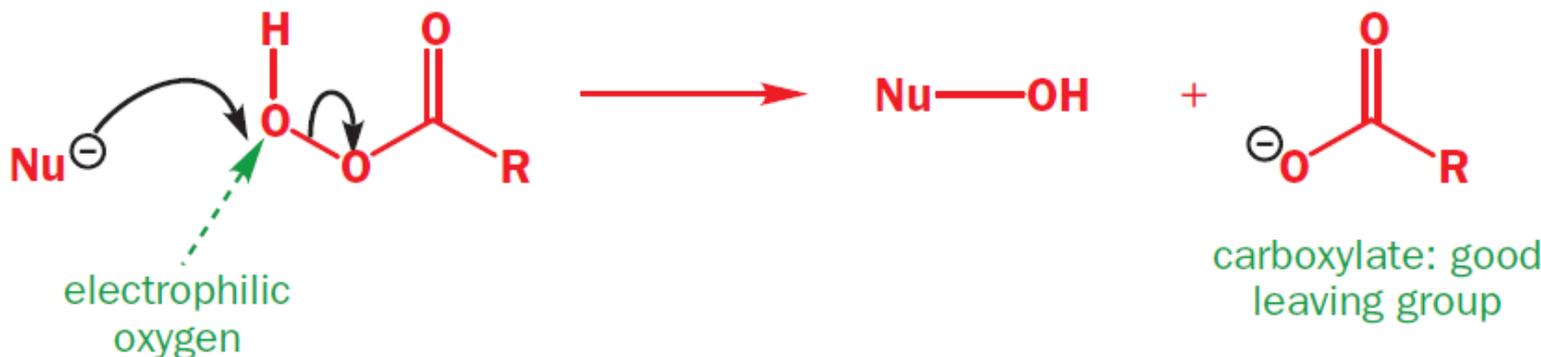
# Formação de Epóxidos



Ácido peroxi-carboxílico é um ácido mais fraco que o ácido carboxílico, pois sua base conjugada perde a estabilização extra por ressonância.

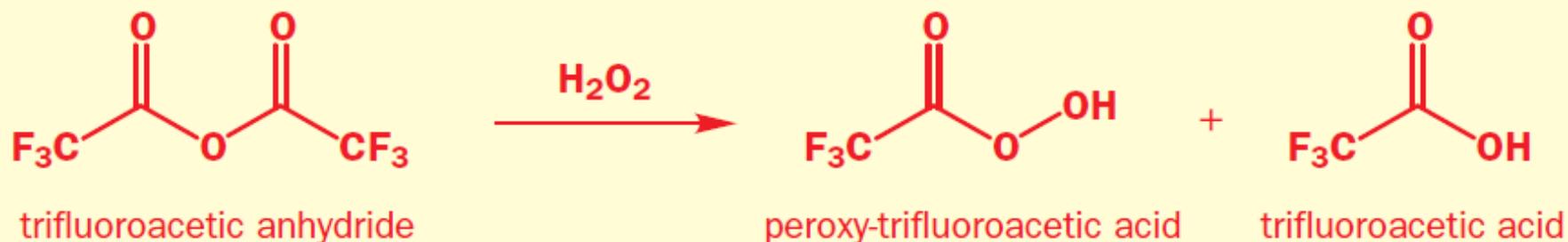
peroxy-carboxylic acid

Porém, a ligação O–O é fraca, portanto o LUMO  $\sigma^*$  é de baixa energia facilitando o ataque nucleofílico levando a geração de carboxilato o qual é uma base conjugada fraca (bom GS) devido a ressonância.

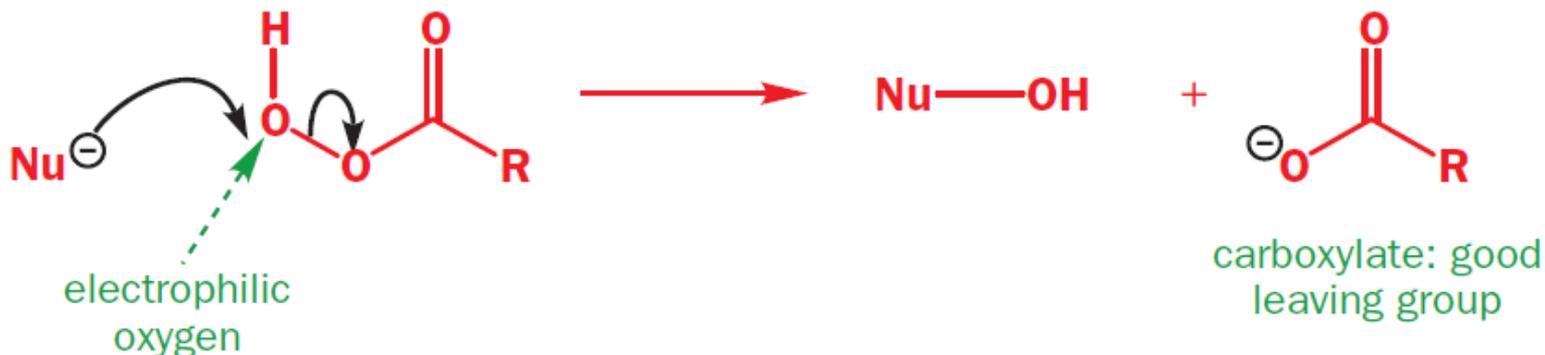


# Preparação de Peróxi-ácidos

A preparação dos peroxi-ácidos que são utilizados para transferência de oxigênio eletrofílico se dá pela reação do respectivo anidrido ácido com peróxido de hidrogênio ou Oxone ( $\text{KHSO}_5$ ).

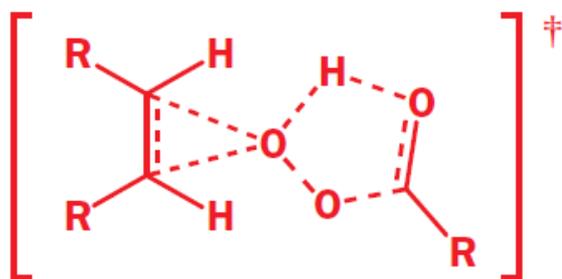
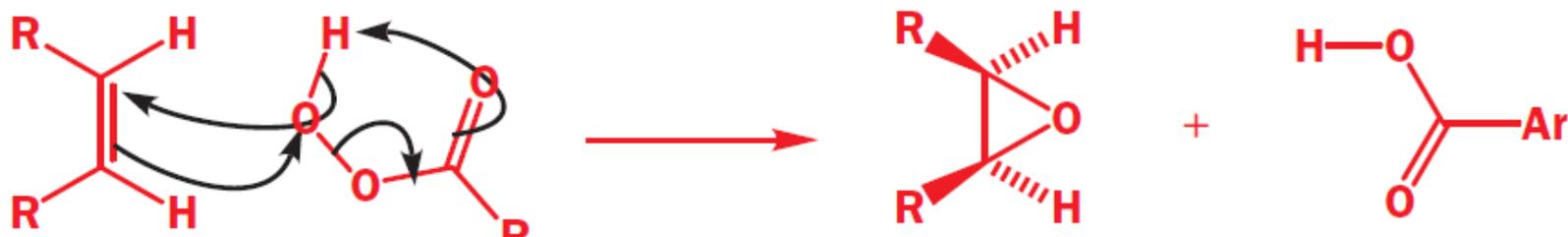


Como visto no slide anterior, o peroxi-ácido formado possui um oxigênio eletrofílico que pode ser facilmente atacado por um nucleófilo.



# Mecanismo de Epoxidação

Numa primeira observação o desenho deste mecanismo parece bastante complexo. Deve-se começar pelo ataque nucleofílico do alceno ao orbital  $\sigma^*$  da ligação fraca O–O levando a formação de uma nova carbonila.



transition state for epoxidation

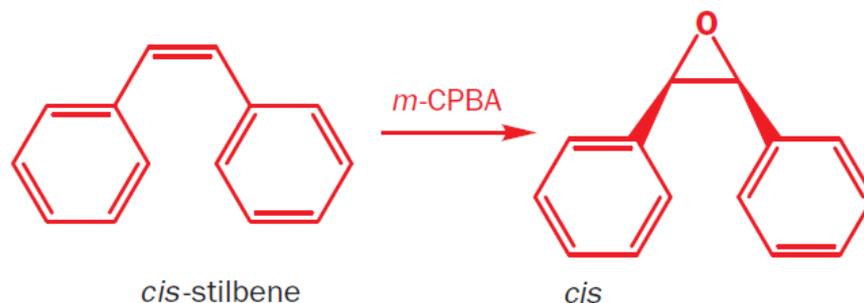
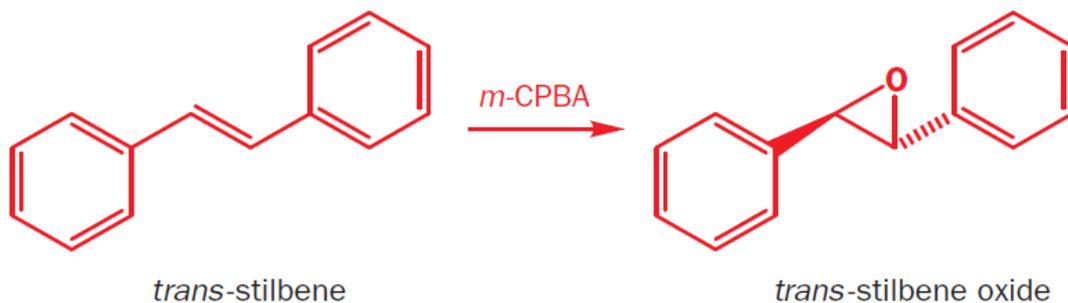
O ET desta reação representa um mecanismo concertado. Perceba que a epoxidação ocorre por uma das faces do alceno.

**Reação estereosseletiva ou estereoespecífica?**

# Estereosseletividade

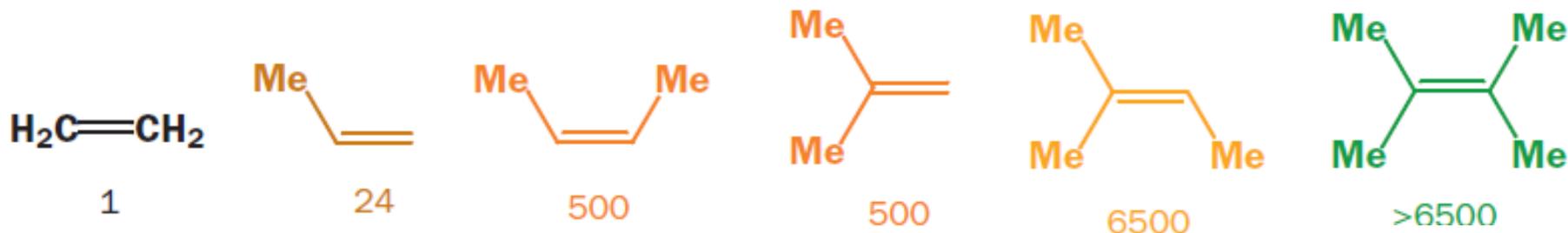
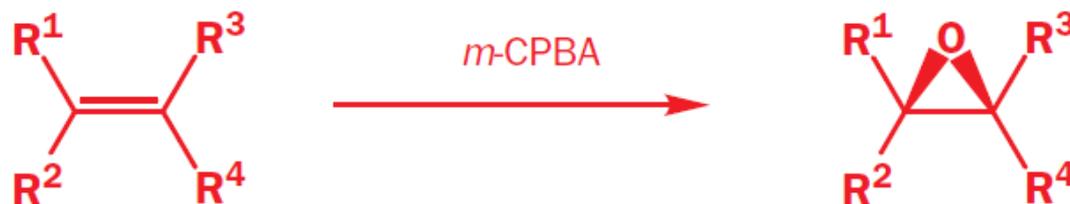
A estereosseletividade das epoxidações é mantida durante o curso da reação. Assim, alcenos *trans* levarão a formação dos epóxidos *trans*. Por sua vez, alcenos *cis* produzirão epóxidos *cis*.

## Exemplos



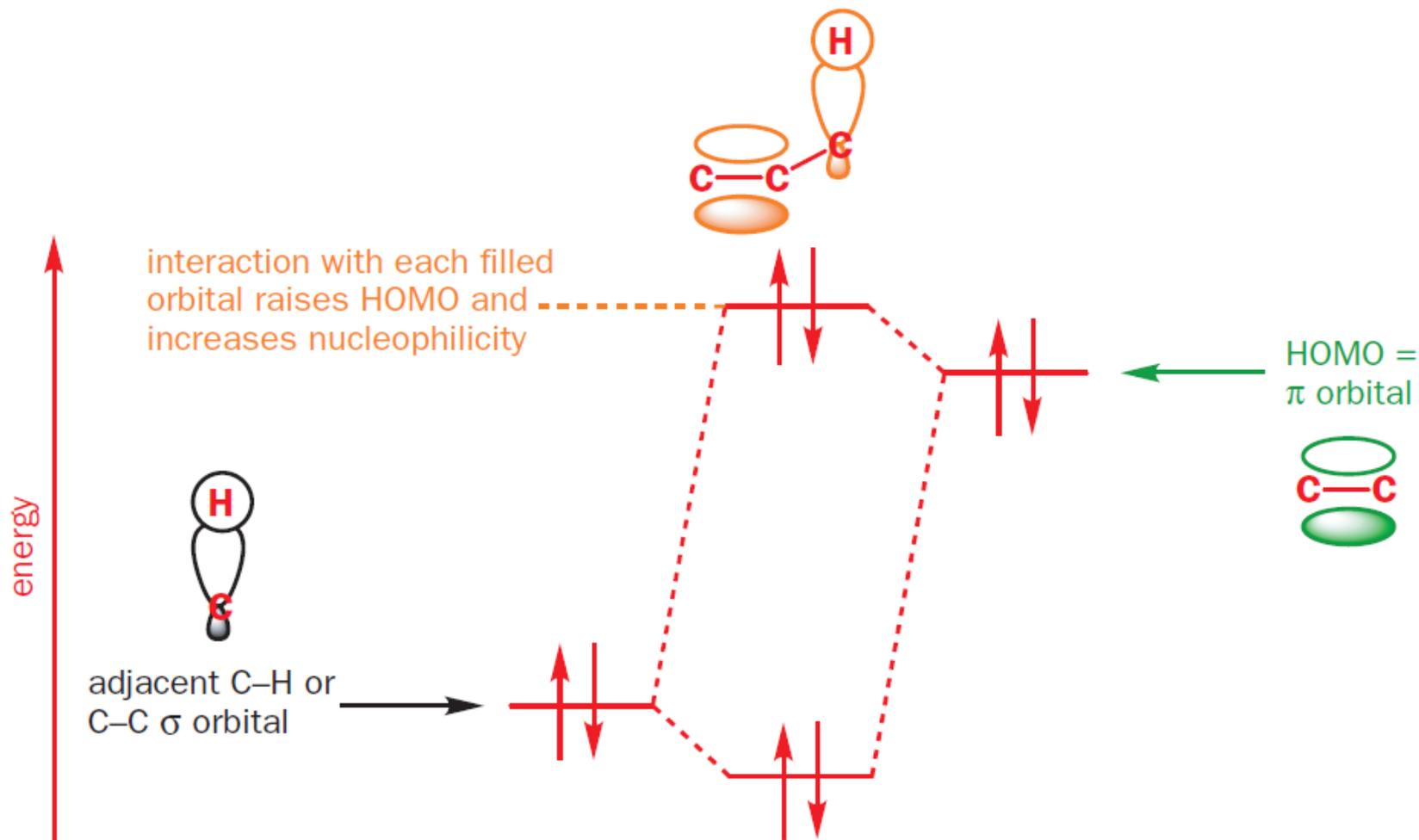
# Epoxidação vs Substituintes no alceno

Quanto mais substituído for o alceno, mais rápida ocorrerá a epoxidação.



A explicação para este fato é a mesma abordada para estabilidade de formação dos alcenos mais substituídos em reações de eliminação. Efeito hiperconjugativo da ligação  $\sigma$  vizinha.

# Efeito hiperconjugativo da ligação $\sigma$ vizinha explicado através de TOM.

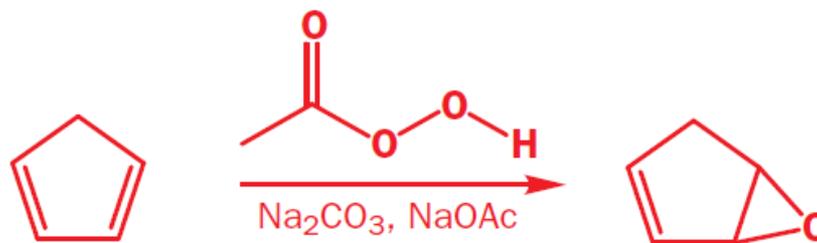


# Regiosseletividade

Neste caso, a diferença de reatividade foi utilizada a fim de obter-se a epoxidação regiosseletiva do alceno mais substituído.

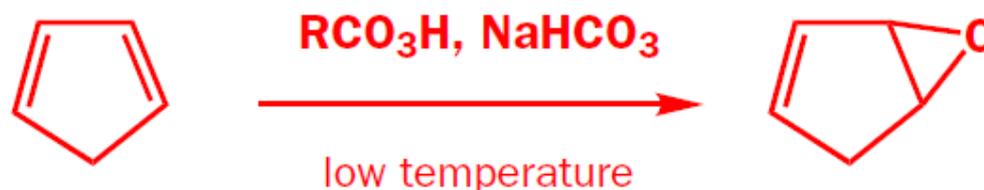


A epoxidação ocorre em apenas uma das duplas do dieno, pois o oxigênio atua retirando, por efeito indutivo, elétrons da segunda dupla impedindo uma nova epoxidação.



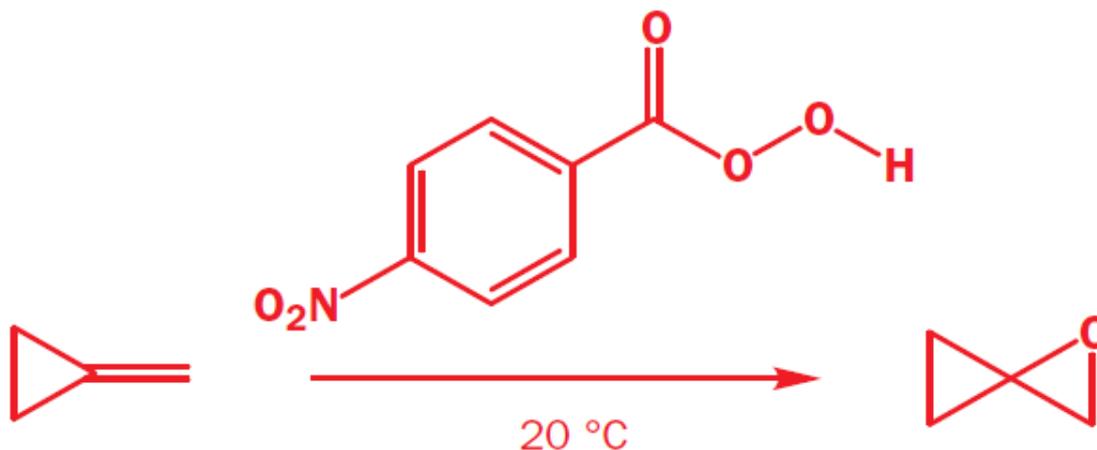
O par carbonato de sódio/acetato de sódio funciona como tampão. Lembre-se que a reação leva a formação de ácido acético o qual está em equilíbrio com acetato. Assim, o equilíbrio é deslocado para o lado do ácido acético retardando a reação.

**Exercício:** quando a reação abaixo é realizada a baixa temperatura e com um equivalente do peróxi-ácido em solução tamponada o mono-epóxi do ciclopentadieno é obtido. Por que essas precauções são necessárias para a dupla peroxidação não ocorrer?



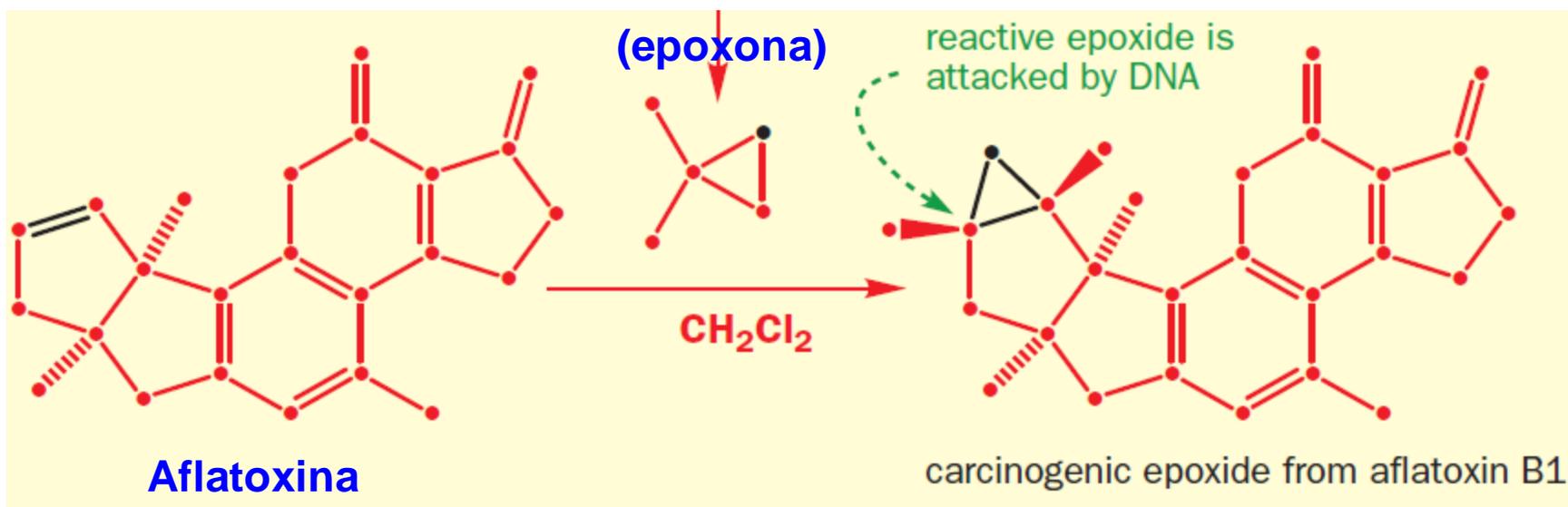
# Espiro Ciclos

Espiro epóxido obtido a partir de do emprego de peróxi-*p*-nitrobenzóico como oxidante que é um perigoso explosivo. A necessidade deste peróxi acido bastante reativo tem relação com a baixa reatividade do substrato.

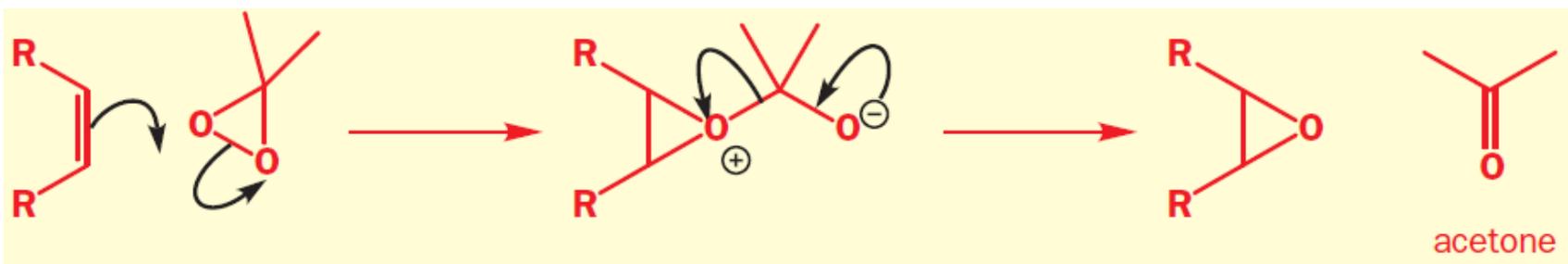


Espiro ciclos são ciclos os quais possuem um carbono adjacente a ambos ciclos.

Aflatoxinas estão entre os compostos mais carcinogênicos para o Ser Humano (fungos-origem natural!) e são encontrados em alimentos mofados. Estudos mostram que estes compostos ligam-se ao DNA.

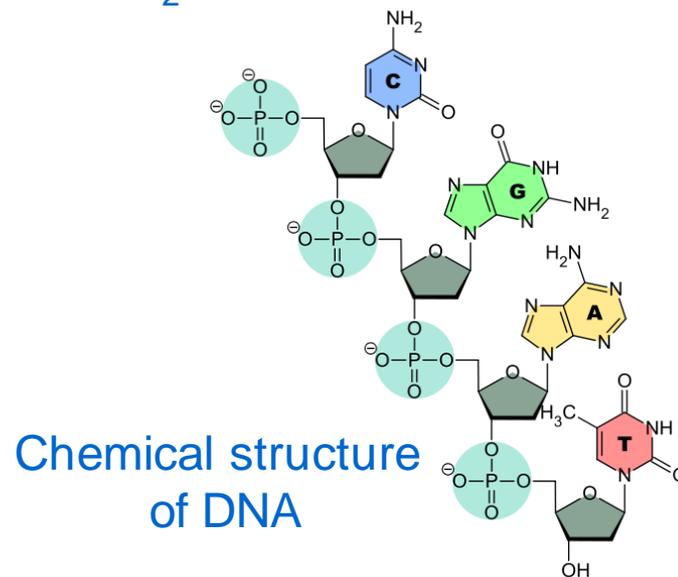
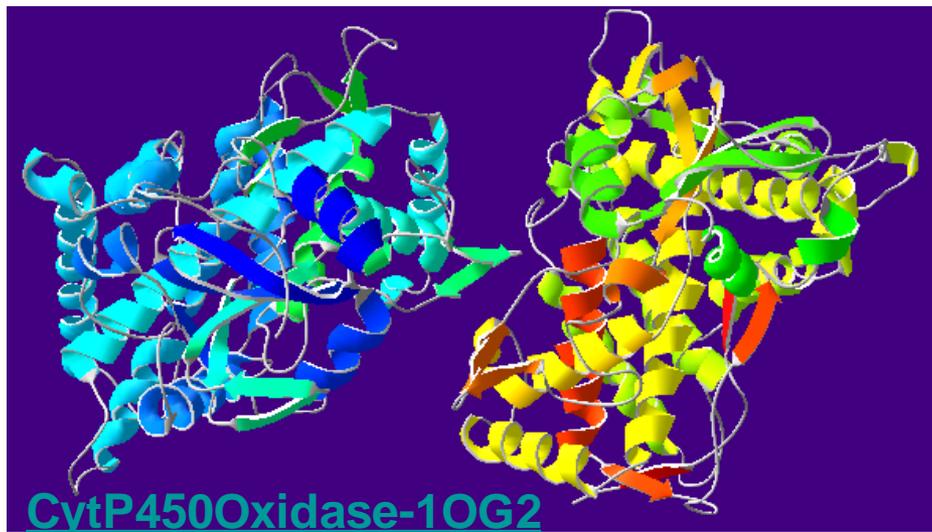
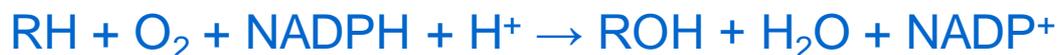
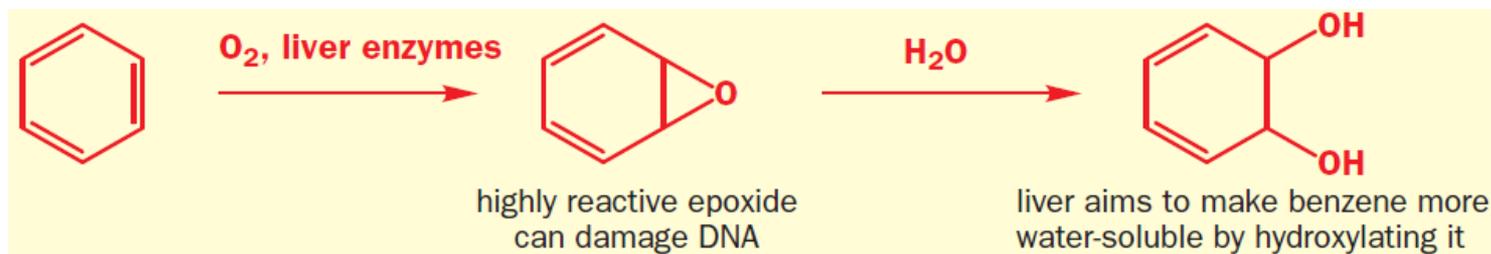


Dimetildioxirano (epoxona) é facilmente preparado pela oxidação de acetona com  $\text{KHSO}_5$ . Excelente reagente de transferência de O eletrofílico.



# Toxicidade do Benzeno

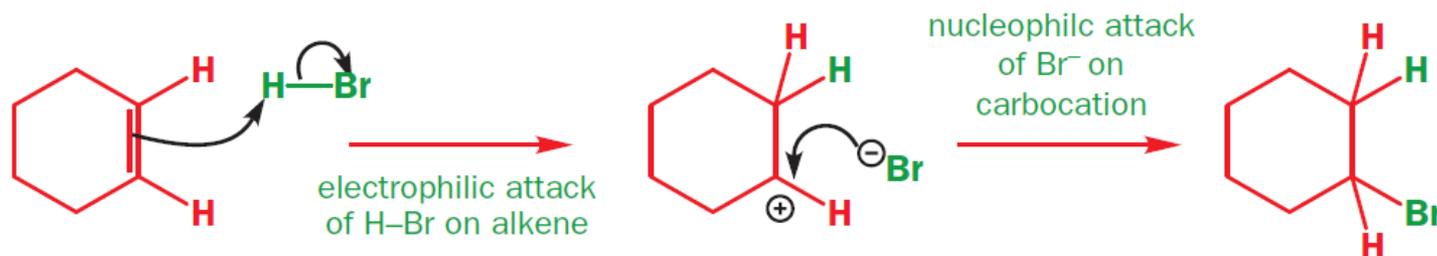
As enzimas do fígado tentam transformar benzeno em algum composto mais hidrossolúvel. Porém, o epóxido formado é extremamente reativo levando a danificação do DNA por processo semelhante a das aflotoxinas.



# Regiosseletividade

(Adição em meio ácido)

A adição eletrofílica em alcenos é regiosseletiva devido a formação de carboncátion mais estável.

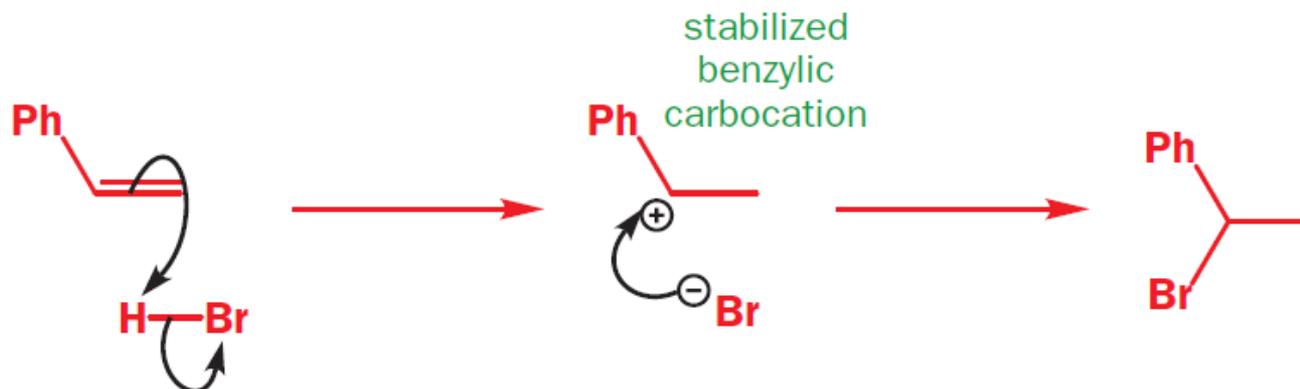


Como prever a regiosseletividade nas seguintes adições eletrofílicas quando os alcenos não são simétricos?

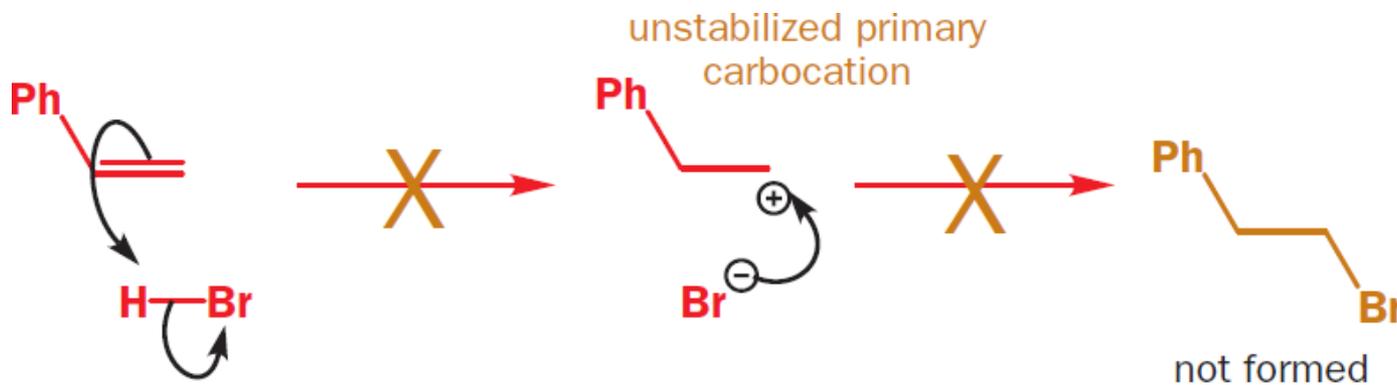


# Regiosseletividade

No primeiro caso tem-se o adição eletrofílica do hidrogênio no carbono mais hidrogenado (Markonikov). O importante é observar a formação do carbocátion benzílico muito estável.

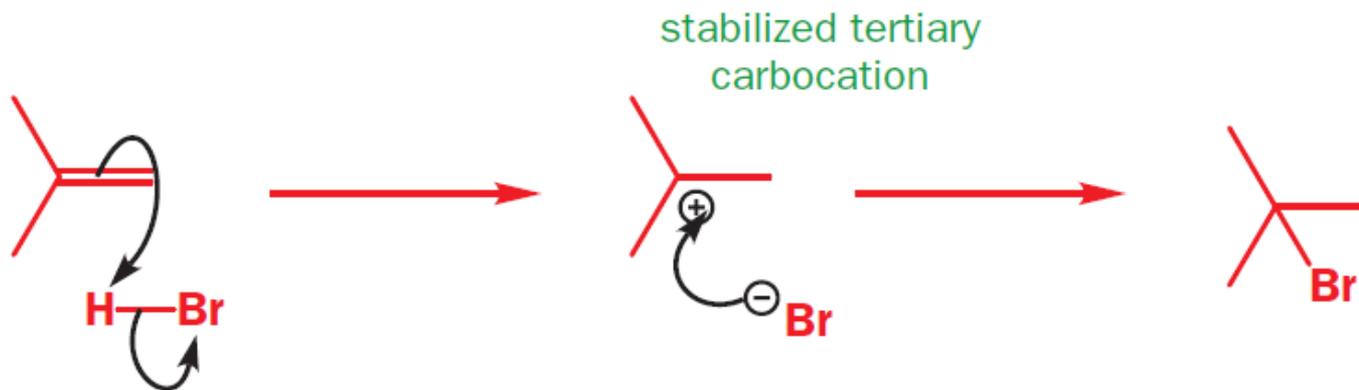


Não haveria possibilidade de formar um carbocátion primário. Assim, o brometo jamais atacaria o carbono primário adjacente.



# Regiosseletividade

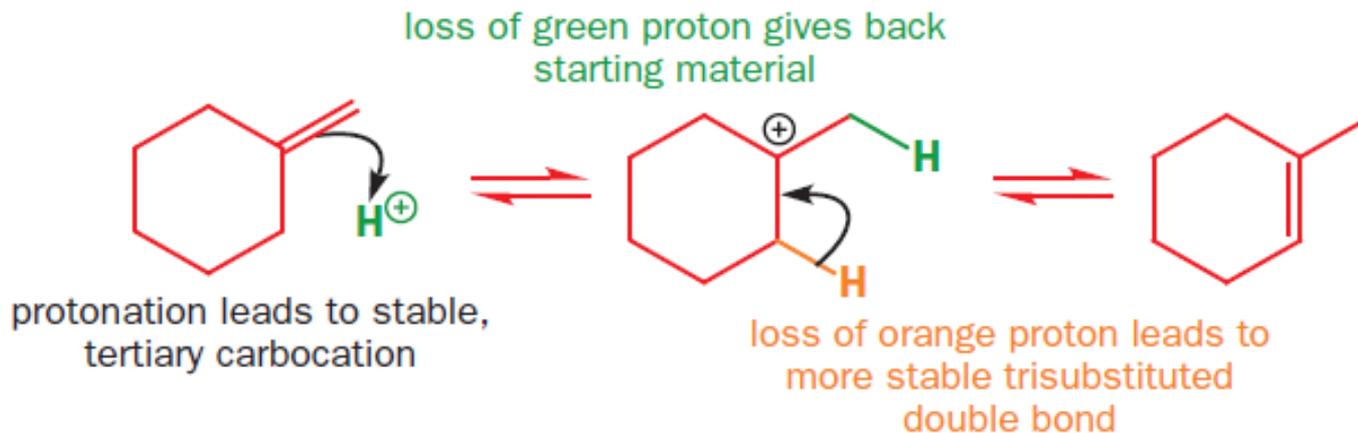
De modo semelhante ao caso anterior, o único produto obtido para adição eletrofílica é o brometo de *t*-butila, pois o carbocátion primário não seria formado.



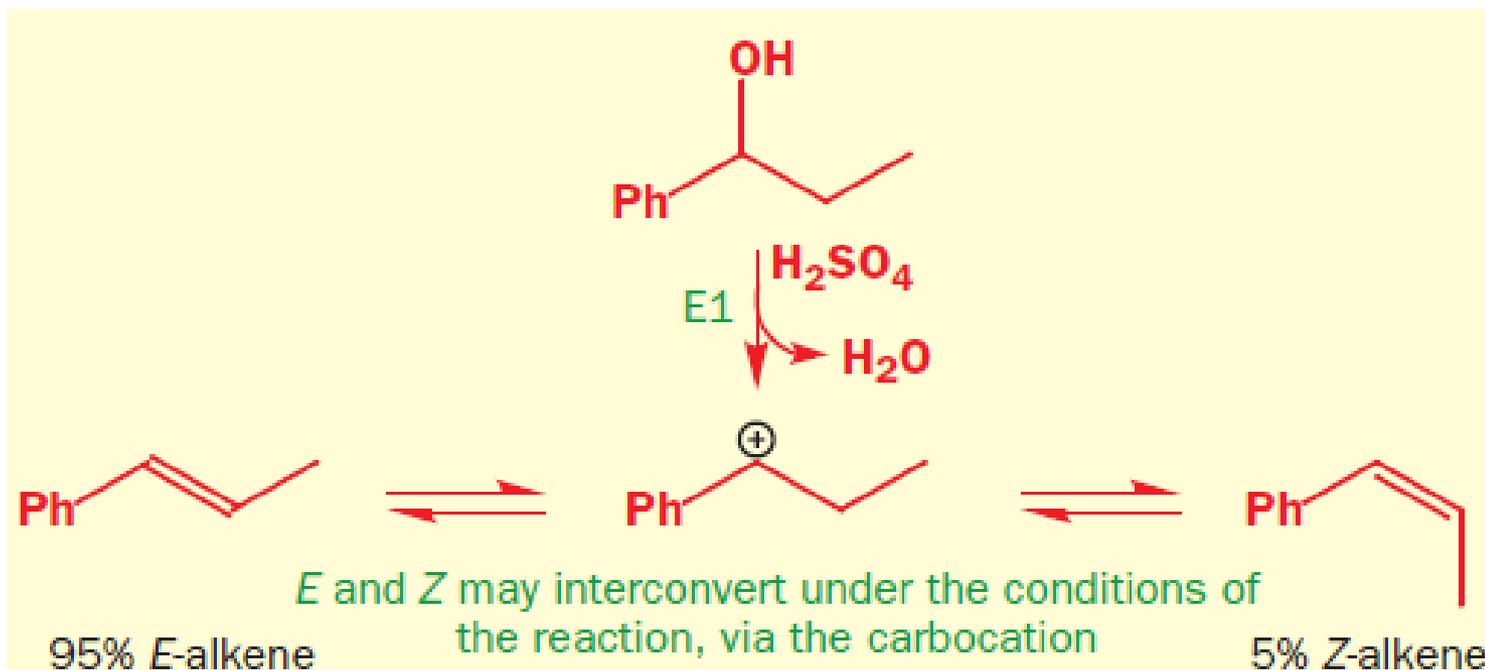
# Regiosseletividade

Após formação do carbocátion terciário estável, a eliminação pode ocorrer a partir de ambos hidrogênios (em verde ou amarelo). Essas reações estão em equilíbrio conforme representado pelas setas abaixo. Assim, é possível a formação do alceno mais substituído (termodinâmico) ou o menos, que neste caso é o material de partida.

isomerization of an alkene in acid

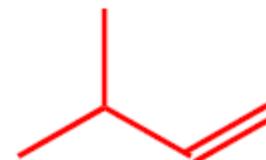
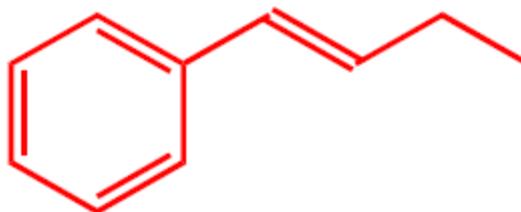
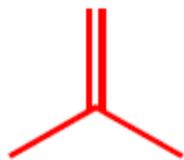


Como visto durante as eliminações,  $\text{OH}^-$  não é um bom GS. Uma maneira de transformá-lo em um melhor GS é proceder a reação em meio ácido protonando-o para permitir sua saída como  $\text{H}_2\text{O}$ .

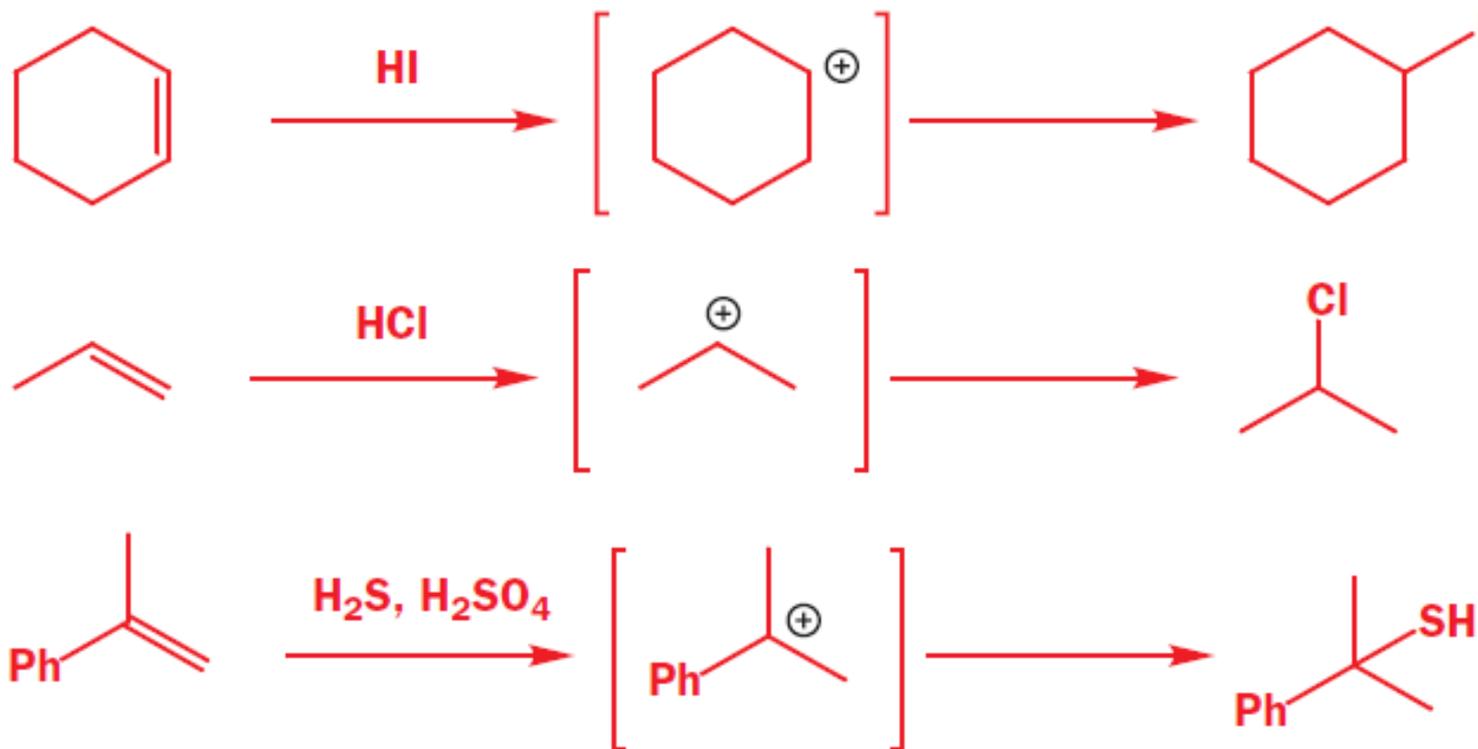


Deste forma, é possível transformar o produto cinético (*Z*) no termodinâmico (*E*).  
Esta reação foi vista nos mecanismos  $\text{E1}$

**Exercício:** aonde você esperaria que ocorra a adição eletrofílica de HCl nos seguintes alcenos?

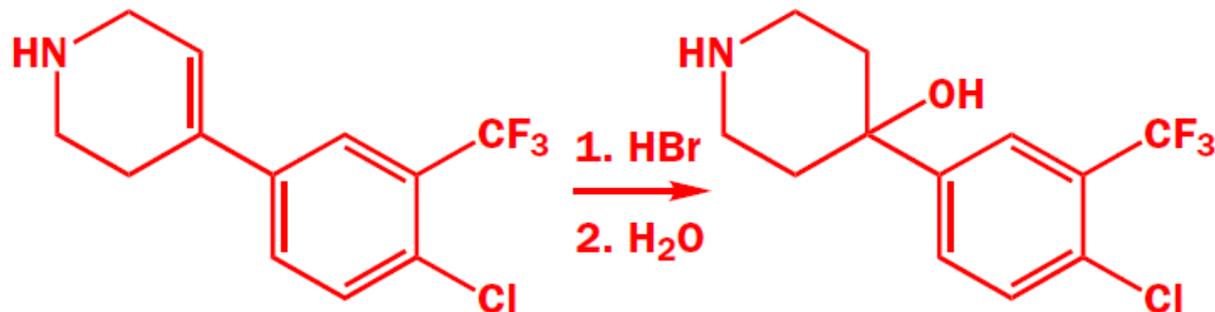


**E ainda, outros nucleófilos podem interceptar o carbocátion formado.**

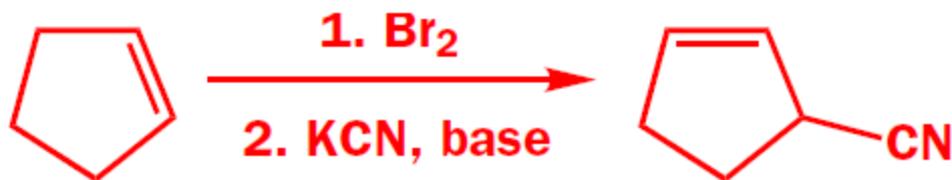


Perceba que após a formação do carbocátion há uma etapa de substituição igual a vista nas S<sub>N</sub>1.

**Exercício: dê o mecanismo para a seguinte reação:**

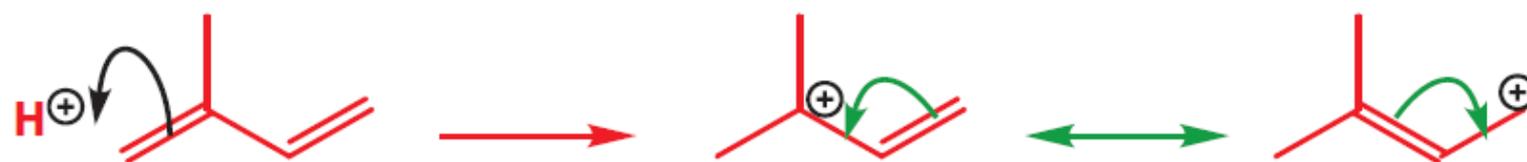


**Exercício: explique esse resultado:**

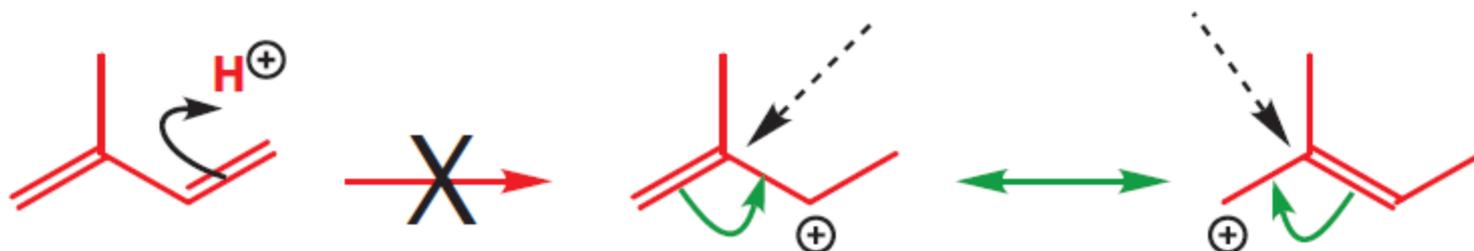


# Adição Eletrofílica em Dienos

Em dienos, o ataque eletrofílico pode ocorrer em qualquer uma das duplas formando um carbocátion alílico. Porém, no caso do isopreno esta substituição ocorre apenas em uma delas (figura acima) devido a estabilização extra causada pelo grupo metila.



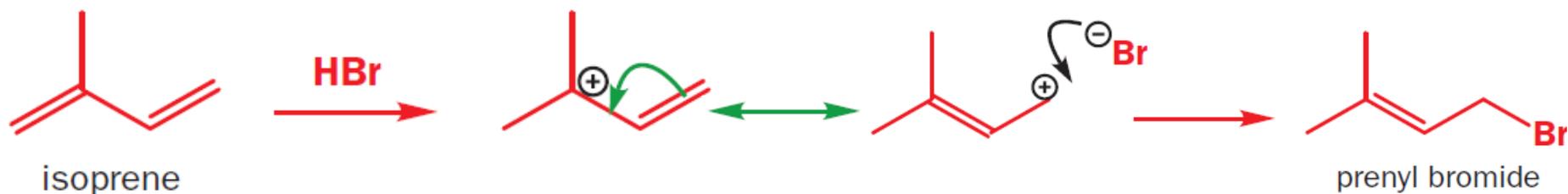
positive charge not delocalized on to this carbon, so Me cannot contribute to stability of cation



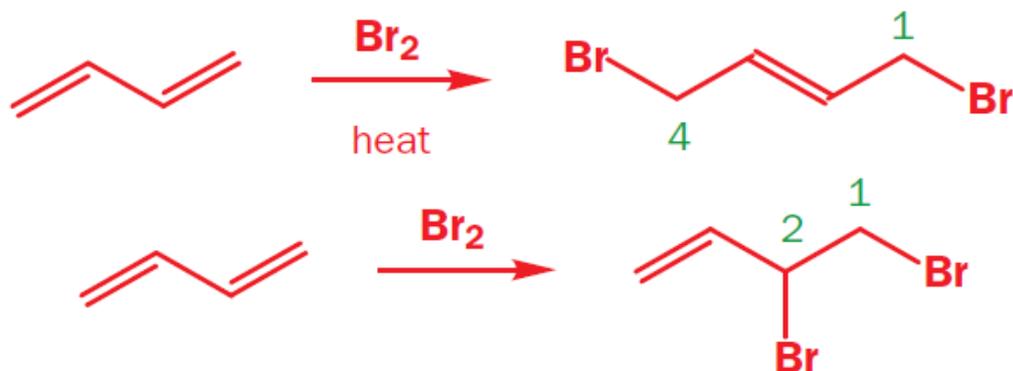
Note que a metila não ajuda a estabilizar o cátion formado (baixo).

# Adição Eletrofílica em Dienos

Apesar das duas formas canônicas possíveis, o ataque do brometo procederá pelo lado de menor impedimento estérico.



Porém, utilizando-se bromo molecular, tem-se a possibilidade de formação de dois isômeros constitucionais.

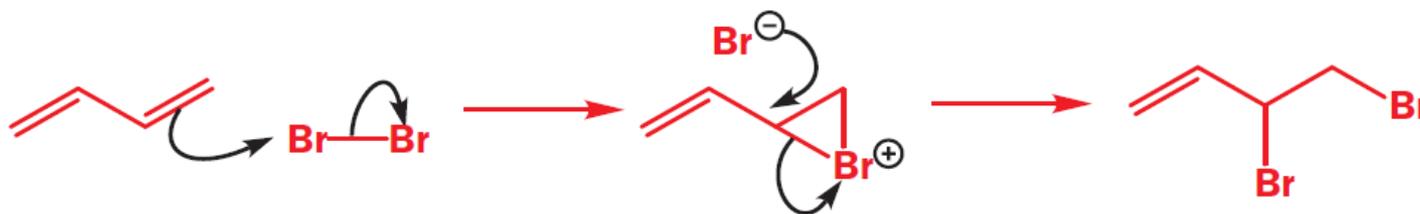


Qual deles formará mais rapidamente e Por quê?

# Produto Cinético vs Termodinâmico

## Produto cinético

Produto cinético de uma reação é aquele que é gerado mais rapidamente (menor energia de ativação), mas que nem sempre é o mais estável (neste caso: alceno menos substituído é formado pelo ataque do brometo ao carbono mais impedido).

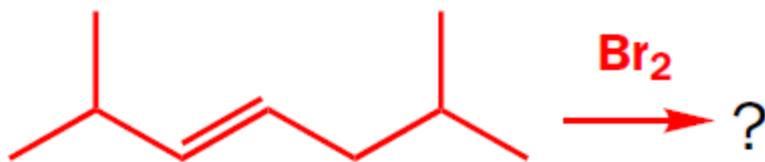


## Produto termodinâmico

Produto termodinâmico (neste caso: alceno mais substituído é gerado pelo ataque do brometo ao carbono menos impedido) é o mais estável, porém o produto, as vezes, necessita de mais tempo para ser formado.

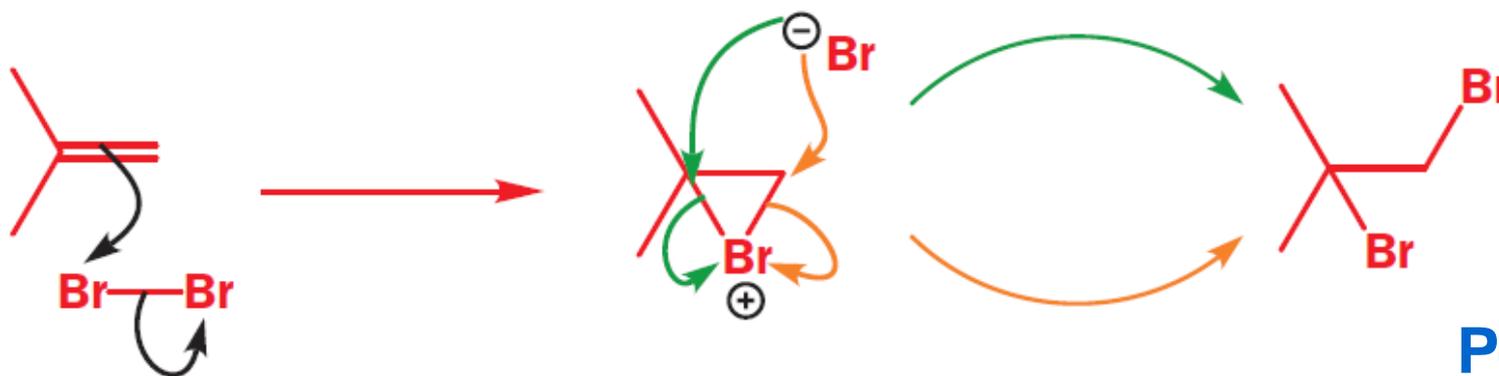


**Exercício:** sugira o mecanismo e os produtos formados nas seguintes reações:



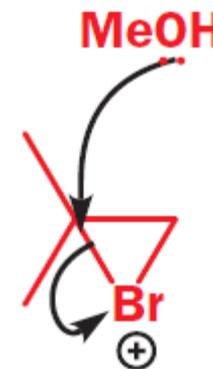
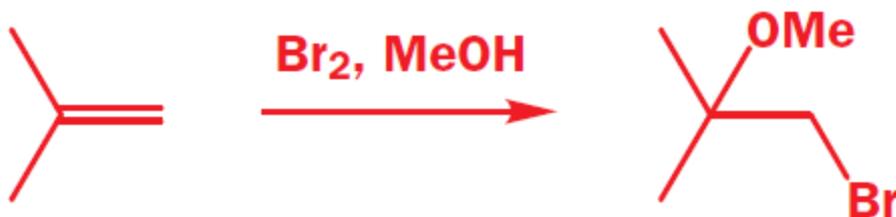
# Regiosseletividade

Íons bromônios abrem o anel regiosseletivamente. No caso de alcenos assimétricos esta observação não é importante, pois o produto gerado independe da forma de abertura do anel.

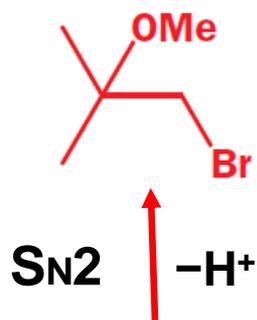


Por que?

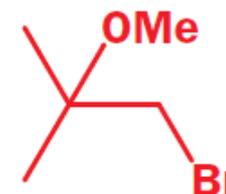
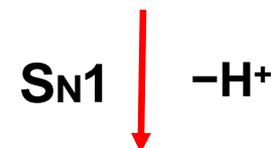
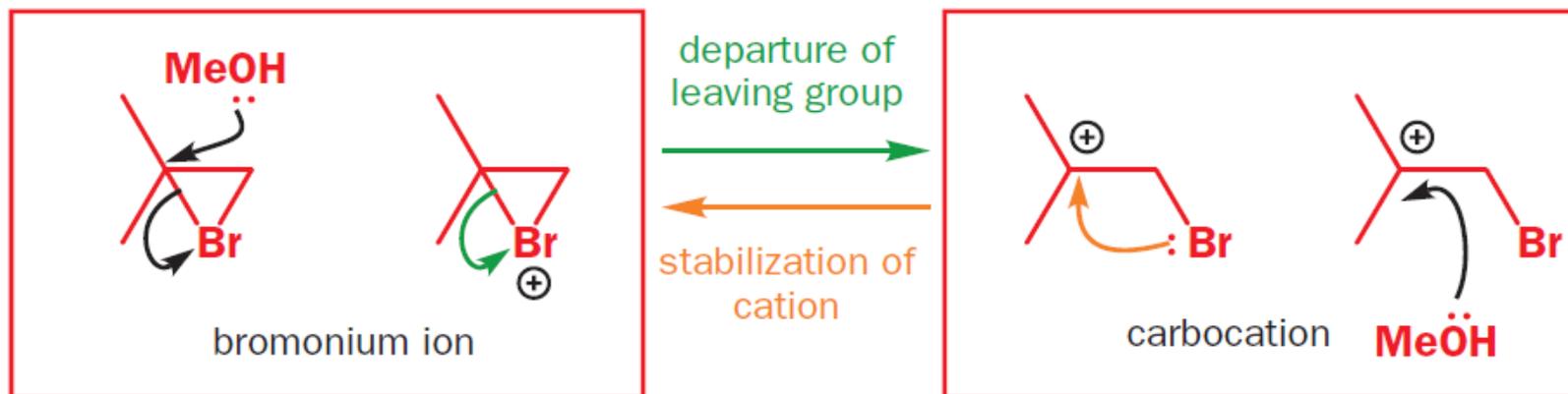
Porém, utilizando-se um solvente reativo como metanol, o ataque procederá no carbono mais estericamente impedido.



SN1 ou SN2?



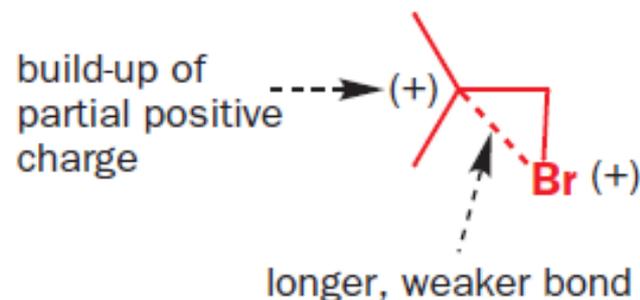
# Como resolver esse quebra cabeças?



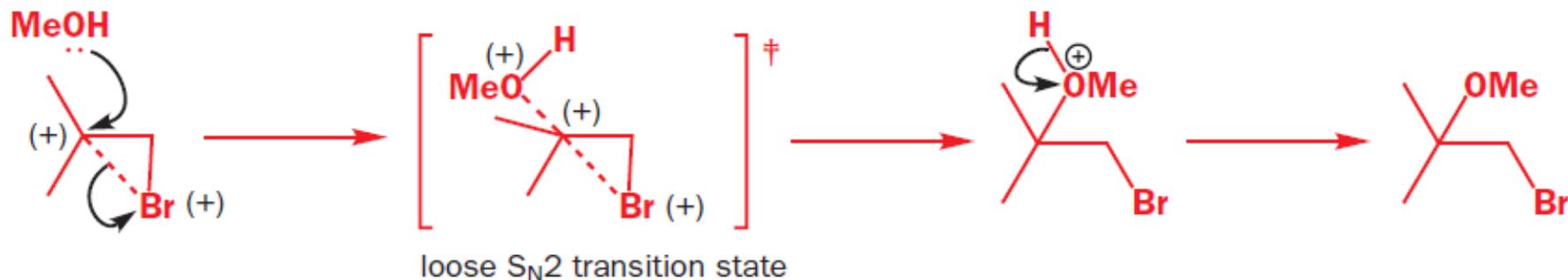
A reação segue um mecanismo SN1 ou SN2?

# SN1 OU SN2?

A reação anterior procede por um mecanismo intermediário ao SN1 e SN2. Com a formação do bromônio é criada uma carga parcial positiva no carbono terciário e no bromo. Como consequência, ocorre a formação de uma ligação C-Br longa e fraca.

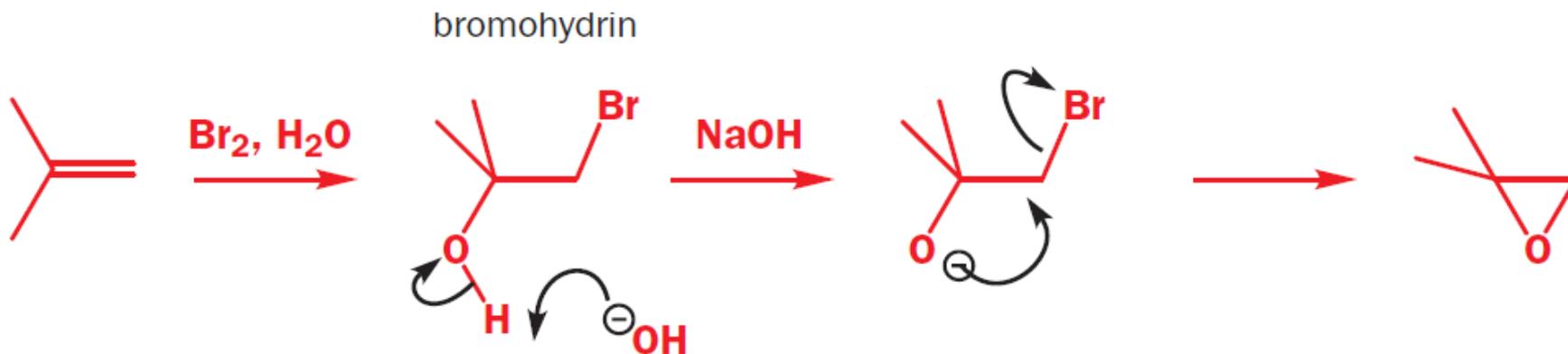


O nucleófilo ataca o carbono mais impedido, porém com uma carga parcial positiva, procedendo via uma SN2 diferente. Este tipo de SN2 é chamada de SN2 *loose*.



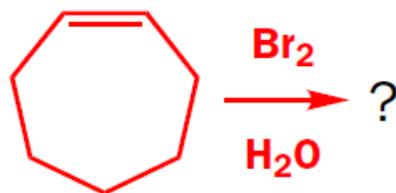
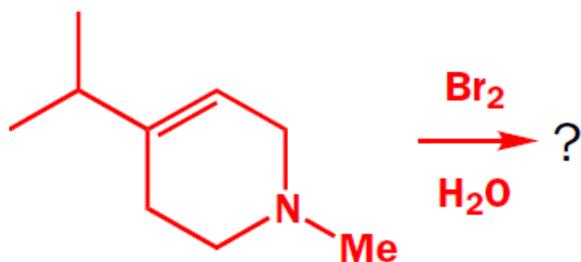
# Bromoidrinas

A preparação de epóxidos também pode ser realizada a partir de bromoidrinas formadas pela reação do respectivo alceno com bromo molecular em água. A bromoidrina é desprotonada por hidróxido gerando o intermediário bromoalcóxi. Finalmente, reação  $S_N2$  leva a formação de epóxido e liberação de brometo.



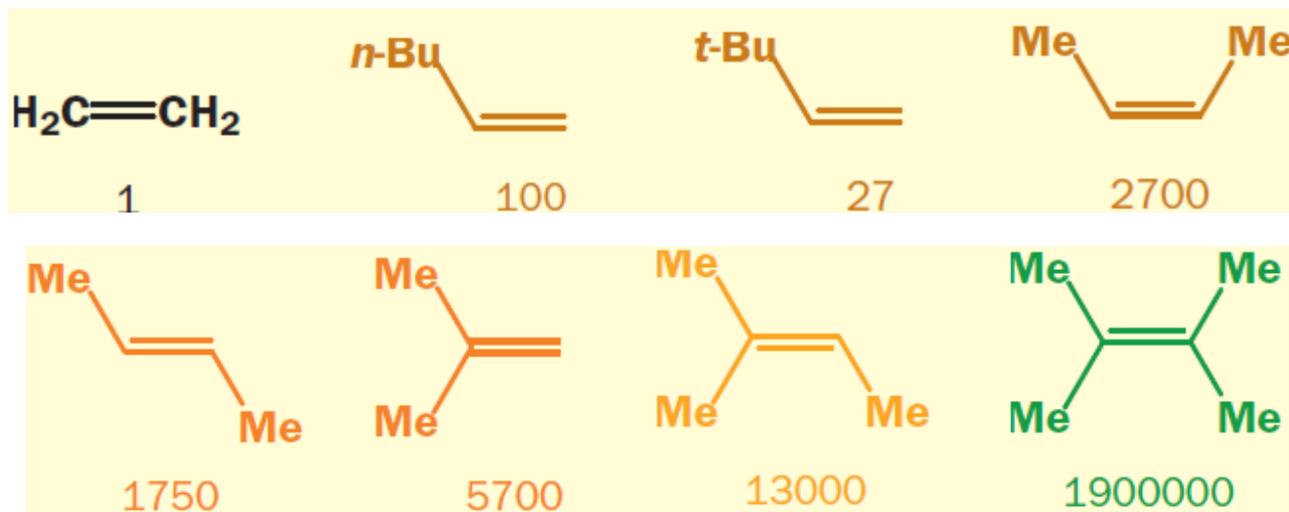
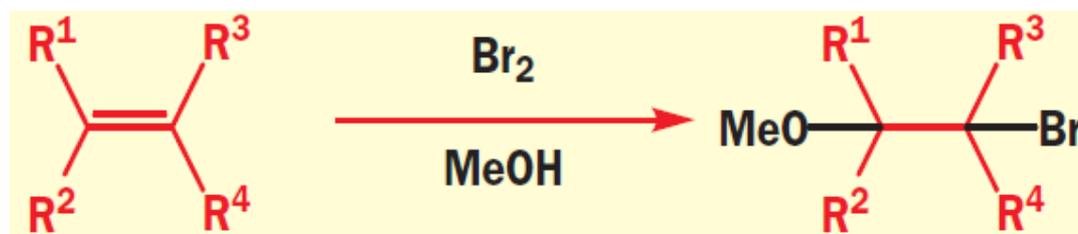
A vantagem deste método é a de se evitar a utilização de peroxi-ácidos.

**Exercícios:** qual serão os produtos de adição de bromo aquoso aos seguintes alcenos:



# Vel. de brominação de Alcenos

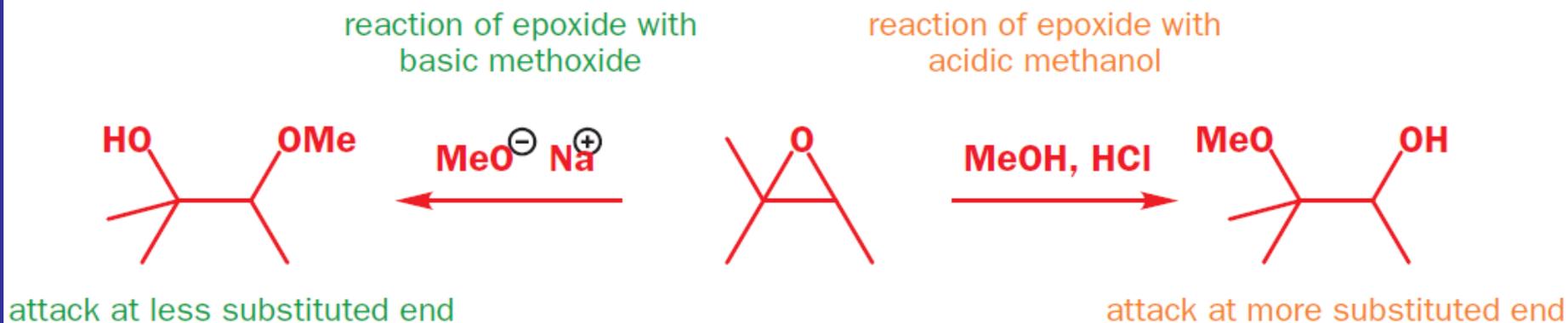
A velocidade de brominação de alcenos segue a mesma lógica apresentada para halogenação e epoxidação de alcenos. Por que?



Efeito hiperconjugativo aumento da densidade de elétrons na dupla mais substituída.

# Regiosseletividade em Epóxidos

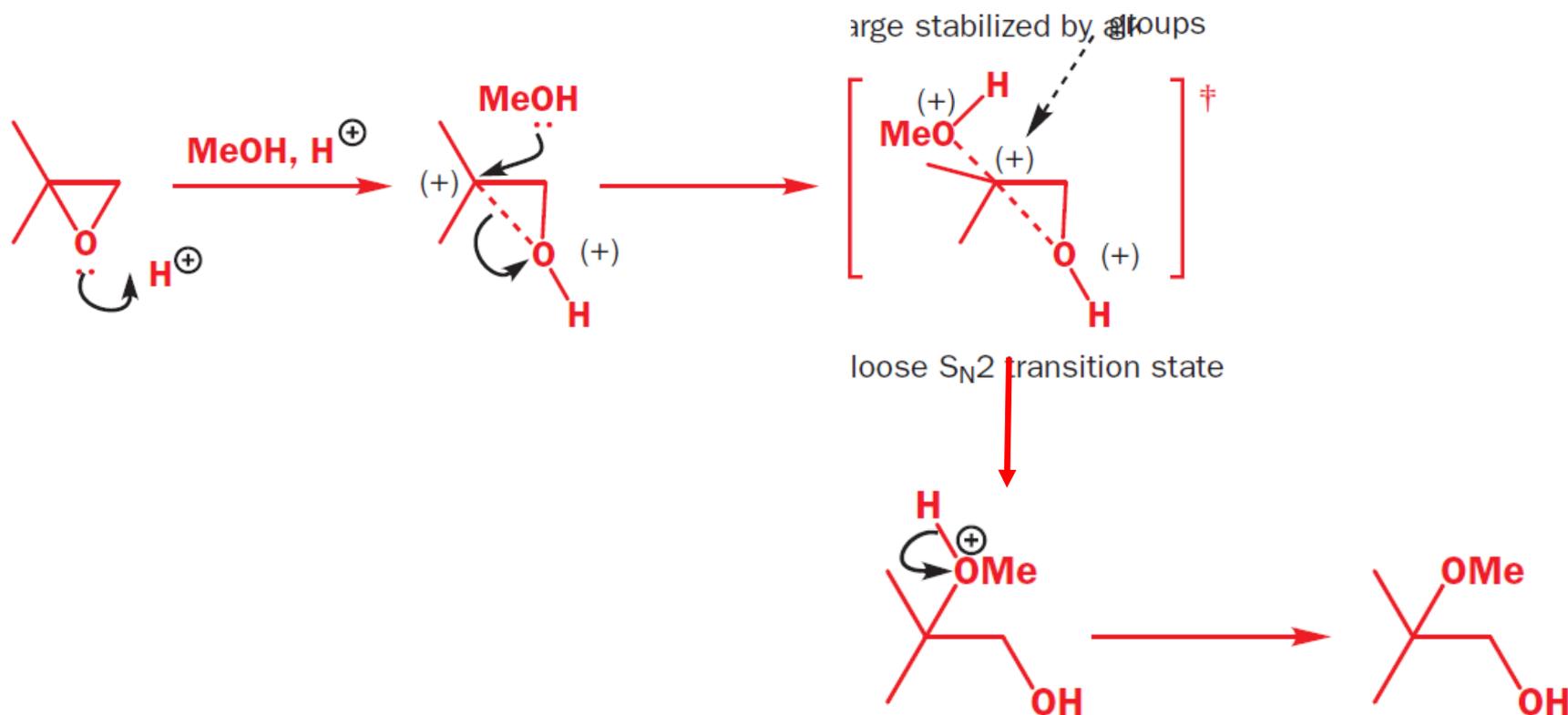
A regiosseletividade de abertura de epóxidos depende das condições experimentais empregadas. Em meio ácido, a reação procede via  $S_N2$  loose levando ao ataque no carbono mais substituído resultando no produto termodinâmico.



Por sua vez, quando a reação é realizada em meio básico (Nu forte) o ataque procede no carbono menos substituído através de um mecanismo  $S_N2$  resultando no produto cinético.

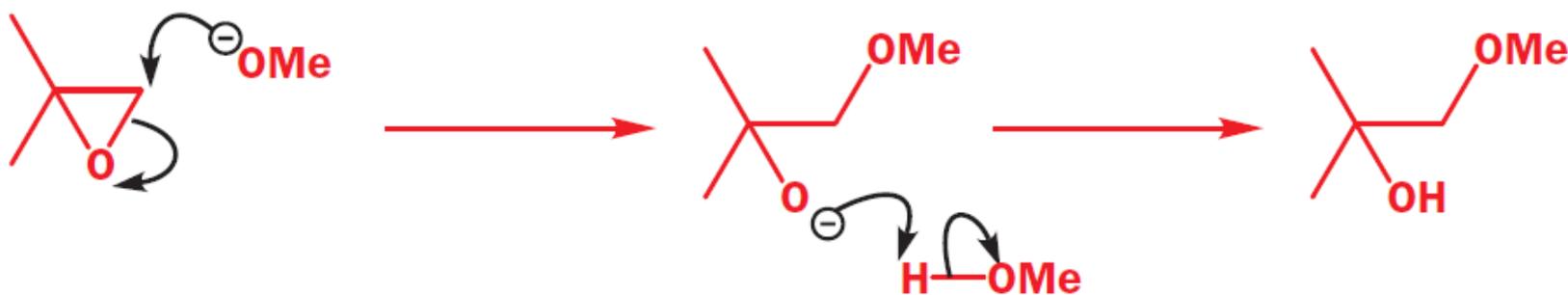
# ET S<sub>N</sub>2 loose para Epóxidos

Após protonação do oxigênio, ocorre a formação de uma ligação fraca C–O. O ataque do solvente acontece no carbono mais impedido como foi discutido para o bromônio.



# Epóxidos

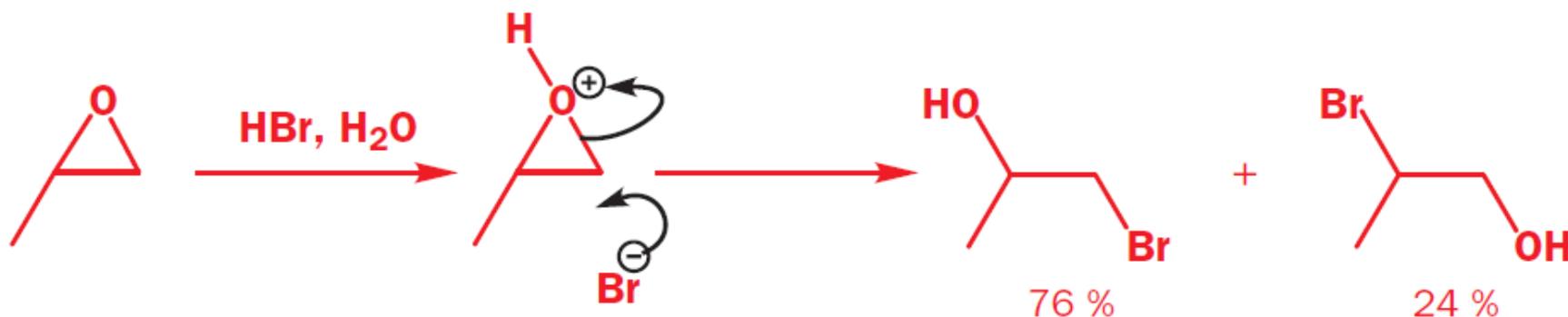
Quando a reação ocorre em meio básico não há, evidentemente, protonação do oxigênio. Sendo o nucleófilo forte, o ataque ao carbono menos impedido ocorre via  $S_N2$ .



Lembrando que o  $pK_a$  de álcoois terciários é em torno de 18, enquanto que primários são semelhantes a 16. Assim, a formação da base mais fraca será facilitada em meio metanólico.

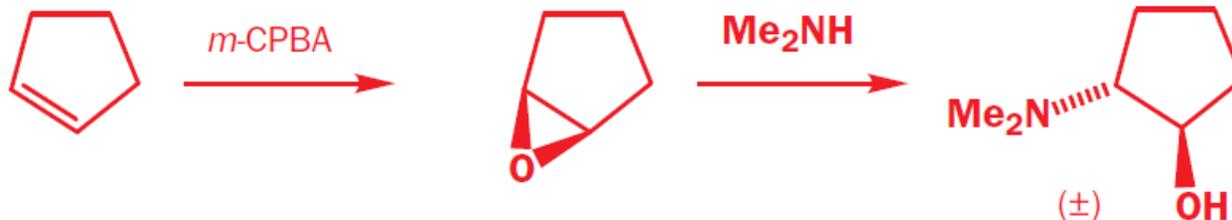
# Epóxidos

Os casos anteriores de abertura de epóxidos em meio ácido eram extremas (carbono terciário). Perceba, no exemplo abaixo, que haverá competição na regioseletividade. Ou seja, ataque no carbono com carga parcialmente positiva *versus* ataque no carbono mais desimpedido levando a formação de dois isômeros em 3:1.

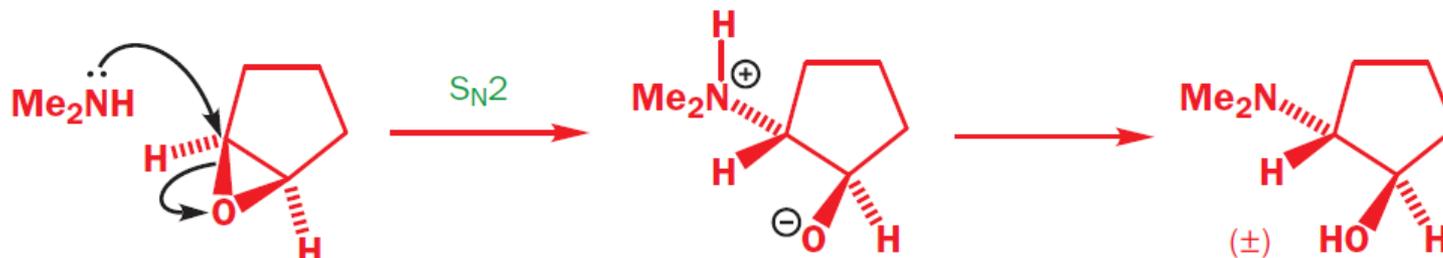


## O ataque nucleofílico em epóxidos simétricos leva a formação de uma mistura racêmica. Por que?

Epoxidação do cicloexeno com ácido metacloroperbenzóico leva ao respectivo epóxido. Abertura do epóxido com dimetilamina gera o amino álcool racêmico *anti*.

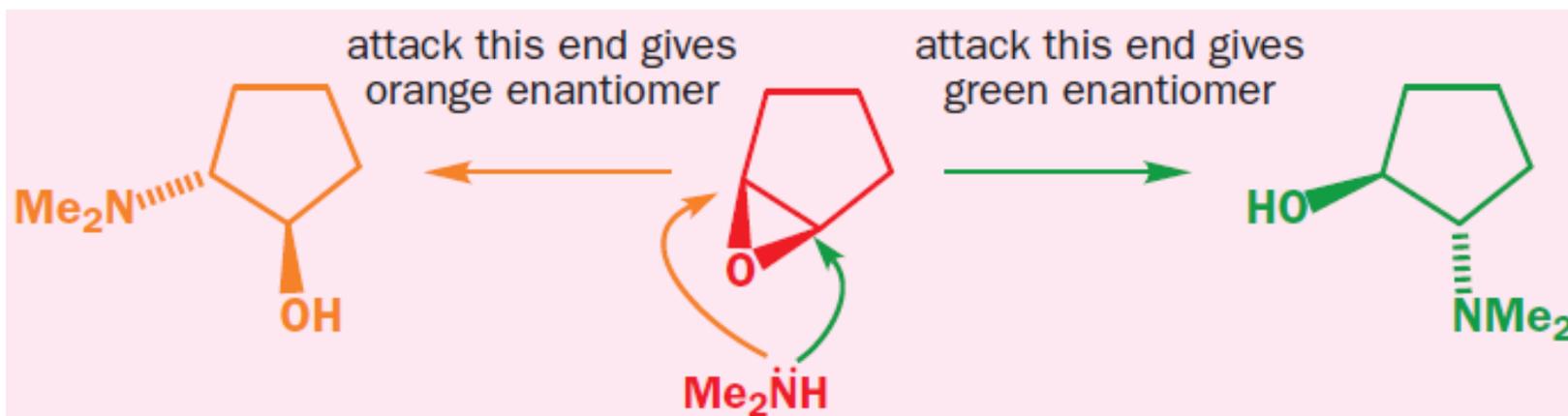


O ataque nucleofílico ocorre pelo lado oposto do epóxido via  $\text{S}_{\text{N}}2$ . Porém, como a molécula é simétrica, a probabilidade de atacar um dos dois carbonos do epóxido levando ao produto *anti* é igual.

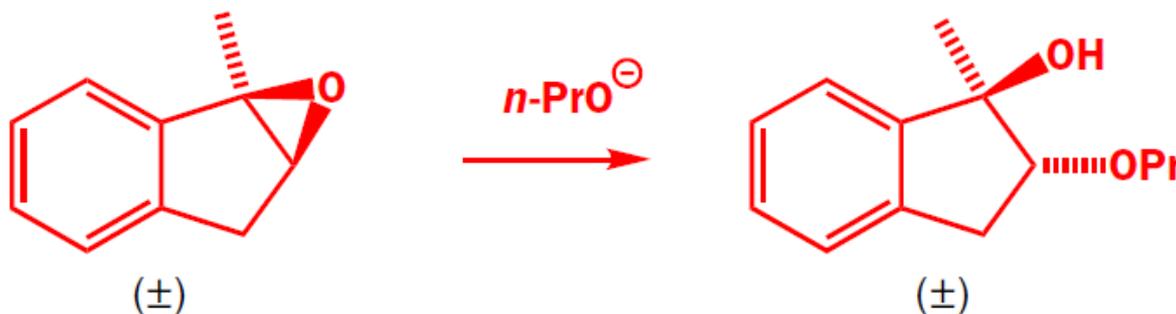
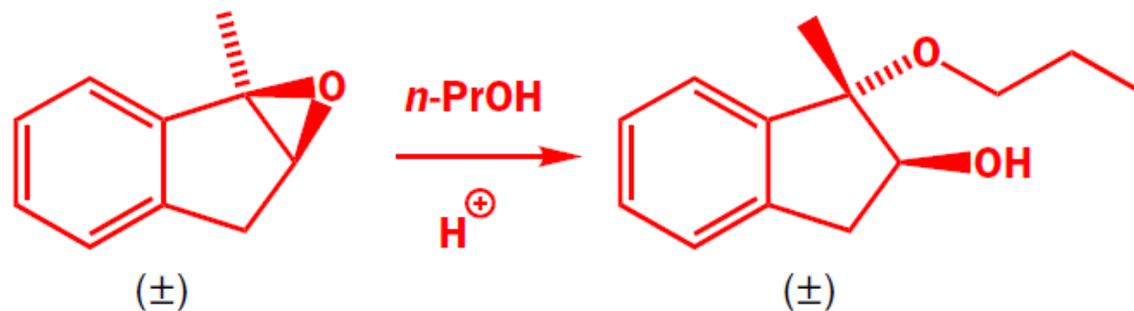


# Produto *anti* Racêmico

Como discutido no slide anterior, o ataque do nucleófilo tem a mesma probabilidade de ocorrer em qualquer dos lados do epóxido para formação do produto *anti*. Como consequência, o produto racêmico é obtido.

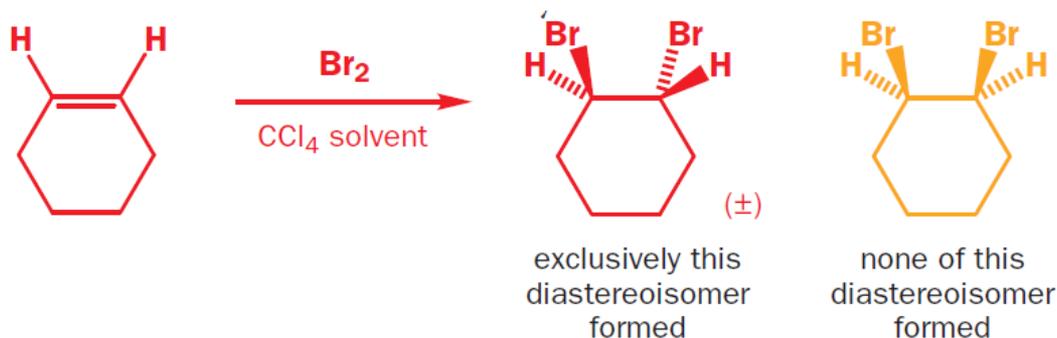


**Exercício:** explique se as presentes reações devem ocorrer via  $S_N1$ ,  $S_N2$  ou  $S_N2$  loose. Apresente o mecanismo.

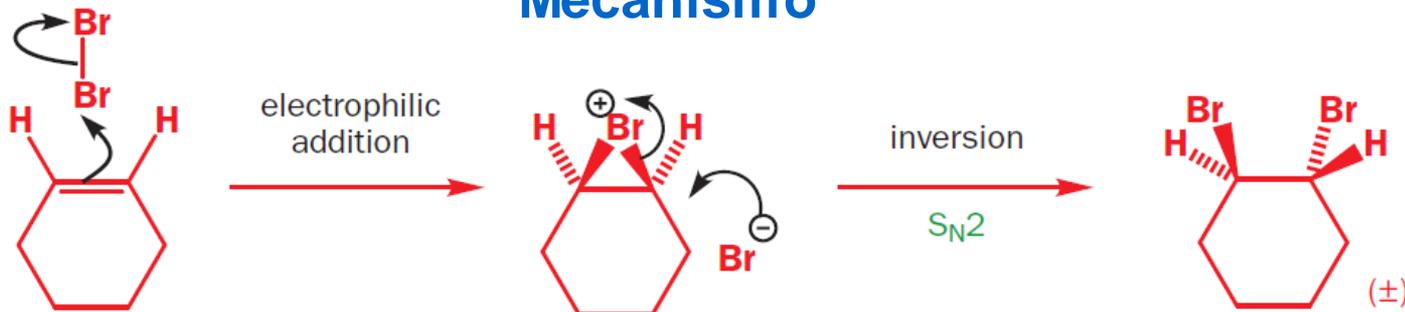


# Produto *anti* Racêmico

De modo semelhante, tratamento do cicloexeno com bromo molecular em tetracloreto de carbono (solvente bastante inerte, porém banido!!! Potencial destruidor da camada de ozônio.) leva a formação do respectivo 1,2-dibromo *anti* racêmico. Evidências que o ataque do brometo ao bromônio ocorra por  $S_N2$ .

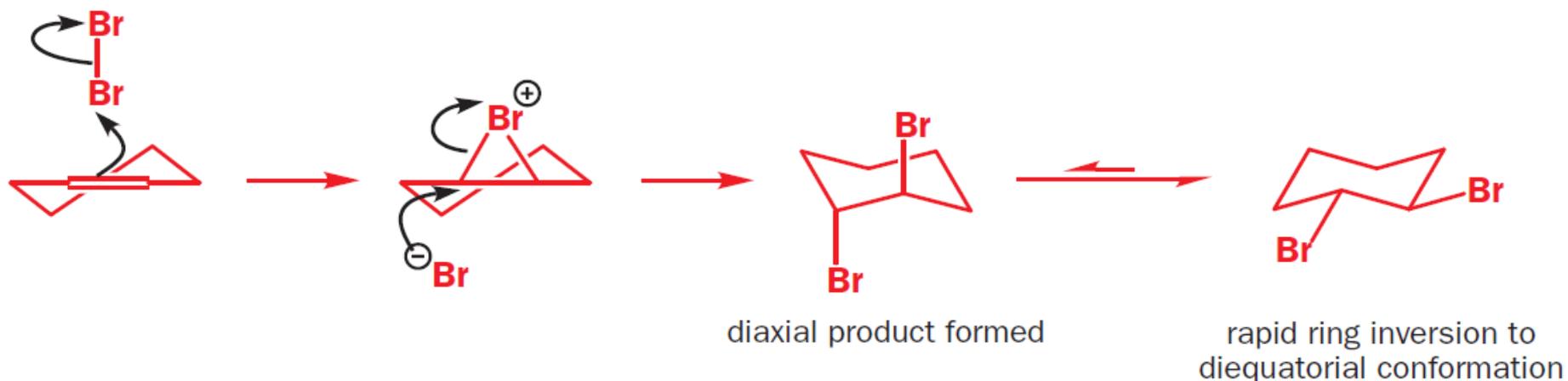


## Mecanismo



# Produto *anti* Racêmico

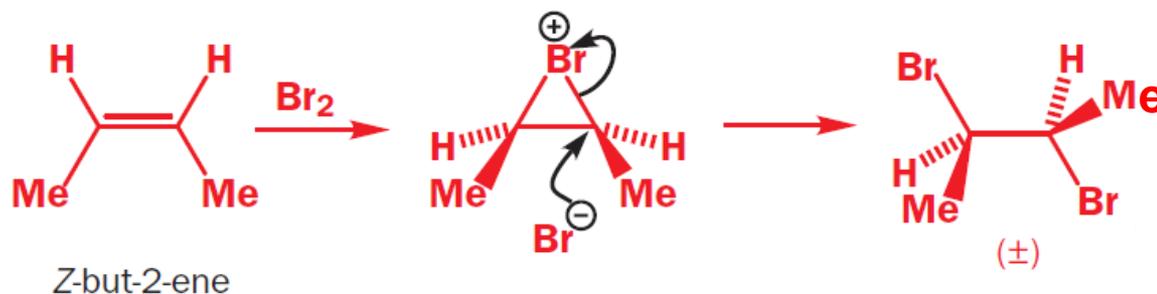
O cicloexeno não é uma molécula planar. Mas, em virtude da dupla ligação no cicloexano, 4 carbonos podem ficar no mesmo plano. O íon bromônio quando formado leva a um produto diaxial que rapidamente sofrerá uma inversão a fim de formar a conformação di-equatorial.



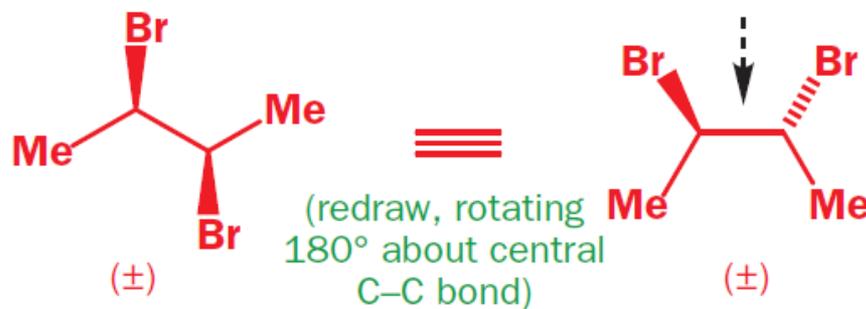
**Adição estereosseletiva ou estereoespecífica?**

# Produto *Syn* – Adição *anti*

Pelo mesmo princípio, alcenos *cis* levarão a formação do composto 1,2-dibromado *syn*. Porém, a adição do brometo ao bromônio ocorre de forma *anti*. Adição estereoespecífica.

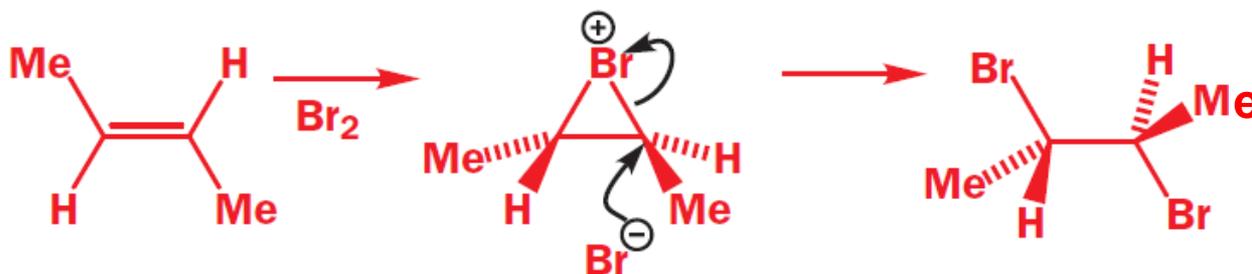


Colocando-se o maior número de carbonos (cadeia principal) no plano, seguindo de rotação de  $180^\circ$  em torno da ligação  $\sigma$  percebe-se que o isômero formado é o *anti*. Importante salientar que, neste caso, o diastereoisômero formado é racêmico.



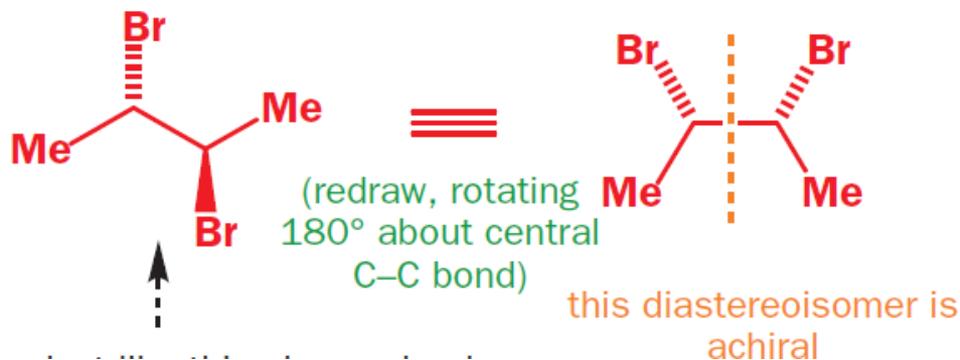
# Produto *anti* – Adição *anti*

Alcenos *E* (*trans*) levarão a formação dos respectivos 1,2-dibromo ao diastereoisômero *anti*, porém racêmicos. Adição estereoespecífica.

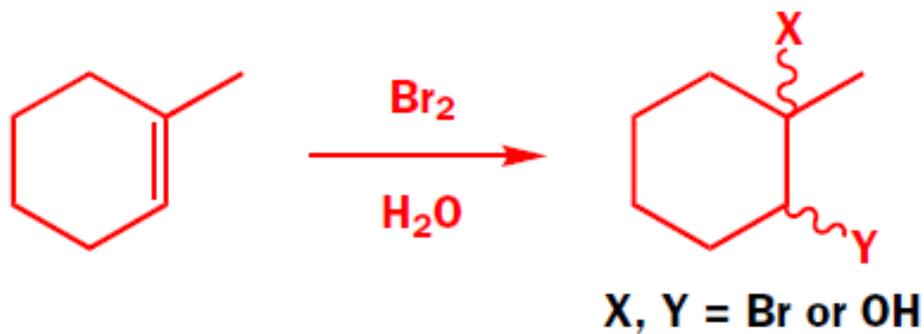


*E*-but-2-ene

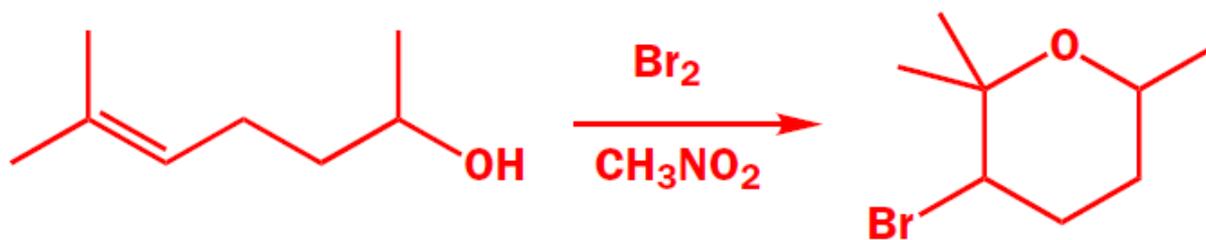
Rearranjando de modo semelhante ao feito no slide anterior, o produto formado, neste caso específico, é meso (aquiral). Todavia, se trocássemos uma das metilas por um outro grupo alquila teríamos o par de diastereoisômeros *anti*.



**Exercício:** bromação em meio aquoso do seguinte alceno gera apenas um único produto. Qual a estrutura e estereoquímica do produto formado?



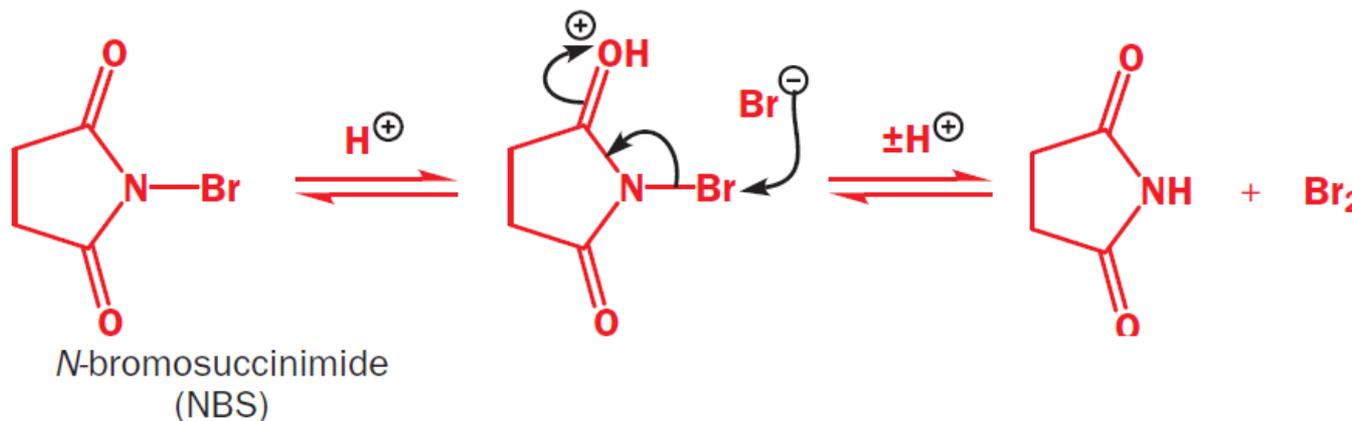
**Exercício:** sugira um mecanismo para a seguinte reação. Qual a estereoquímica e conformação do produto?



# Bromação com NBS

## Química Verde

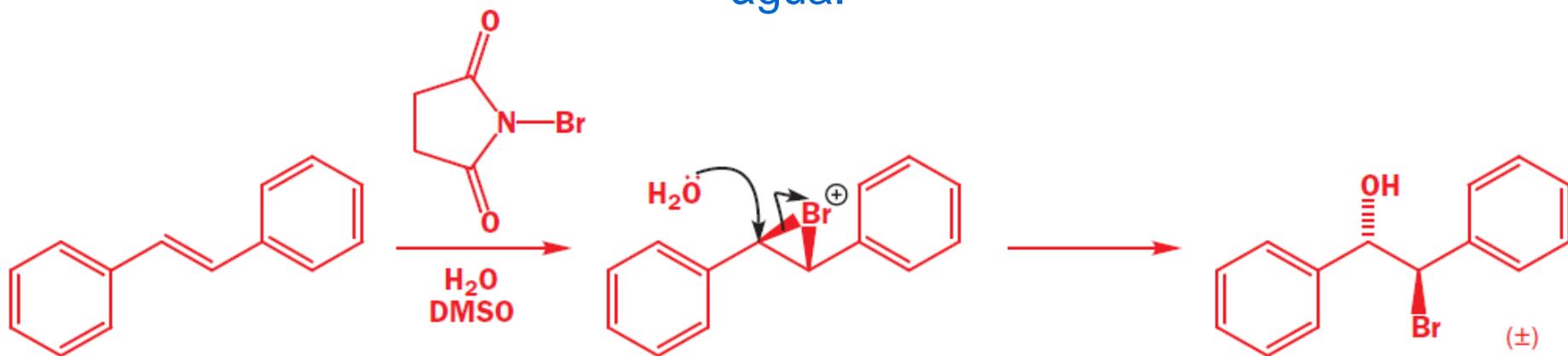
*N*-bromosuccinimida (NBS) é uma importante e interessante fonte alternativa a utilização de  $\text{Br}_2$ . Bromo molecular é irritante da mucosa nasal cujo odor se assemelha ao de hipoclorito (kiboa). NBS pode ser preparada por métodos mais amigáveis ao meio ambiente (Química Verde) como pela reação de succinimida com  $\text{NaBr} + \text{NaBrO}_3$ .



E ainda, NBS é uma fonte de íons  $\text{Br}^+$ , pois a concentração de  $\text{Br}^-$  em solução é bastante baixa. Assim, não há competição entre íons brometo e o nucleófilo pelo bromônio.

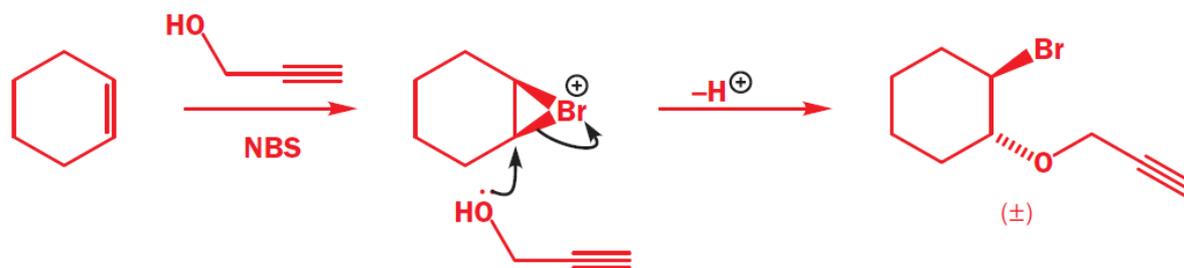
# Bromação com NBS

Bromação do *trans*-bromoestireno com NBS em meio aquoso leva aos respectivos diastereoisômeros *anti*. Em virtude da concentração de íons brometo em solução ser baixa, não há competição pelo bromônio com a água.



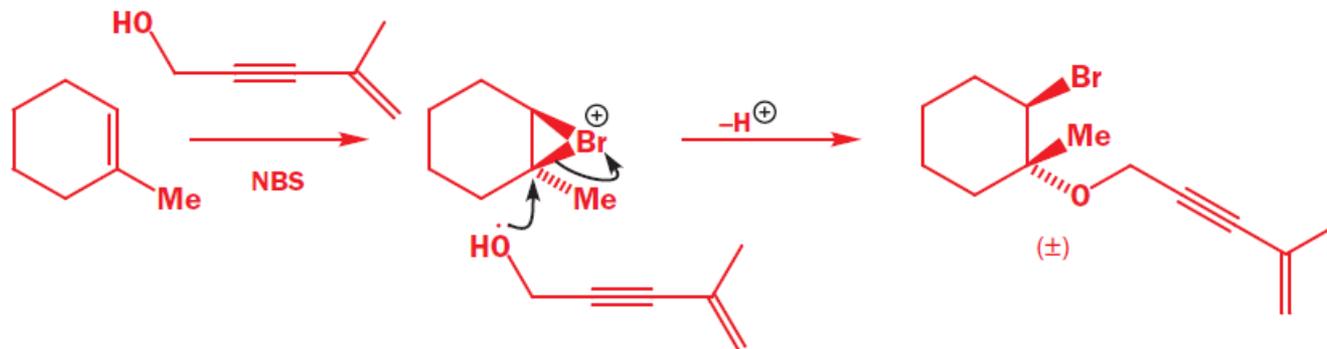
# Bromação com NBS

A utilização de NBS permite que mesmo empregando-se álcool propargílico como nucleófilo, e não como solvente, não ocorra competição com íons brometo nesta reação.



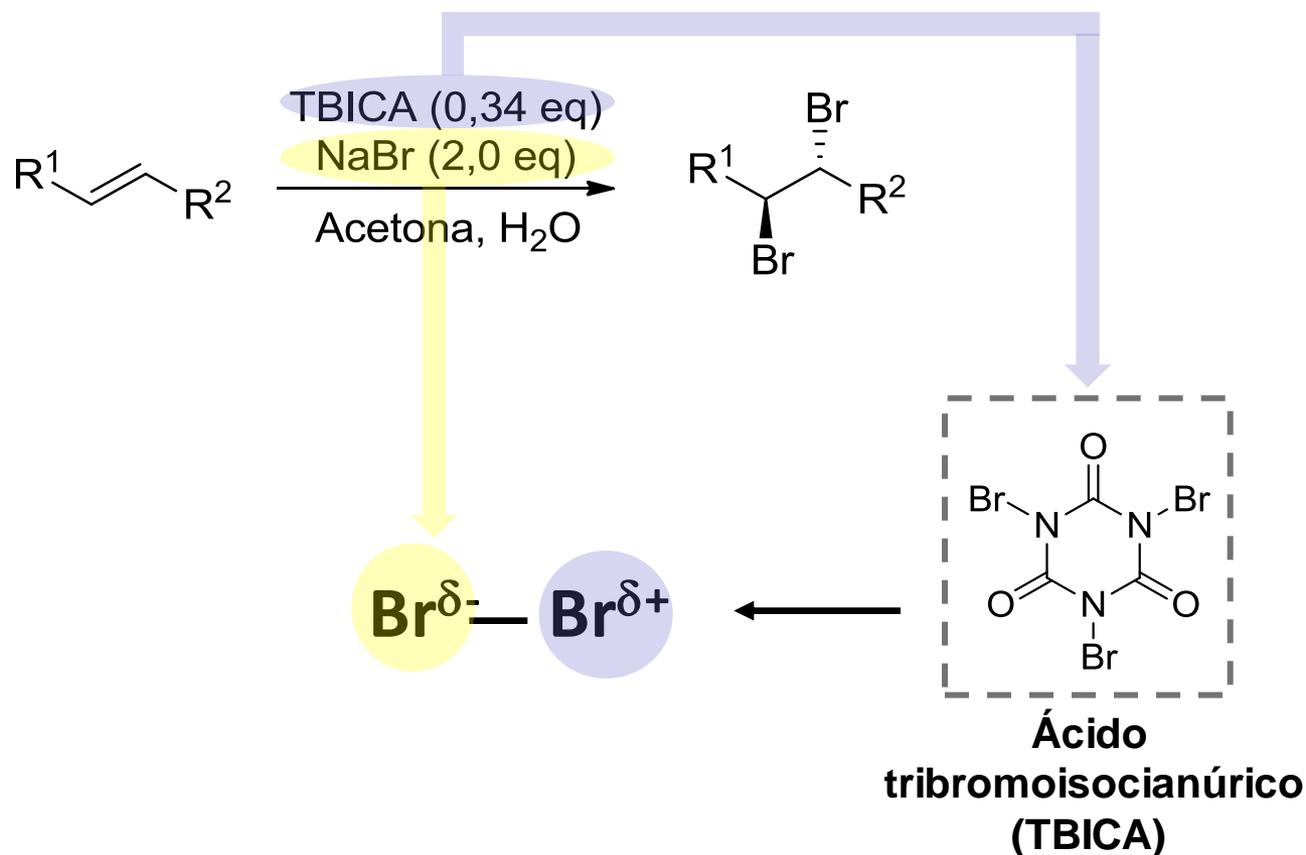
O álcool abaixo poderia reagir via *S<sub>N</sub>2 loose* ou por *S<sub>N</sub>2* devido ao efeito estérico (lado do bromônio com menor impedimento estérico). Note que a reação ocorre com inversão e pelo lado mais impedido (comprovação do bromônio e *S<sub>N</sub>2 loose*).

Como o reagente de partida era racêmico, o produto final é obtido como uma mistura racêmica do diastereoisômero *anti*.



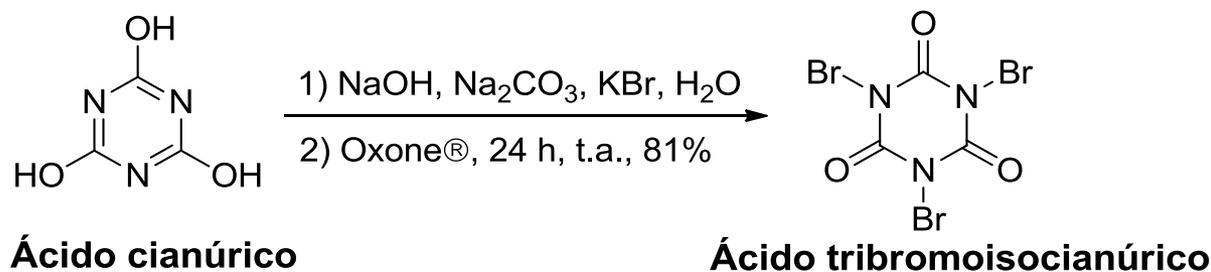
# Bromação com TBICA

Outras fontes **verdes** de geração de bromo molecular vem sendo desenvolvidas para adições eletrofílicas a alcenos. Como exemplo, temos o ácido tribromoisocianúrico (TBICA) o qual gera  $\text{Br}_2$  *in situ*.



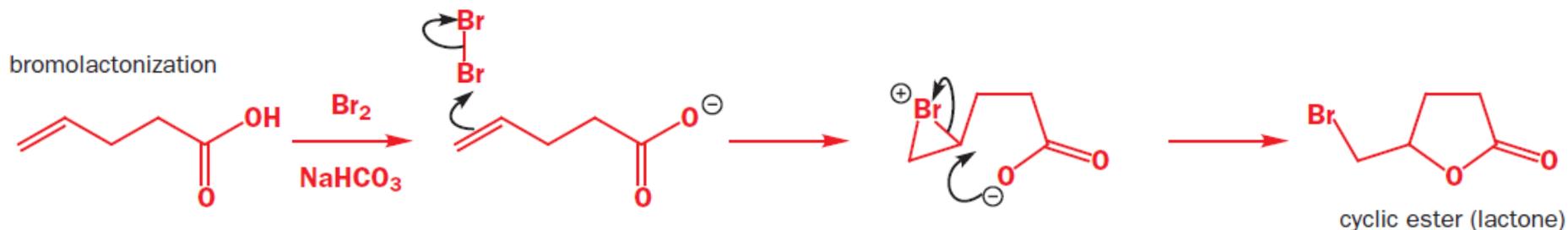
# Bromação com TBICA

TBICA pode ser preparado a partir de fontes consideradas menos nocivas. Estas metodologias são conhecidas no desenvolvimento de um química sintética mais sustentável chamada de **Química Verde**.

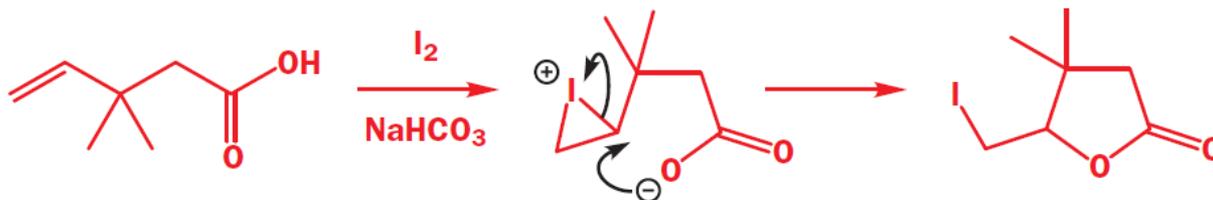


# Formação de $\gamma$ -Lactonas

Finalmente, halogenação de alcenos seguido de ataque intramolecular é uma importante metodologia para preparação de  $\gamma$ -lactonas. Mesmo utilizando-se  $\text{Br}_2$  o ataque intramolecular para formação da lactona é preferencial.



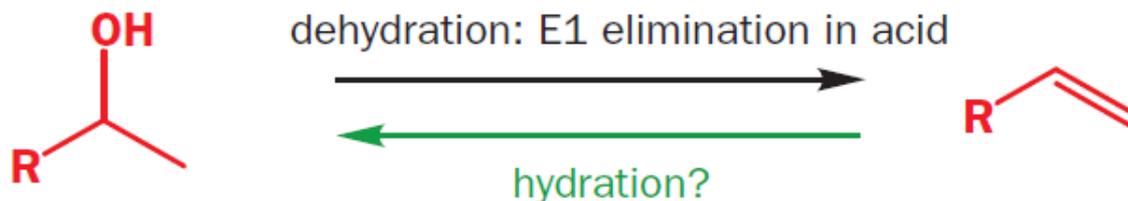
Bromo é o halogênio mais utilizado nessas reações, pois só perde para iodo em termos de reatividade. Contudo, derivados bromados são geralmente mais estáveis que os iodados. No entanto, iodo derivados são mais utilizados nessas lactonizações funcionando mesmo em sistemas impedidos.



**Lactonas de 5 membros são formadas preferencialmente!**

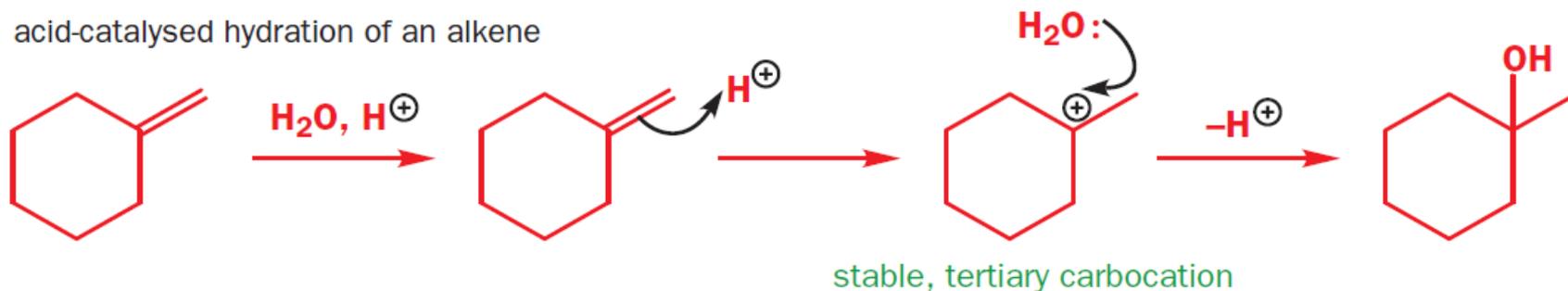
# Adição de Água

A preparação de alcenos a partir de álcoois primários é facilmente obtida pela transformação da hidroxila em um bom GS. Isto pode ser conseguido utilizando-se um ácido forte. Porém, e o caminho inverso? Como transformar um alceno num álcool?



Quando o carbocátion formado é terciário, pode-se facilmente prever aonde ocorrerá o ataque da água para geração do respectivo álcool.

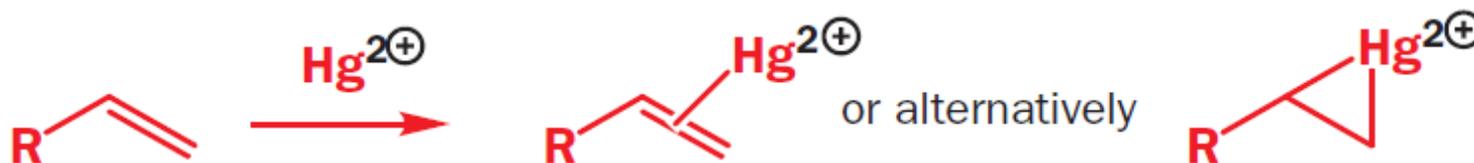
acid-catalysed hydration of an alkene



É difícil prever se ocorrerá a hidratação de alcenos para formar o álcool, ou a reação inversa: desidratação de álcoois para gerar o alceno.

# Adição de Água

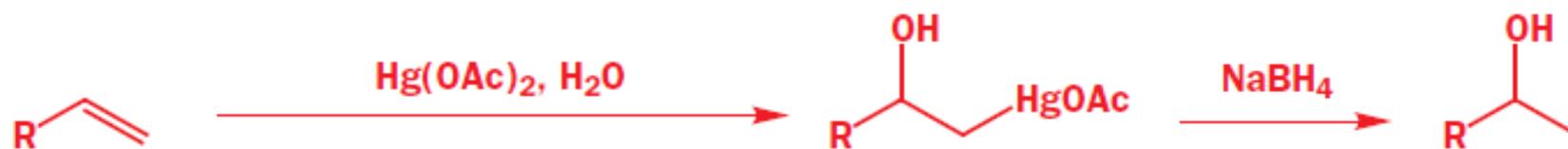
Métodos que utilizam metais de transição para preparação de álcoois a partir de alcenos são bem mais confiáveis. Alcenos são nucleófilos moles os quais irão interagir com eletrófilos moles como cátions de metais de transição (por exemplo  $\text{Hg}^{2+}$ ). Assim, uma alternativa para obter-se o controle regioseletivo da adição de água é a utilização de metais de transição.



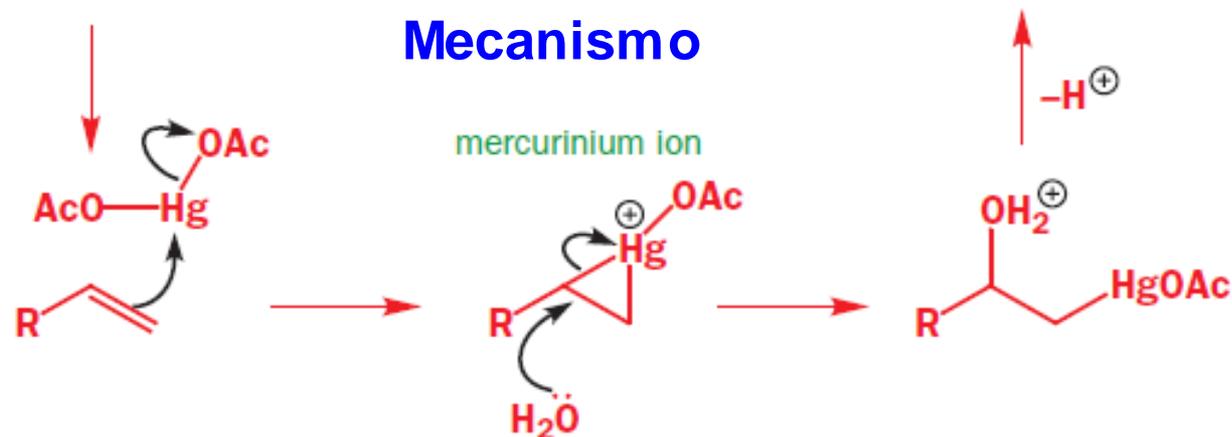
Existe duas formas de representar o complexo formado entre o metal de transição e a dupla. O traço no meio da dupla mostra a formação desse complexo metálico que pode ser alternativamente representado como um ciclo de três membros semelhante ao íon bromônio.

# Oximercuração

Uma fonte de íon  $\text{Hg}^{2+}$  bastante empregada é o  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ .

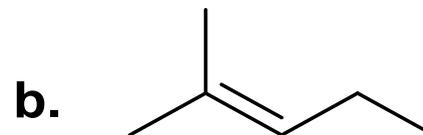
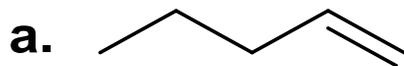


## Mecanismo



O eletrófilo  $\text{Hg}^{2+}$  é atacado pelo alceno levando a formação do íon mercurínio. Como esperado, a água ataca pelo lado mais impedido via mecanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$  *loose* levando ao álcool secundário. Finalmente, a ligação fraca  $\text{Hg}-\text{C}$  pode ser clivada pelo emprego de um hidreto.

Exercício: Quais produtos são esperados da oximercuriação dos alcenos abaixo? Apresente o mecanismo esperado.

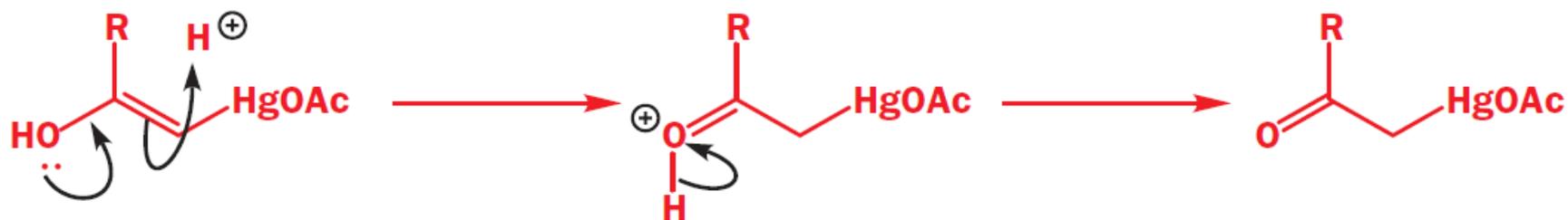


# Hidratação de Alcinos

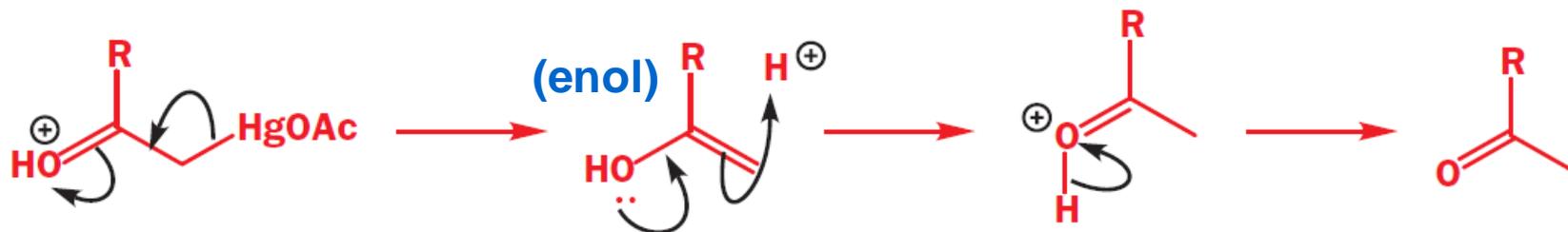
Oximercuração funciona muito bem com alcinos. Assim, o produto formado deveria ser o apresentado no final do esquema abaixo.



No entanto, o produto isolado a partir da oximercuração de alcinos é uma cetona. O próton é atacado pelo C=C, porém é transferido para o oxigênio. A ligação C=O é mais forte que uma C=C.

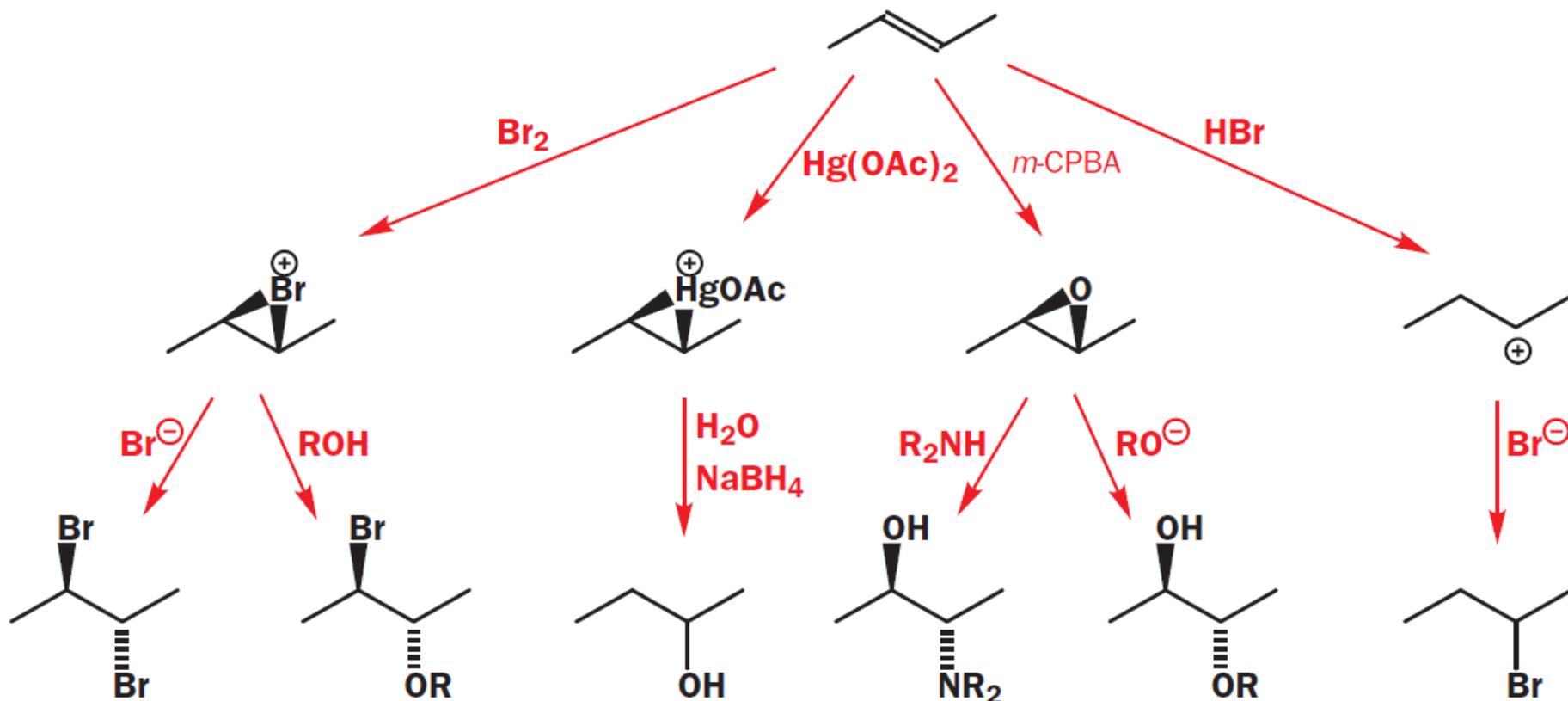


Finalmente, a ligação fraca Hg-C é clivada para formar a respectiva cetona.



# Conclusão

Adição eletrofílica a dupla ligação leva a formação de ciclos de 3 membros com  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Br}_2$  e peróxi-ácidos (este último pode ser isolado como epóxidos). Todas as 3 classes reagem com nucleófilos para produzir compostos 1,2-difuncionalizados com (1) regioseletividade e (2) estereosseletividade. Protonação da dupla leva a formação de carbocátion que pode ser atacado por nucleófilos como haletos.

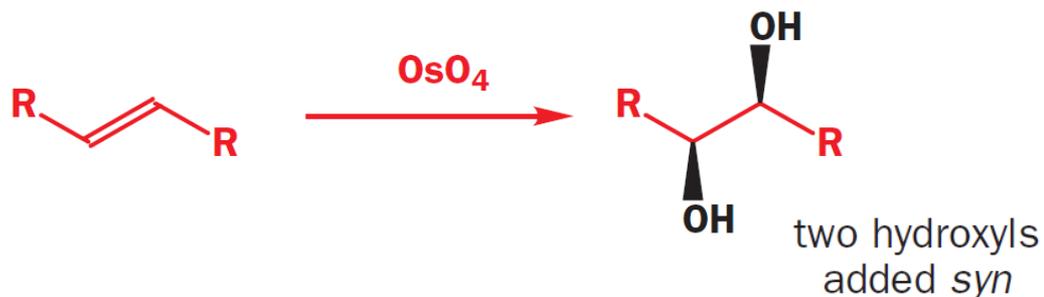
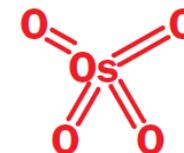


# Adição *Syn*

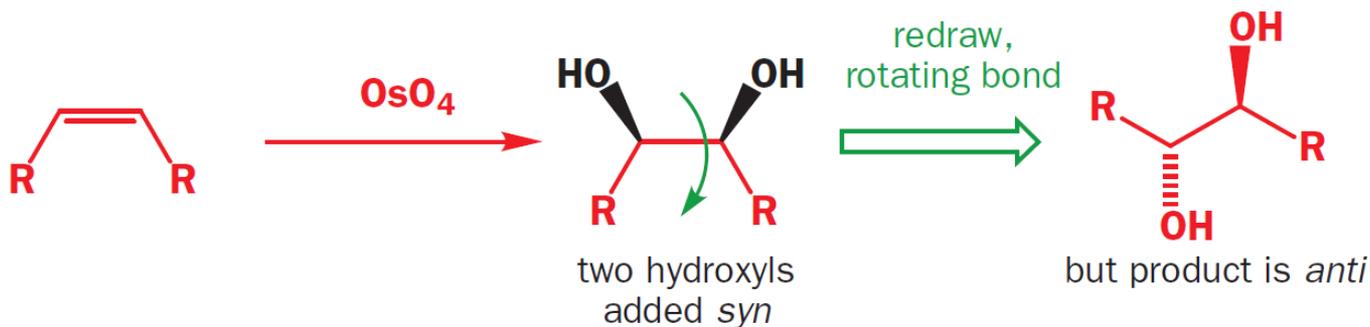
(Mecanismo concertado - pericíclicas)

Tetróxido de ósmio é adicionado *Syn* a alcenos. Assim, alcenos *E* levarão a dióis *Syn*.

tetrahedral structure of osmium tetroxide



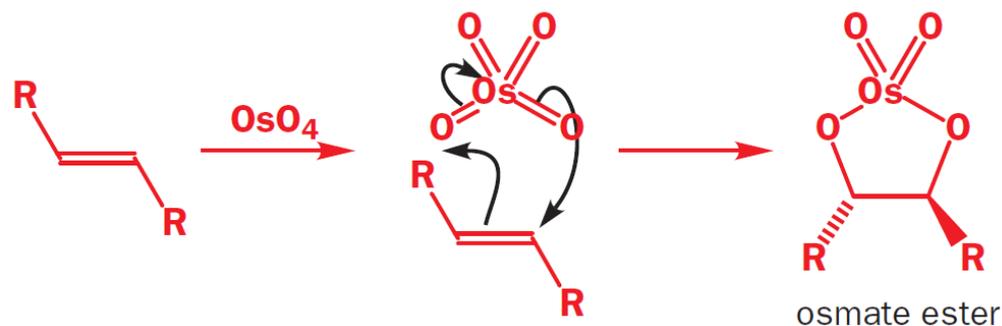
Por sua vez, alcenos *Z* formarão dióis *anti*.



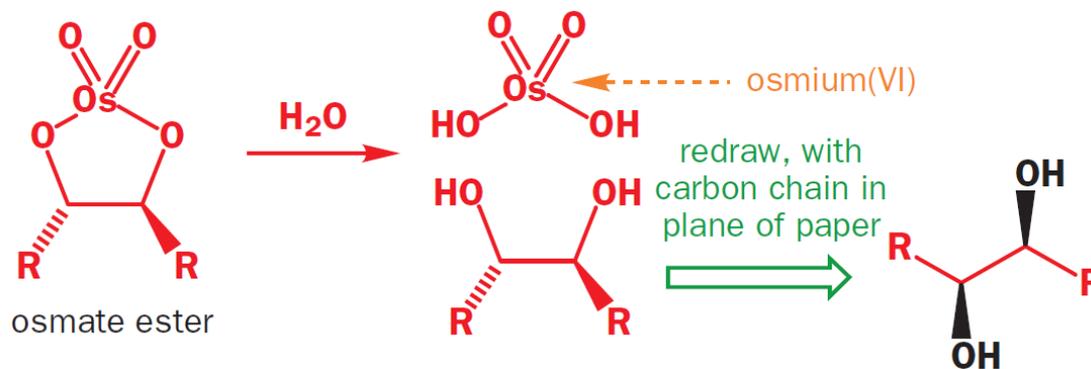
# Adição *Syn*

(Mecanismo concertado - pericíclicas)

O mecanismo é concertado. Todas as ligações movem-se ao mesmo tempo. Essas reações são conhecidas como pericíclicas.



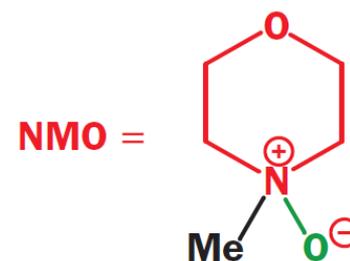
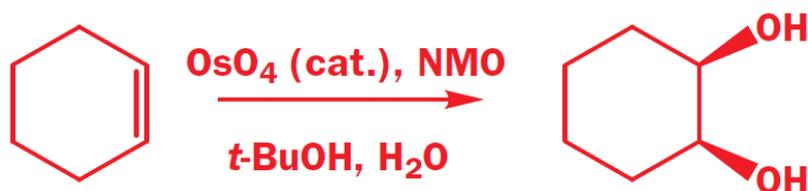
Ósmio VIII é reduzido a ósmio VI durante a oxidação.



# Adição *Syn*

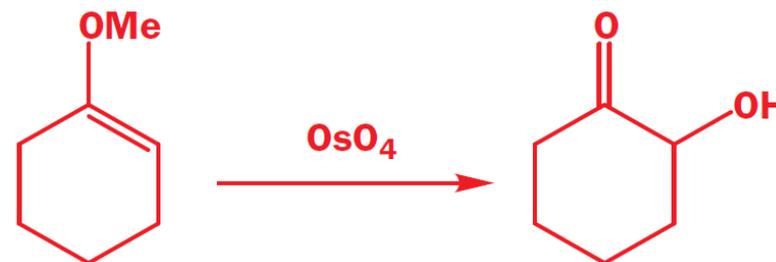
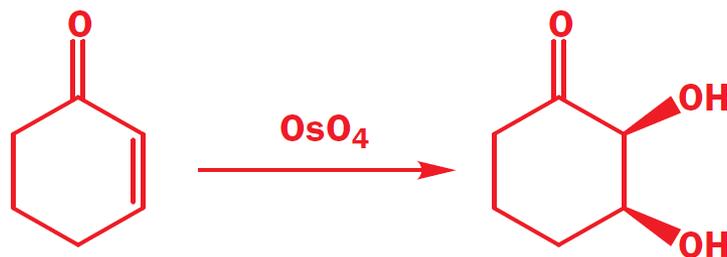
(Mecanismo concertado - pericíclicas)

Para evitar a utilização de 1 equiv. do reagente caro  $\text{OsO}_4$ , pode-se fazer a reação usando-se um agente redutor. Para tanto, emprega-se  $\text{Fe(III)}$  ou  $\text{NMO}$ .

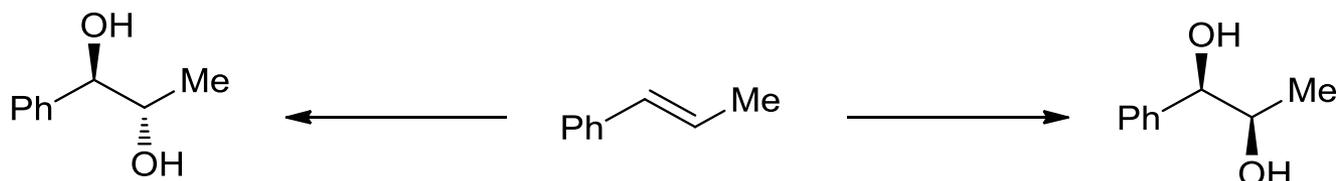


*N*-methylmorpholine-*N*-oxide

A interação do tetróxido de ósmio pode ocorrer tanto com o HOMO, quanto com o LUMO.



Exercício: Proponha uma estratégia para a preparação dos dióis *cis* e *trans* mostrados abaixo, partindo do alceno indicado. Fundamente sua resposta com os mecanismos reacionais envolvidos.

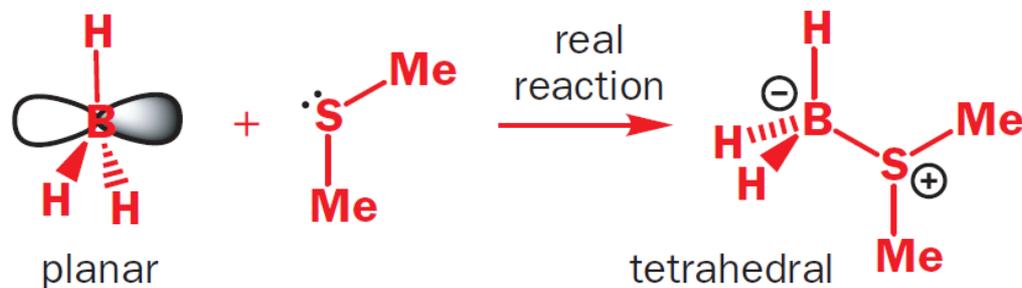


# Hidroboração

Boro no borano possui um orbital p vazio.

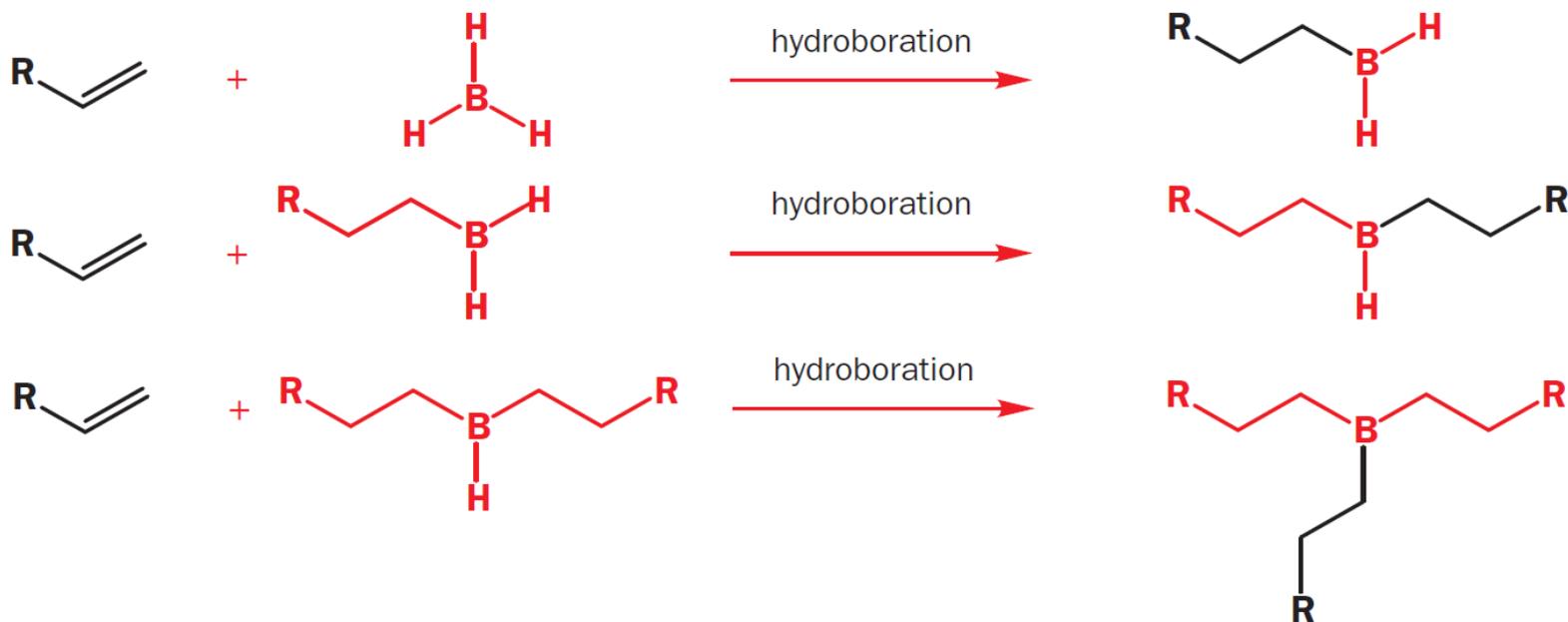


Este orbital é capaz de aceitar pares de elétrons levando a uma estrutura tetraédrica.



# Hidroboração

Acenos e alcinos podem reagir com boranos através de adição eletrofílica. Porém, neste caso tem-se um mecanismo concertado. Perceba que um hidrogênio no borano foi substituído por um grupo alquílico.

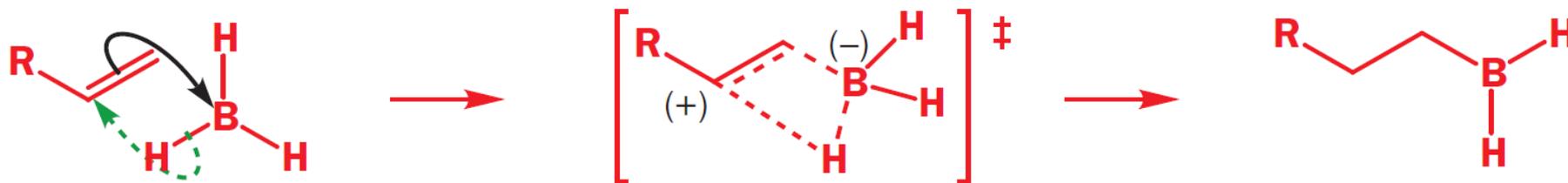


O hidrogênio sempre entra no carbono menos hidrogenado (anti-Markovnicov). Neste caso, foi utilizado excesso de borano para ser obtido o borano tri-alkilado.

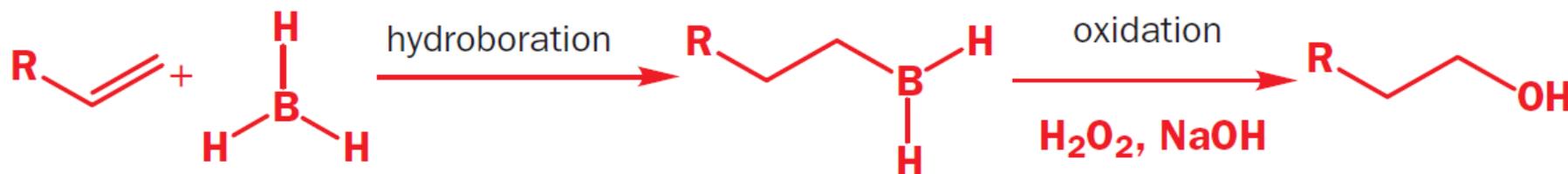
# Hidroboração

(mecanismo)

O mecanismo é concertado formando o ET quaternário.



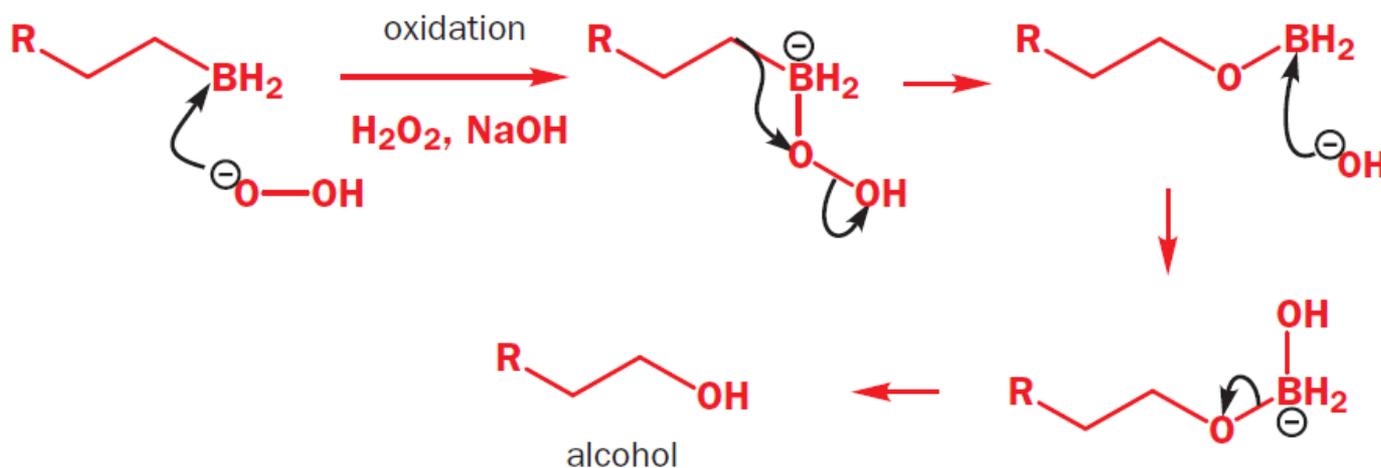
Boranos reagem violentamente com ar (chama verde). Oxidação mais branda pode ser realizada com peróxido e hidróxido de sódio para levar ao álcool primário.



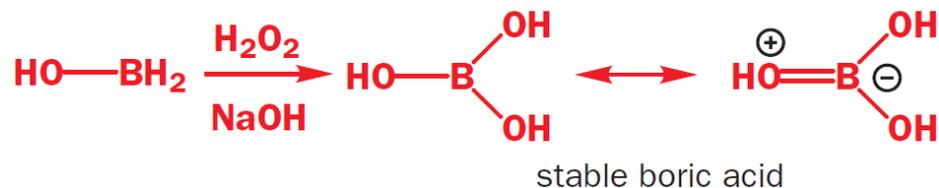
# Hidroboração

(mecanismo)

A hidroxila continua não sendo bom grupo de saída, porém a fraca ligação O—O é quebrada facilitando a saída do OH. Subsequente ataque da hidroxila ao boro seguido de neutralização gera o álcool primário.



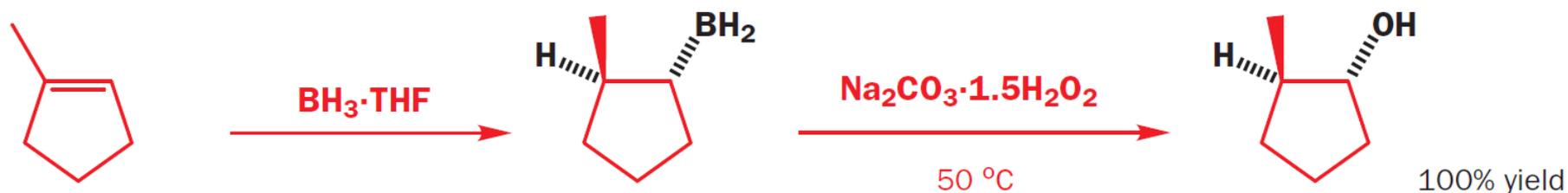
$B(OH)_3$  é a espécie mais estável para boro, visto que B com octeto completo e a estrutura neutralizada.



# Hidroboração

(Exemplo)

Atualmente, oxidações do borano são realizadas com reagentes menos nocivos e mais baratos como percarbonato de sódio e perborato de sódio. Adição de água é cis e o OH é formado no carbono menos substituídos.



Exercício: mostre os produtos que seriam obtidos da reação de hidroboração/oxidação dos alcenos abaixo:

