

química

Feijão
com
Arroz

ADIÇÃO

eletrofílica

Parte 1



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

ADIÇÃO DE REAGENTES H-X A ALCENOS



H-Br 366 kJ mol⁻¹

C=C (π) 272 kJ mol⁻¹

Ligações quebradas

C-Br 285 kJ mol⁻¹

C-H 414 kJ mol⁻¹

Ligações formadas

$$(272 + 366) - (414 + 285) = -61 \text{ kJ mol}^{-1}$$

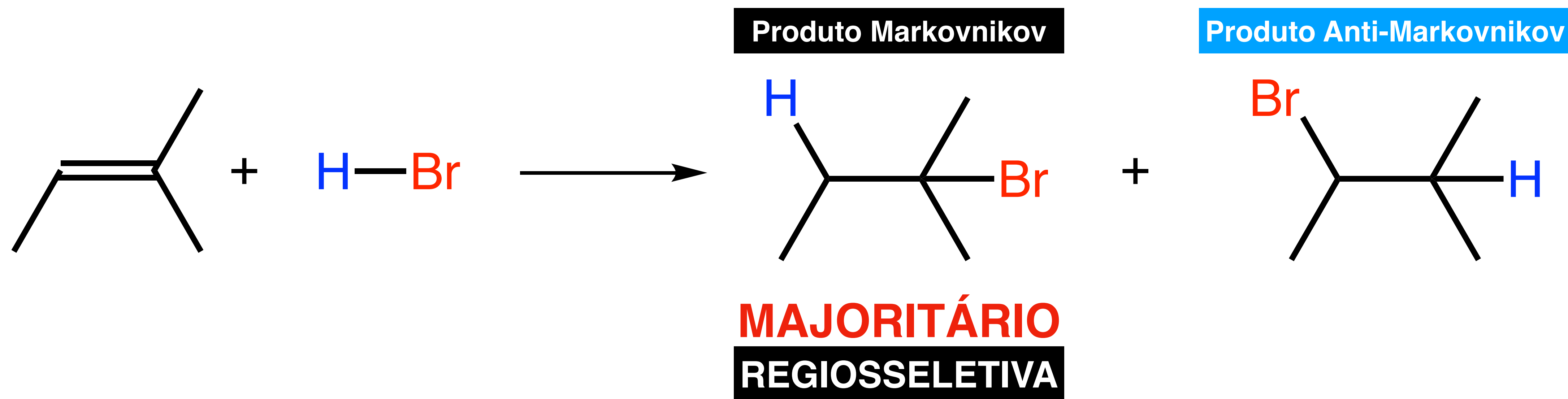
H-X

X = halogênio, nitrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo e selênio

H-Cl

H-Br

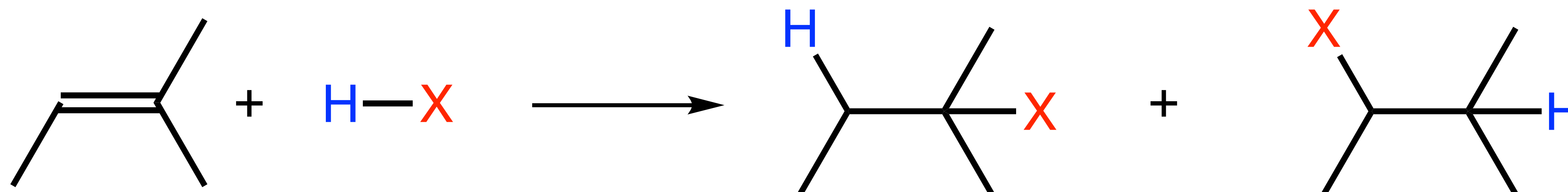
H-OH, H⁺



Vladimir Vasilyevich Markovnikov (1870)

Smith, M. B., March's Advanced Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc.:Hoboken, 8^a. Ed., **2020**.
 Isenberg, N.; Grdinic, M. J. Chem. Educ. 1969, 46, 601.

HIDRO-HALOGENAÇÃO



Reatividade (em geral):

$\text{H-I} > \text{H-Br} > \text{H-Cl} > \text{H-F}$.

Exemplos em fase gasosa, sem solvente e em solventes polares.

Solventes comuns: H_3CNO_2 , Et_2O , CH_2Cl_2 , EtOH , H_2O , AcOH .

SiO_2 , Al_2O_3 tem sido usados como catalisadores.

H-F, pode reagir, mas:

HF deve ser anidro.

HF(l) ou HF/ Et_2O ou $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Complexos HF-piridina são úteis.

Polimerização do alceno.

H-Cl é pouco reativo

Pode requerer aquecimento.

Catálise por ácidos de Lewis, *e.g.*, FeCl_3

H-Br: mais rápido que H-Cl.

Proteção da luz e de peróxidos:

previne produtos Anti-Markovnikov *via* adição radicalar, (passos de propagação exotérmicos)

Catálise por ácidos de Lewis.

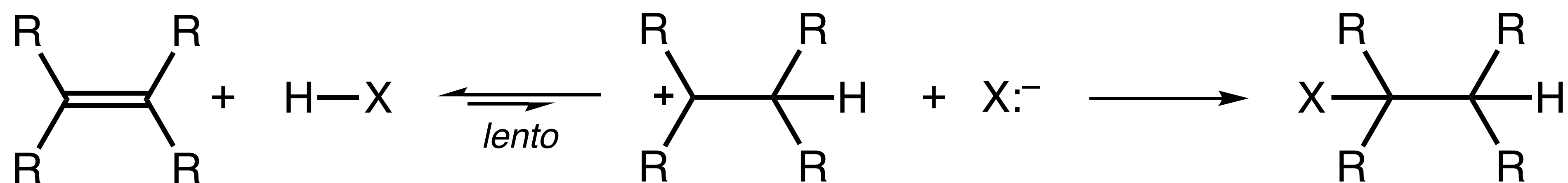
Reação pode ser feita em água ou AcOH .

H-I: mais rápido que H-Br.

Adição radicalar não relevante.

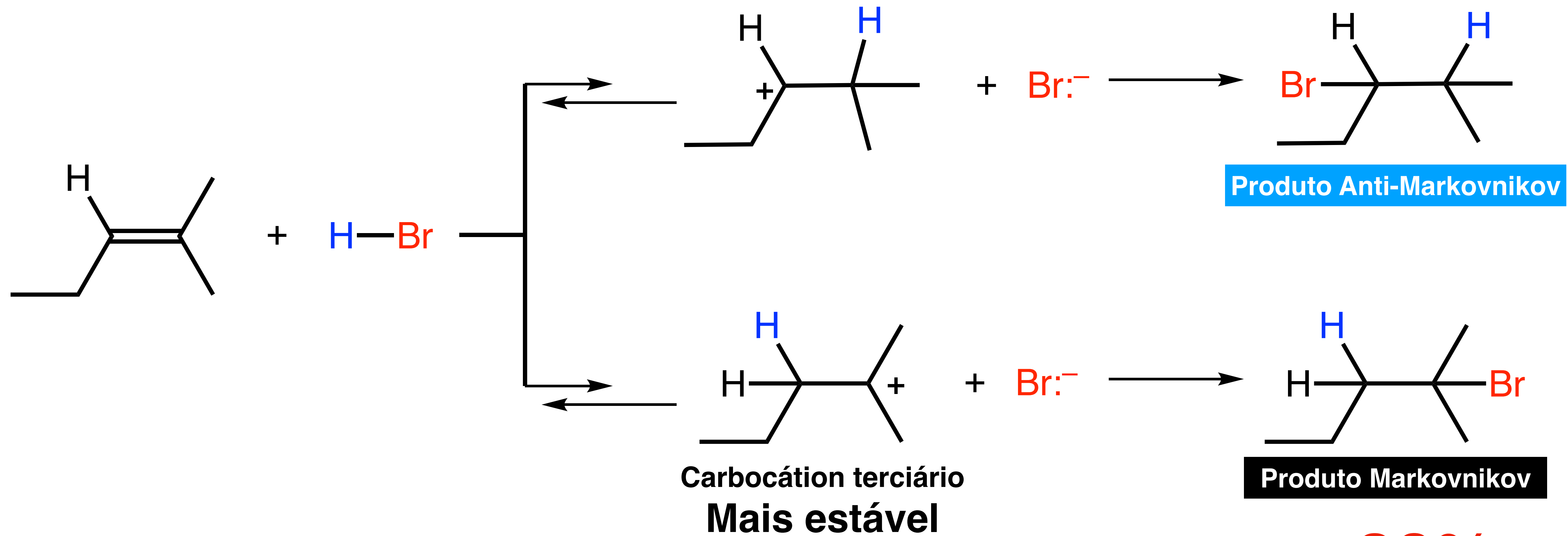
Reação pode ser feita com $\text{HI}(\text{conc.})$ em água ou AcOH .

Temperatura ambiente ou mais baixa.



Larock, R. C. e Leong, W. W. Addition of H–X reagents to alkenes and alkynes, em *Comp. Org. Synth.* (Trost, B. M., Fleming, I., Eds.), 4: 269-327, Pergamon Press: Oxford, **1991**

Li, W. e Zhang, J. Addition of H–X Reagents to Alkenes, Alkynes, and Allenes without Transition Metal, em *Comp. Org. Synth. II* (Knochel, P. e Molander, G., Eds.), 2^a. Ed., 4: 342-391, Elsevier: Amsterdam, **2014**

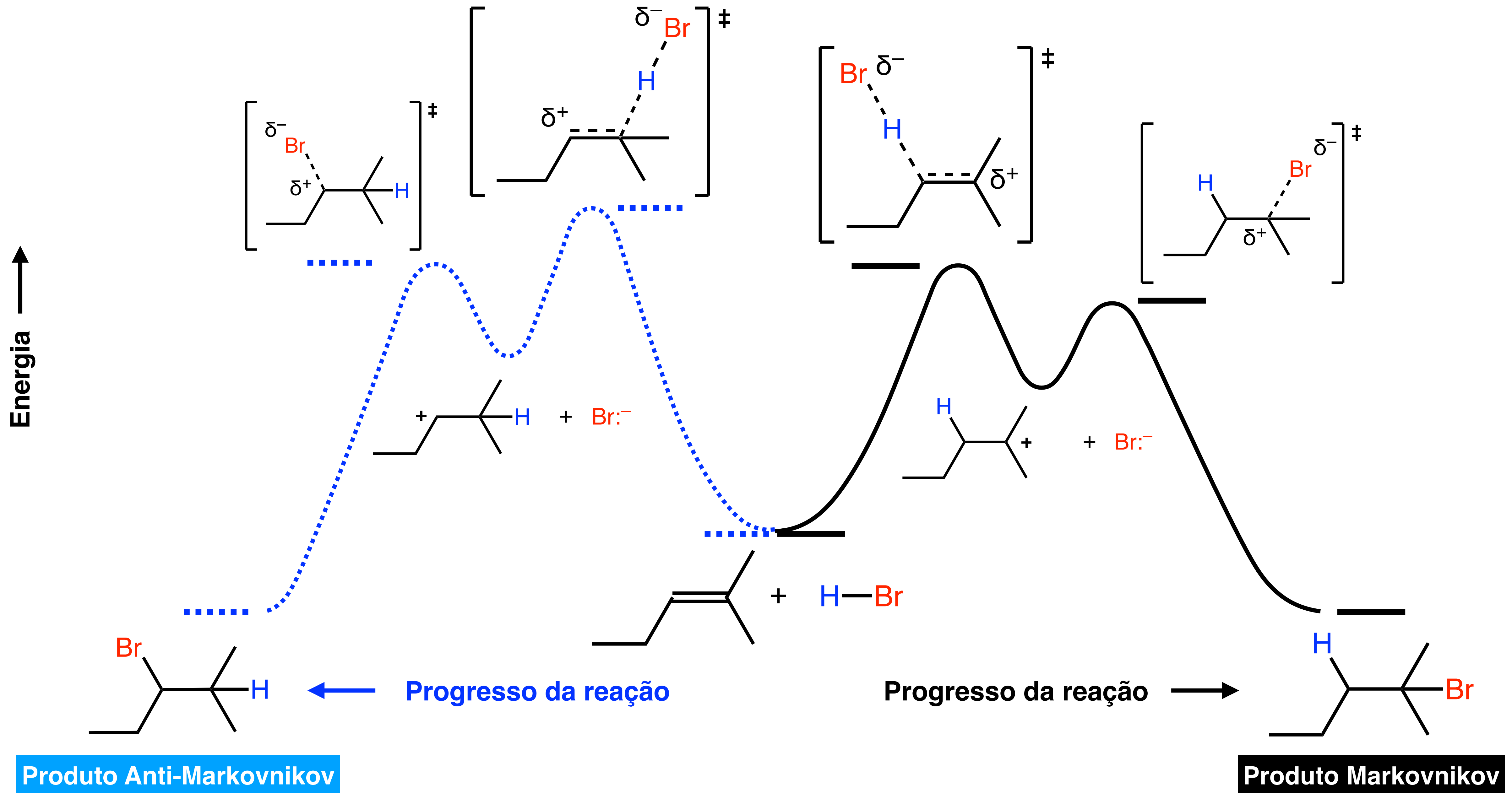


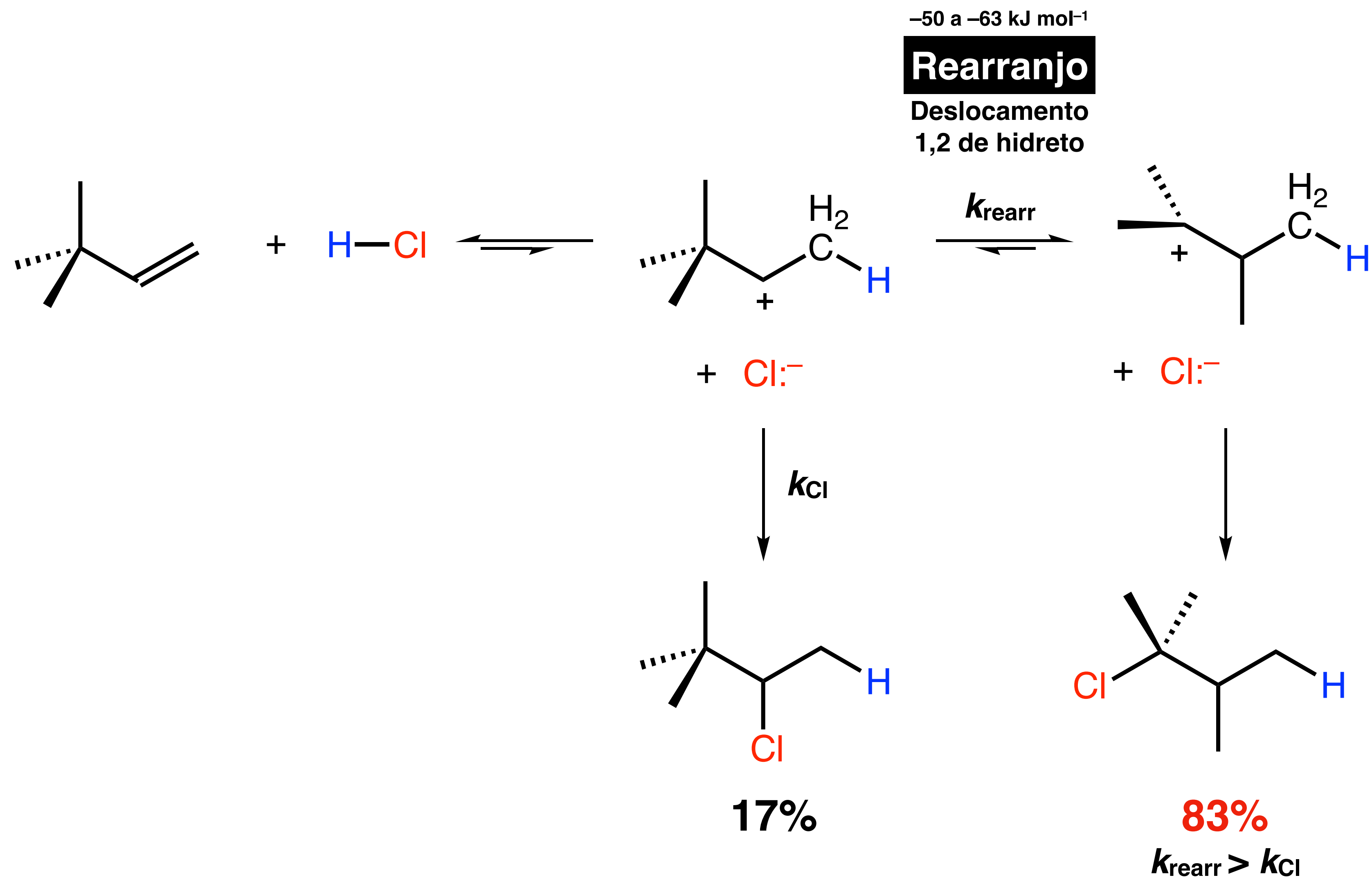
> 80%

REGIOSSELETIVA

Vladimir Vasilyevich Markovnikov (1870)

Smith, M. B., March's Advanced Organic Chemistry, John Wiley and Sons, Inc.:Hoboken, 8^a. Ed., **2020**.

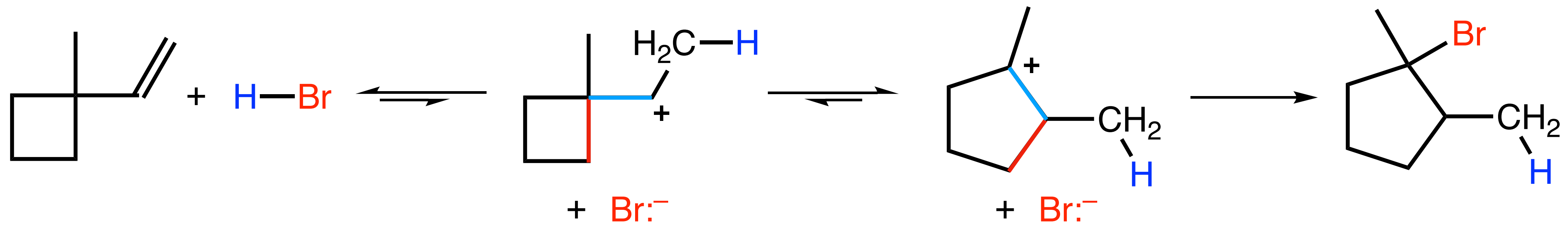


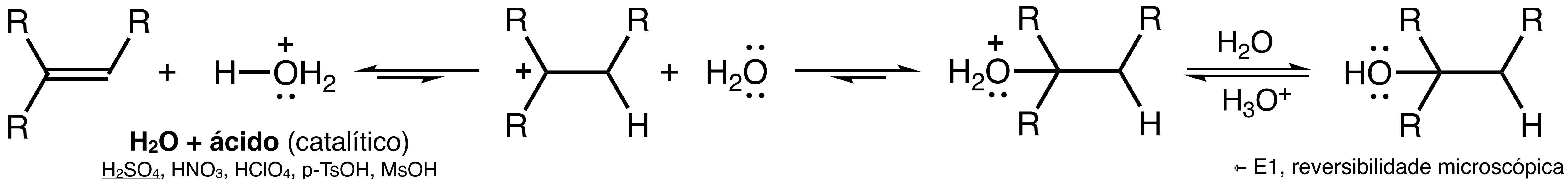
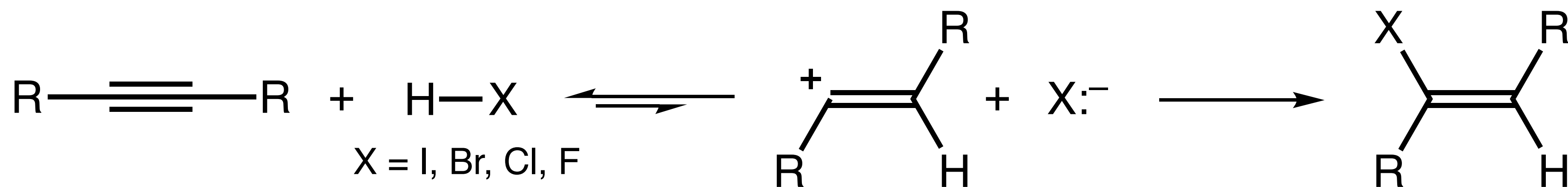
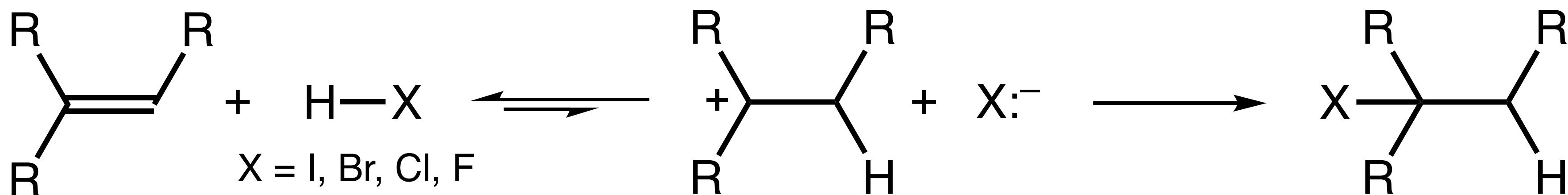


Pocker, Y. e Stevens, K. D., J. Am. Chem. Soc., 1969, 91:4205
 Ecke, G. G., Cook, N. C. e Whitmore, F. C., J. Am. Chem. Soc., 1950, 72:1511

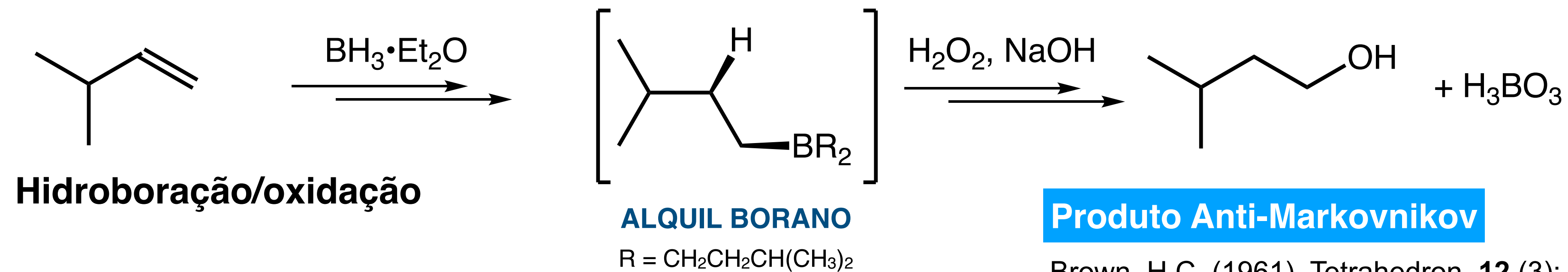
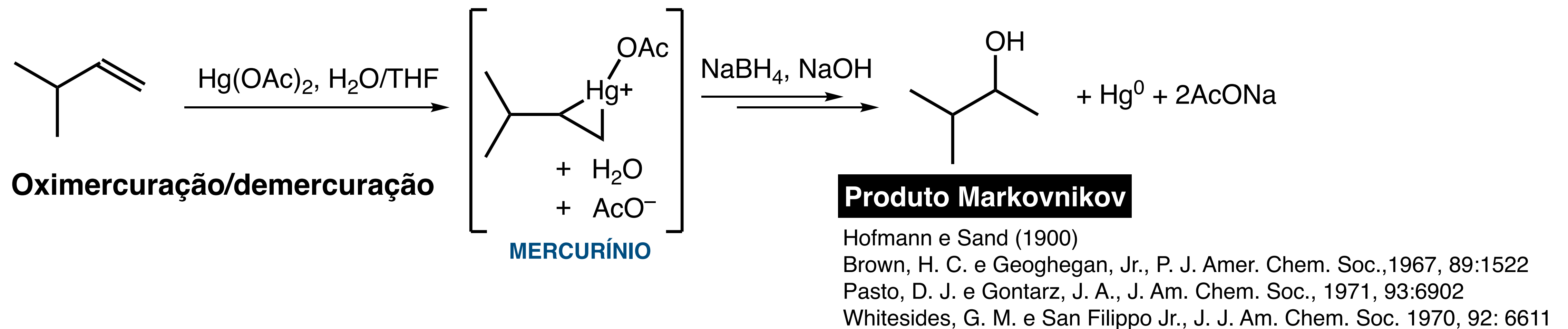
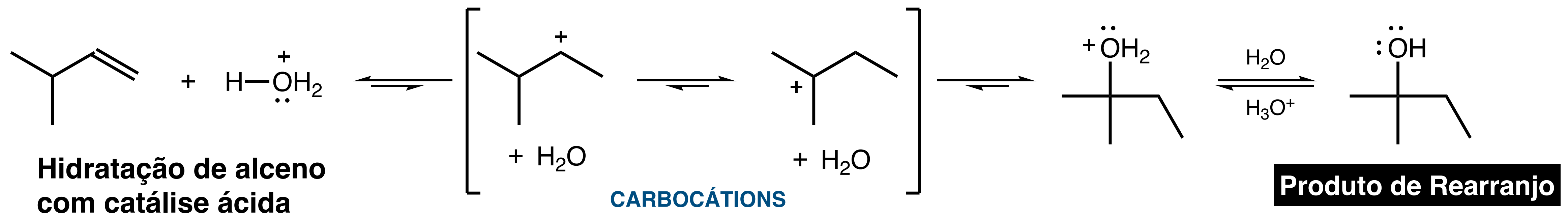
Rearranjo

Deslocamento
1,2 de grupo alquila

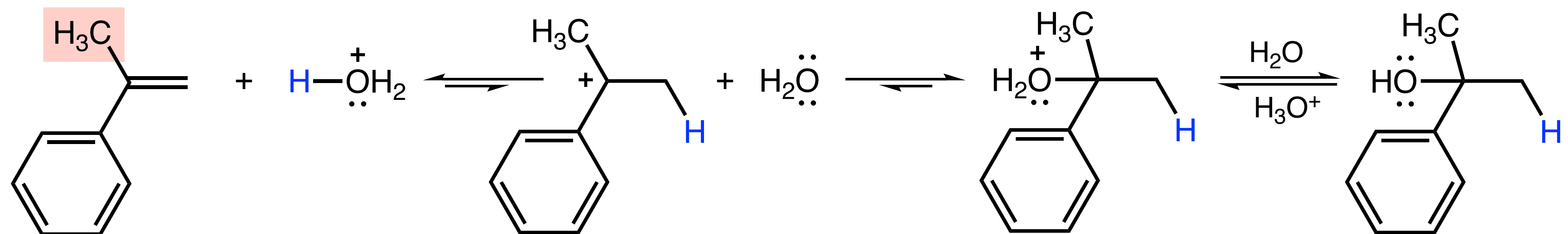




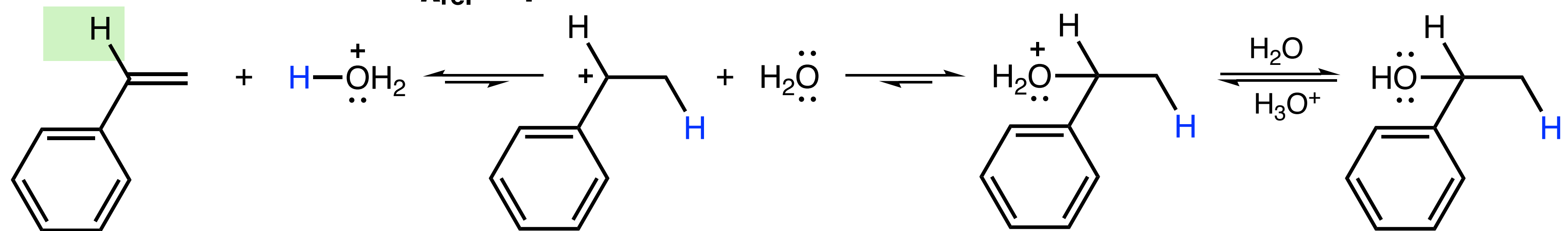
Larock, R. C. E Leong, W. W. Addition of H–X reagents to alkenes and alkynes em *Comp. Org. Synth.* (Trost, B. M., Fleming, I., Eds.), 4: 269-327, Pergamon Press: Oxford, 1991.



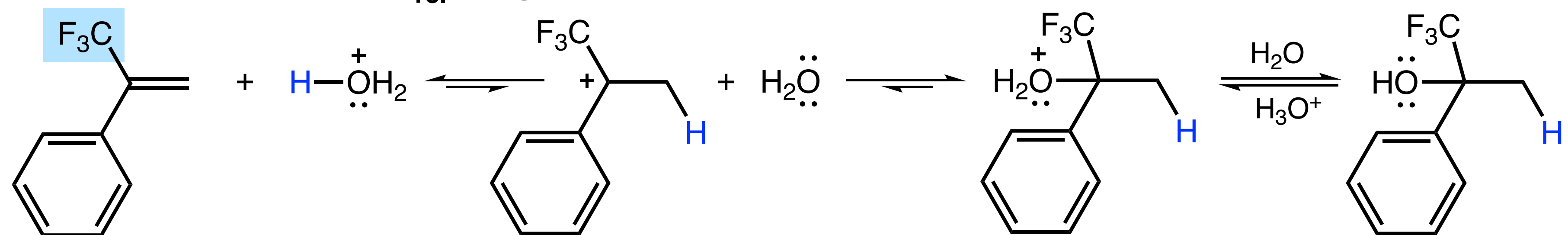
$k_{\text{rel}} = 10^5$

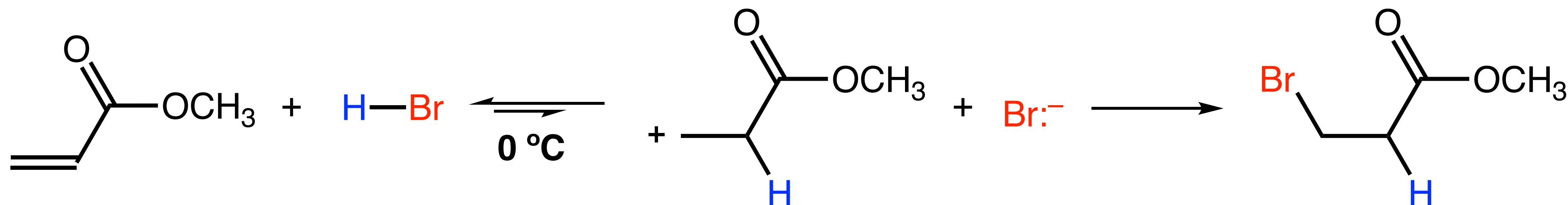


$k_{\text{rel}} = 1$



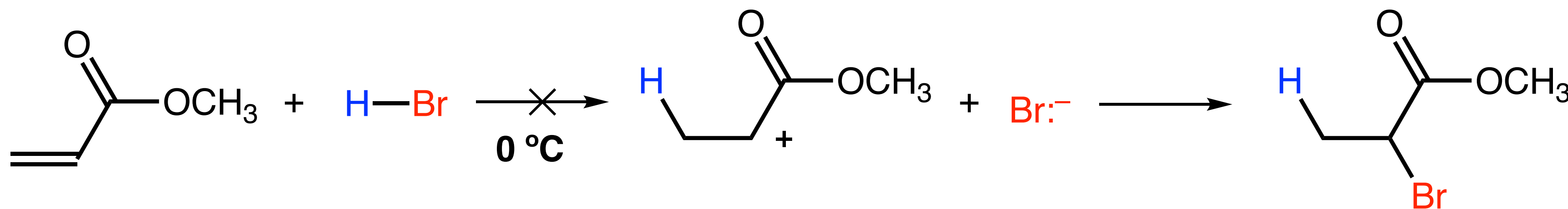
$k_{\text{rel}} = 10^{-7}$





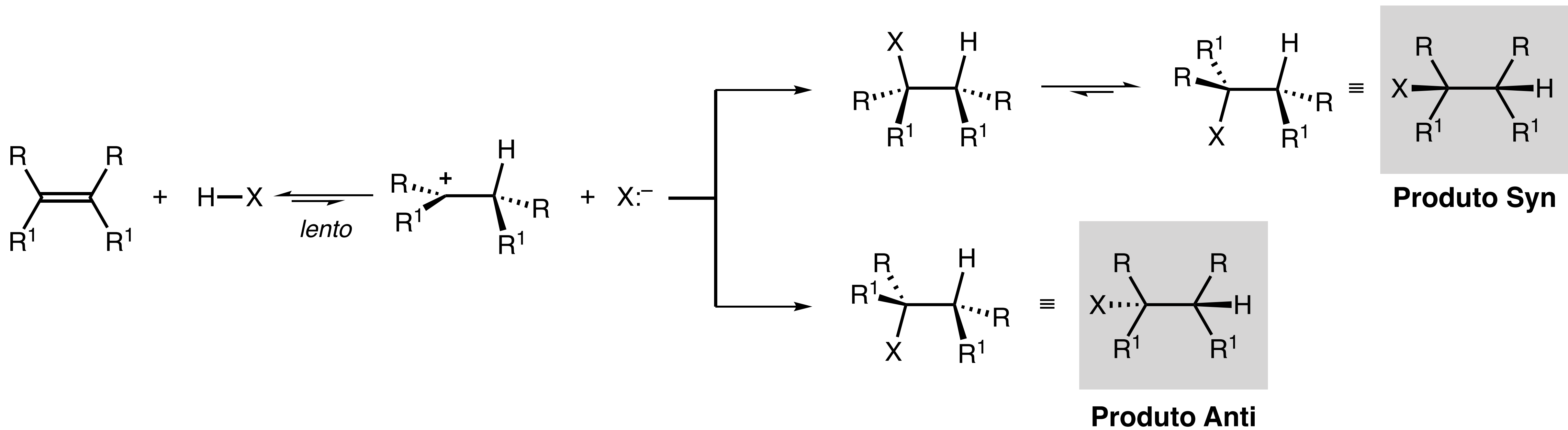
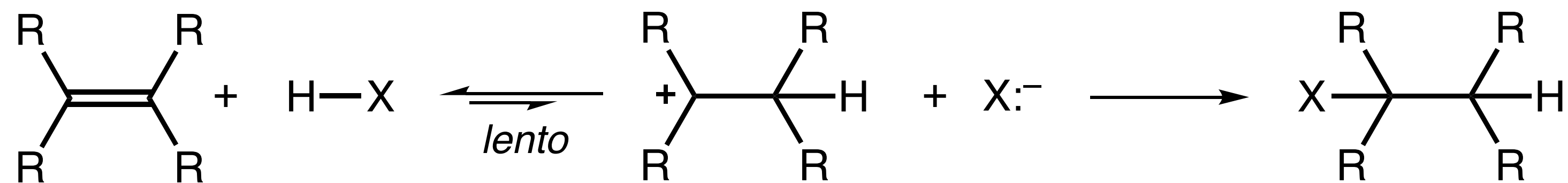
Acrilato de metila

Produto Anti-Markovnikov

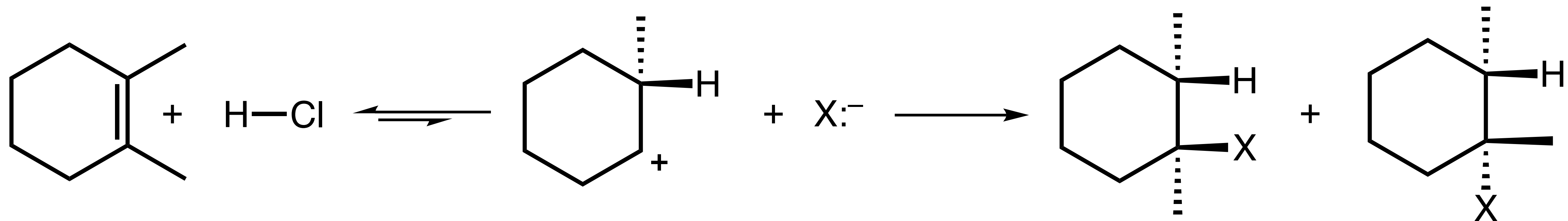


Produto Markovnikov

Mozingo, R.; Patterson, L. A. Org. Synth. Coll. 1955, 3: 576
 Smith, M. S. Organic Synthesis, 4^a. Ed. Academic Press: London (2017)



Produto Anti é frequentemente favorecido em Ad_E. Isso indica que esse mecanismo é simplificado.



Adição Syn

Adição Anti

$\text{CH}_2\text{Cl}_2, -98\text{ }^\circ\text{C}$

88%

12%

$\text{Et}_2\text{O}, 0\text{ }^\circ\text{C}$

5%

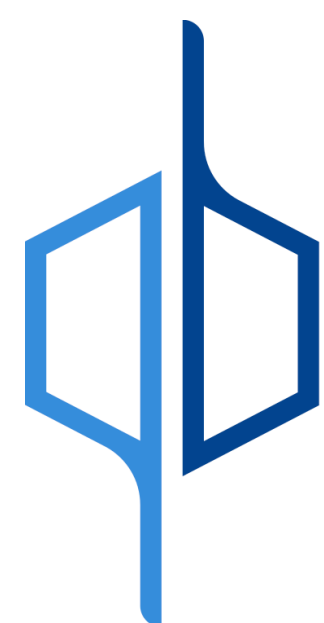
95%

ESTEREOSSELETIVA

Becker, K. B. e Grob C. A., Synthesis, 1973, 789

ADICÃO

eletrofílica **Parte 1**



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

química

