



Instituto de Química – USP

QFL 0450

Química Geral e Orgânica para Biomedicina

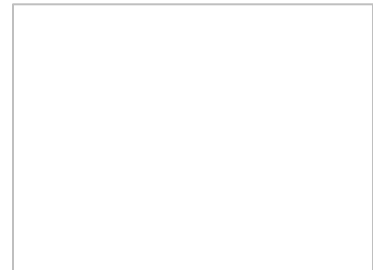
**Reações de Adição
Eletrofílica**





Reações Polares

- Adição
- Eliminação
- Adição-eliminação
- Substituição

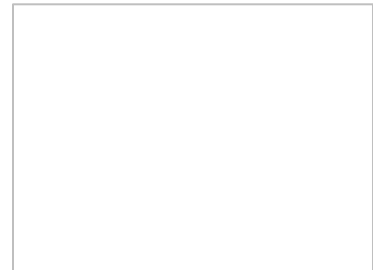




Ácidos e Bases de Lewis

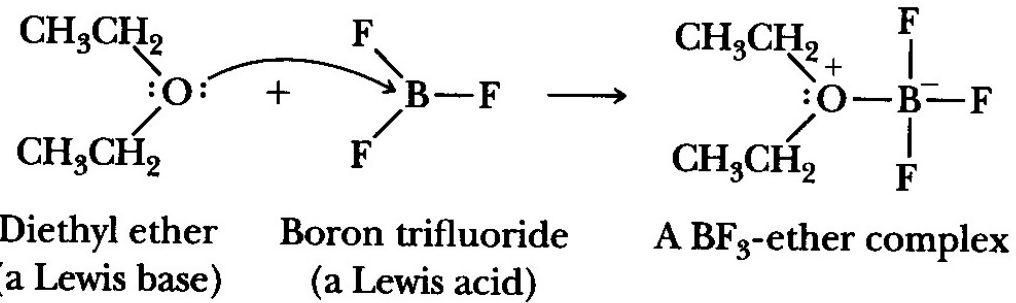
Ácido de Lewis: Qualquer molécula ou íon que pode formar uma nova ligação covalente, recebendo um par de elétrons.

Base de Lewis: Qualquer molécula ou íon que pode formar uma nova ligação covalente pela doação de um par de elétrons.





Ácidos e Bases de Lewis



Notar que: Falamos em doação, mas o par de elétrons fica compartilhado.

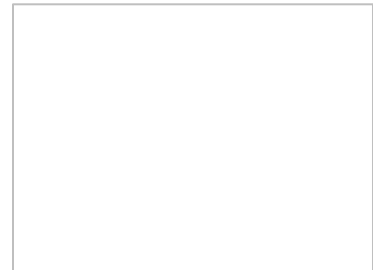


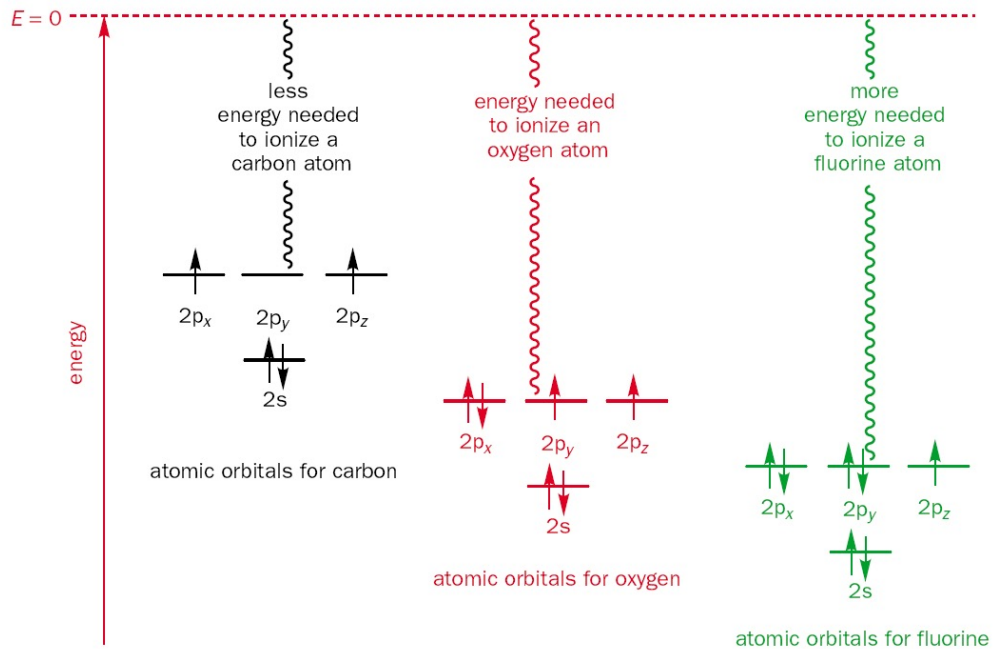
Nucleófilos

Nucleófilos são espécies ricas em elétrons que doam elétrons de alta energia para orbitais vazios de eletrófilos.

Tipos de Nucleófilos:

- i) Par de elétrons não ligante não compartilhado em espécies neutras ou carregadas negativamente. Exemplos?
- ii) Orbitais preenchidos π . Exemplo?
- iii) Ligações σ . Exemplo?





Quanto mais eletronegativo o átomo,
menor a energia dos orbitais atômicos.



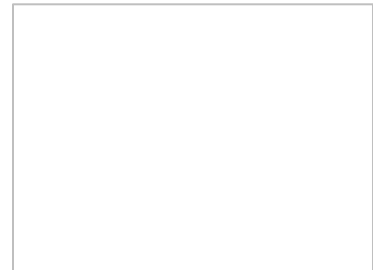
Eletrófilos

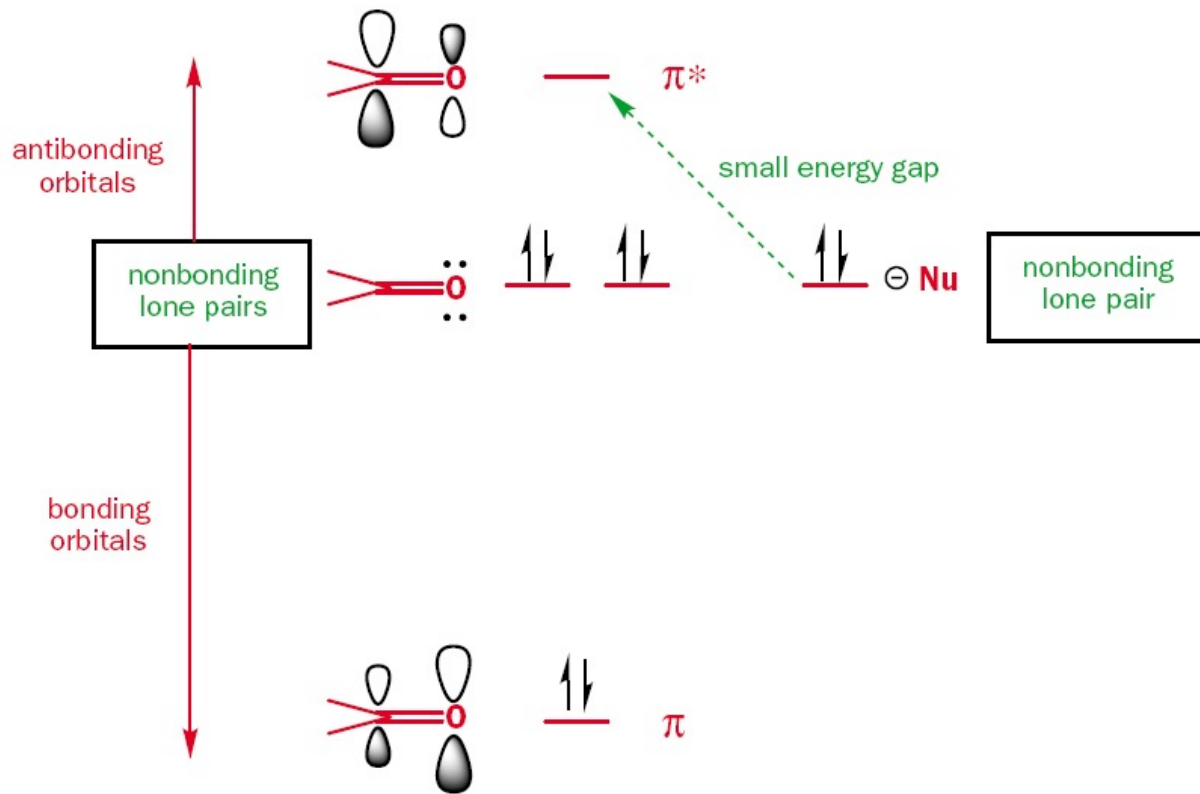
Eletrófilos são espécies deficientes em elétrons neutras ou carregadas positivamente com um orbital atômico vazio ou um orbital anti-ligante de baixa energia.

Um ácido é um tipo especial de eletrófilo.

Tipos de eletrófilos:

- i) Orbital atômico vazio. Exemplos?
- ii) Orbital anti-ligante: π^* e σ^* . Exemplos?



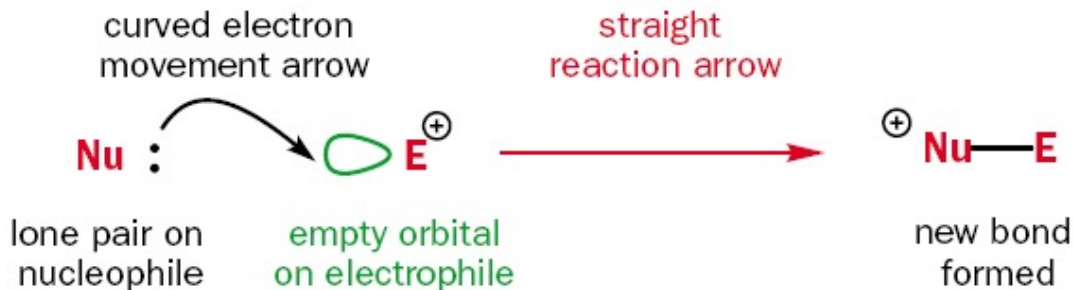




As reações orgânicas ocorrem pela interação entre um orbital cheio e um vazio. Os orbitais mais importantes para entender a reatividade são os orbitais de fronteira:

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital).

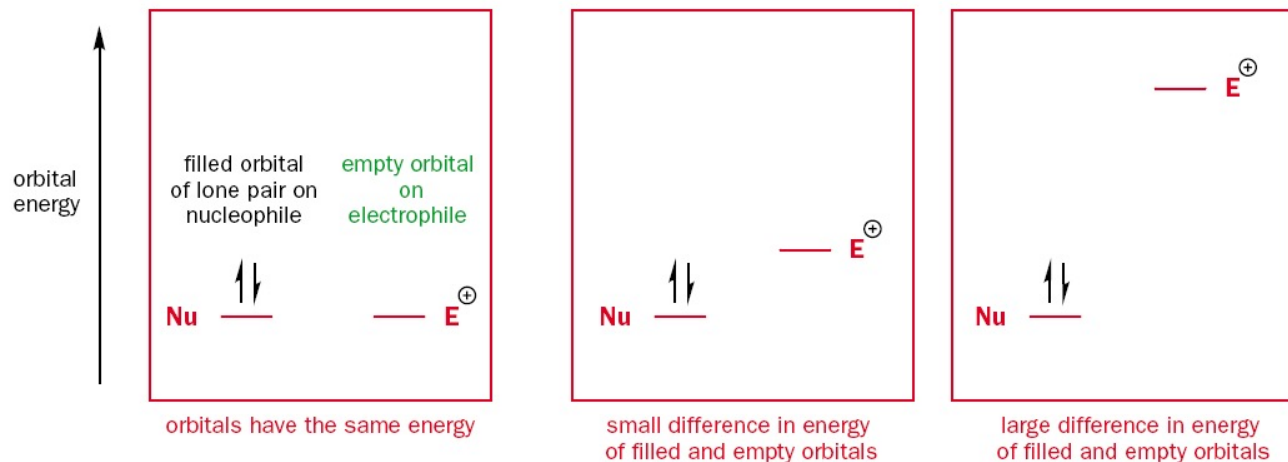


Compreender o fluxo de elétrons é crucial para entender uma reação química.

A grande maioria das reações orgânicas são polares,
envolvendo fluxo de elétrons de um nucleófilo para um eletrófilo.



Os orbitais devem ter uma energia similar para que a interação seja efetiva. Elétrons devem passar de um orbital preenchido para um orbital vazio. Orbitais preenchidos naturalmente tendem a ser de menor energia do que os orbitais vazios.



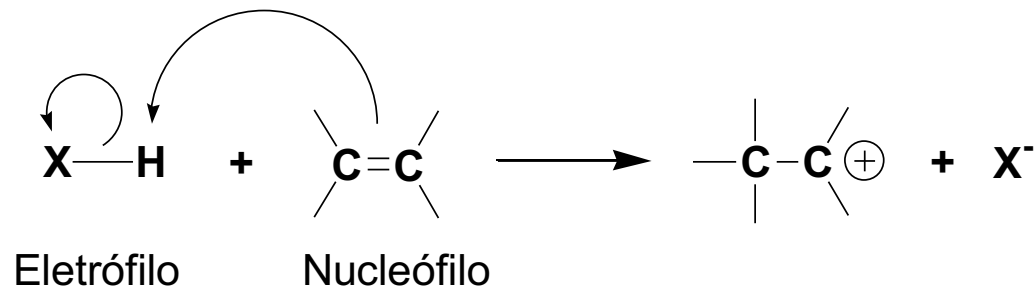


Caráter Nucleofílico da Ligação π

A nuvem eletrônica acima e abaixo do plano molecular é polarizável e sujeita ao ataque por espécies deficientes de elétrons, de maneira análoga a um par de elétrons não compartilhado em bases de Lewis comuns.

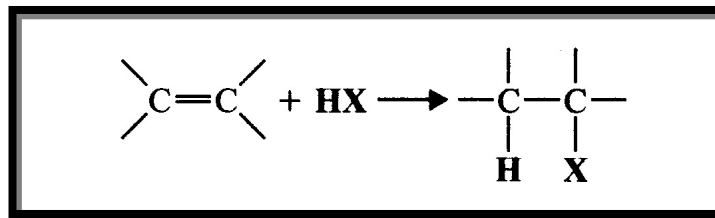
Tais reagentes são **eletrofílicos** (ávidos por elétrons) e são chamados de **eletrófilos**. Exemplos de eletrófilos: H^+ .

Eletrófilos são ácidos de Lewis.

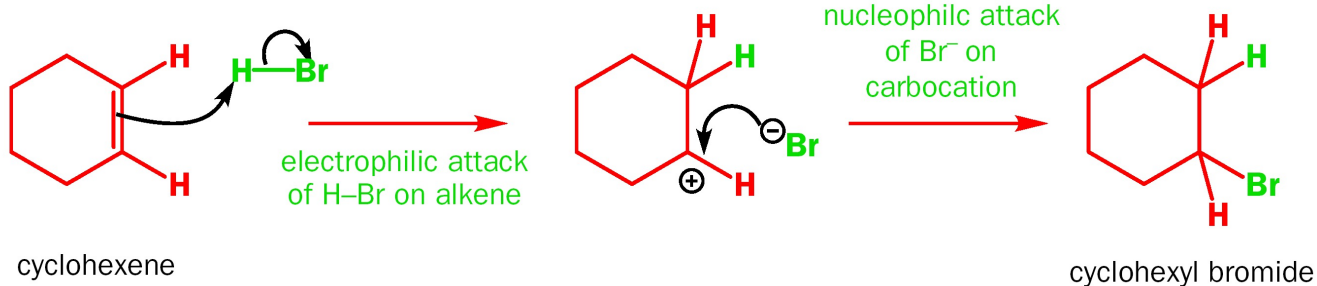


Ligação dupla serve com uma fonte de elétrons,
ou seja, como base de Lewis.

Adição de HX a alkenos



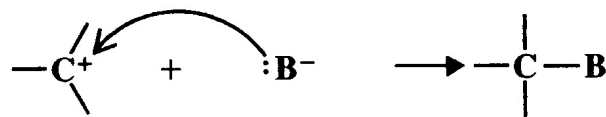
electrophilic addition of HBr to cyclohexene



Qual deve ser a etapa mais lenta?

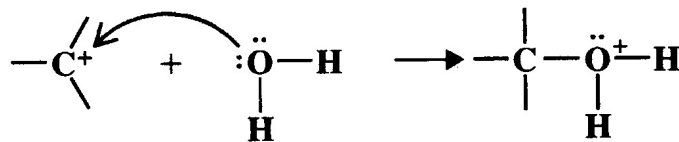


Carbocátions são Ácidos de Lewis:



Carbocátion
(um ácido de
Lewis)

Ânion
(uma base
de Lewis)



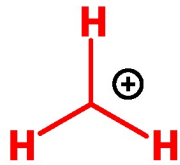
Carbocátion
(um ácido de
Lewis)

Água
(uma base
de Lewis)



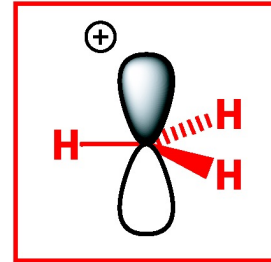
Algumas Características dos Carbocátions

6 elétrons de valência, Altamente reativos, Intermediários em reações orgânicas e Carbono é sp^2 :



methyl
cation

planar trigonal
 sp^2 carbon atom



two electrons in
each C-H bond

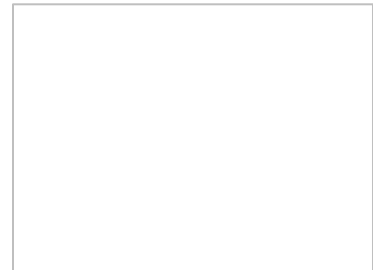
empty p orbital





Estabilidade dos Carbocátions

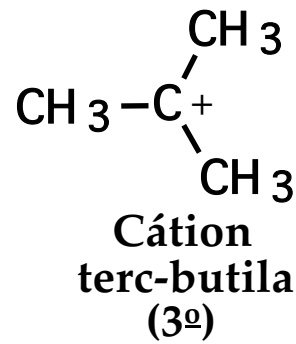
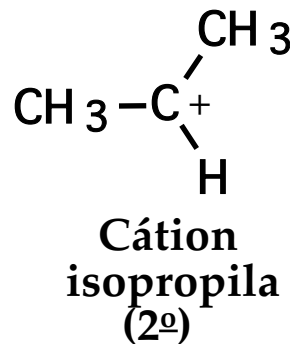
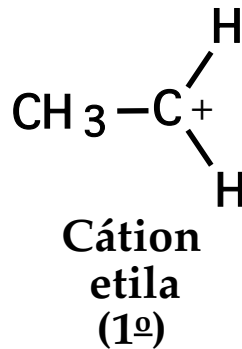
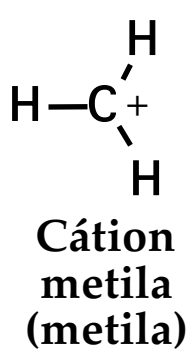
- Os carbocátions 3^{os} são mais estáveis que os 2^{os}, requerendo uma menor energia de ativação para sua formação
- Os carbocátions 2^{os} são, por sua vez, mais estáveis que os 1^{os}, requerendo uma menor energia de ativação para sua formação
- O cátion metila é tão instável que nunca é observado em solução





Estabilidade dos Carbocátions

- Estabilidade relativa



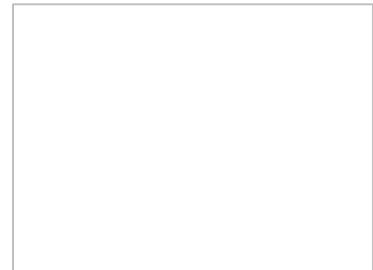
aumento da estabilidade do carbocátion





Estabilidade dos Carbocátions

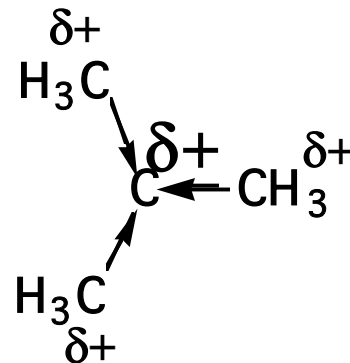
- A estabilidade relativa dos carbocátions pode ser explicada se assumirmos que os grupos alquila ligados ao carbono carregado positivamente são doadores de elétrons e, portanto, ajudam a deslocalizar a carga positiva do cátion
- Essa habilidade dos grupos alquila de doar elétrons é atribuída a:
 - **(1) efeito indutivo**
 - **(2) hiperconjugação**





- O efeito indutivo

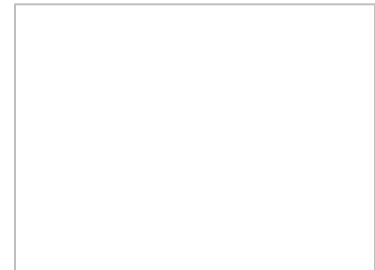
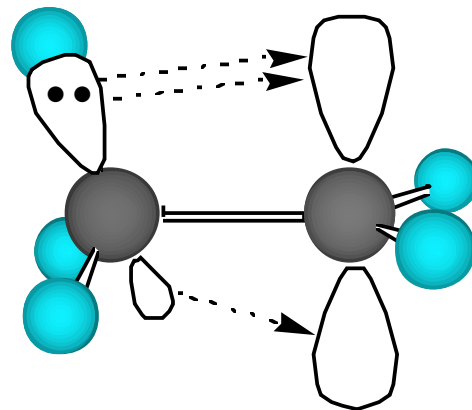
- o carbono deficiente em elétrons, carregado positivamente, polariza os elétrons das ligações sigma adjacentes em sua direção
- a carga positiva do cátion não fica localizada no carbono trivalente, mas sim deslocalizada sobre os átomos vizinhos
- quanto maior o volume sobre o qual a carga positiva é deslocalizada, maior a estabilidade do cátion





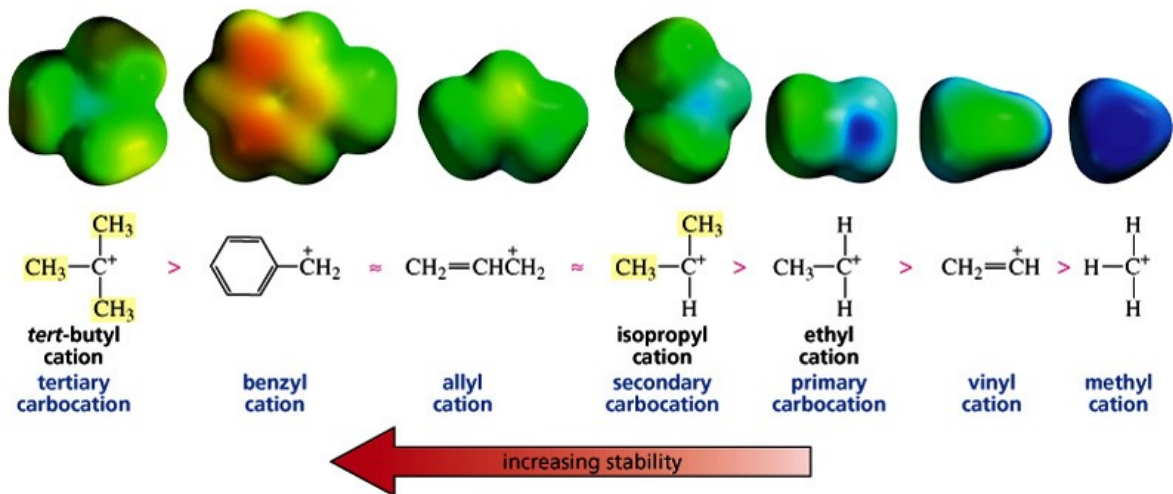
- Hiperconjugação

- a sobreposição parcial do orbital ligante σ de uma ligação C-H vizinha com o orbital 2p vazio do carbono catiónico deslocaliza a carga positiva e os elétrons da ligação σ vizinha
- a substituição de uma ligação C-H por uma C-C aumenta a possibilidade de hiper-conjugação



Estabilidade dos Carbocátions

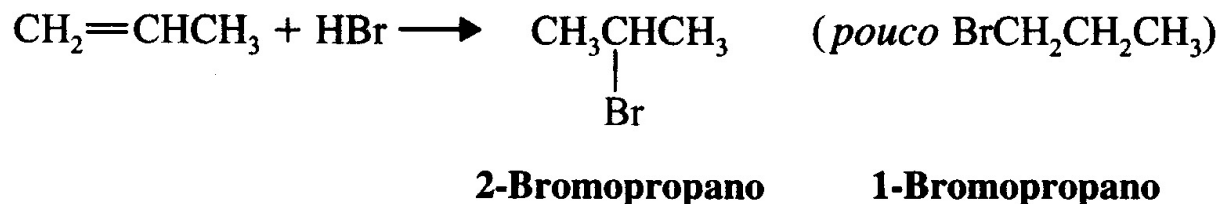
relative stabilities of carbocations





Adição de HX a alcenos

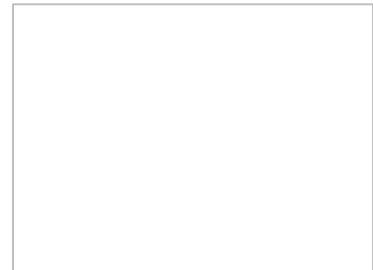
Explique por que então...?



Reações que com relação à orientação fornecem preferencialmente um produto entre os outros possíveis produtos isoméricos são chamadas de **regiosseletivas**.

Ou

Quando uma reação que pode produzir potencialmente dois ou mais isômeros constitucionais produz na verdade apenas um (ou um predominante), é chamada de reação **regiosseletiva**.

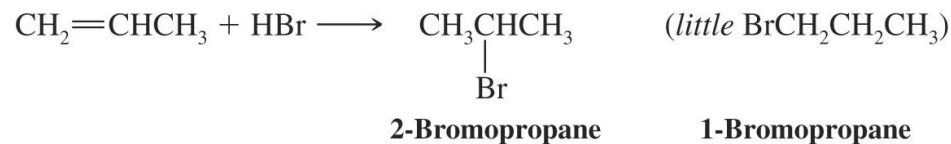




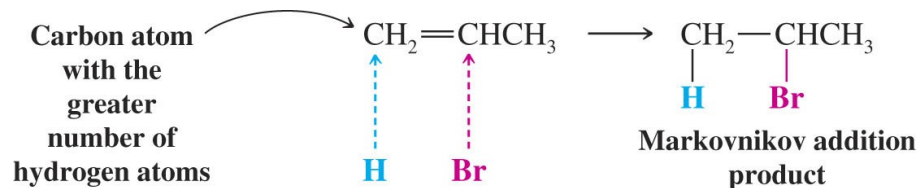
Adição de HX a alcenos

- Adição de HX a alcenos: regra de Markovnikov

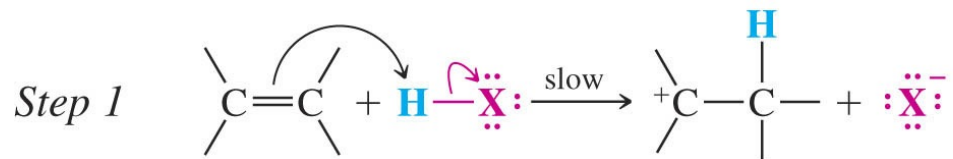
- Adição de HBr ao propeno gera o 2-bromopropano como produto majoritário



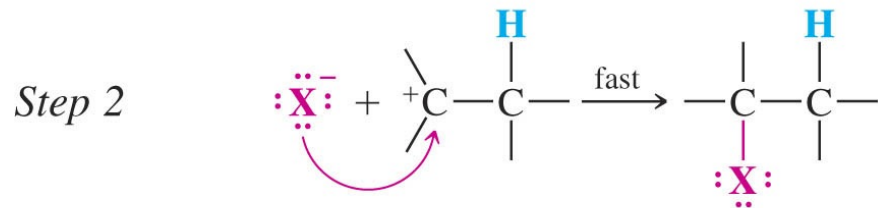
- Regra de Markovnikov (Original): a adição de HX a um alceno procede tal que o átomo de hidrogênio adiciona no carbono com maior número de hidrogênios



- Mecanismo para adição de HX a um alceno



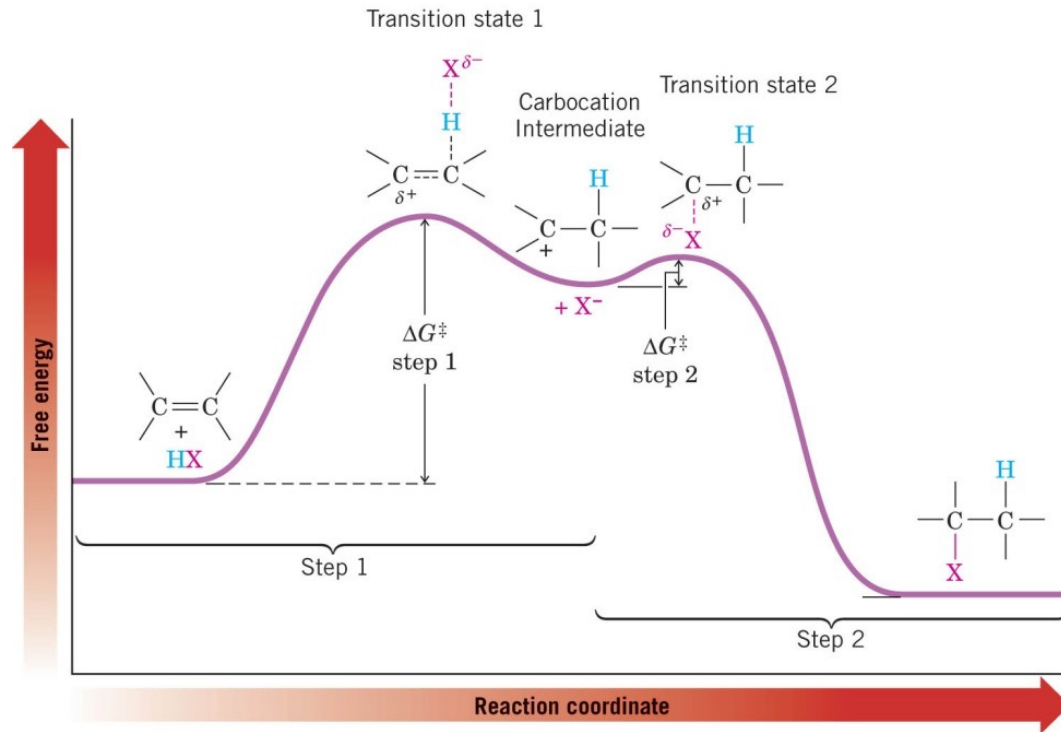
The π electrons of the alkene form a bond with a proton from HX to form a carbocation and a halide ion.



The halide ion reacts with the carbocation by donating an electron pair; the result is an alkyl halide.

Adição de HX a alcenos

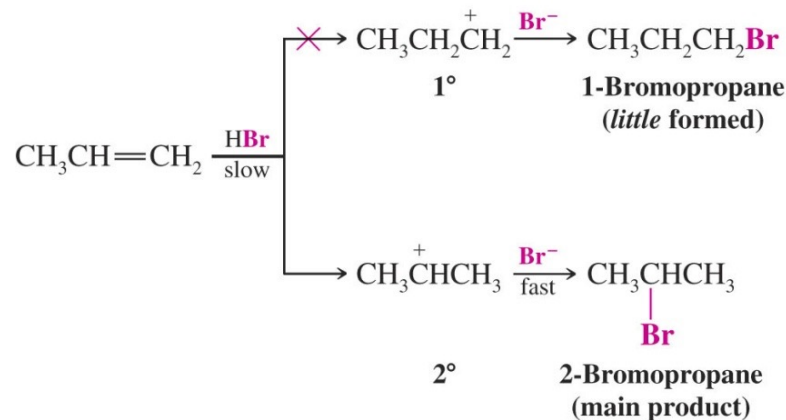
- A reação é endotérmica no primeiro passo (limitante) e exotérmica no segundo passo



Adição de HX a alcenos

- Explicação teórica para a regra de Markovnikov

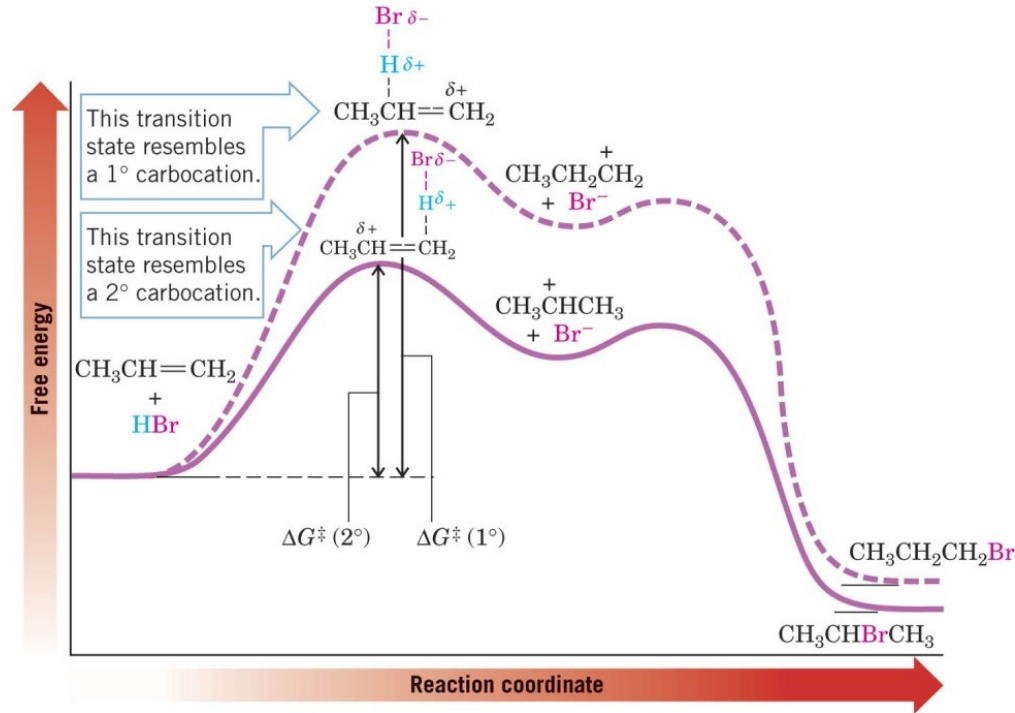
- O produto a partir do carbocátion intermediário mais estável predomina
- O carbocátion mais estável é formado mais rapidamente devido a sua menor energia de ativação (ΔG^\ddagger)



Step 1 | Step 2

Adição de HX a alcenos

O estado de transição para o passo limitante (primeiro passo) se assemelha ao carbocátion intermediário e é estabilizado por fatores que estabilizam carbocátions

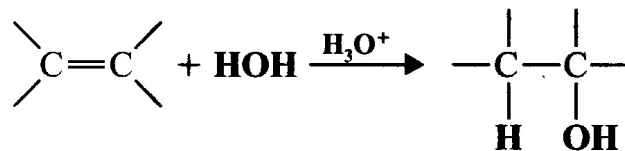




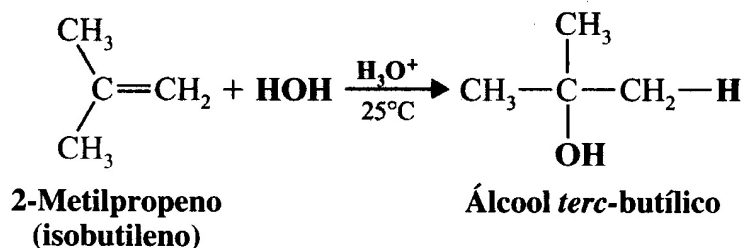
Reação de Hidratação de Alcenos

Reação de hidratação: Na presença de um catalisador ácido, água é adicionada a alcenos dando álcoois.

Equação Geral:



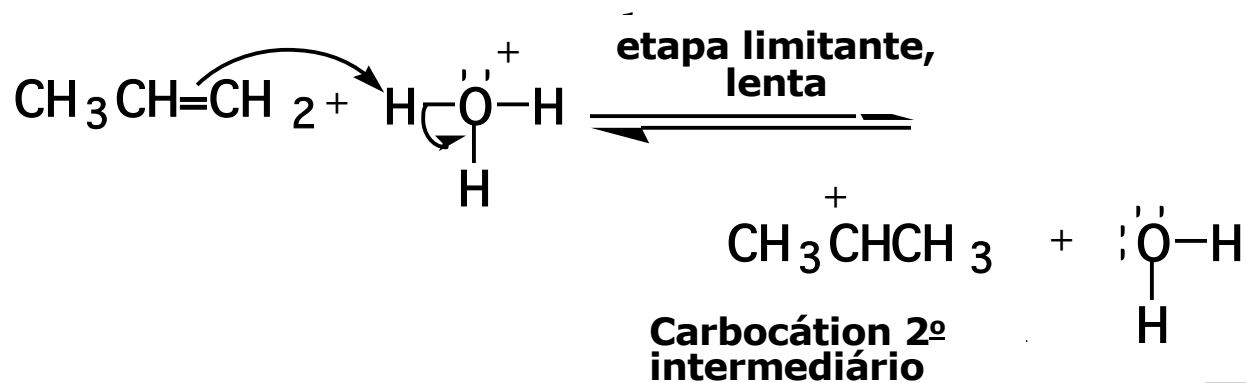
Exemplo:





Reação de Hidratação de Alcenos

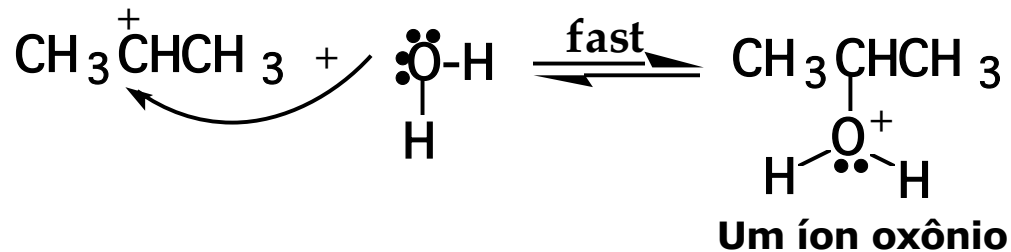
Etapa 1: transferência de próton do solvente para o alceno



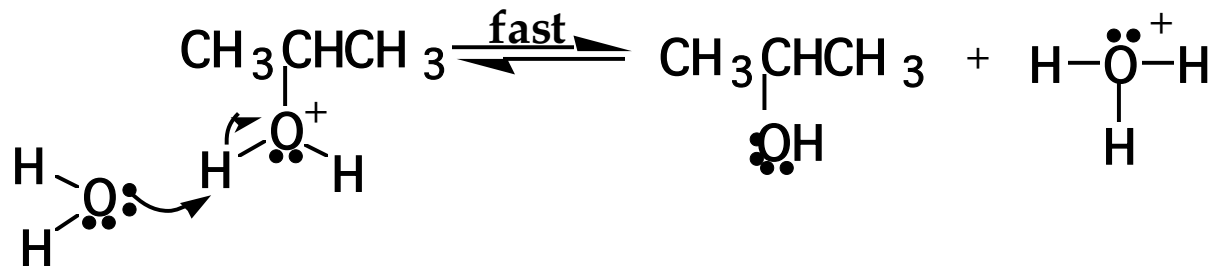


Reação de Hidratação de Alcenos

Etapa 2: uma reação ácido/base de Lewis reaction forma um íon oxônio



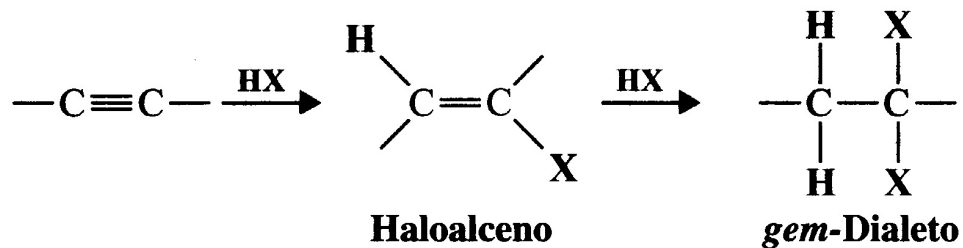
Etapa 3: transferência de próton para o solvente





Adições a Alcinos

Adição de HX:



Reação de Hidratação:

