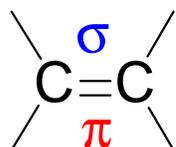


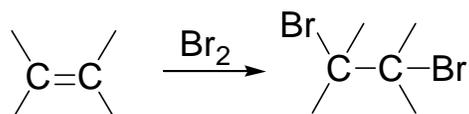
ADIÇÃO ELETROFÍLICA

Adição a C=C



- os elétrons π são mais polarizáveis
- ataque eletrofílico é mais comum do que nucleofílico (este será visto posteriormente)

Exemplo: adição de bromo à dupla olefínica

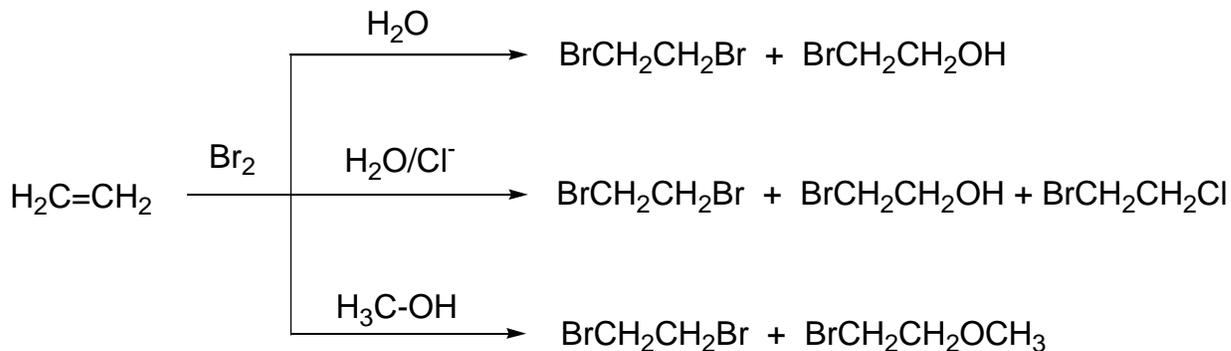


Mecanismo:

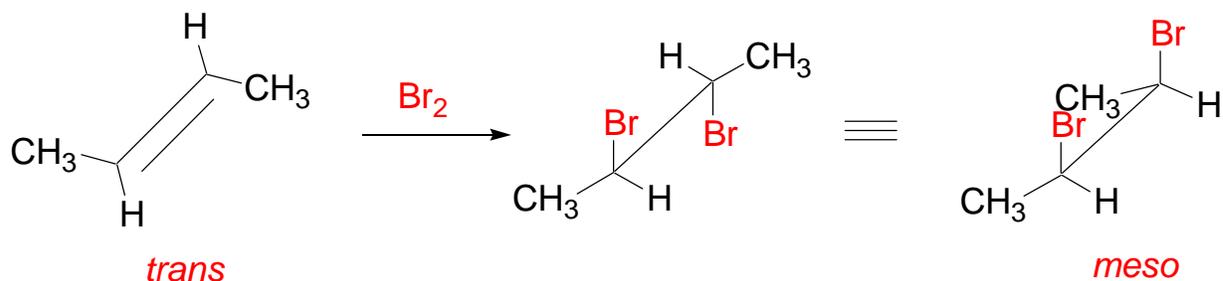
1^a hipótese \Rightarrow [mecanismo de passo único](#)

- deveria formar apenas o produto dibromado
- deveria ocorrer adição do mesmo lado (*syn*)

mas,



obtém-se uma mistura de produtos de adição mista

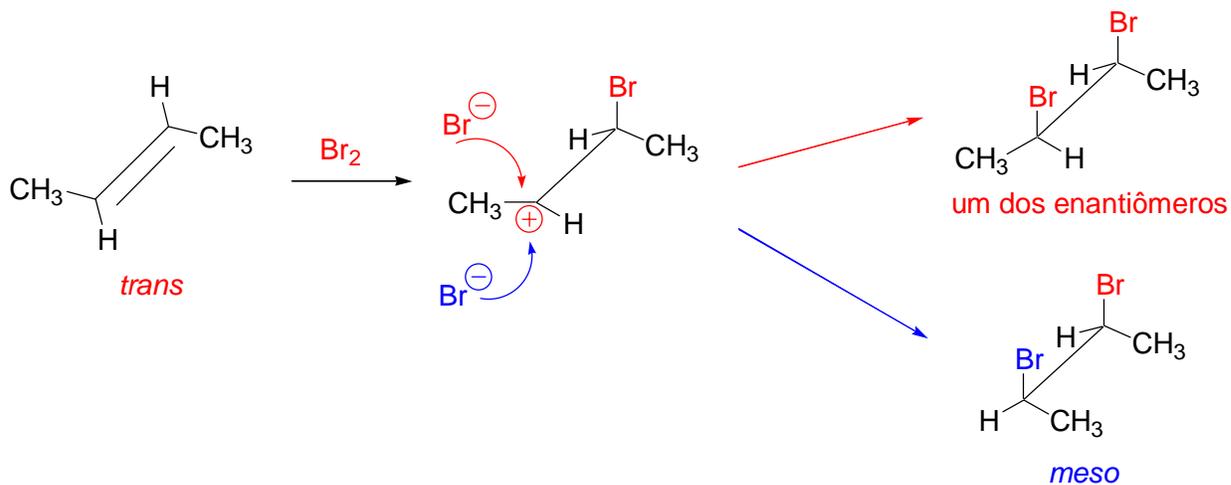


obtém-se produto *meso* \Rightarrow adição *anti*

\therefore não pode ser esse o mecanismo!

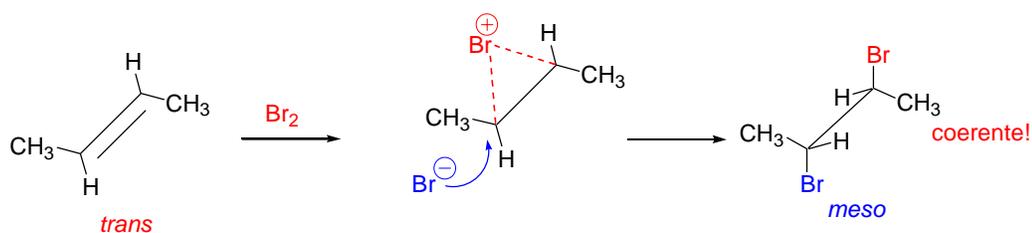
2^a hipótese \Rightarrow mecanismo de 2 passos, envolvendo carbocátion

- deveria formar 50% *meso* e 50% *racemado*

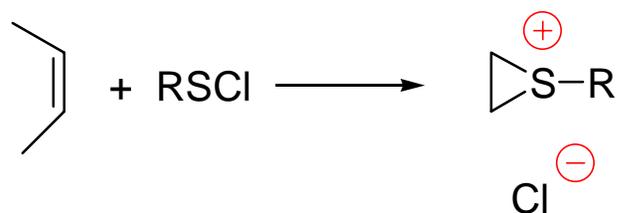


- Como na prática se obtém 100% *meso*, este não pode ser o mecanismo!

3ª hipótese ⇒ mecanismo via íon bromônio



- íon de bromônio foi sugerido em 1938 mas nunca foi isolado!
- É possível isolar íons de sulfônio



Influências estruturais sobre o mecanismo:

Fato experimental:

$C_6H_5CH=CHCH_3 + Br_2 \rightarrow 30\%$ adição syn; 70% adição anti!
(trans)

- Se o intermediário fosse só bromônio ⇒ 100 % adição anti
∴ deve haver também formação de um carbocátion (estabilizado pelo anel aromático)
- As iodações são difíceis de fazer pois são reações reversíveis
- As fluorações são excessivamente exotérmicas

- As clorações, em geral, seguem mais via carbocátion do que via clorônio. Isto porque o cloro é muito eletronegativo e pouco polarizável
- As bromações seguem, em geral, via íon de bromônio

Efeito dos substituintes sobre a velocidade da reação

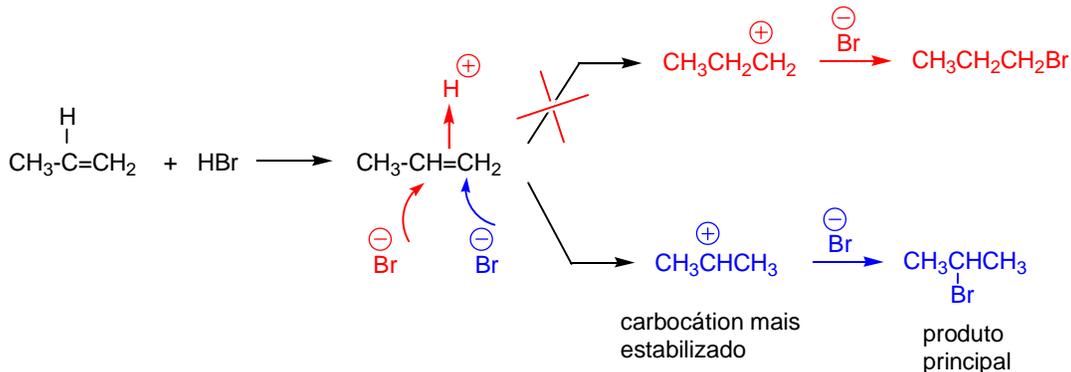
- Grupos repelentes de elétrons favorecem o ataque eletrofílico e vice-versa:

substrato	Velocidade relativa
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$	0,03
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	0,03
$(\text{Me})_2\text{CH}=\text{CHMe}$	10
$\text{MeCH}=\text{CH}_2$	2
$(\text{Me})_2\text{CH}=\text{CH}_2$	5

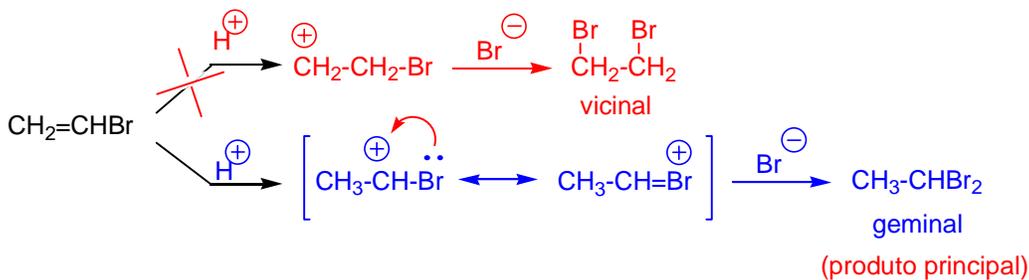
- Reatividade relativa de algumas olefinas frente à adição de Br_2 em ácido acético a 24 °C:

Olefina	Velocidade relativa	
$\phi\text{CH}=\text{CH}_2$	Muito rápido	(carbocátion)
$\phi\text{CH}=\text{CH}\phi$	18	(imp. estérico)
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	1,6	(efeito indutivo)
$\phi\text{CH}=\text{CHBr}$	0,11	(imp. estérico e ef. indutivo)

Orientação nas reações de adição:

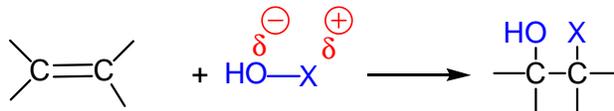


- Regra de Markovnikov: deve se formar o carbocátion mais estabilizado
- Já na presença de peróxidos \Rightarrow mecanismo radicalar (será visto em breve!) \Rightarrow orientação invertida!
- No caso de já se ter um bromo:

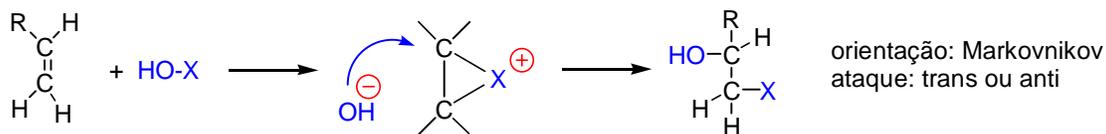


Algumas reações importantes:

- Formação de haloidrinas



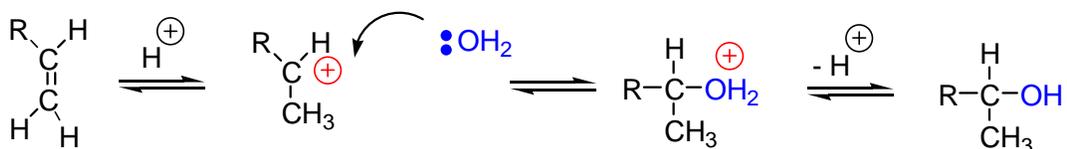
Mecanismo:



- Hidratação de olefinas

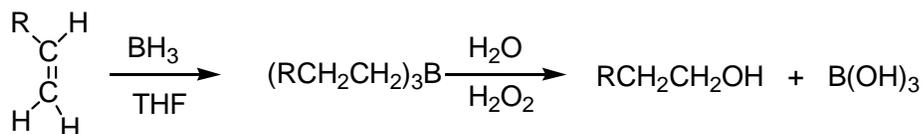
- a. Catalisada por ácidos

Mecanismo:

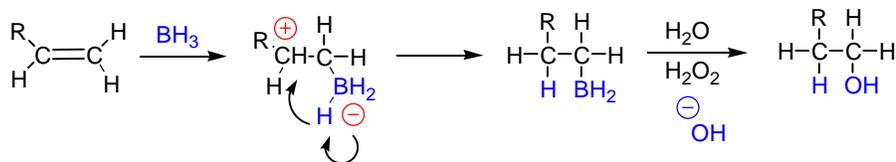


- b. Via hidroboração

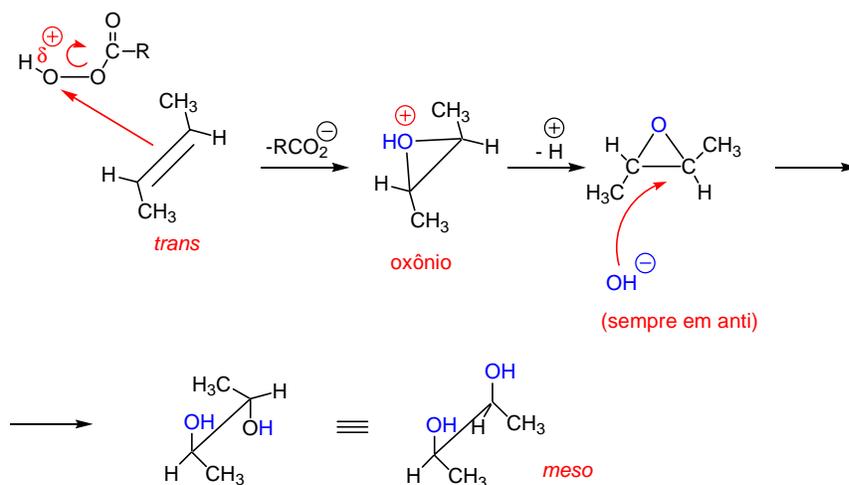
meio reacional: THF, diglima



Mecanismo:



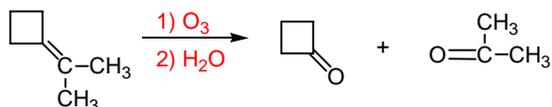
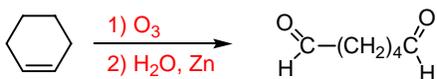
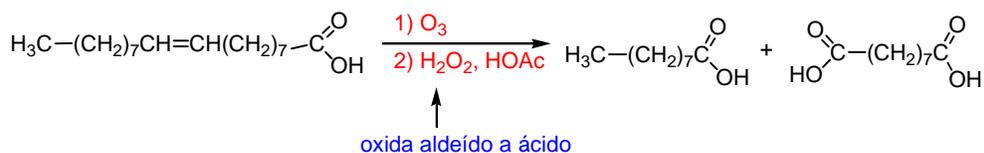
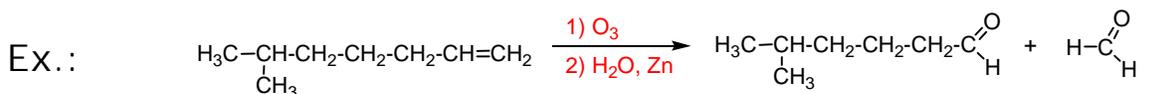
- OH e o H entram sempre do mesmo lado da molécula



- Com perácido a adição é anti.
- São todas reações muito estereoespecíficas (a partir de isômeros diferentes, chega-se a compostos diferentes)

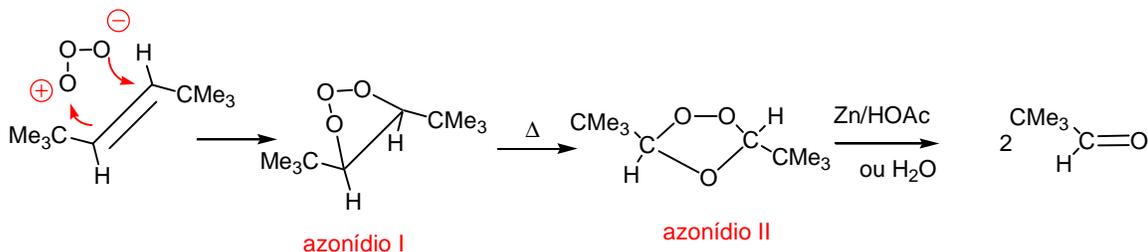
- Ozonólise

- Foi usada por muito tempo para identificar a estrutura de alcenos



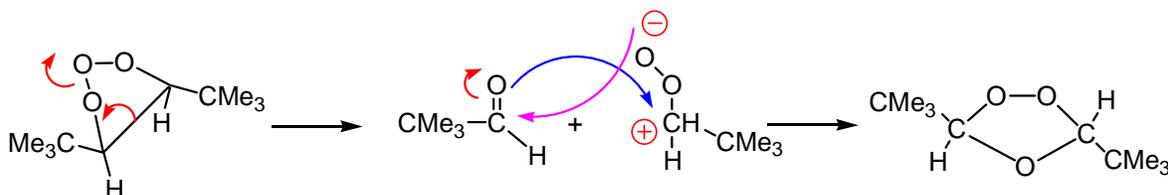
- Krieg estudou o mecanismo:

trata-se de uma adição 1,3 dipolar $\left[\text{O}=\overset{\oplus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{O}} \leftrightarrow \overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{O} \leftrightarrow \overset{\ominus}{\text{O}}-\text{O}=\overset{\oplus}{\text{O}} \right]$

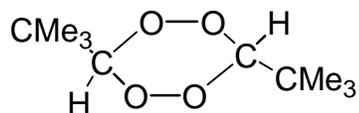


(o *trans* dá para isolar e, em alguns casos, o *cis* foi isolado a baixa temperatura)

Mecanismo do rearranjo ozonídeo I em azonídeo II:

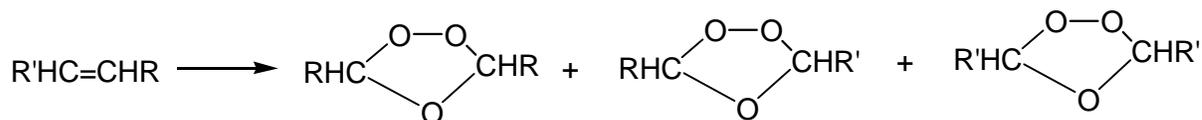


- O que se conseguiu isolar foram os diperoxídeos:

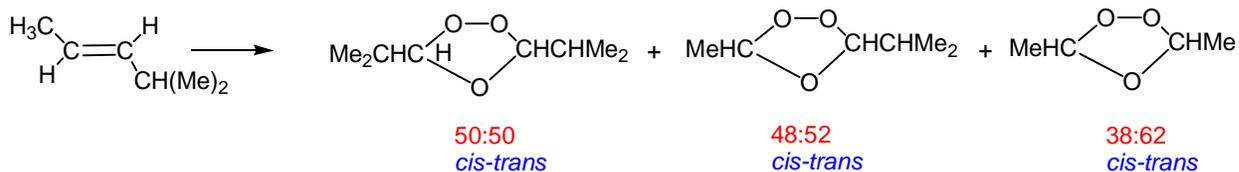


trata-se portanto de uma dimerização do intermediário

- O mecanismo da hidrólise do ozonídeo II não está ainda esclarecido
- Se a olefina for assimétrica podemos obter três ozonídios:

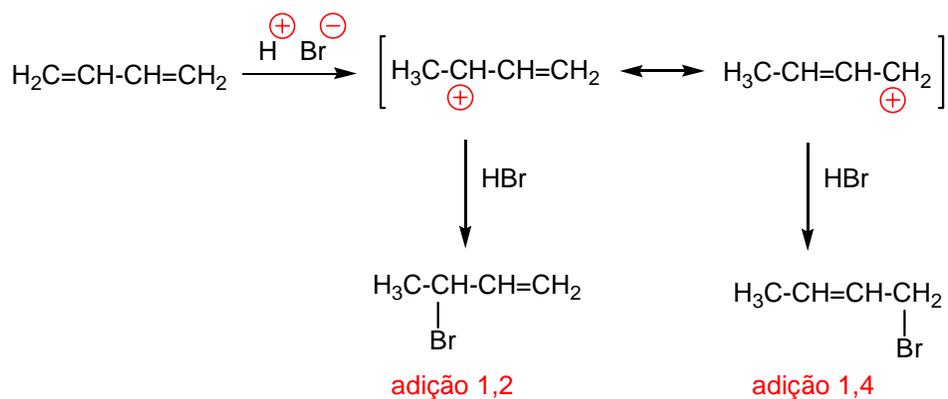


No caso de:



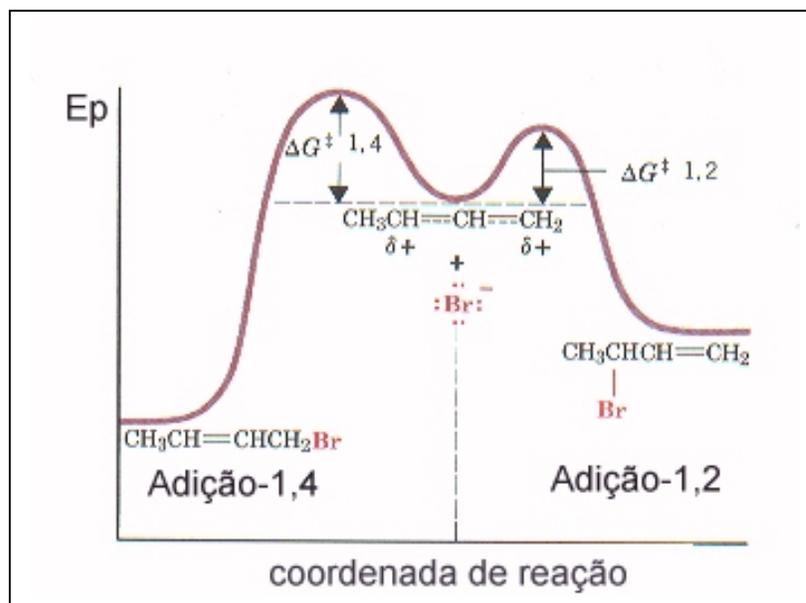
Adição eletrofílica a dienos conjugados

- Forma-se um intermediário alílico:

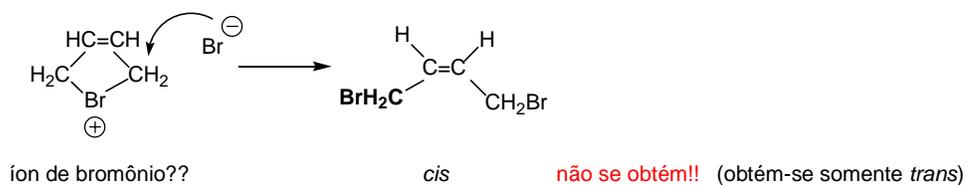


Temp. (°C)	% adição 1,2	% adição 1,4
-80	80	20
40	20	80

- À baixa temperatura ⇒ controle cinético
- À alta temperatura ⇒ controle termodinâmico



- na bromação 1,4:



∴ não é via íon de bromônio

a bromação 1,4 ocorre via carbocátion alílico