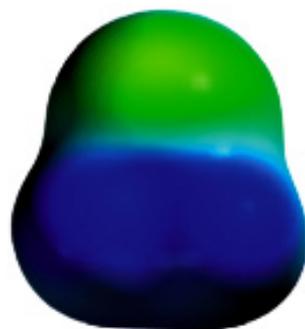
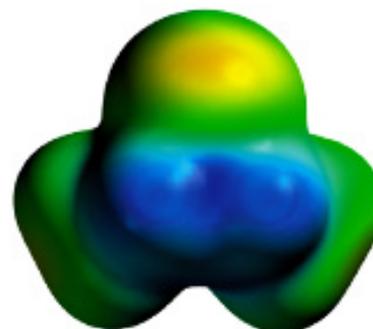


Capítulo 03: Adição Eletrofílica

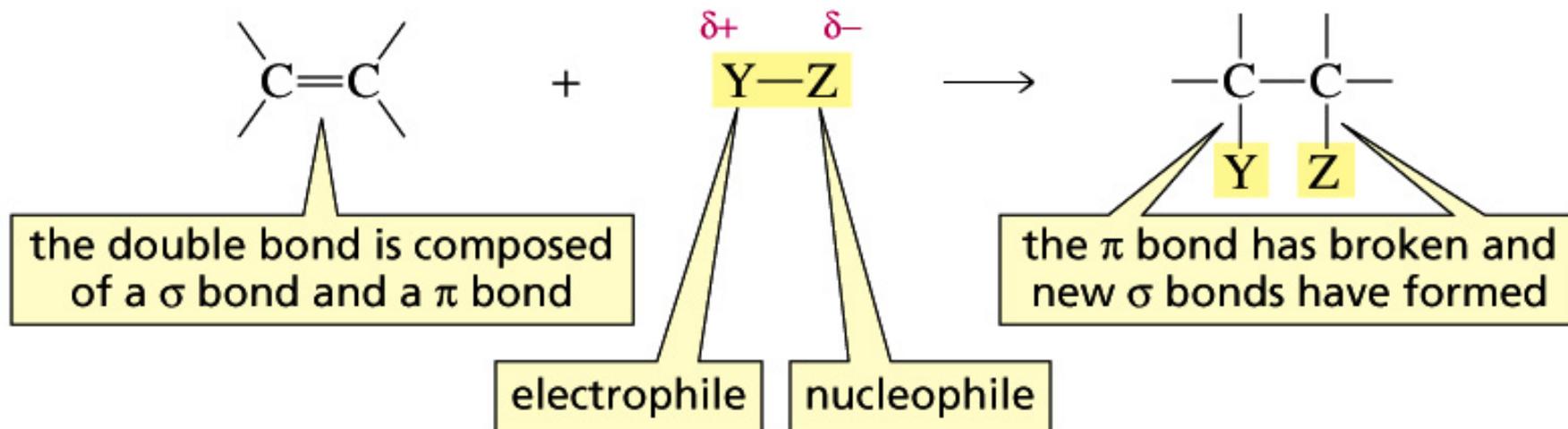


bromonium ion
of ethene



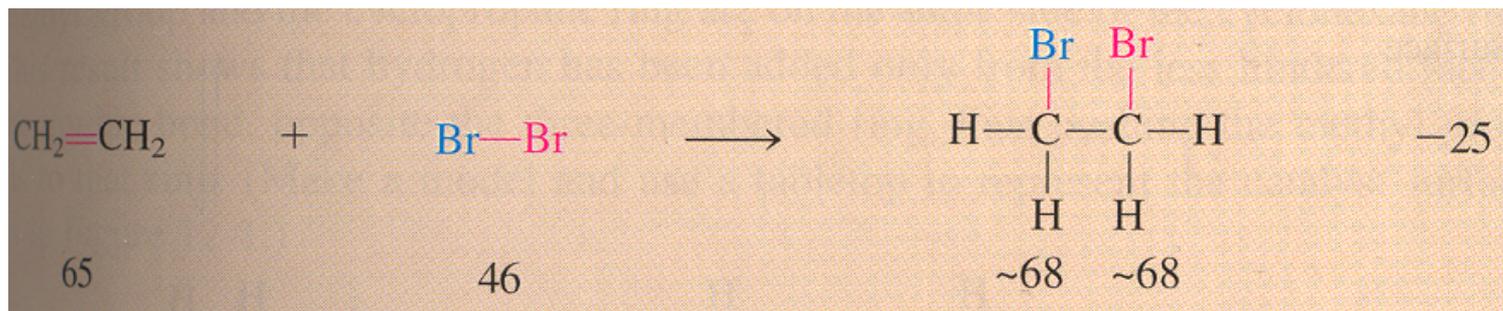
bromonium ion
of *cis*-2-butene

Adição Eletrofílica à Alquenos

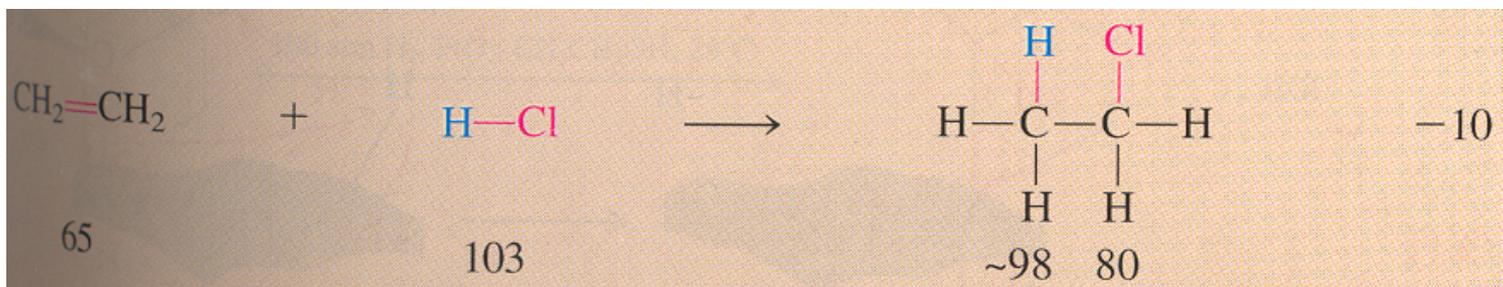


Energética das Reações de Adição

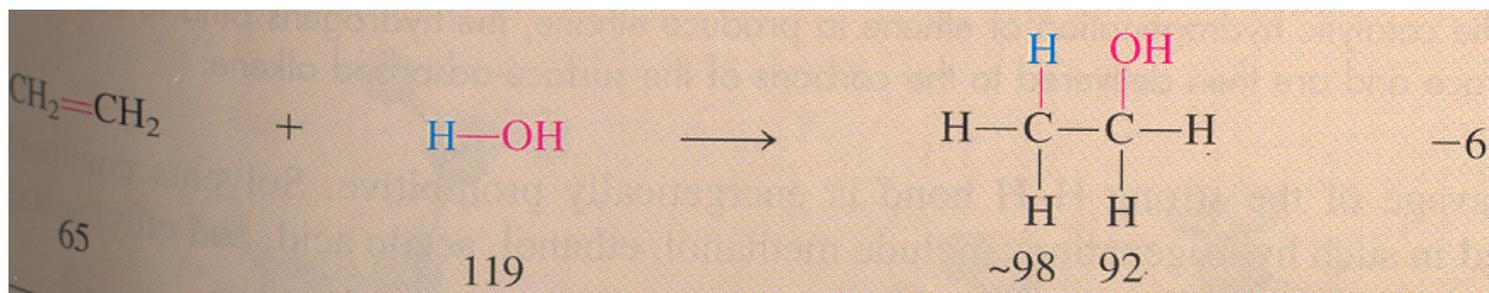
Bromação:



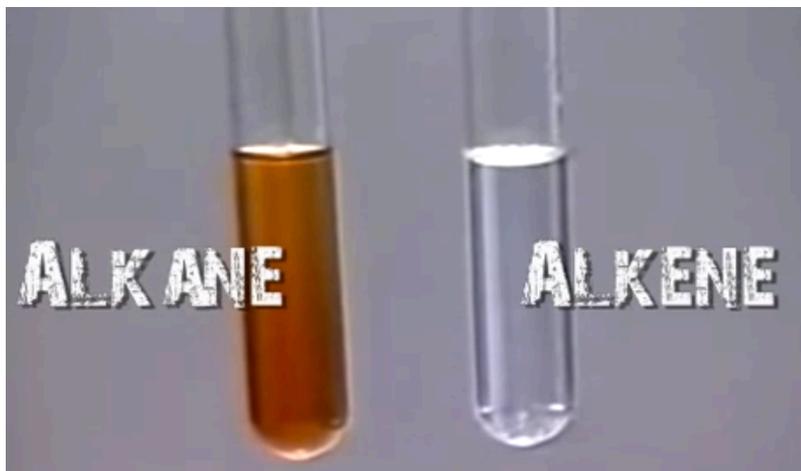
Adição de HCl:



Hidratação:

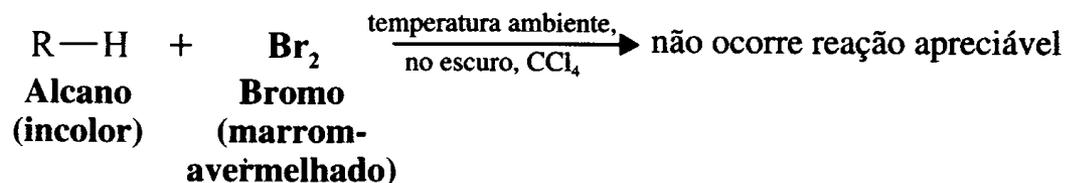


A adição de bromo é particularmente fácil de reconhecer pois as soluções mudam de vermelho para incolor quando exposta a um alqueno. Esta reação pode ser utilizada como um teste para insaturações.

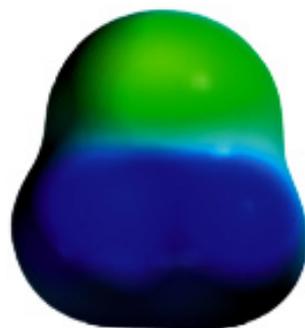
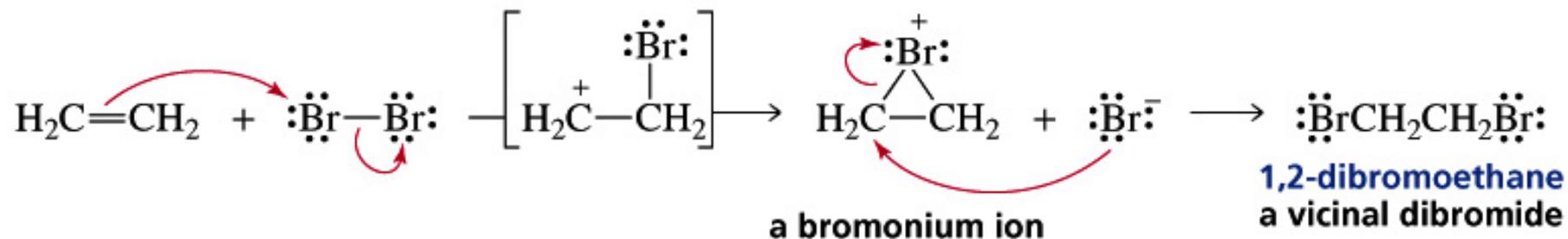


cicloexano vs. cicloexeno

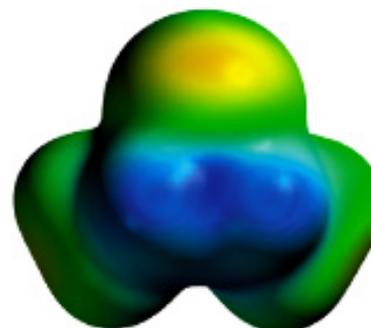
A reação de bromo com sistemas saturados é um processo radicalar mais lento e requer a iniciação por calor ou luz.



Adição de Halogênios à Alquenos

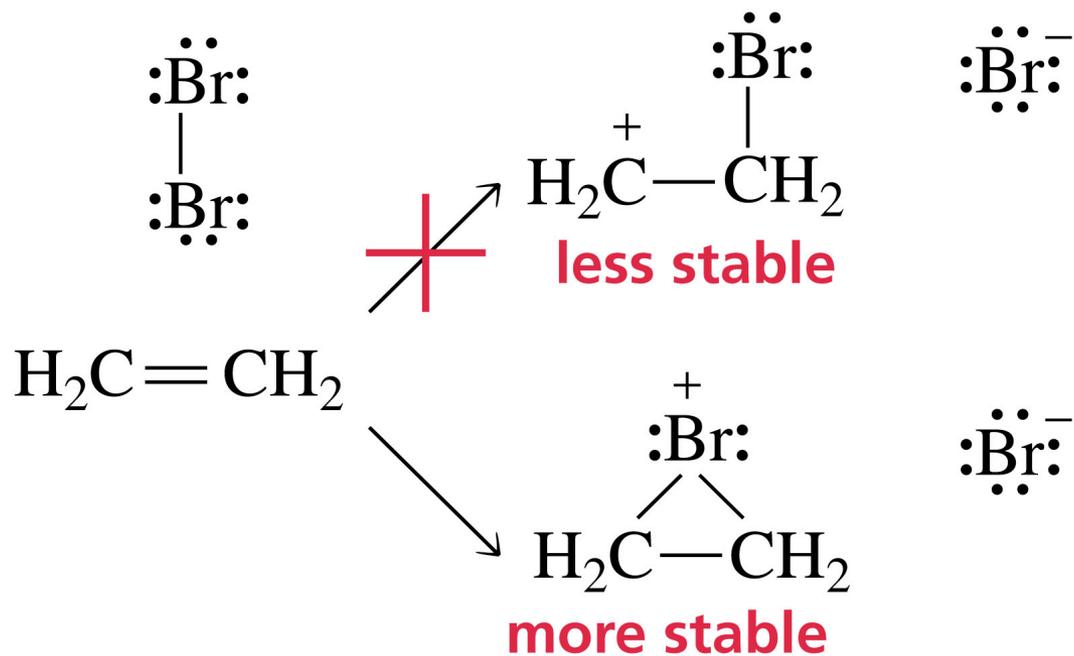


bromonium ion
of ethene



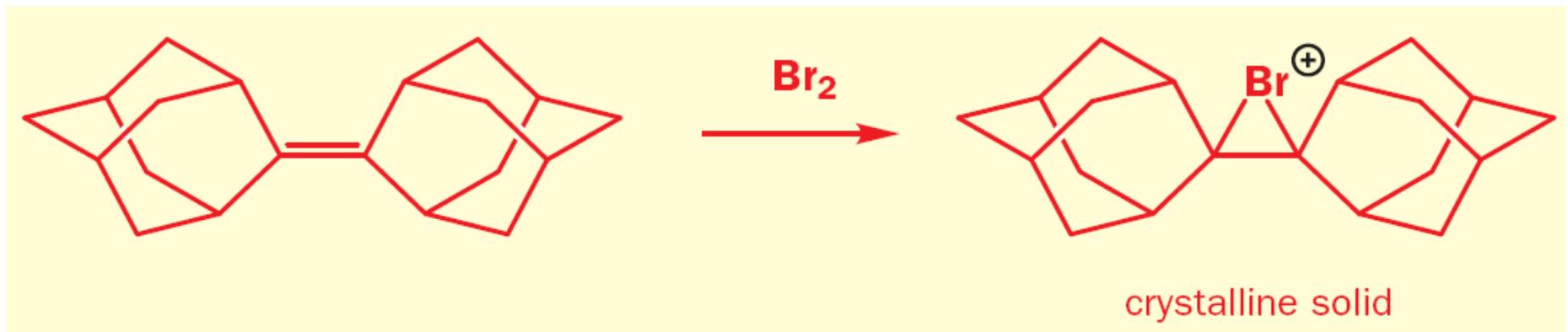
bromonium ion
of *cis*-2-butene

Íon Bromônio *versus* Carbocátion “aberto”

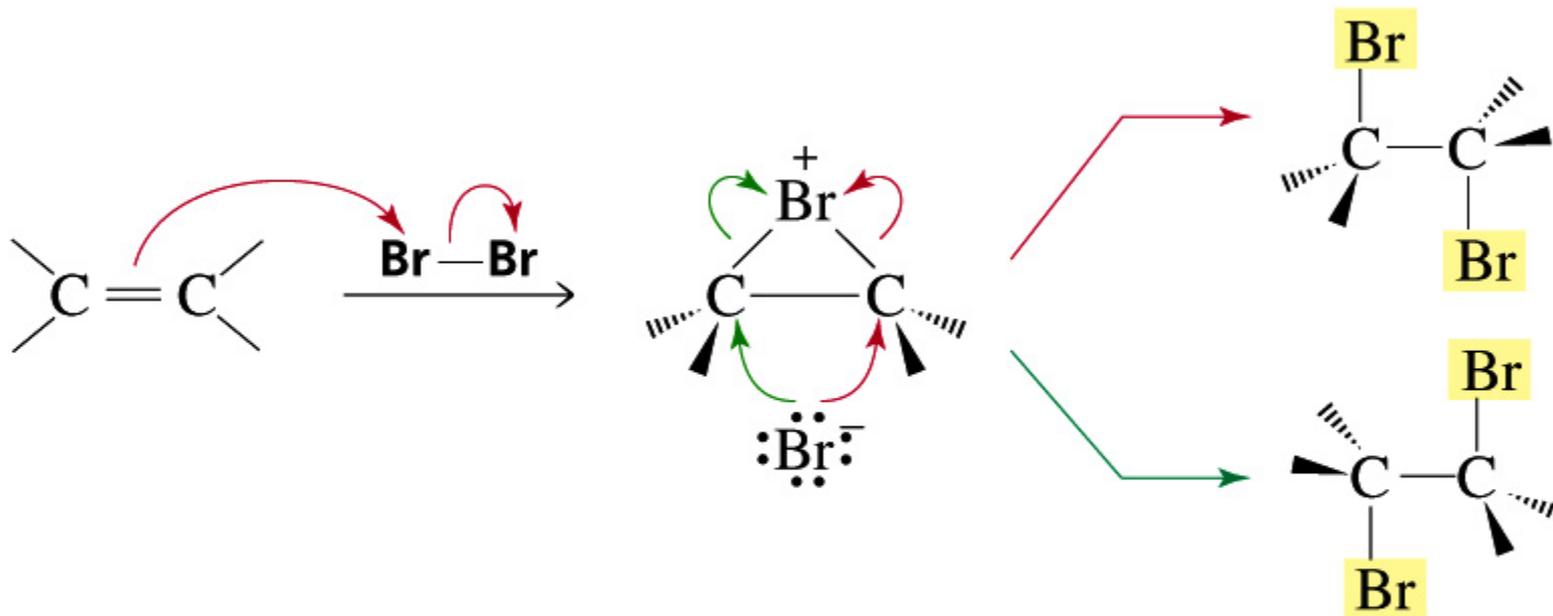


Por que a estrutura íon bromônio é mais estável que a do carbocátion?
Verifique a estrutura de Lewis e regra de octeto
Consequência para a estereoquímica da reação?

Evidência Experimental para o Íon Bromônio

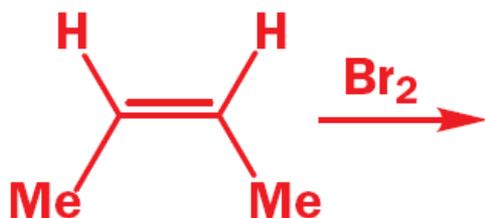


Reações de Adição com Íon Bromônio como Intermediário (Adição Anti)



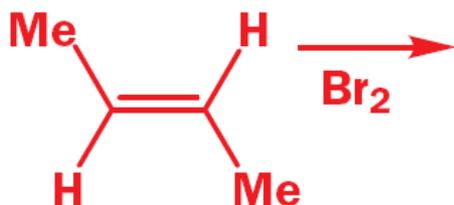
addition of Br₂ is an anti addition

Adição de Bromo ao *cis*- e *trans*-2-Buteno



Z-but-2-ene

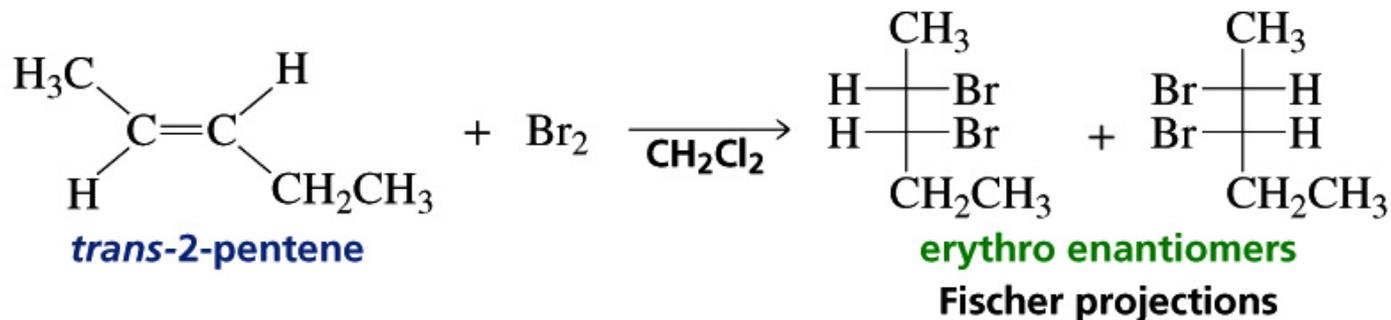
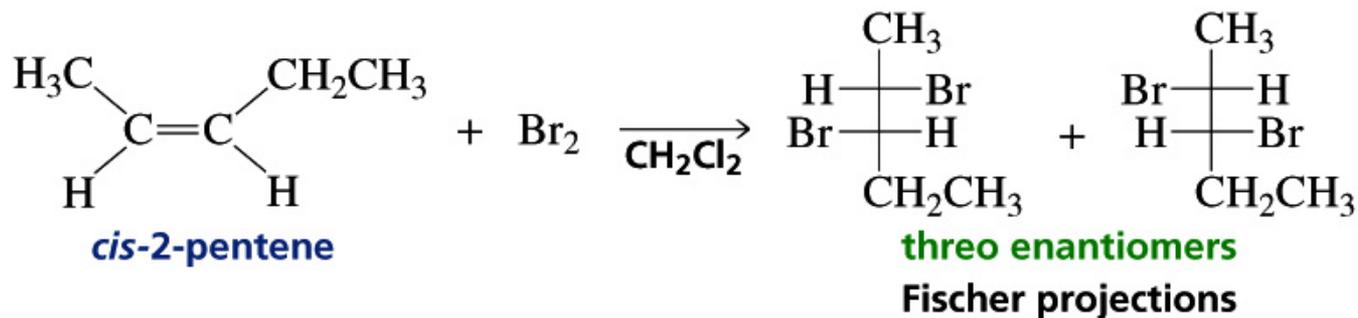
**Estereoquímica dos produtos:
produtos *treo*, *eritro*, *racêmicos*, *meso***



E-but-2-ene

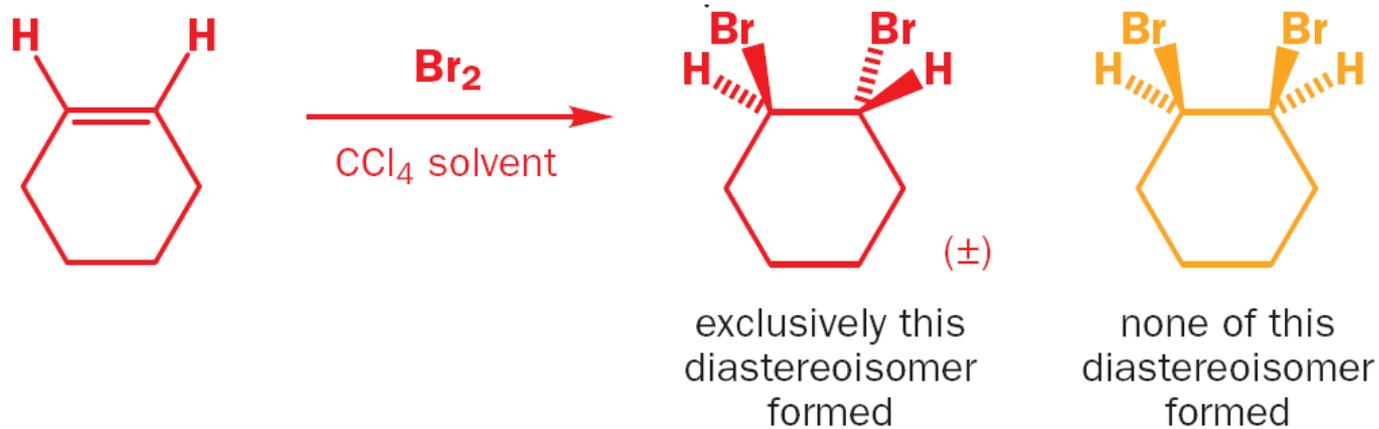
Reações estereoespecíficas ou estereosseletivas?

Reações de Adição com Íon Bromônio como Intermediário (Adição Anti)



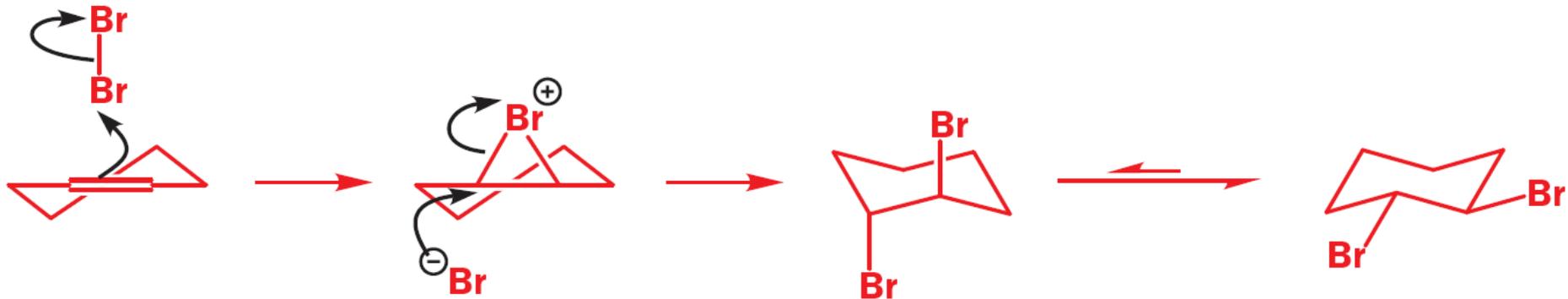
Formular o mecanismo da reação utilizando fórmulas tridimensionais!

Estereoquímica da Adição de Bromo



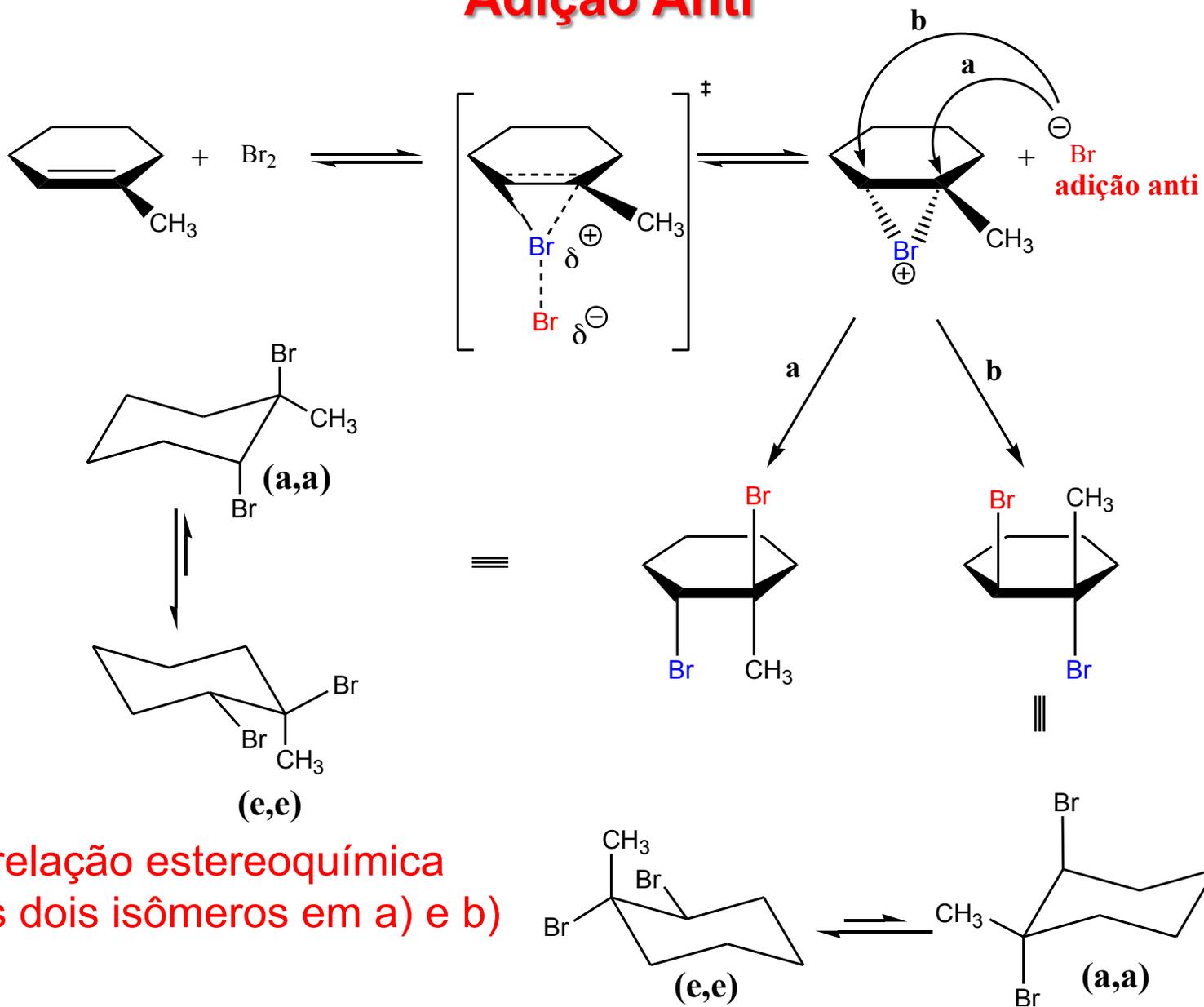
Qual o resultado esperado se a reação ocorresse via carbocátion?

Mecanismo:



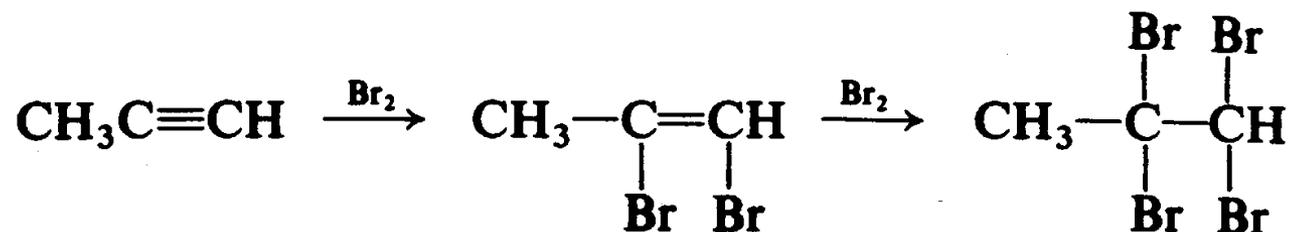
Estereoquímica da Adição de Bromo

Adição Anti



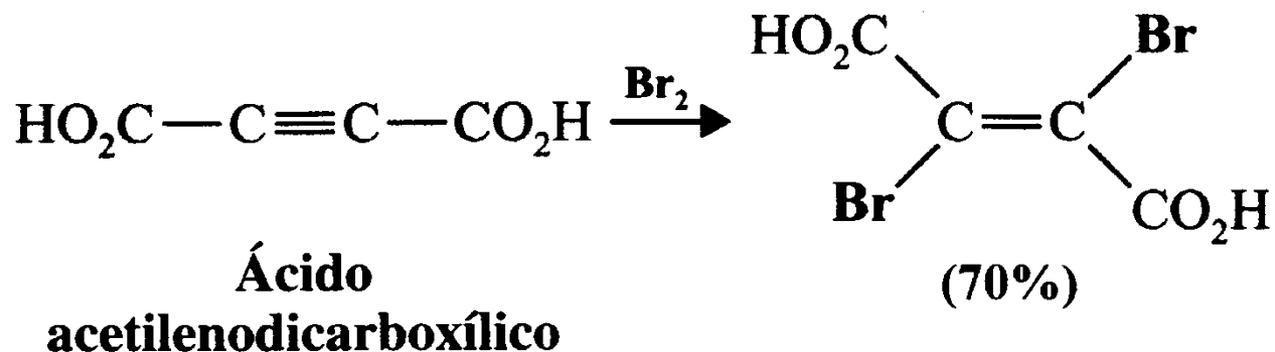
Qual a relação estereoquímica entre os dois isômeros em a) e b)

Bromação de Alquinos



É possível controlar a reação para obter o dialeto. A adição é anti, da mesma maneira que com os alcenos.

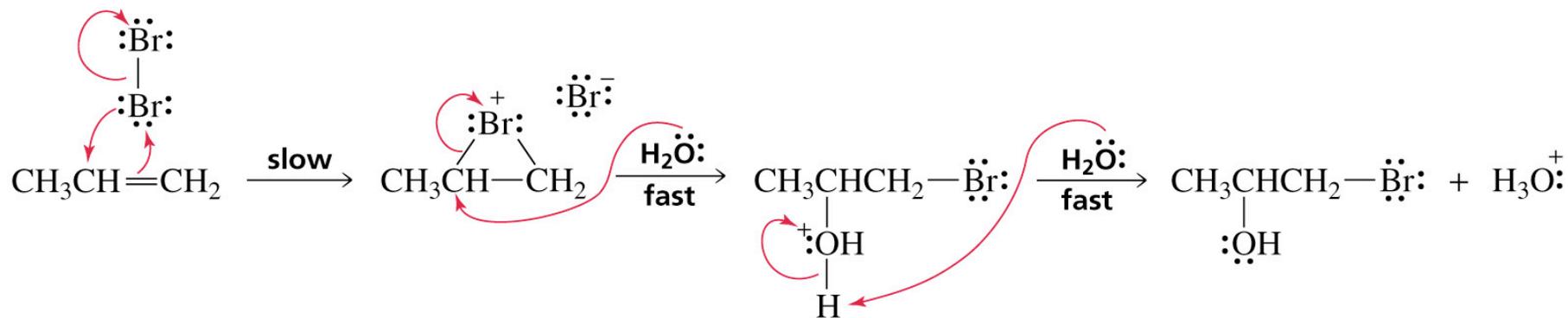
Exemplo:



A reação acima é estereosseletiva ou estereoespecífica? 13

Adição de Halogênios na Presença de Água

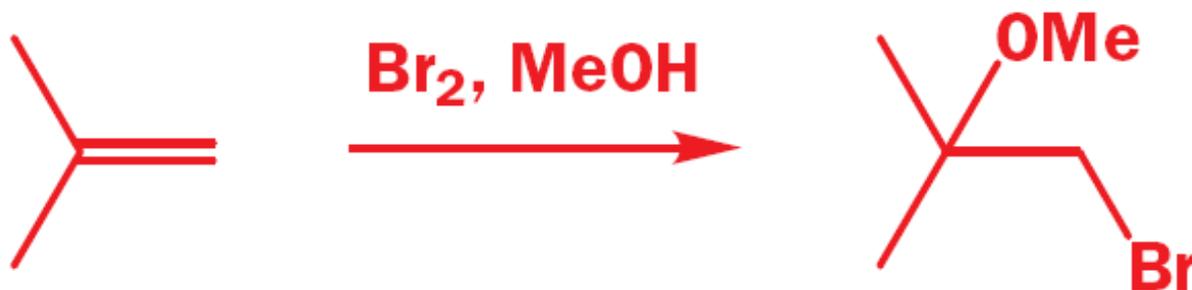
Mecanismo para formação de Haloidrina:



Porque se forma este regioisômero e não o outro possível?

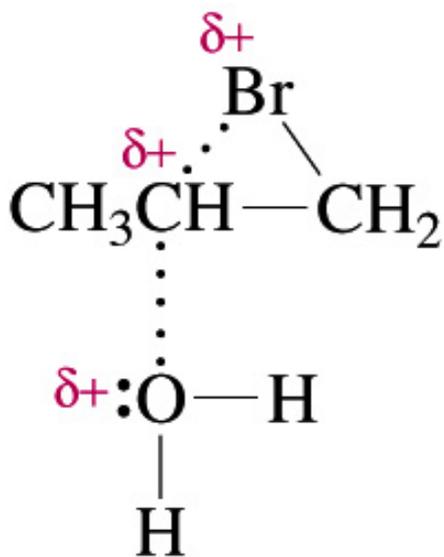
Formação de Halodrinas e Reações Análogas

Como a regioseletividade da reação abaixo pode ser interpretada?

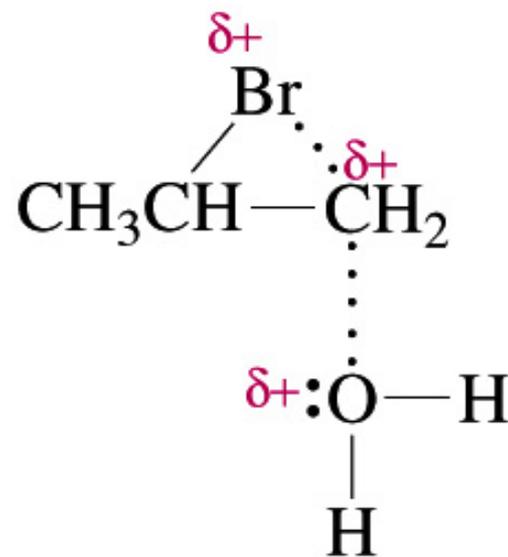


Notar que a unidade eletrofílica fica no carbono menos substituído da ligação dupla

Estados de Transição da Adição Nucleofílica de Água ao Íon Bromônio



more stable transition state

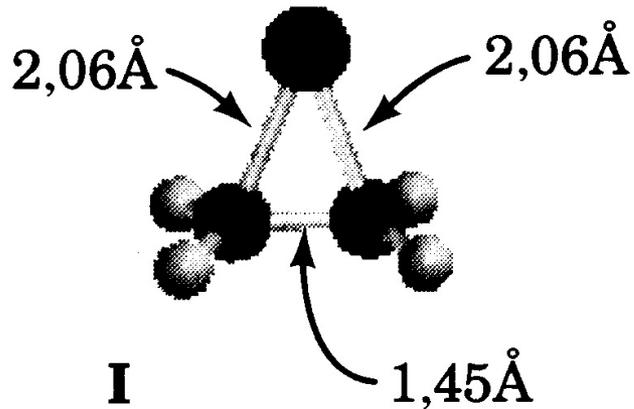


less stable transition state

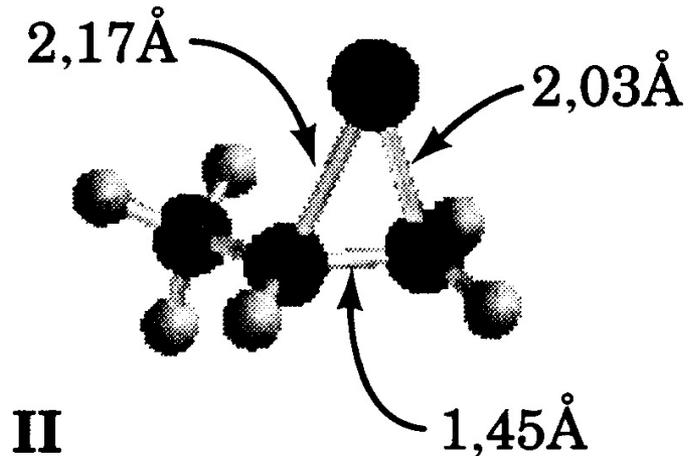
O que importa é a maior ou menor estabilização do caráter de carbocátion!

Estrutura de Alguns Íons Bromônios

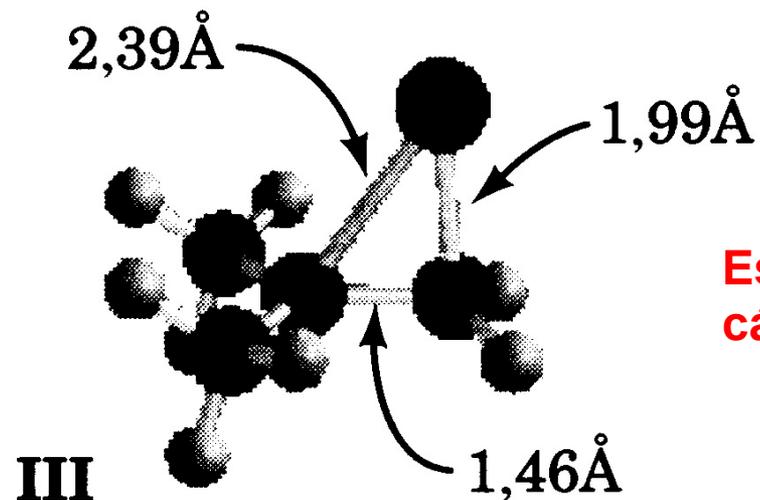
Bromônio do Eteno:



Bromônio do Propeno:

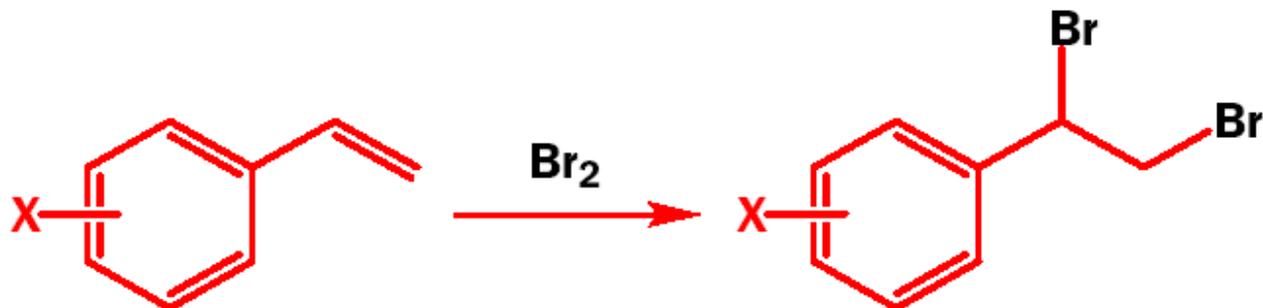


Bromônio do 2-Metilpropeno:



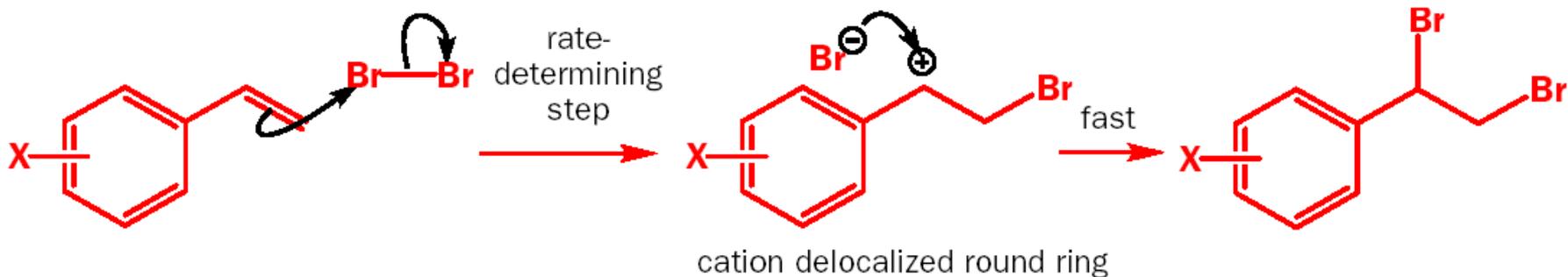
Estruturas obtidas por cálculo teórico

Adição de Bromo a Estirenos

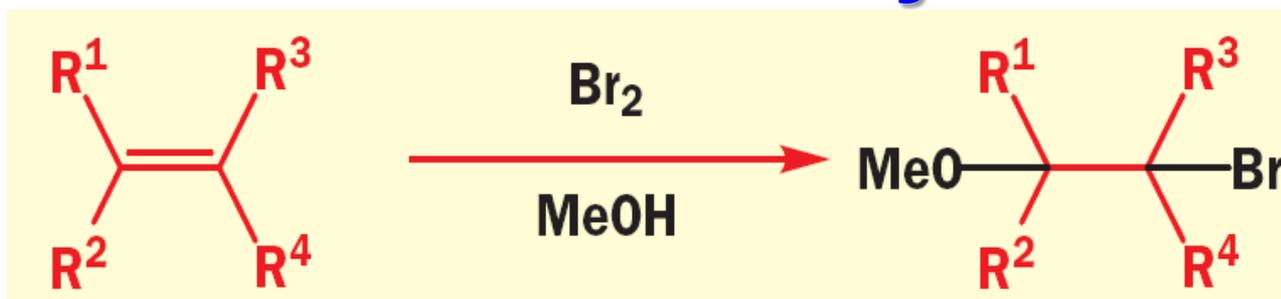


A bromação de estirenos ocorre via um carbocátion benzílico, cuja carga é estabilizada por ressonância no anel aromático

Mecanismo:



Velocidade Relativa da Reação de Alquenos



Velocidades relativas da bromação:



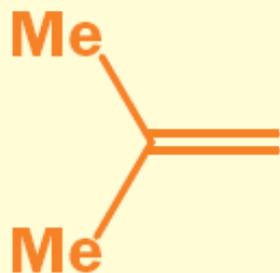
1



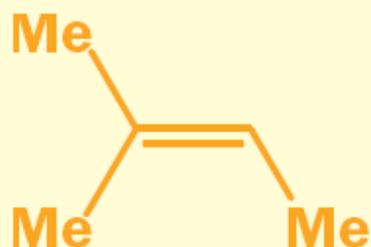
100



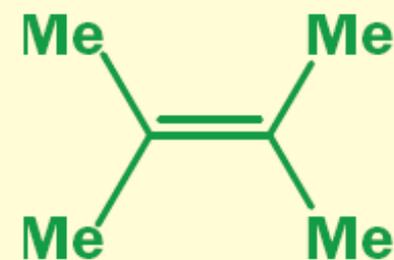
2700



5700



13000



1900000

Compatível com íon bromônio ou carbocátion?

Reatividade Relativa na Adição Eletrofílica de Halogênios a Alquenos

i) Cl_2 e Br_2 : reativo e útil

ii) F_2 : muito reativo

iii) I_2 : pouco reativo e di-iodetos são instáveis, mas a reação de formação de iodoidrinas e análogas é bastante utilizada.

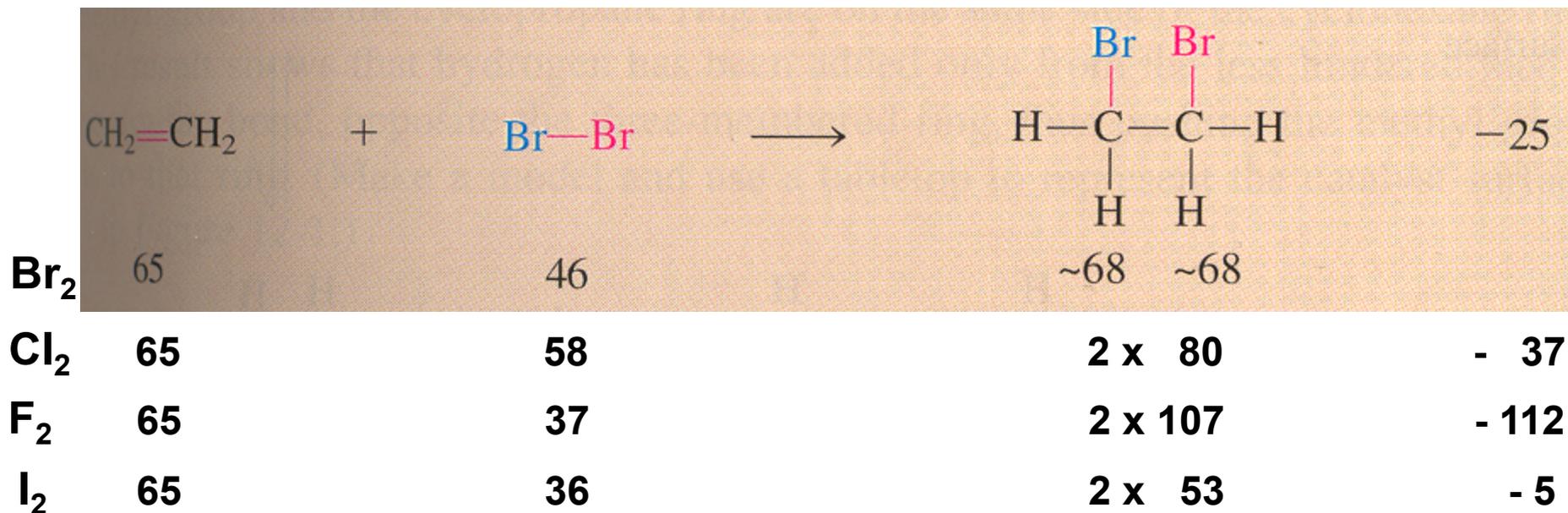


TABLE 3-1

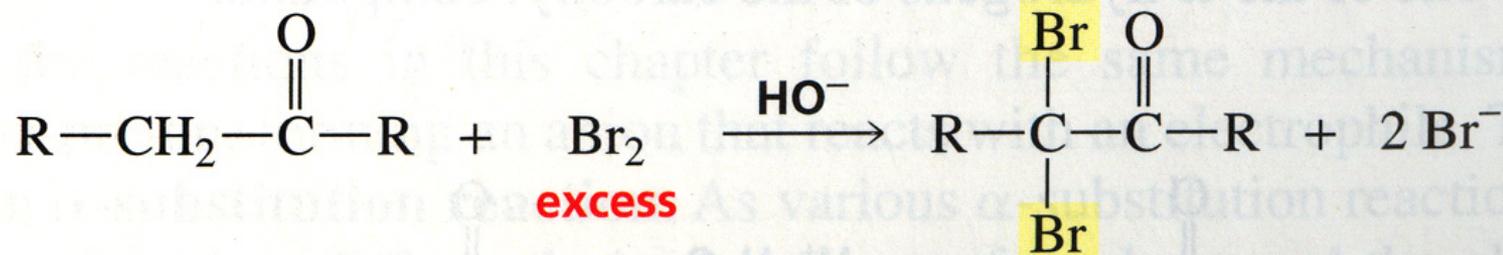
Bond-Dissociation Energies of Various A-B Bonds
 (DH° in kcal mol⁻¹)

A in A-B	B in A-B						
	-H	-F	-Cl	-Br	-I	-OH	-NH ₂
H—	104	135	103	87	71	119	107
CH ₃ —	105	110	85	71	57	93	80
CH ₃ CH ₂ —	98	107	80	68	53	92	77
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	98	107	81	68	53	91	78
(CH ₃) ₂ CH—	94.5	106	81	68	53	92	93
(CH ₃) ₃ C—	93	110	81	67	52	93	93

Note: These numbers are being revised continually because of improved methods for their measurement. Some of the values given here may be in (small) error.

Halogenação de Aldeídos e Cetonas

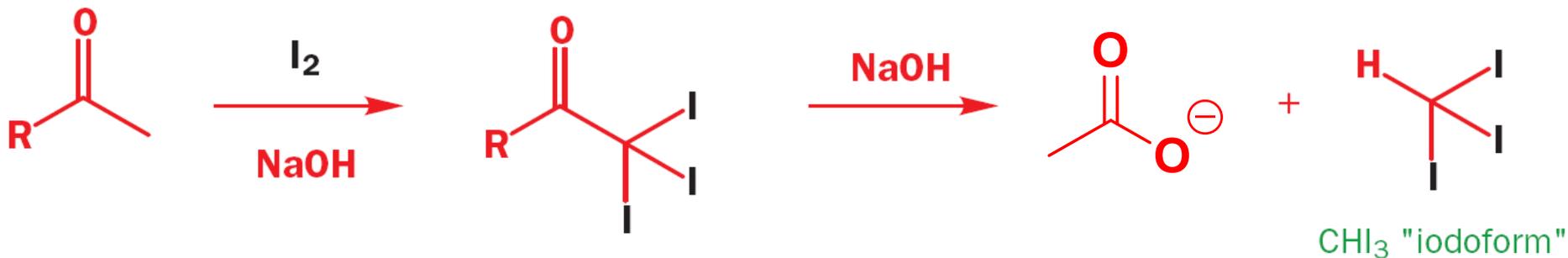
i) Condições Básicas



Como deve ser o mecanismo da reação acima?

A reação dificilmente para no produto monoalogenado. Por quê?

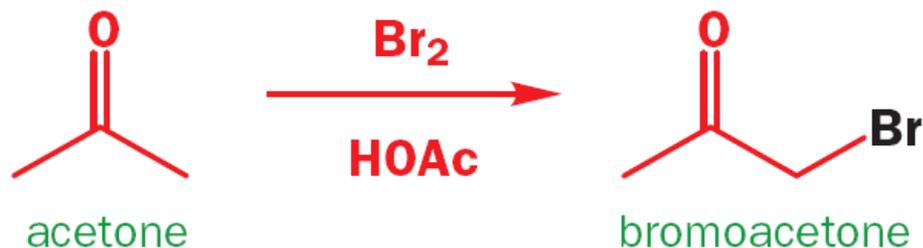
Reação de Halofórmio: Um teste para metil cetonas



Mecanismo?

Halogenação de Aldeídos e Cetonas

ii) Condições Ácidas



Como deve ser o mecanismo da reação acima?

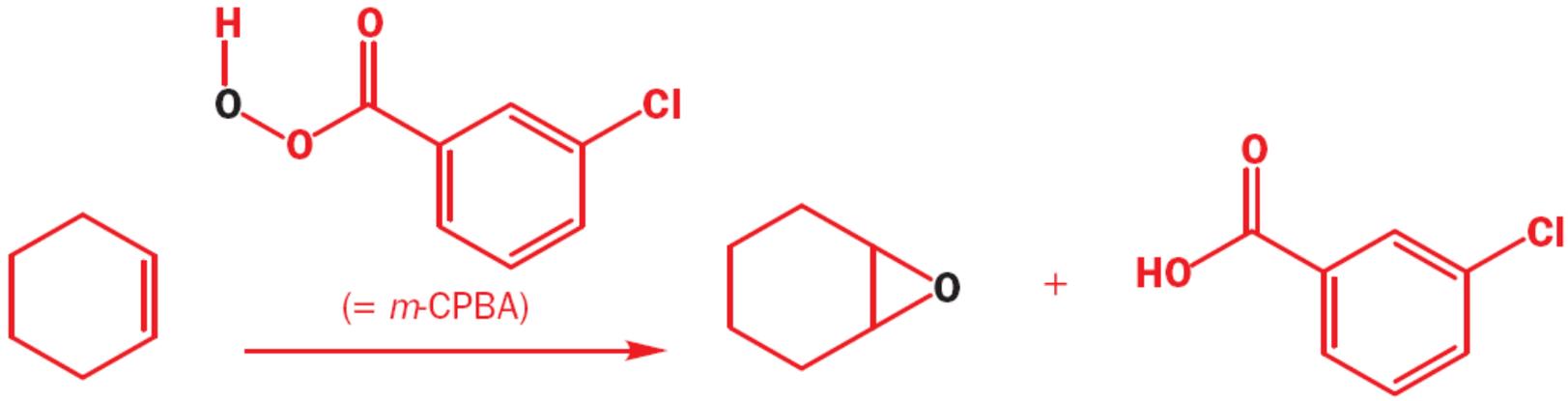
Epoxidação (Formação de Oxaciclopropanos)

i) A partir de halodrinas



Estrutura?

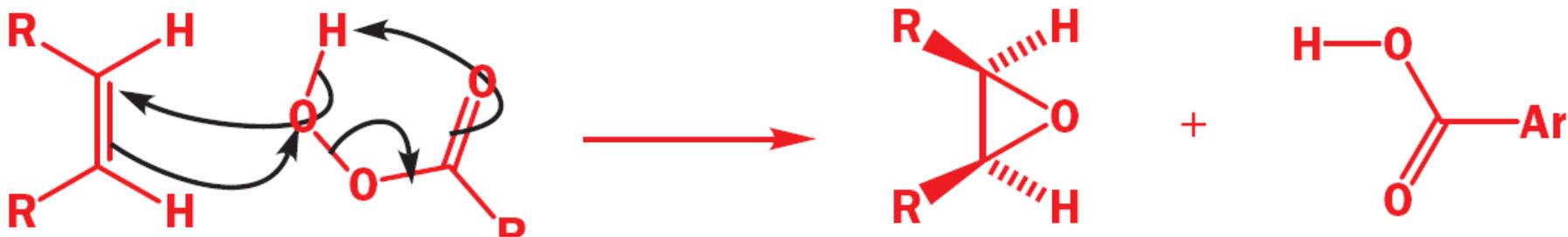
ii) Reações de epoxidação são normalmente realizadas com perácidos. O mais usado é o *m*-CPBA.



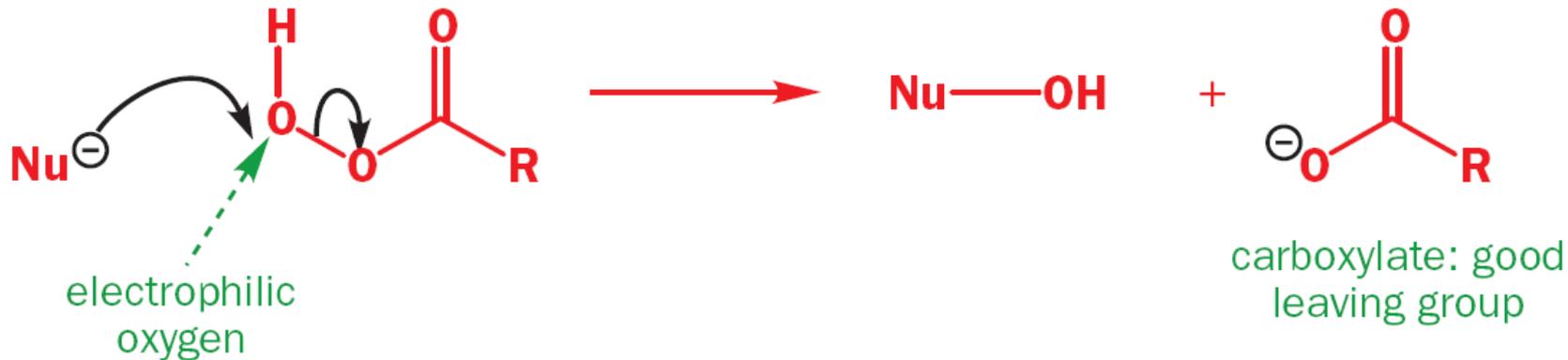
95% yield

Oxidação de Alquenos com Perácidos

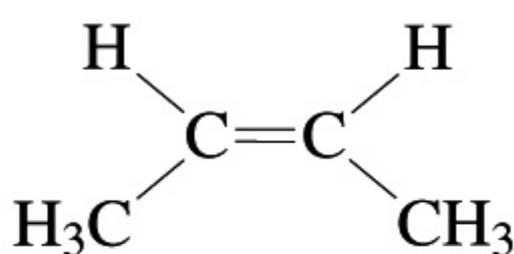
Mecanismo da Epoxidação:



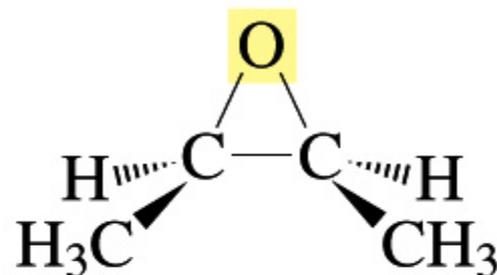
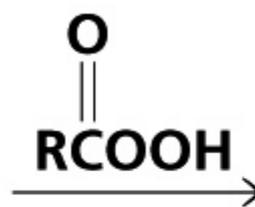
Mecanismo Geral: Transferência de “oxigênio eletrofílico”



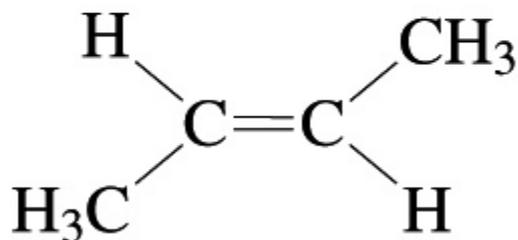
Estereospecificidade da Reação de Epoxidação



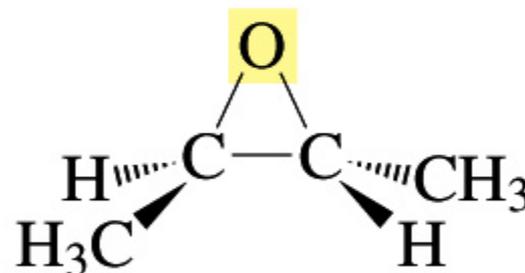
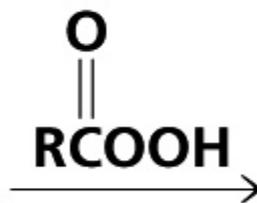
cis-2-butene



cis-2,3-dimethyloxirane



trans-2-butene



trans-2,3-dimethyloxirane

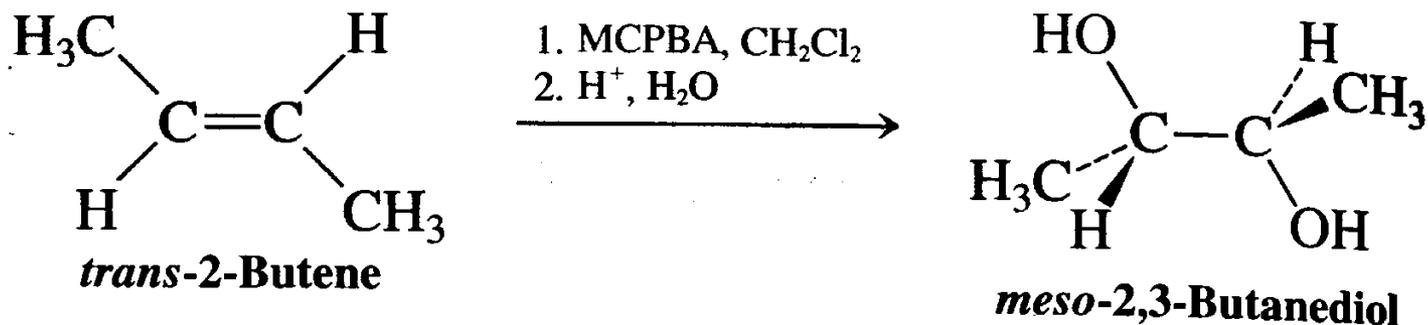
Reações dos Epóxidos

Hidrólise de epóxidos:



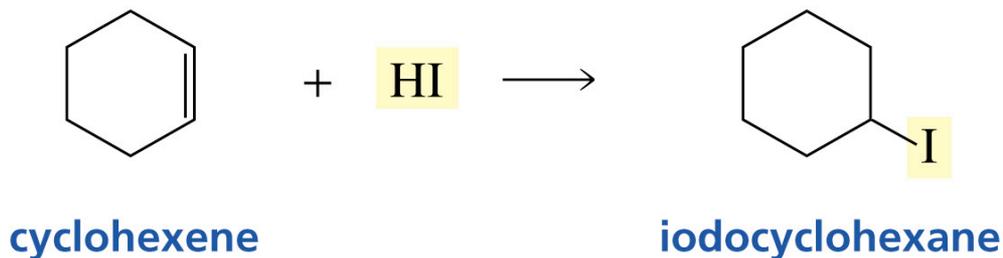
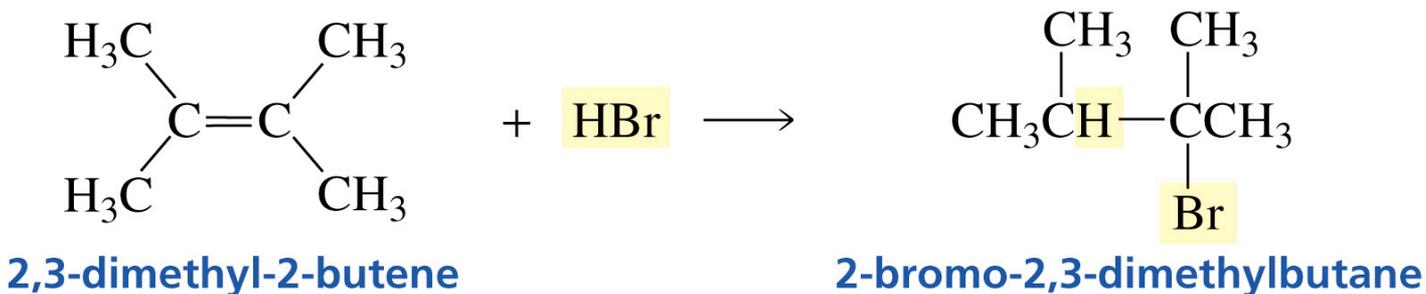
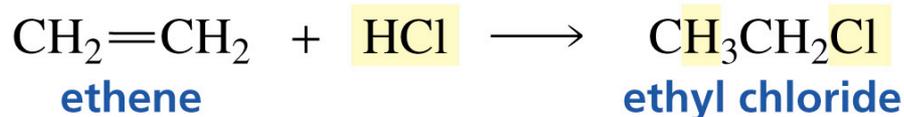
O produto da reação depende das condições de reação

Como pode ser explicada a formação do produto nas reações abaixo?

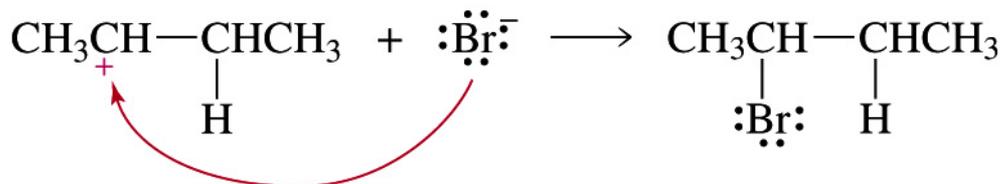
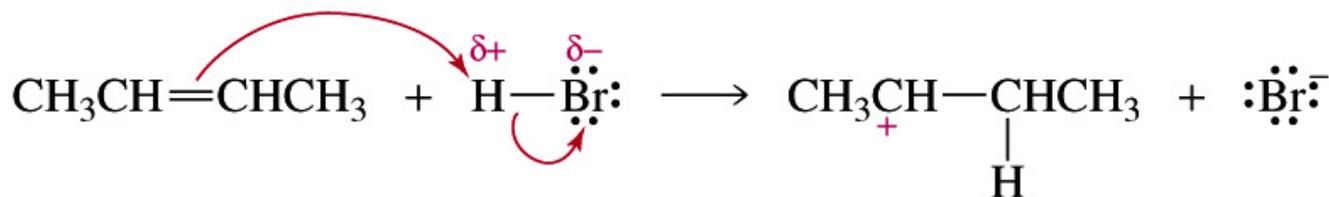
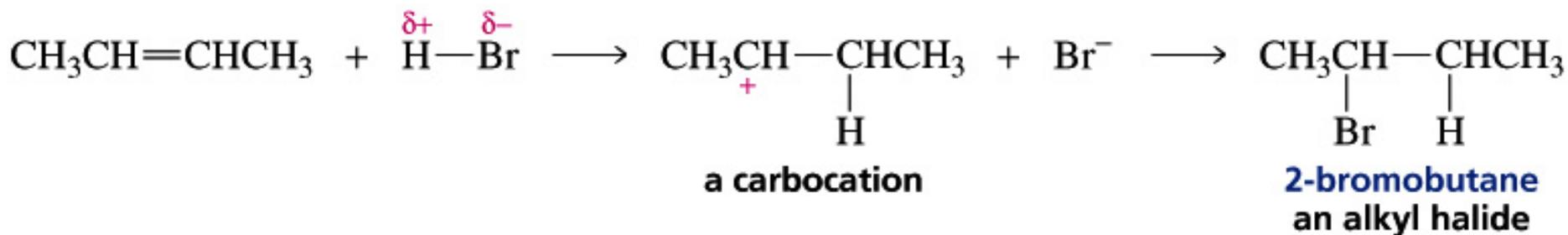


Adição de Haletos de Hidrogênio

Exemplos



Adição Eletrofílica de HBr a Alquenos

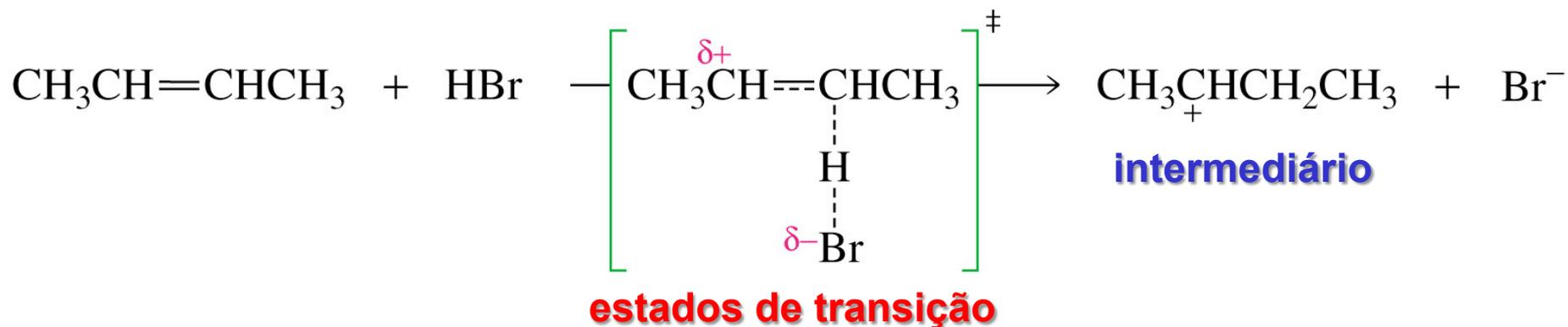


Movimento de um par de elétrons

Movimento de um elétron

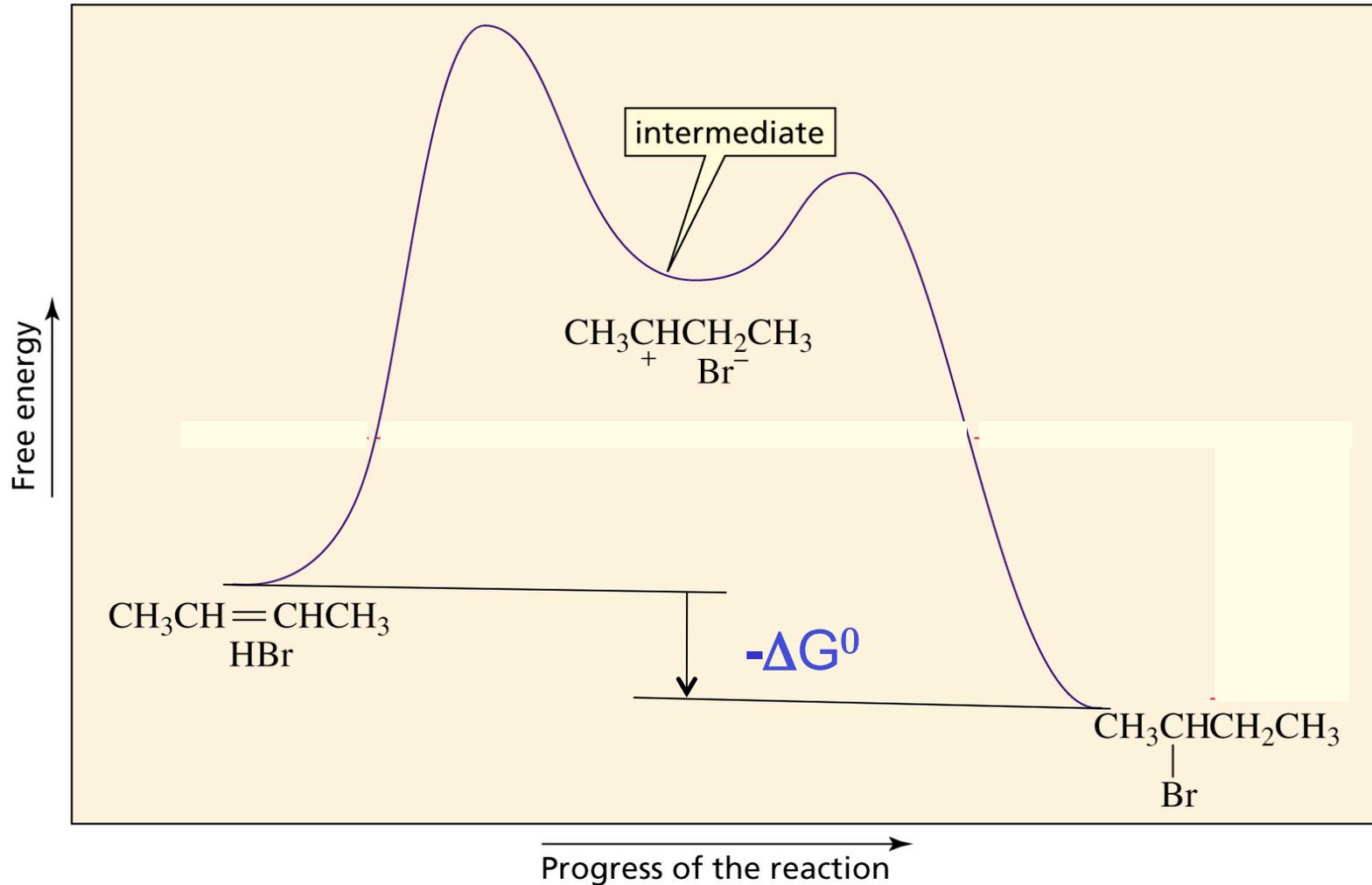


Estado de Transição vs. Intermediário



Estados de transição têm ligações formadas parcialmente, intermediários têm ligações totalmente formadas.

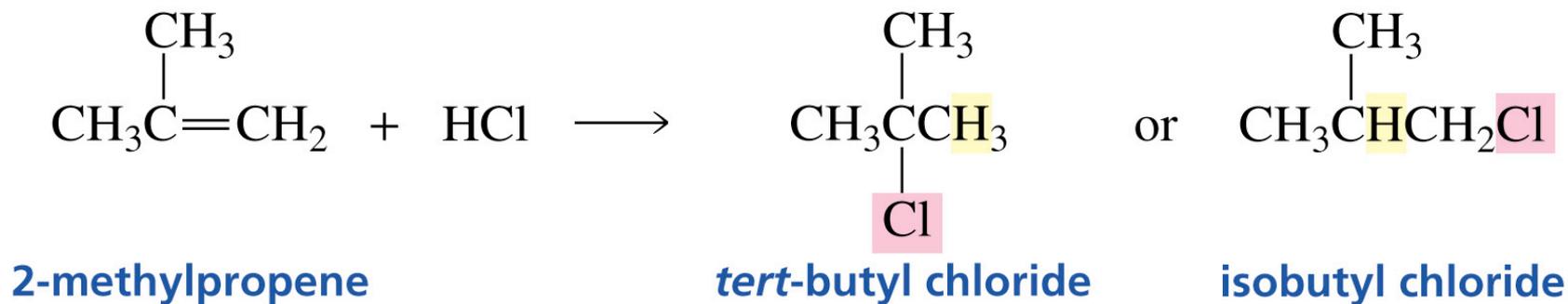
Adição Eletrofílica HBr ao 2-Buteno



A etapa limitante é a formação do intermediário carbocátion

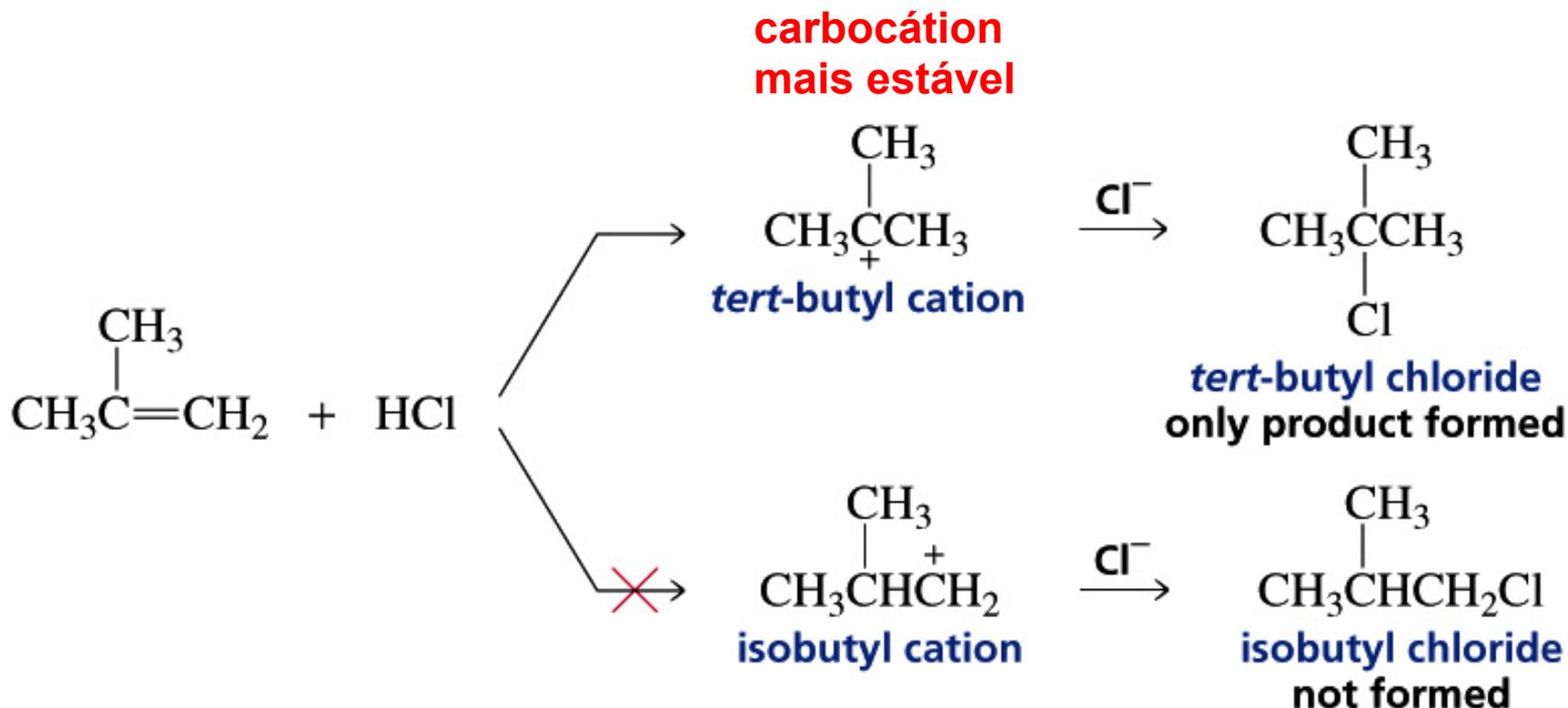
Regioquímica da Adição

Qual produto é formado preferencialmente?



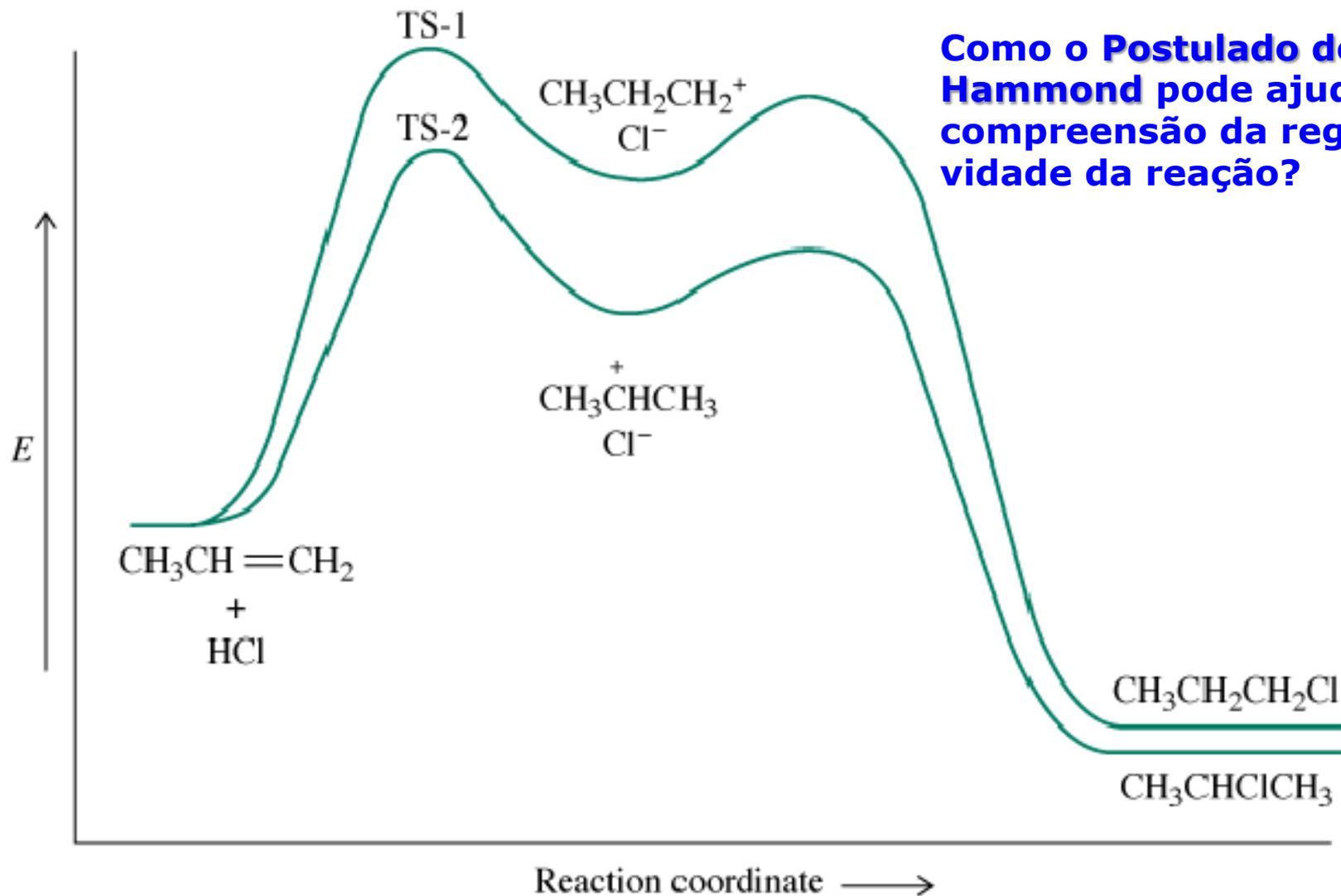
Regioquímica Definida pelo Mecanismo

Reação ocorre pela formação de um **carbocátion**



Porque este carbocátion é mais estável que o outro?

Etapa Determinante da Velocidade: Formação do Carbocátion

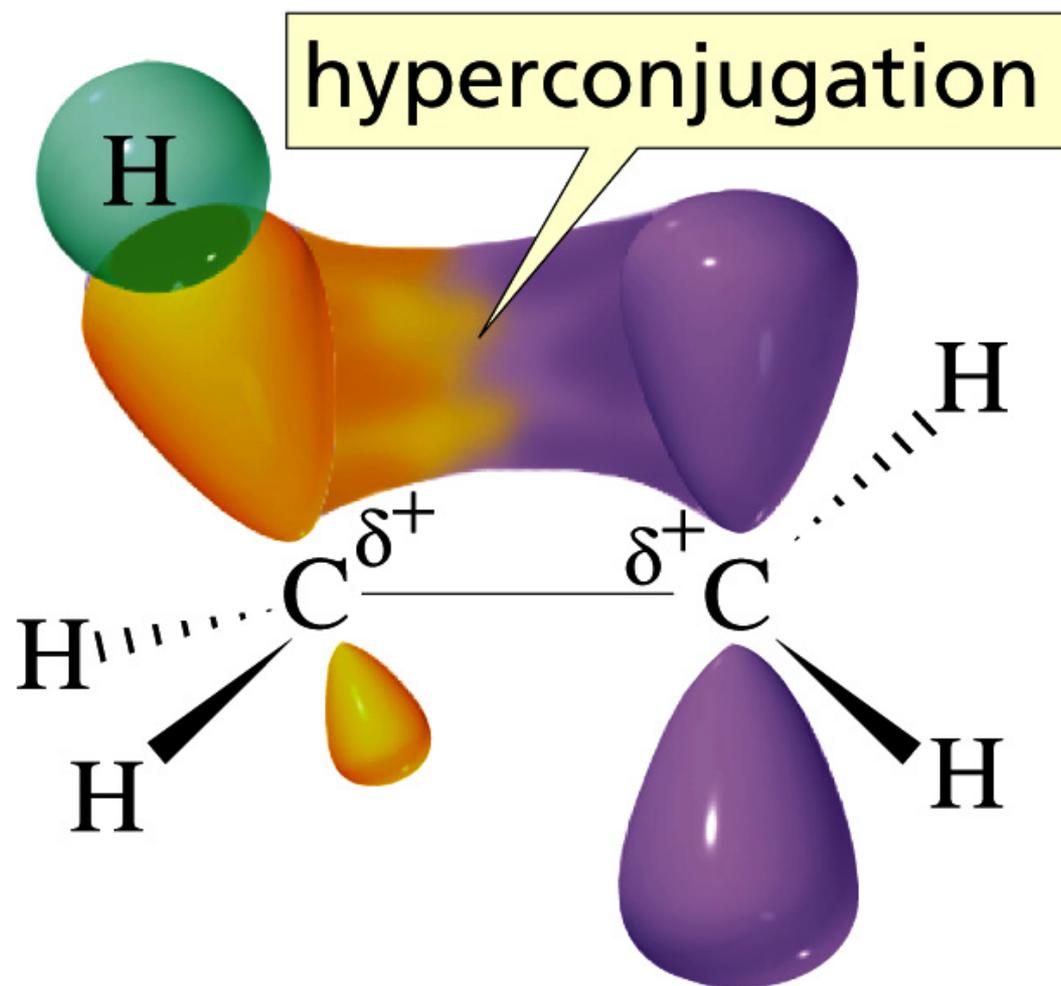


Como o Postulado de Hammond pode ajudar na compreensão da regioseletividade da reação?

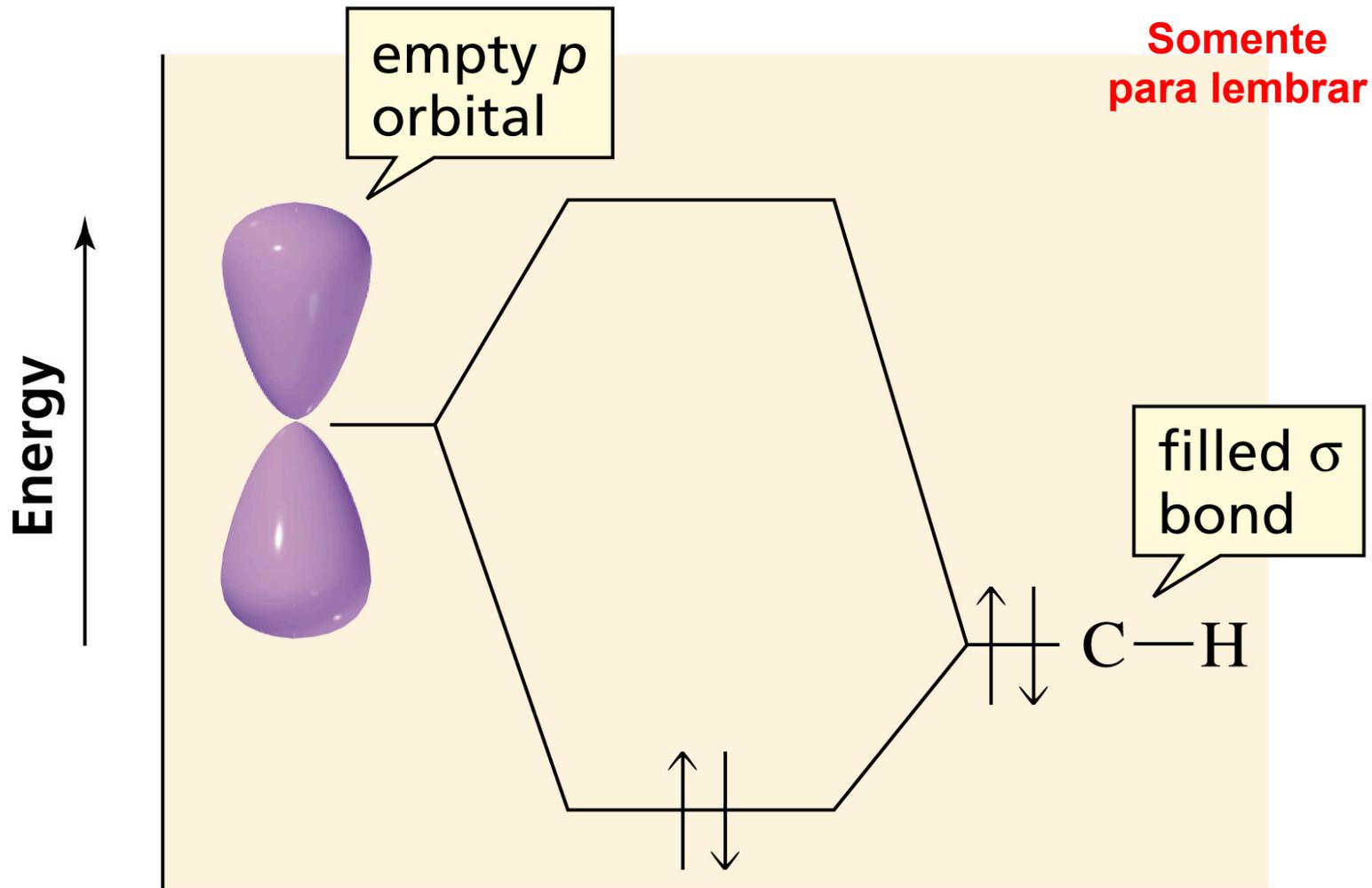
Estabilidade de Carbocátions:

Mecanismos de Deslocalização de Elétrons: Hiperconjugação

Somente
para lembrar

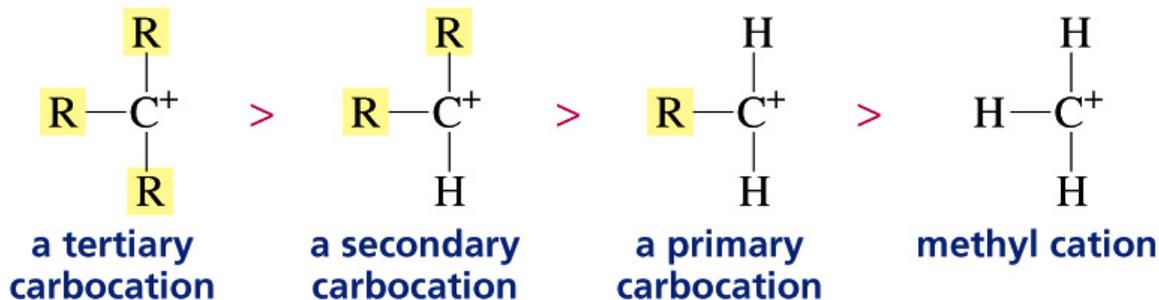


Estabilidade de Carbocátions: Orbitais Moleculares na Hiperconjugação

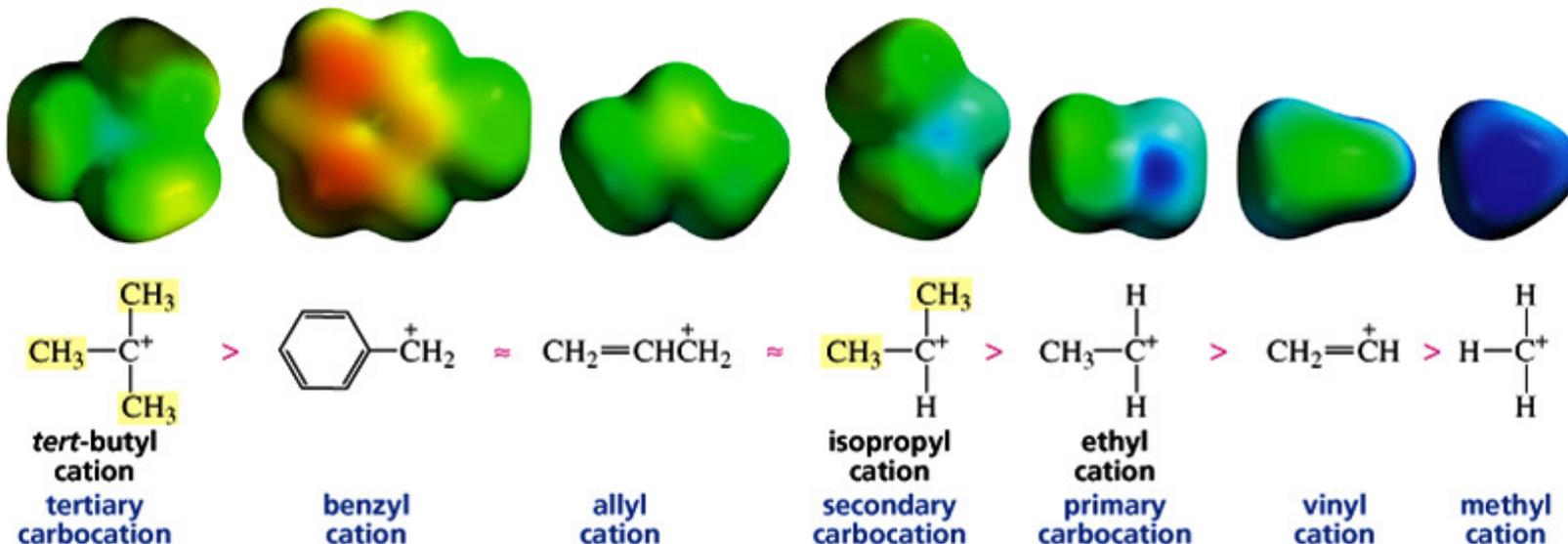


Estabilidades Relativas de Carbocátions

Somente para lembrar

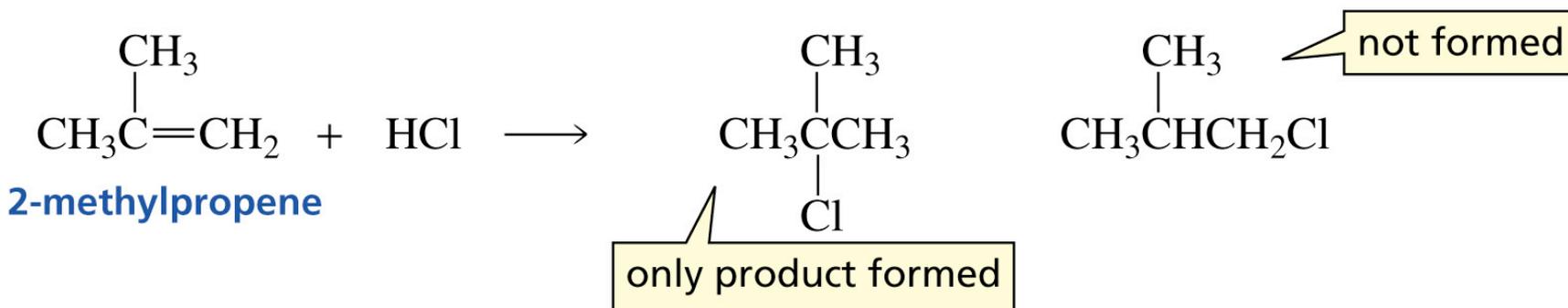


relative stabilities of carbocations



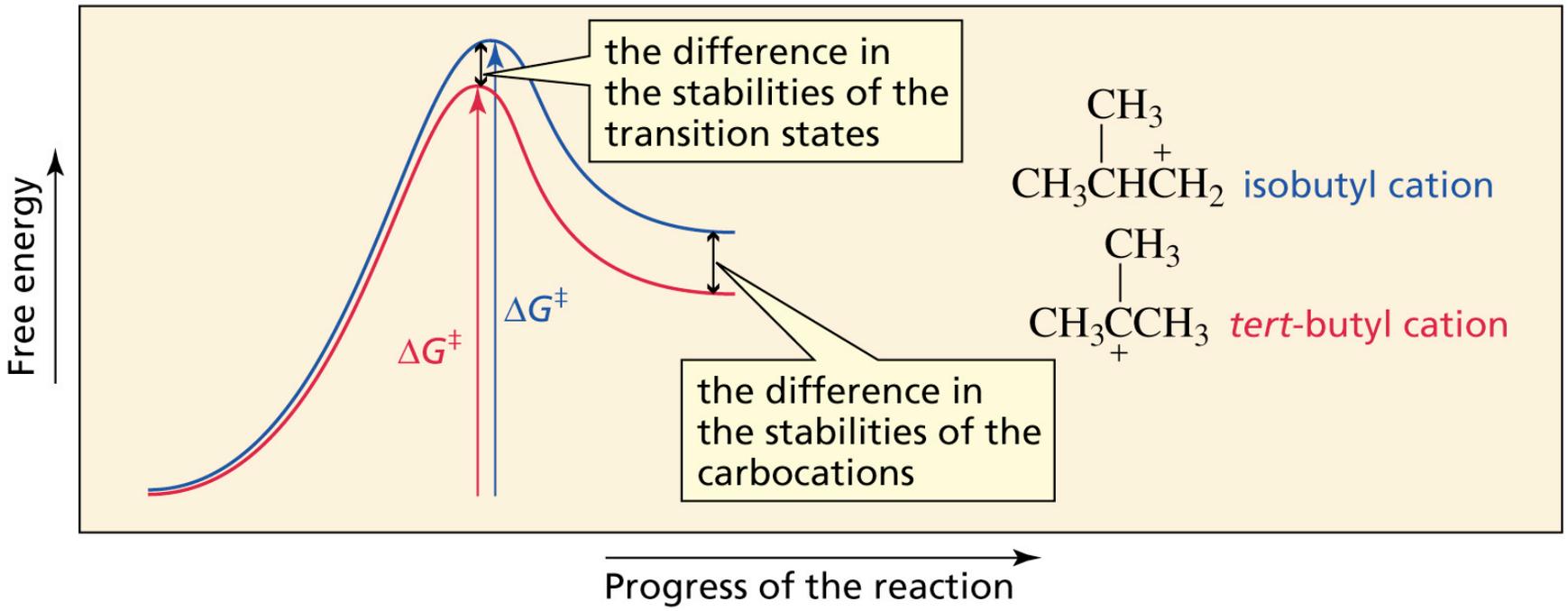
Regra de Markovnikov

O eletrófilo adiciona preferencialmente ao carbono sp^2 da ligação C=C o qual possui maior número de hidrogênios.

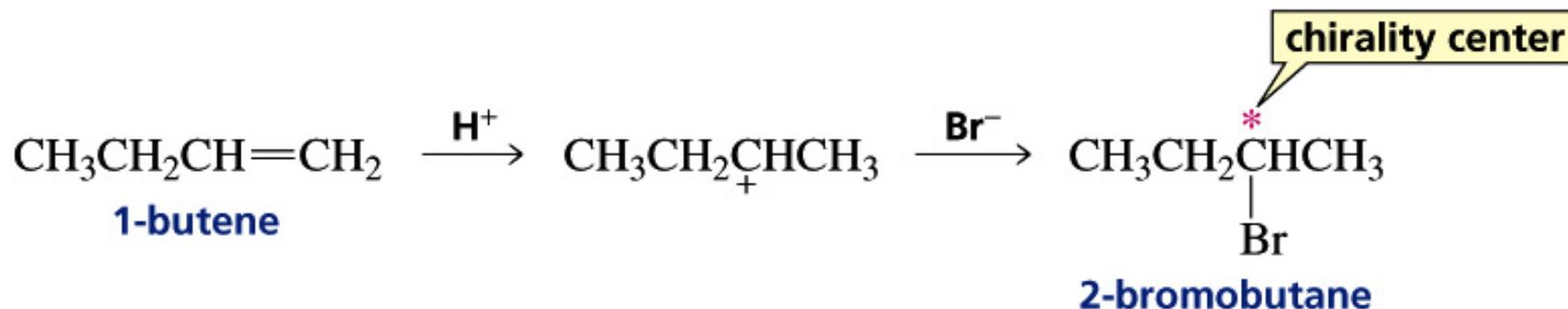


Em uma reação **regiosseletiva**, há a formação de um isômero constitucional como produto majoritário ou único produto da reação.

O cátion *t*-butílico é formado mais rapidamente e é mais estável

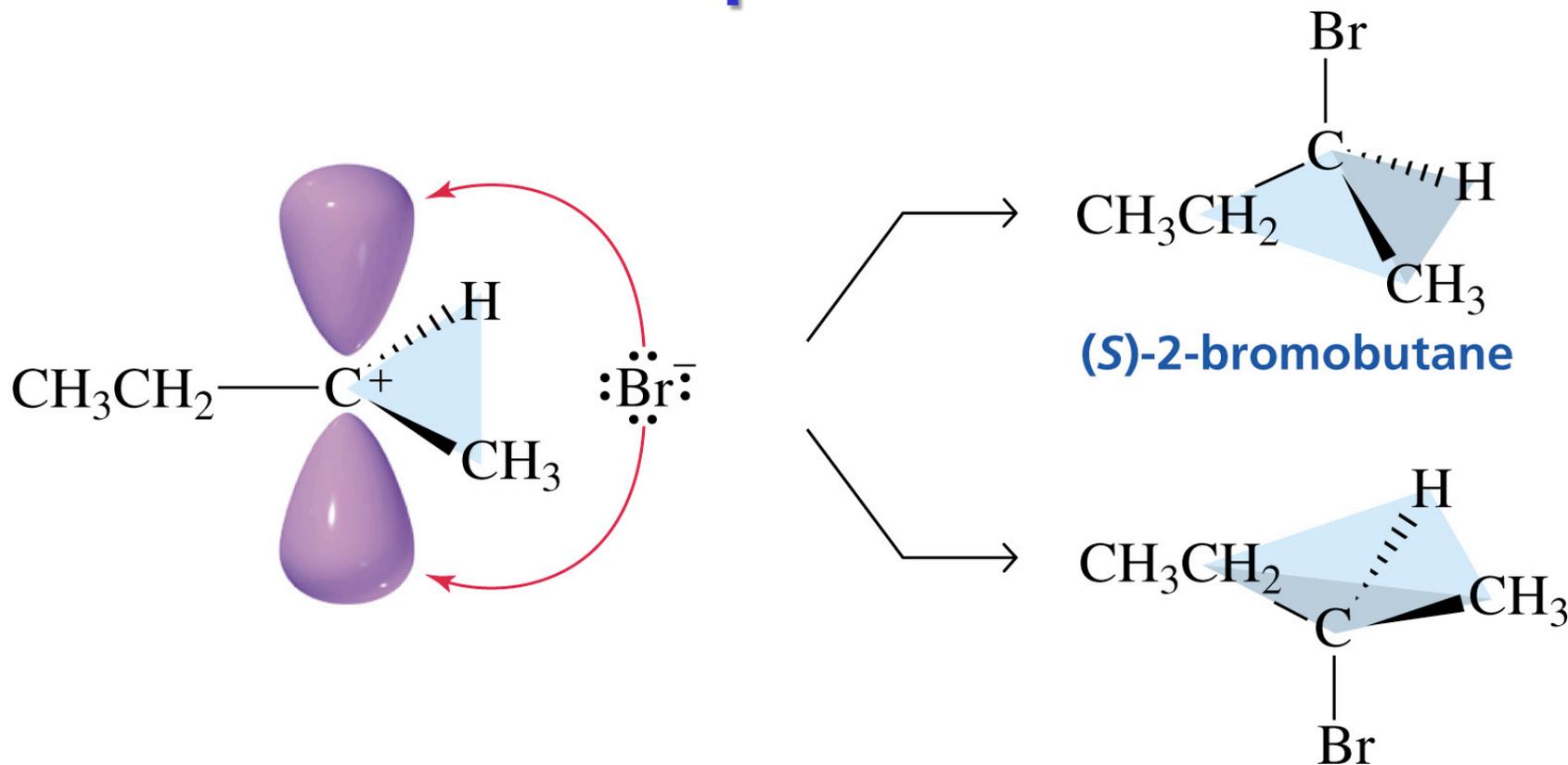


Estereoquímica da Adição Iônica de HX à Alquenos



Qual a configuração absoluta do produto?

Estereoquímica da Adição Iônica de HBr à Alquenos



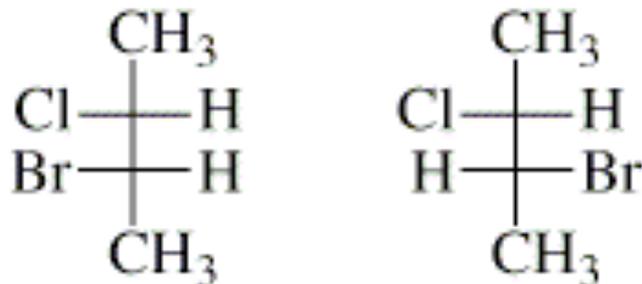
Qual a distribuição dos produtos?

(R)-2-bromobutane

Reações de Adição com Reagentes já Contendo um Carbono Quiral



stereochemistry of the product

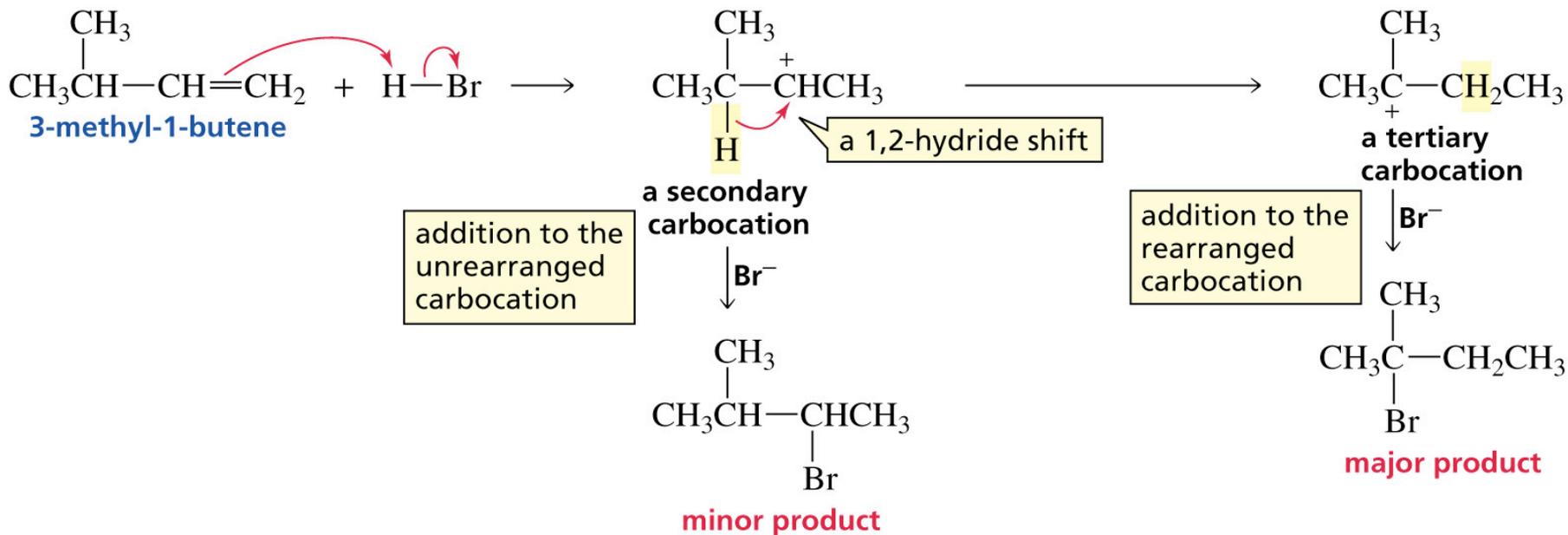


a pair of diastereomers

Qual uma possível distribuição dos produtos?

Rearranjo de Carbocátions

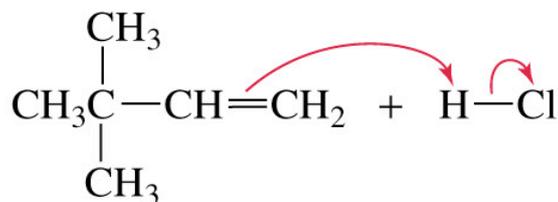
Migração 1,2 de hidrogênio:



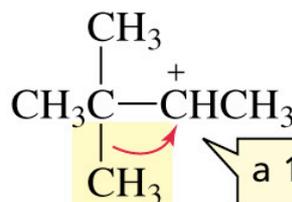
Rearranjo de Carbocátions

Migração 1,2 de metila:

**carbocátion
mais estável**



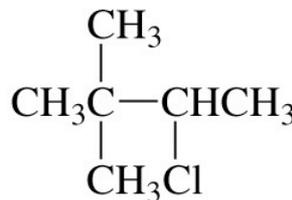
3,3-dimethyl-1-butene



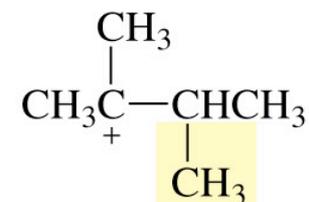
a 1,2-methyl shift

a secondary
carbocation

addition to the
unrearranged
carbocation

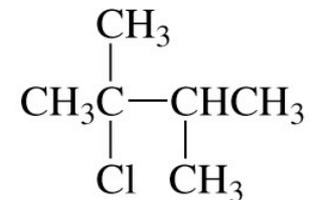


minor product



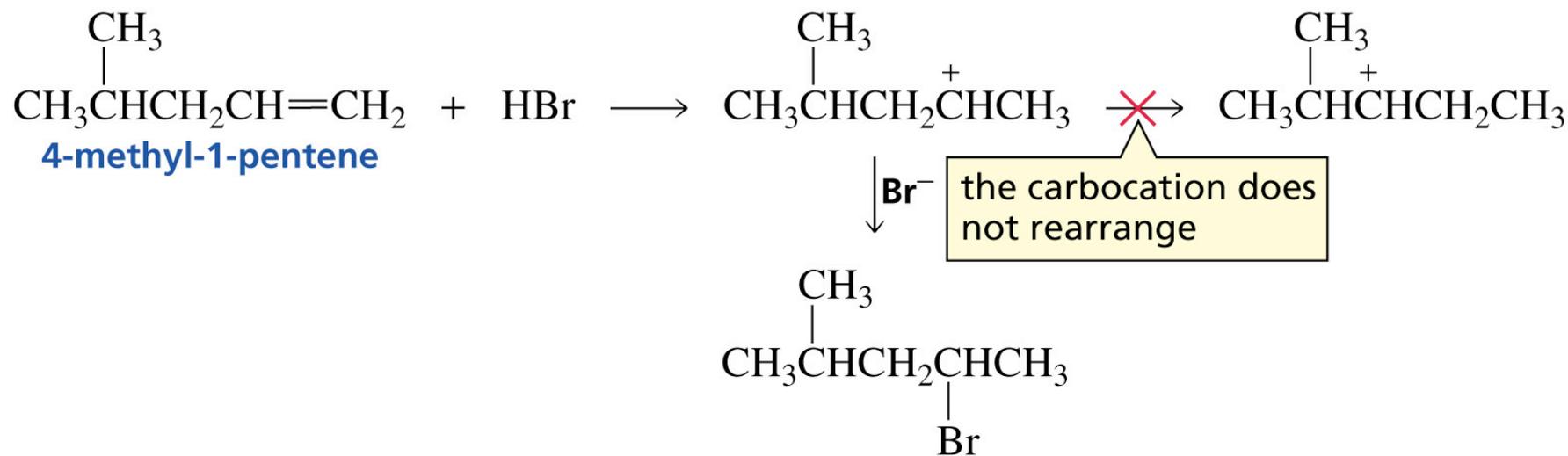
a tertiary
carbocation

addition to the
rearranged
carbocation



major product

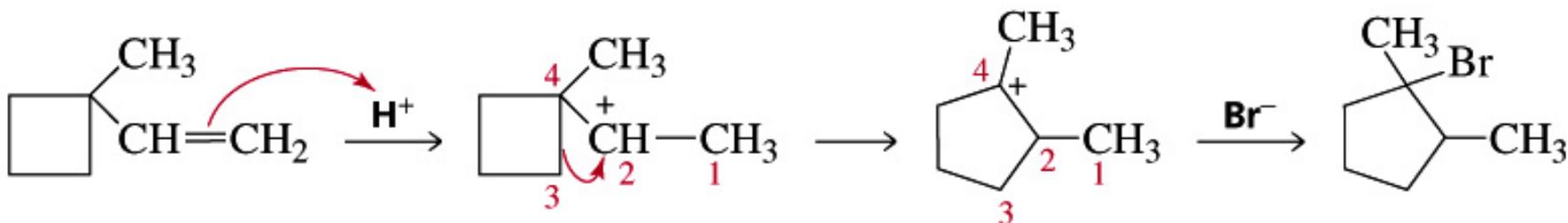
Reação Envolvendo Carbocátion Secundário que não Sofre Rearranjo



Porque não ocorre o rearranjo neste caso?

Rearranjo de Carbocátions

Expansão de anel:



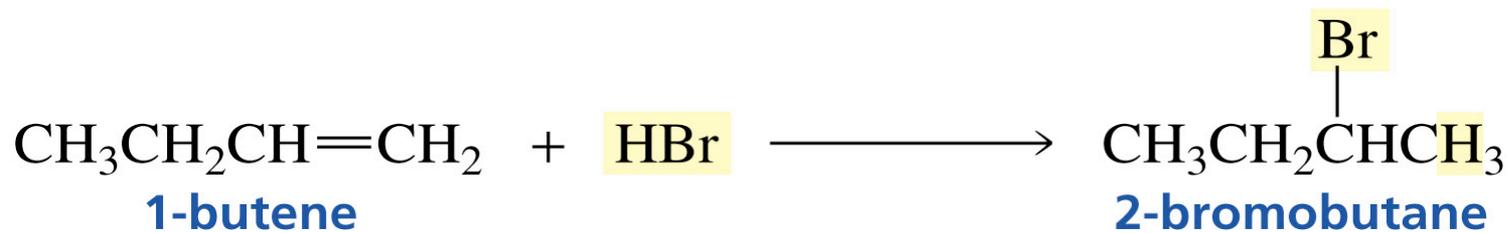
carbocátion mais estável e anel menos tensionado

Adição de HBr a Alquenos:

O Efeito de Peróxidos

Adição iônica de HBr: Adição Markovnikov

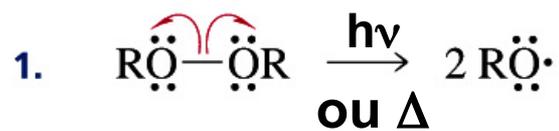
formação de 2-bromobutano



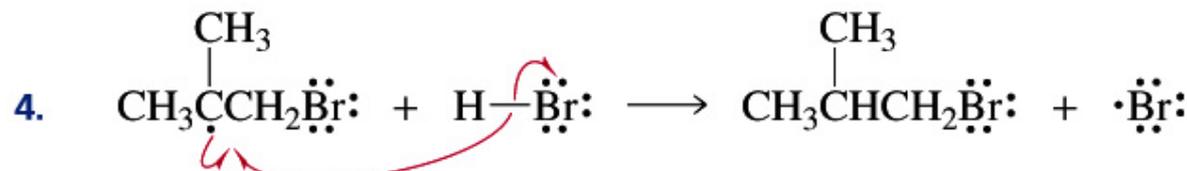
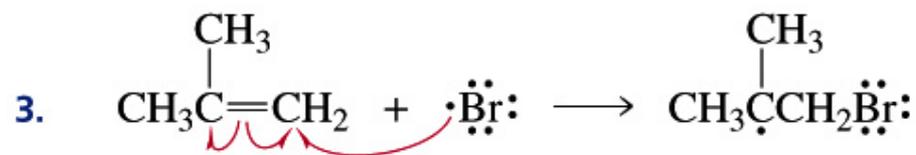
Na presença de peróxido: adição radicalar de HBr

Adição Anti-Markovnikov: formação de 1-bromobutano.

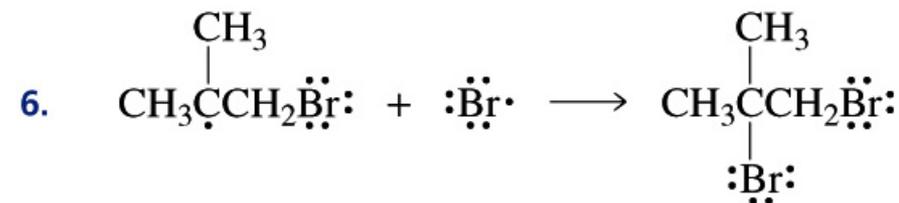
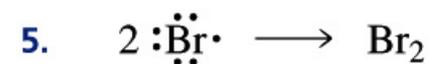
Mecanismo da Adição Radicalar de HBr à Alquenos



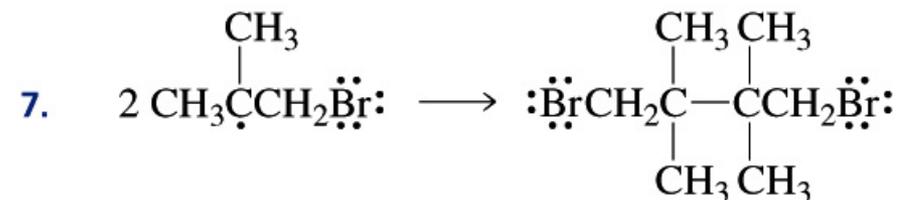
initiation steps



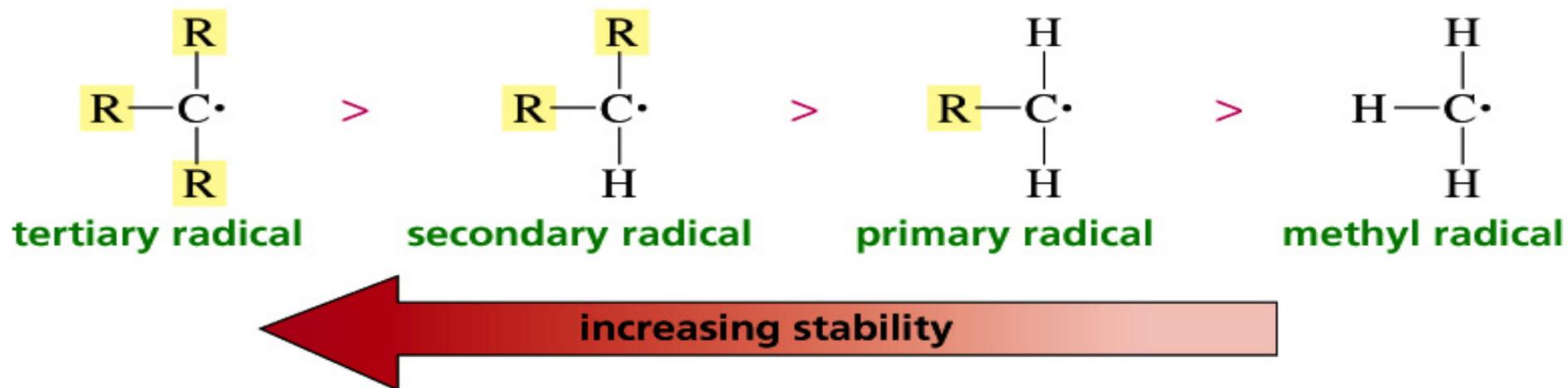
propagation steps



termination steps

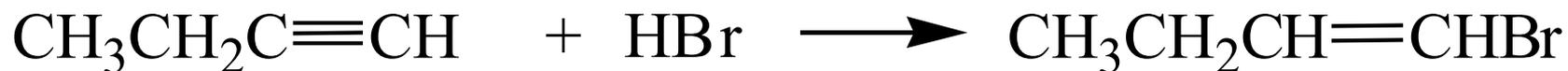


Estabilidade Relativa de Radicais de Alquila

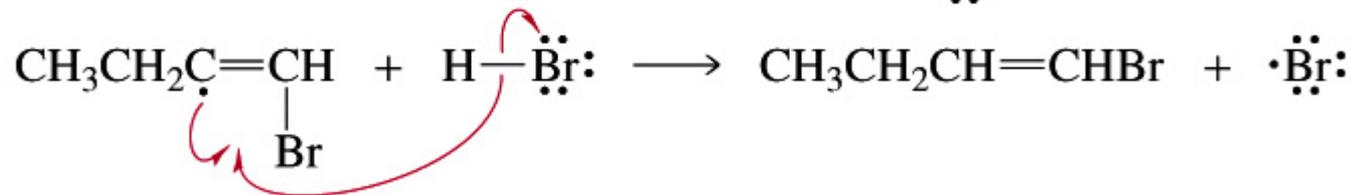
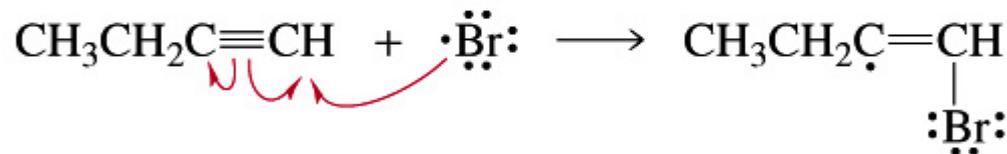
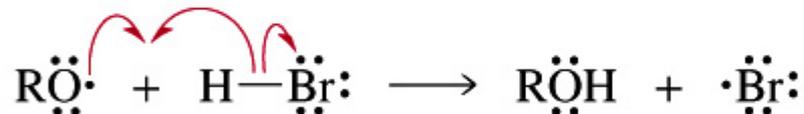


Reação de HBr com alquinos na presença de peróxidos

peróxido

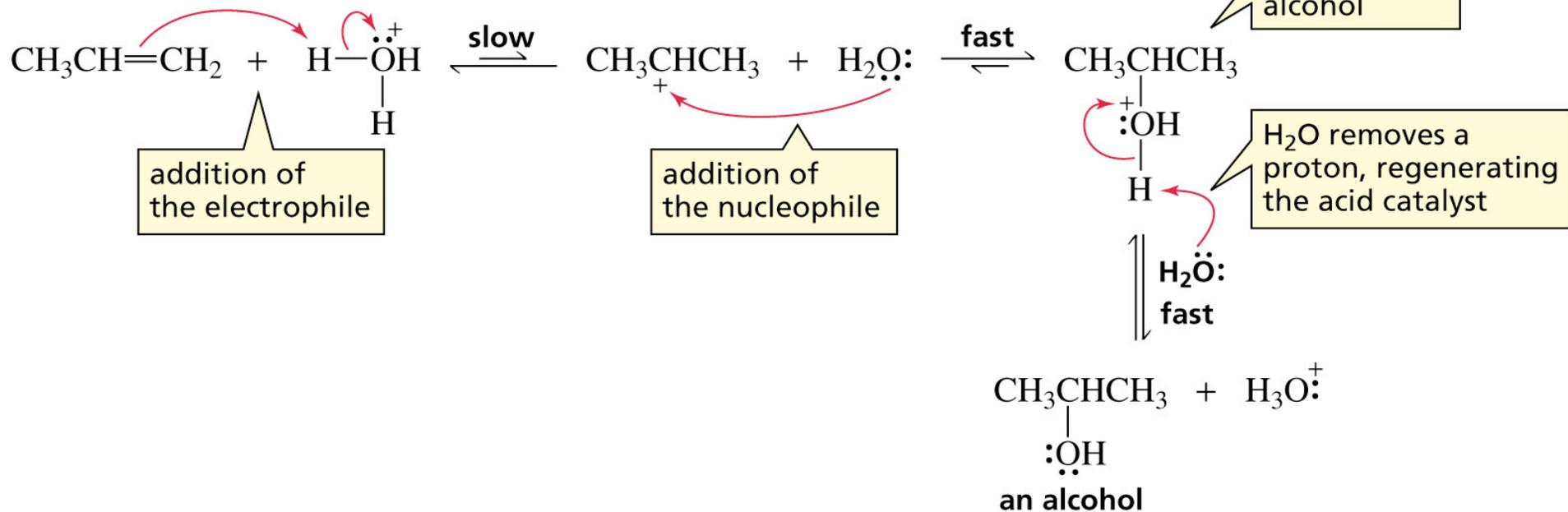


Mecanismo da adição de HBr na presença de peróxidos:



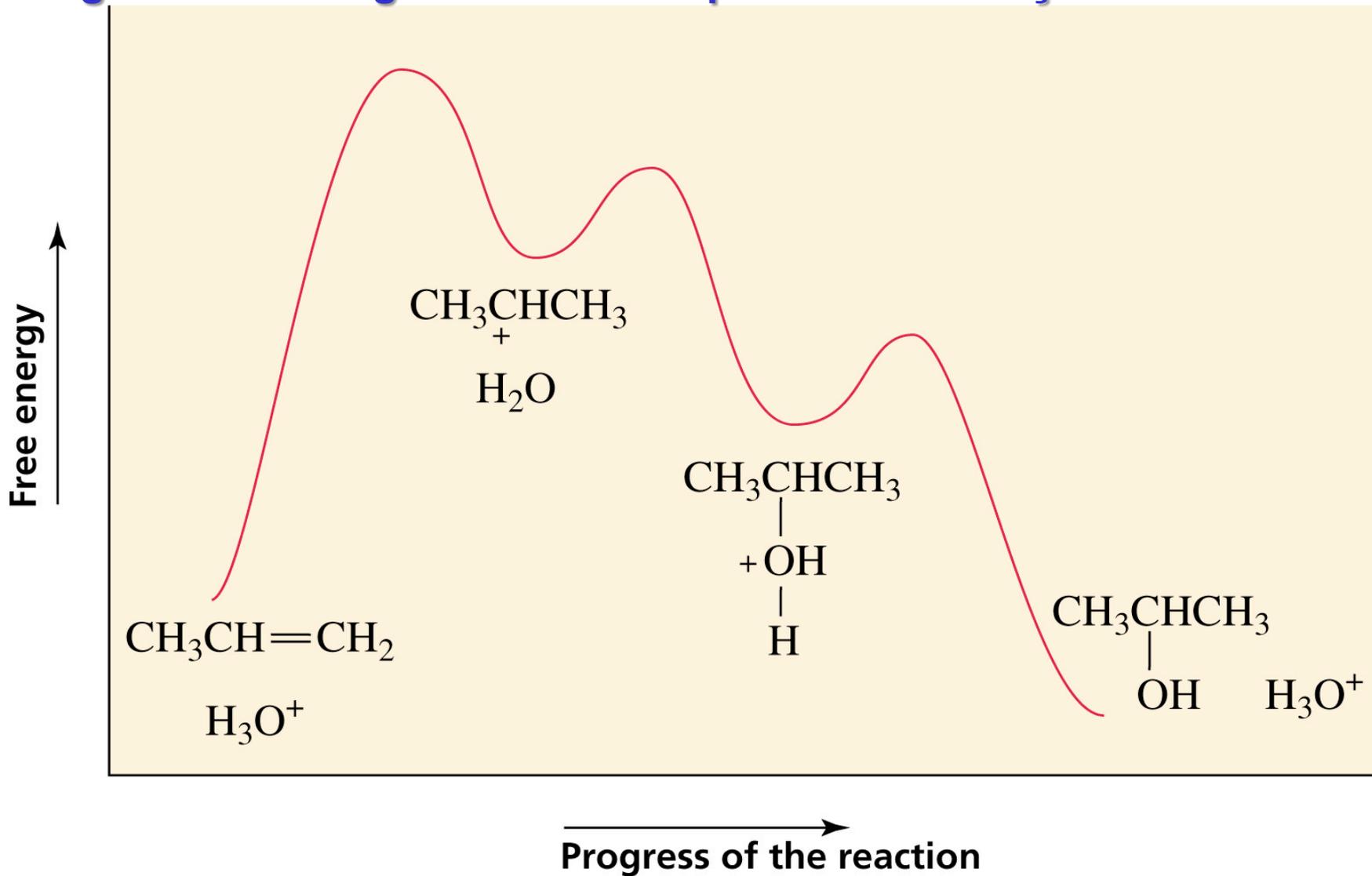
Adição de Água à Alquenos

Mecanismo da adição de água catalisada por ácido:



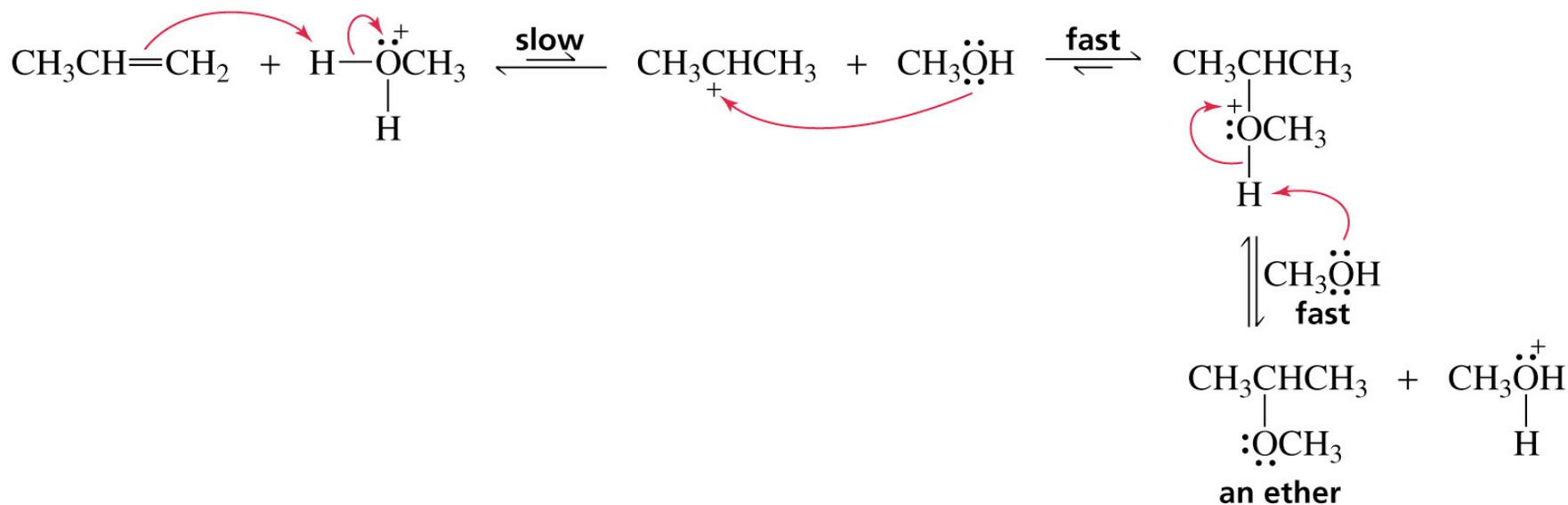
Hidratação do Propeno

Diagrama de Energia Potencial do percorrer da reação



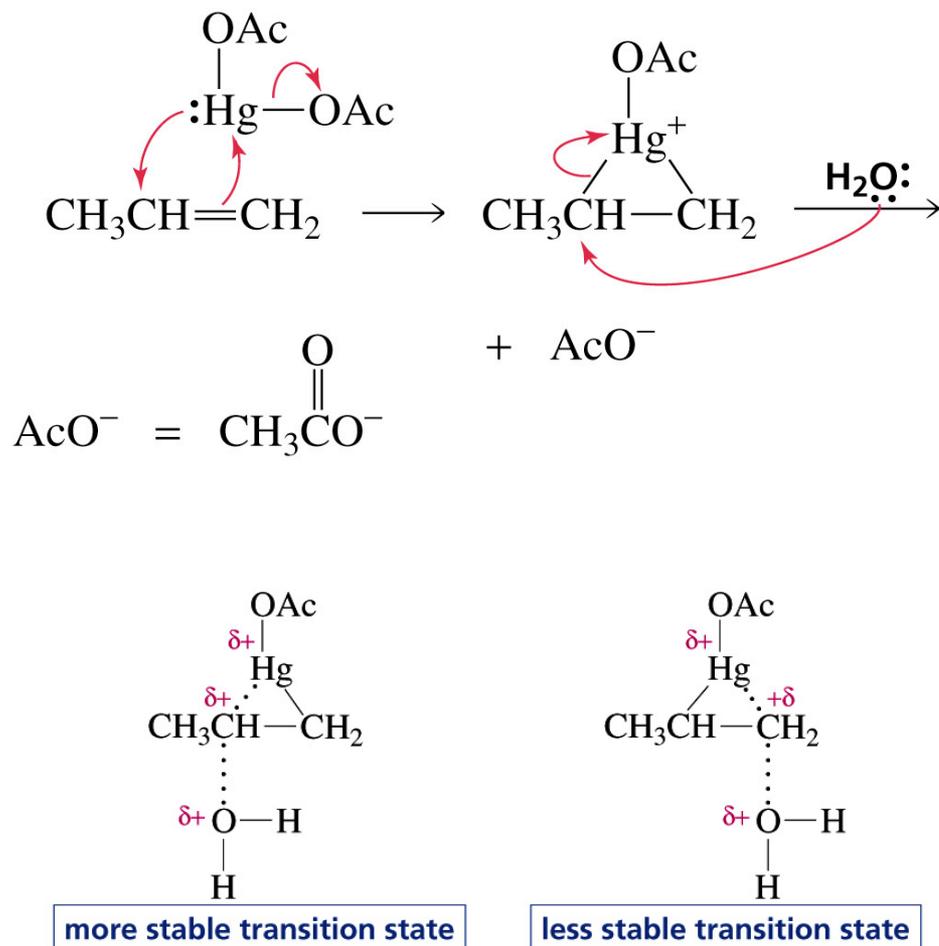
Adição de Álcool Catalisada por Ácido

Mecanismo da adição de álcool catalisada por ácido:

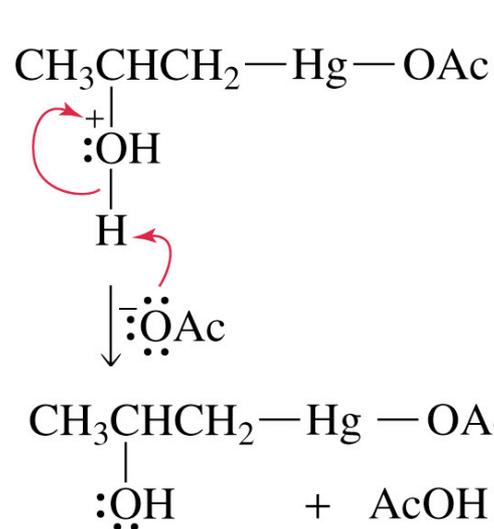


Adição de Água por Oximercuriação

Mecanismo da oximercuriação

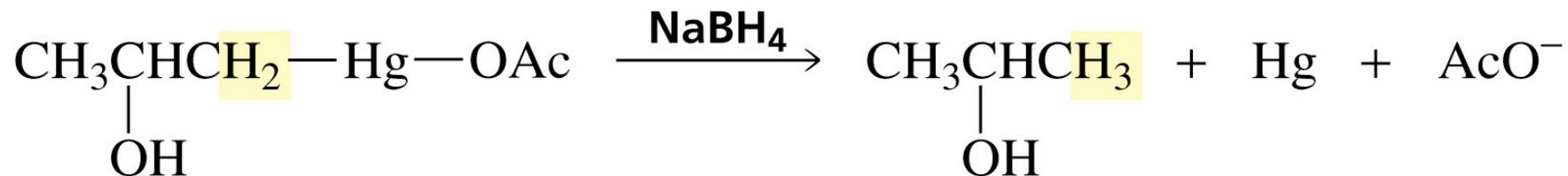


Adição Markovnikov



**reação de adição anti;
reação estereoespecífica**

Desmercuriação por Redução

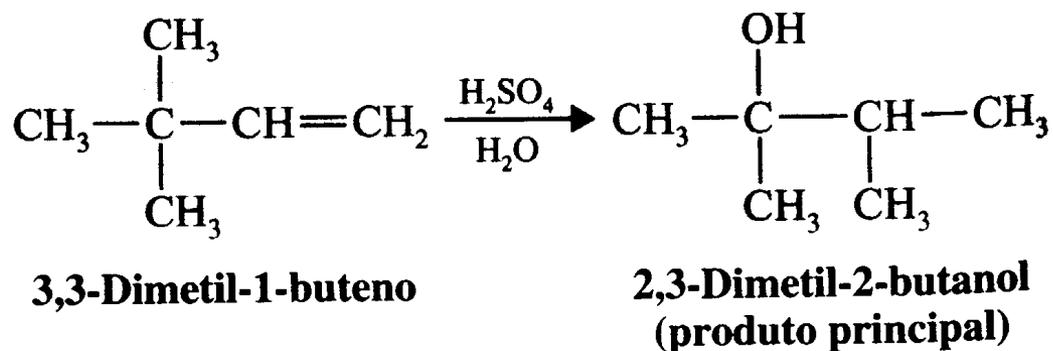


O mecanismo da reação é complicado envolvendo hidretos de mercúrio e espécies radicalares. Por isso, o passo de redução **não é estereoespecífico**.

Com isso o processo total de mercuriação / desmercuriação é uma transformação **não estereoespecífica**.

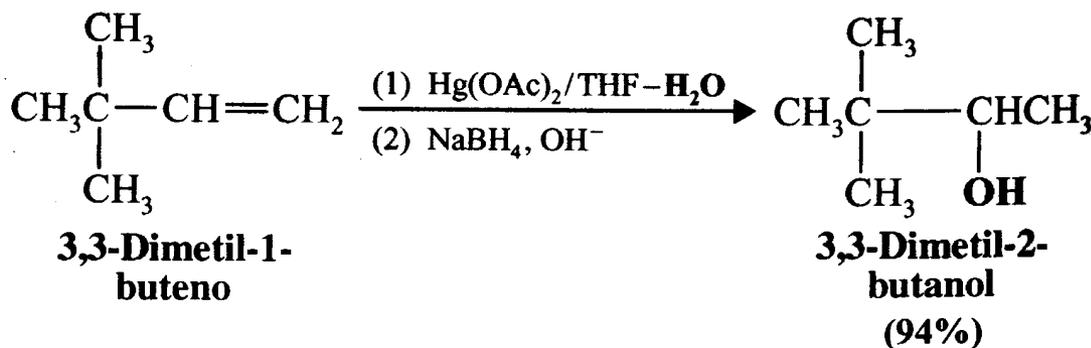
Oximercuriação / Demercuriação vs. Hidratação Ácida

Hidratação:



A ocorrência de rearranjos de carbocátions limita a aplicação das hidratações catalisadas por ácido de alquenos.

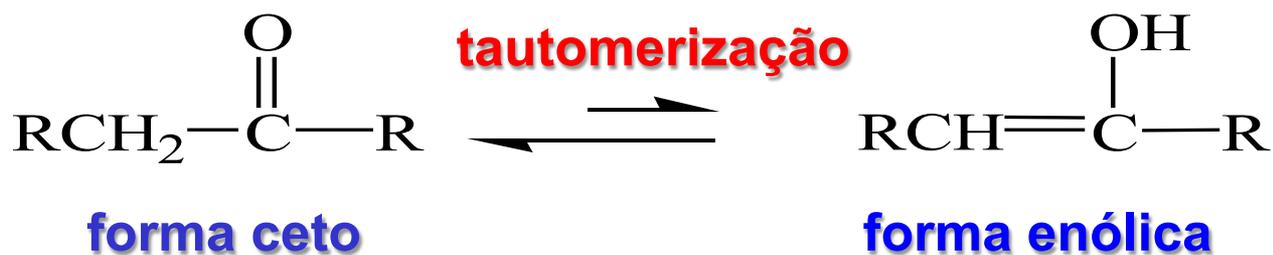
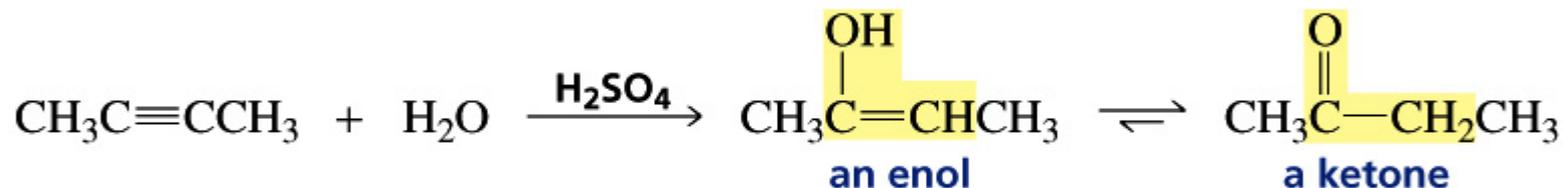
Oximercuriação/Demercuriação:



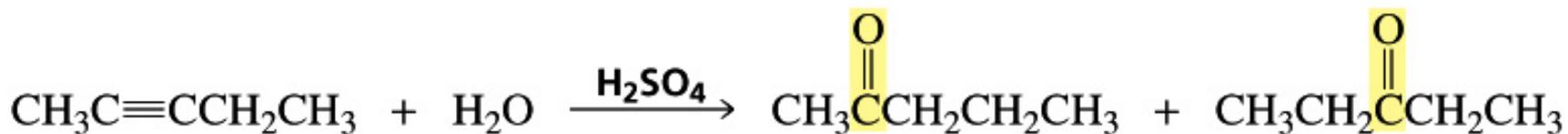
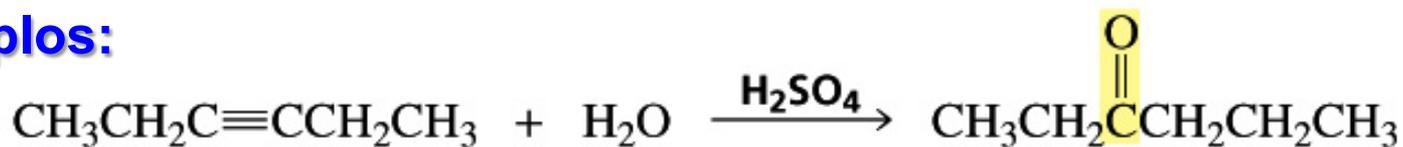
Não ocorrem rearranjos de carbocátions devido à formação do íon mercurinium.

Adição de Água à Alquinos:

Formação de Cetonas



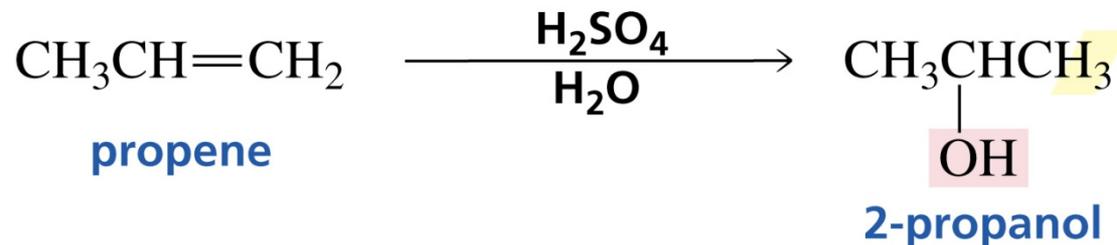
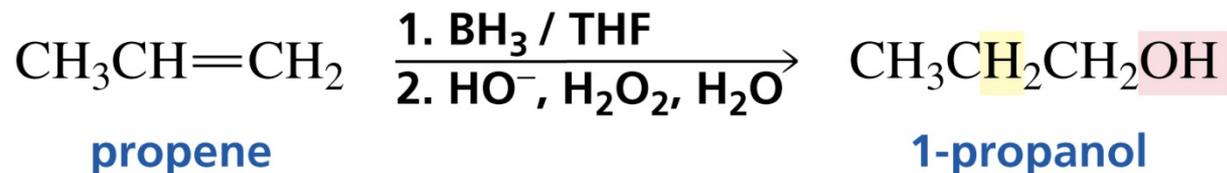
Exemplos:



Qual será o produto formado com um alquino terminal?

Adição de Água por Hidroboração – Oxidação

Comparação entre hidratação ácida e hidroboração:



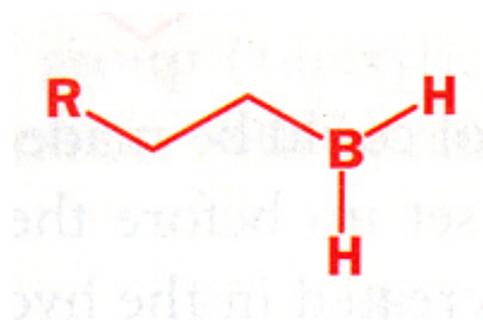
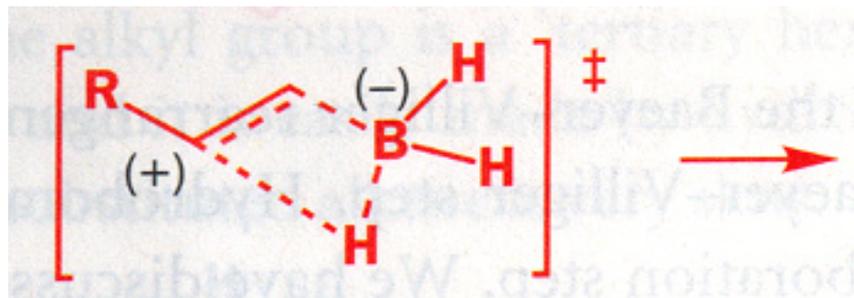
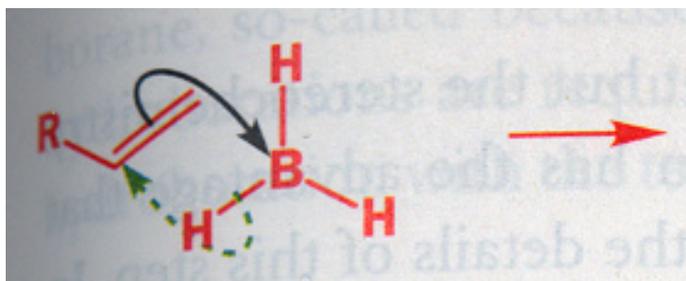
Características da hidroboração:

- i) A adição é anti-Markovnikov;
- ii) Hidroboração/oxidação é um método importante para a preparação de alcoóis.



H. C. Brown; Prêmio Nobel de Química em 1979

Mecanismo da Hidroboração

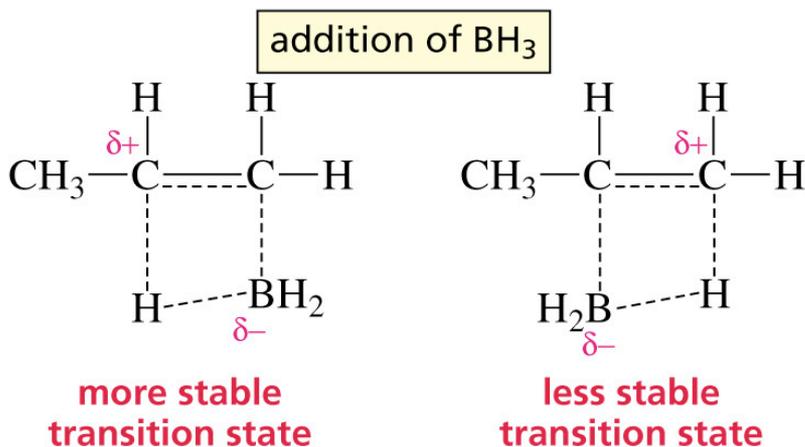


Adição SIN concertada com regioquímica para formação de carga parcial positiva no carbono mais substituído.

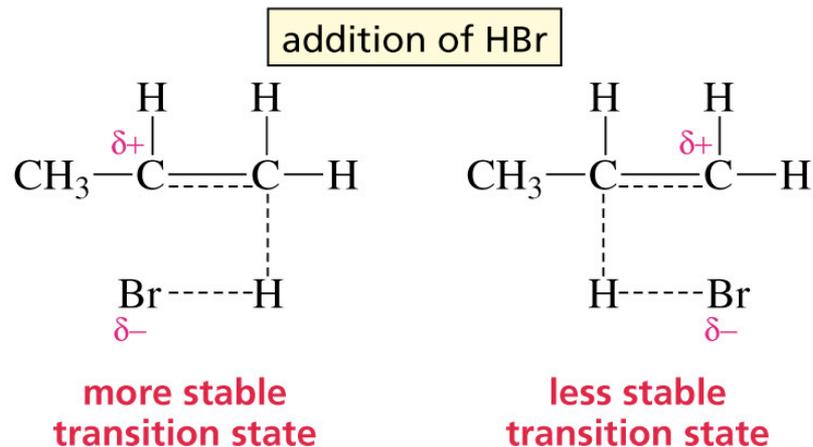
“o átomo de boro age como o centro eletrofílico e o hidrogênio entra como hidreto”

Estados de Transição para Adição de BH_3 e HBr

Adição Anti-Markovnikov



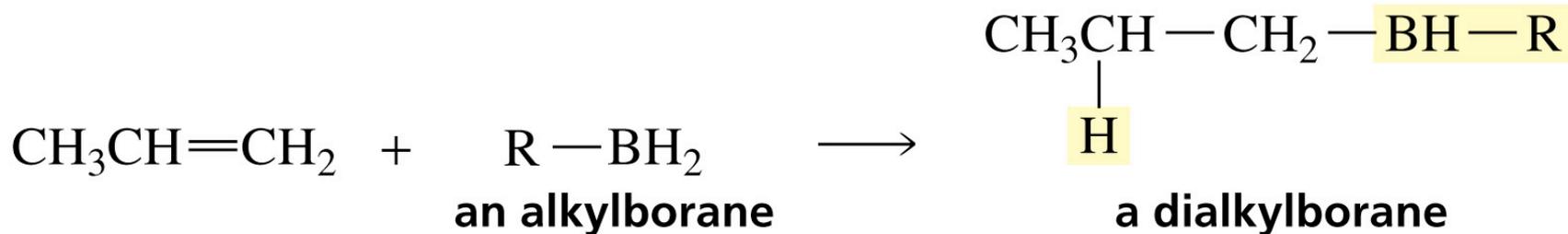
Adição Markovnikov



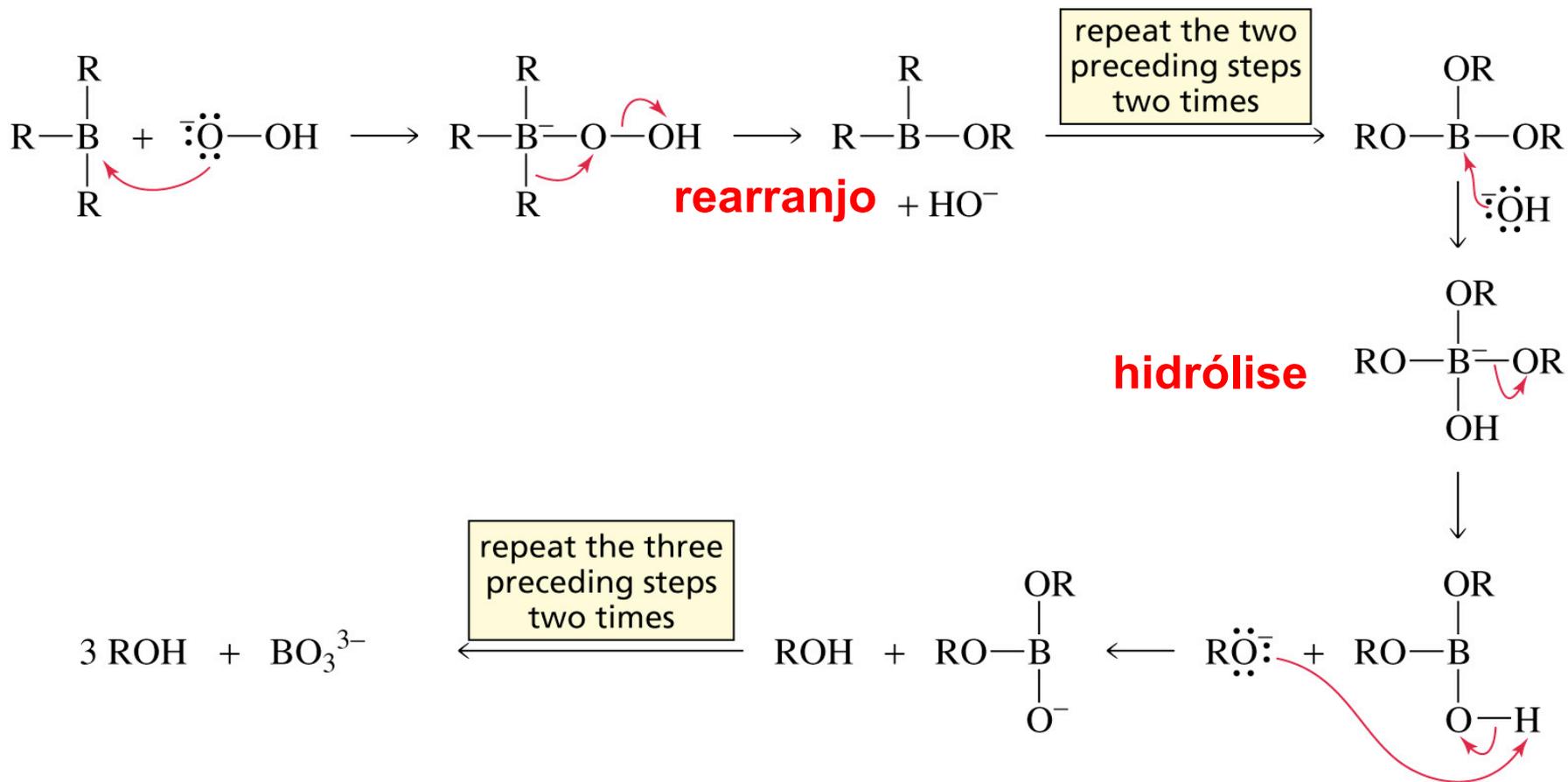
reação pericíclica

Mecanismo da Hidroboração:

Formação de Dialquil e Trialquil Boranas

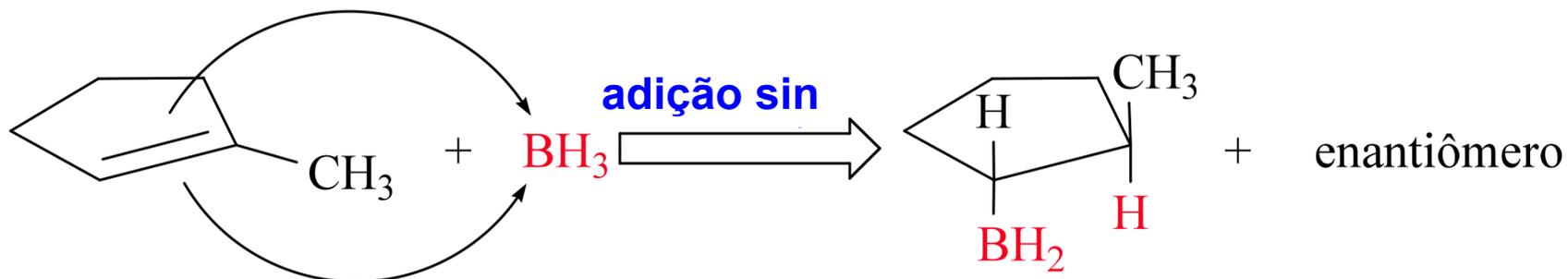


Mecanismo da Oxidação: Substituição do Boro por OH



Estereoquímica da Hidroboração-Oxidação

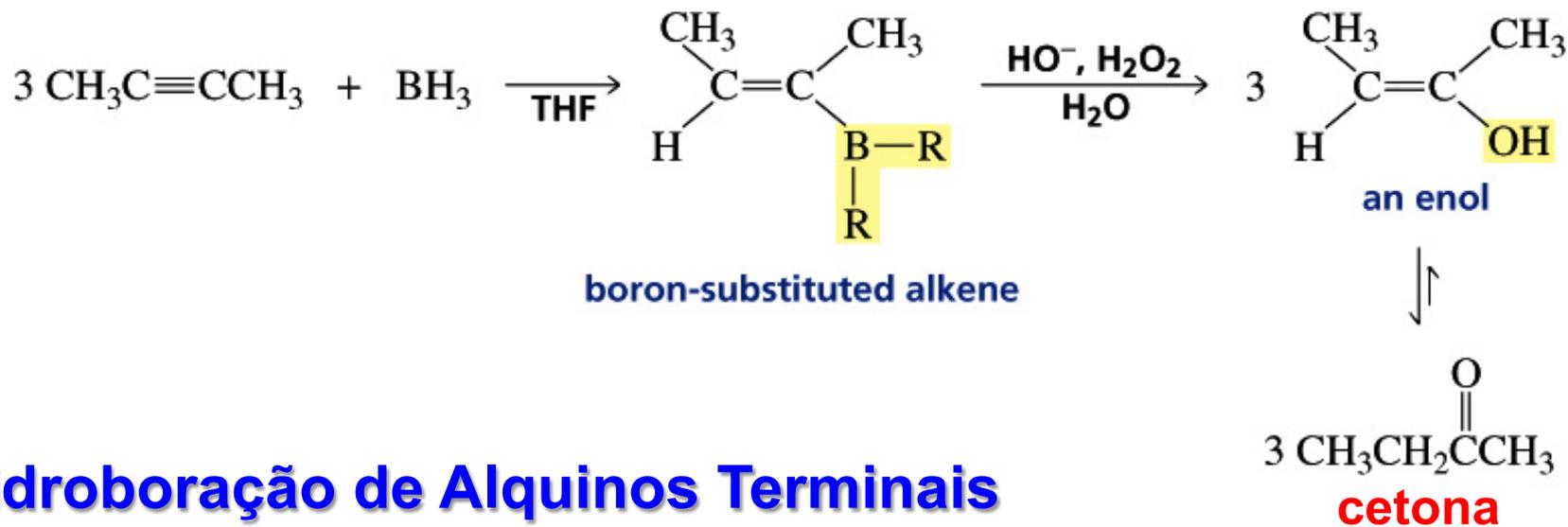
Hidroboração



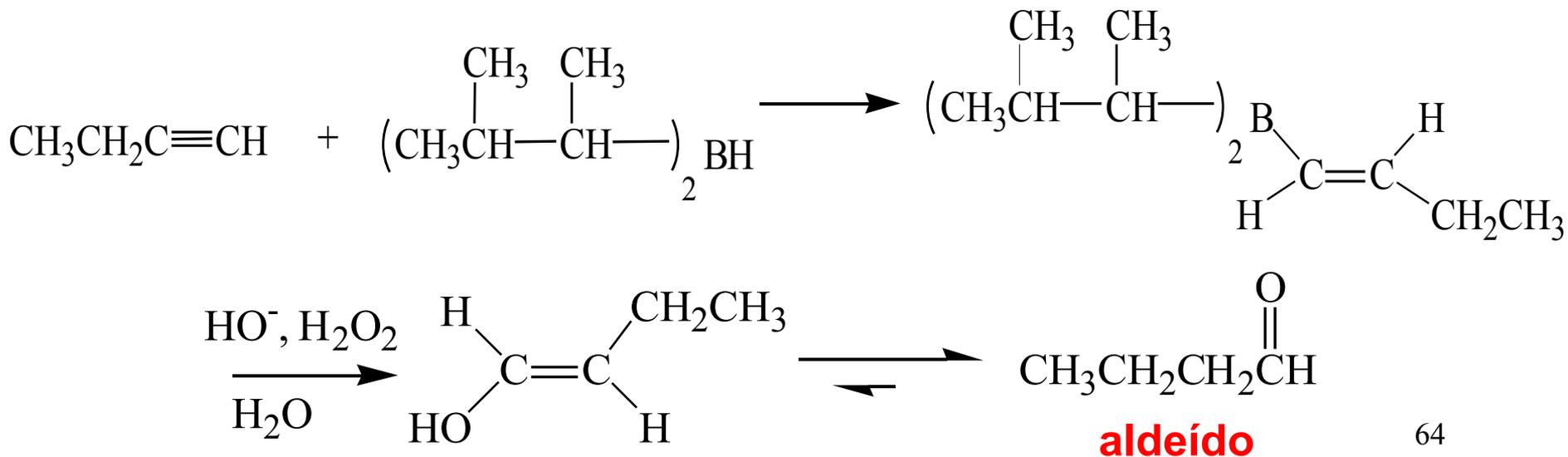
Oxidação



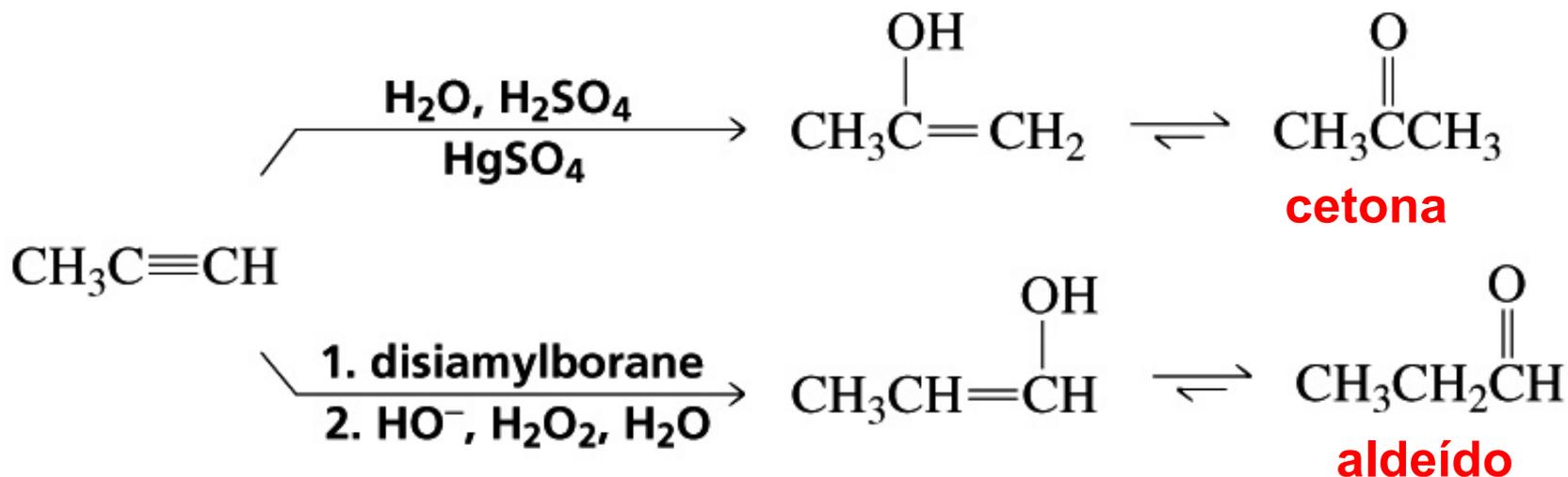
Hidroboração – Oxidação de Alquinos



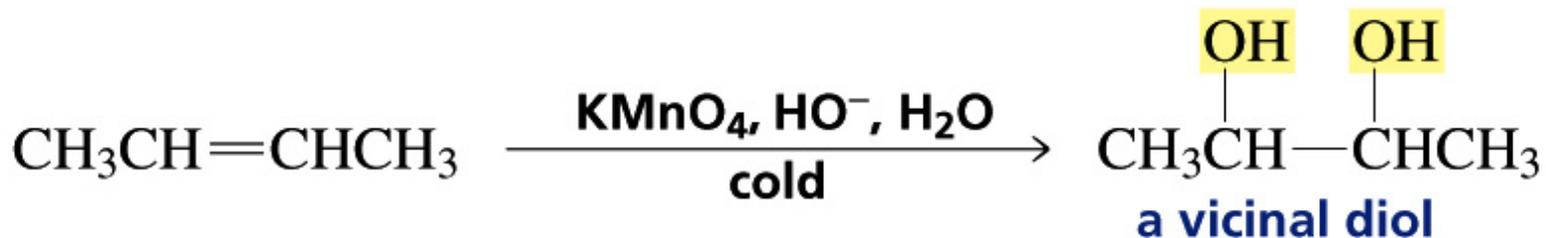
Hidroboração de Alquinos Terminais



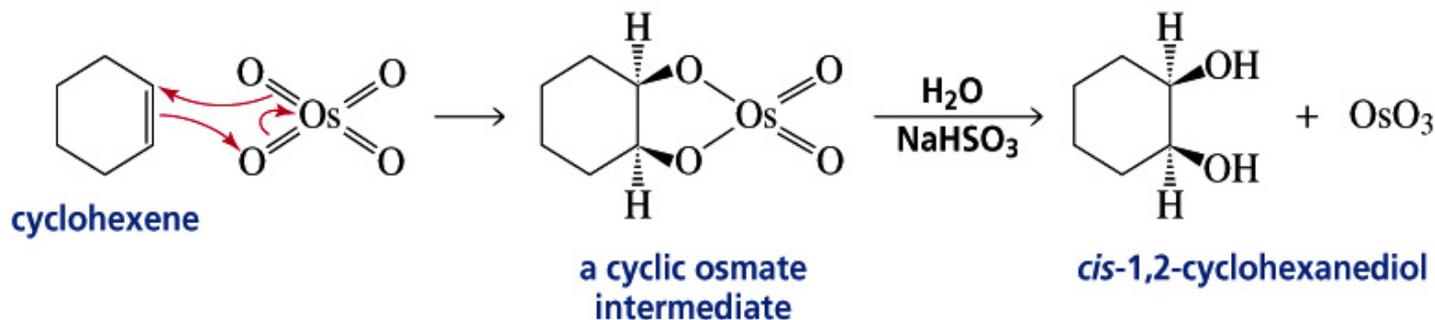
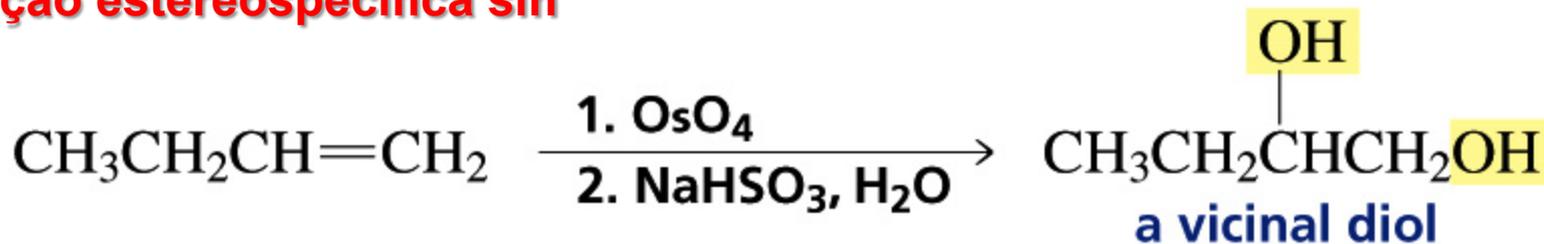
Formatação de Cetonas e Aldeídos a Partir de Alquinos Terminais



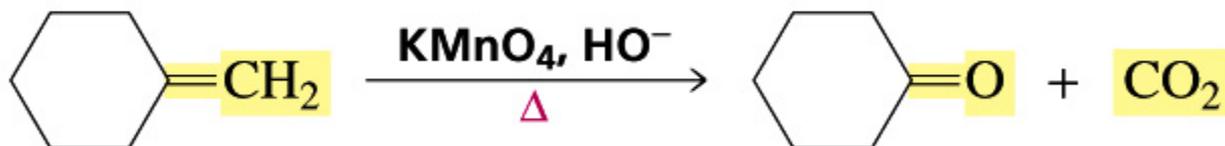
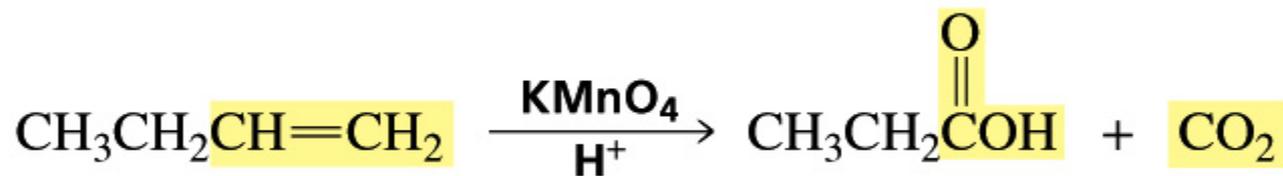
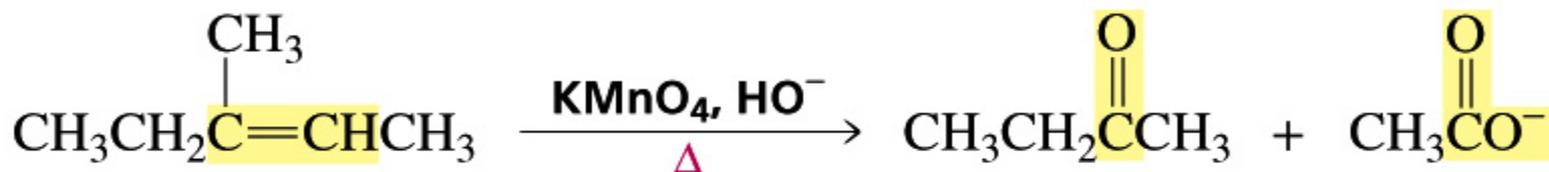
Hidroxilação de Alquenos



Adição estereoespecífica sin

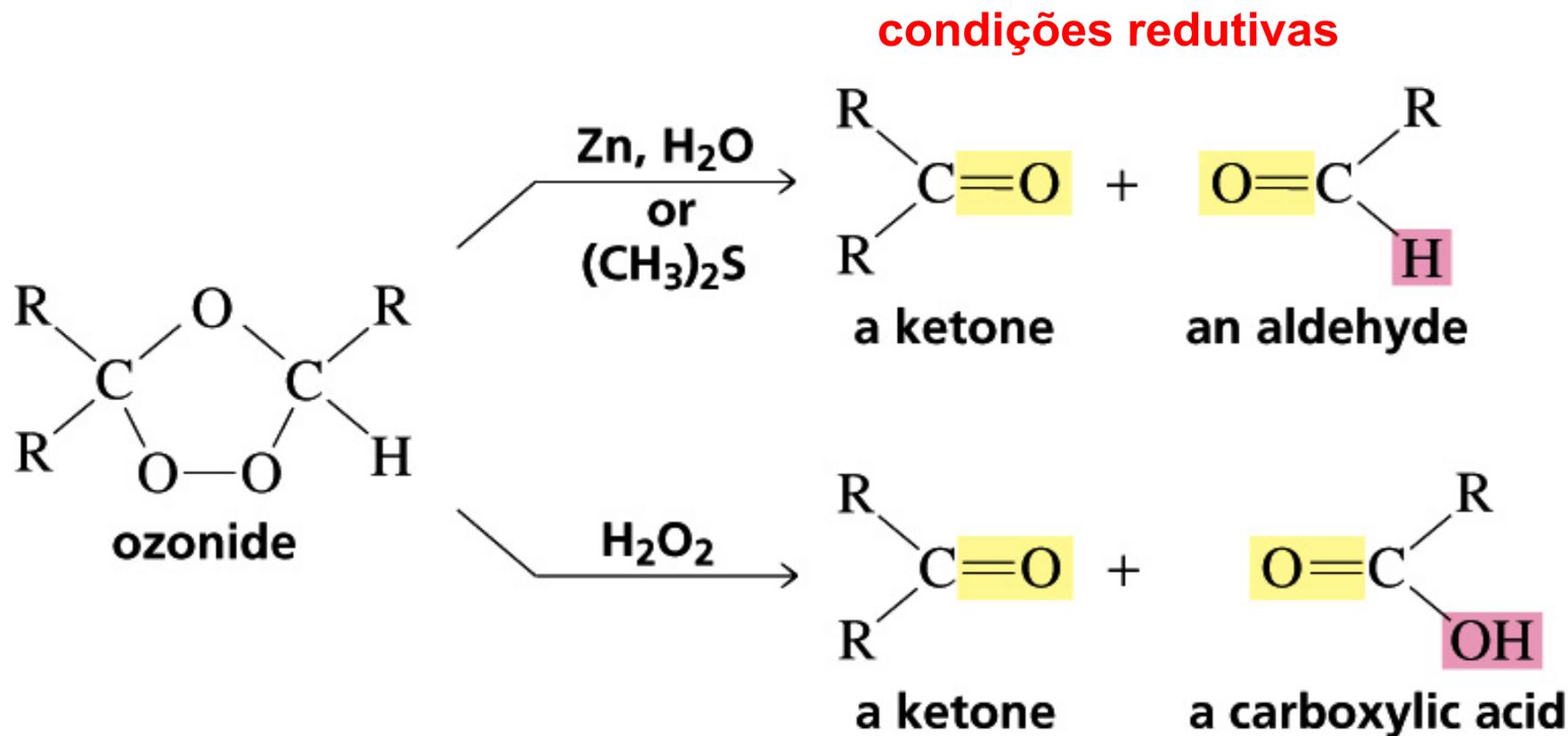


Clivagem da Ligação C=C com KMnO_4



Sob aquecimento em meio básico ou em meio ácido a frio, o KMnO_4 cliva a ligação dupla C=C.

Clivagem dos Ozonetos



condições oxidativas

Ozonólise de Alquenos: Exemplos

