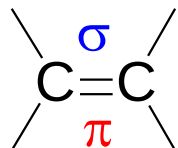


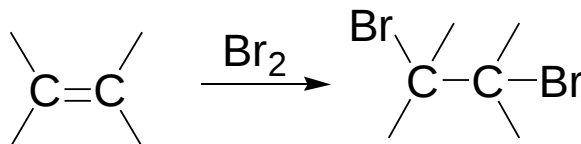
# ADIÇÃO ELETROFÍLICA

## Adição a C=C



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

Exemplo: adição de bromo à dupla olefínica

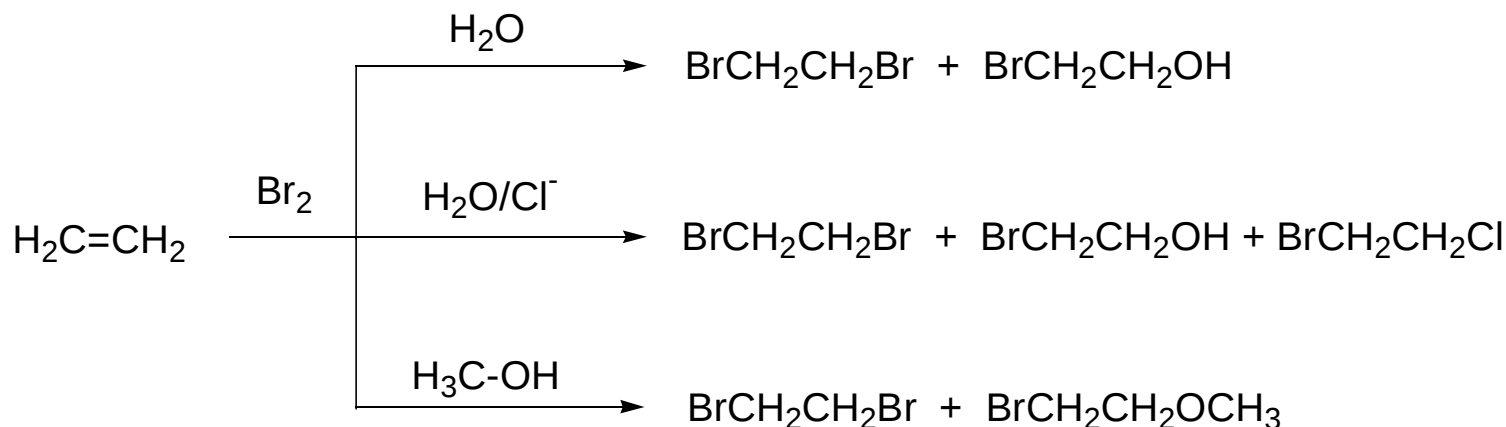


## Mecanismo:

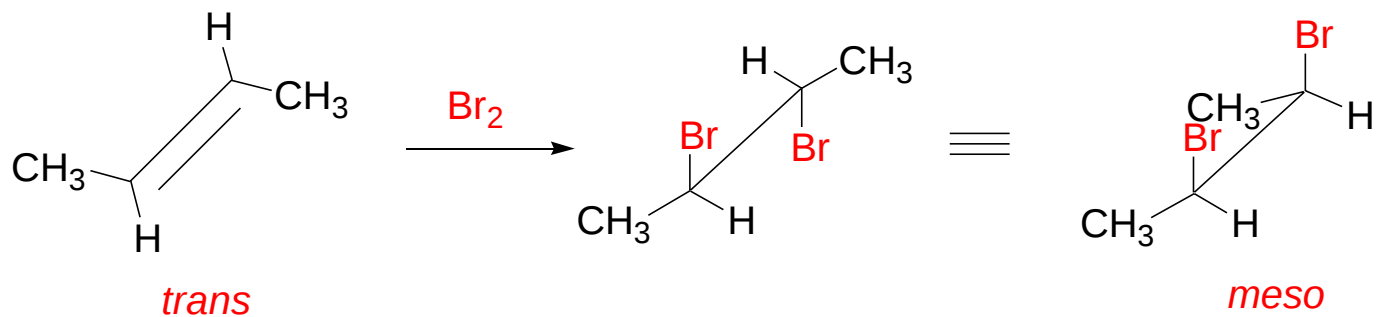
1ª hipótese  $\Rightarrow$  mecanismo de passo único

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

mas,



obtém-se uma mistura de produtos de adição mista

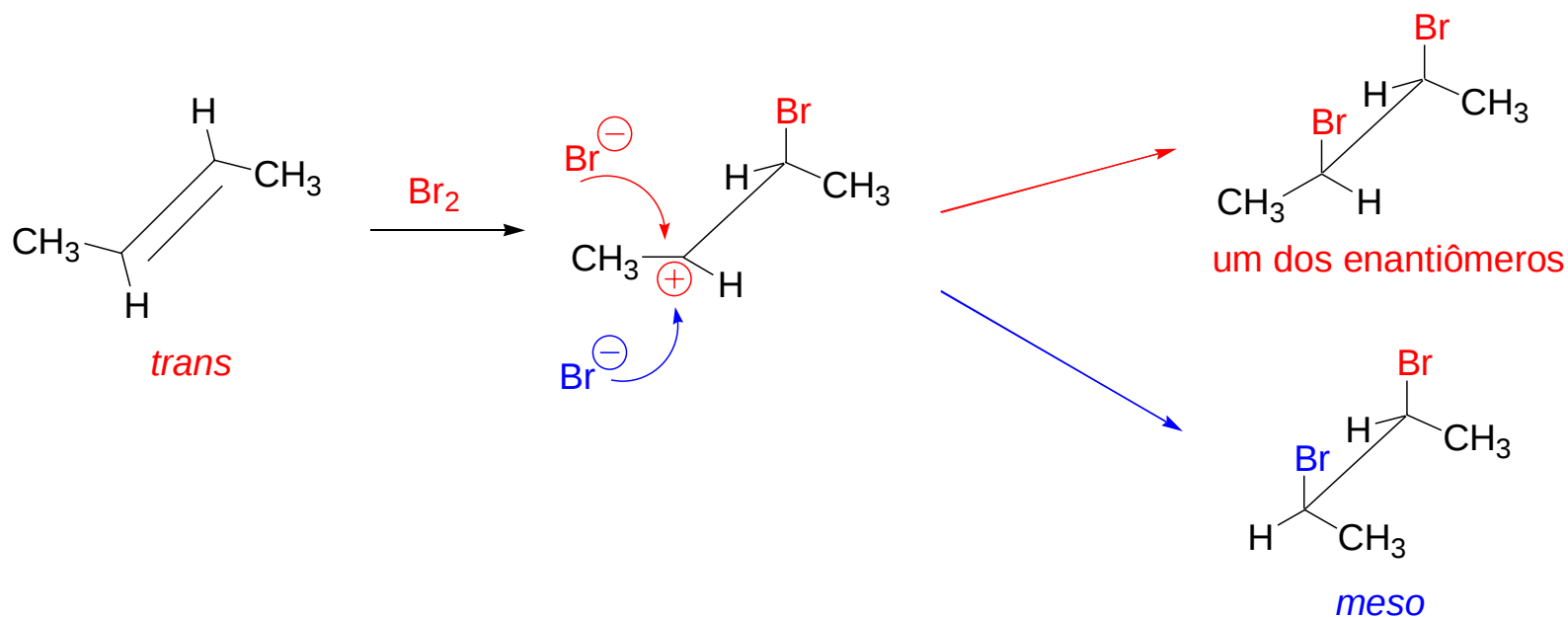


obtém-se o produto *meso*  $\Rightarrow$  adição *anti*

$\therefore$  não pode ser esse o mecanismo!

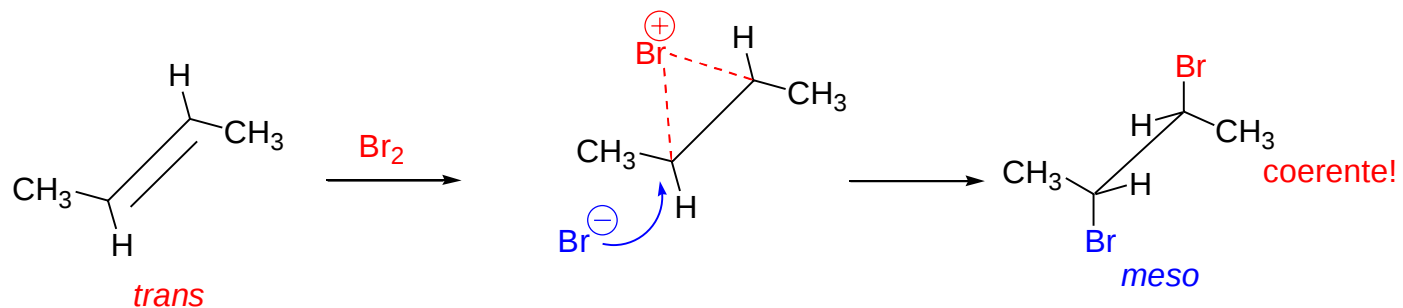
2ª hipótese  $\Rightarrow$  mecanismo de 2 passos, envolvendo carbocátion

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



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

3ª hipótese  $\Rightarrow$  mecanismo via íon bromônio



- íon de bromônio foi sugerido em 1938 mas nunca foi isolado!

## Influências estruturais sobre o mecanismo:

Fato experimental:



- Se o intermediário fosse só bromônio  $\Rightarrow$  100 % adição anti  $\therefore$  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                |
| $(\text{Me})_2\text{C}=\text{CHMe}$ | 10                  |
| $\text{MeCH}=\text{CH}_2$           | 2                   |
| $(\text{Me})_2\text{C}=\text{CH}_2$ | 5                   |

- Reatividade relativa de algumas olefinas frente à adição de  $\text{Br}_2$  em ácido acético a 24 °C:

| Olefina                              | Velocidade relativa |
|--------------------------------------|---------------------|
| $\phi\text{CH}=\text{CH}_2$          | Muito rápido        |
| $\phi\text{CH}=\text{CH}\phi$        | 18                  |
| $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ | 1,6                 |
| $\phi\text{CH}=\text{CHBr}$          | 0,11                |

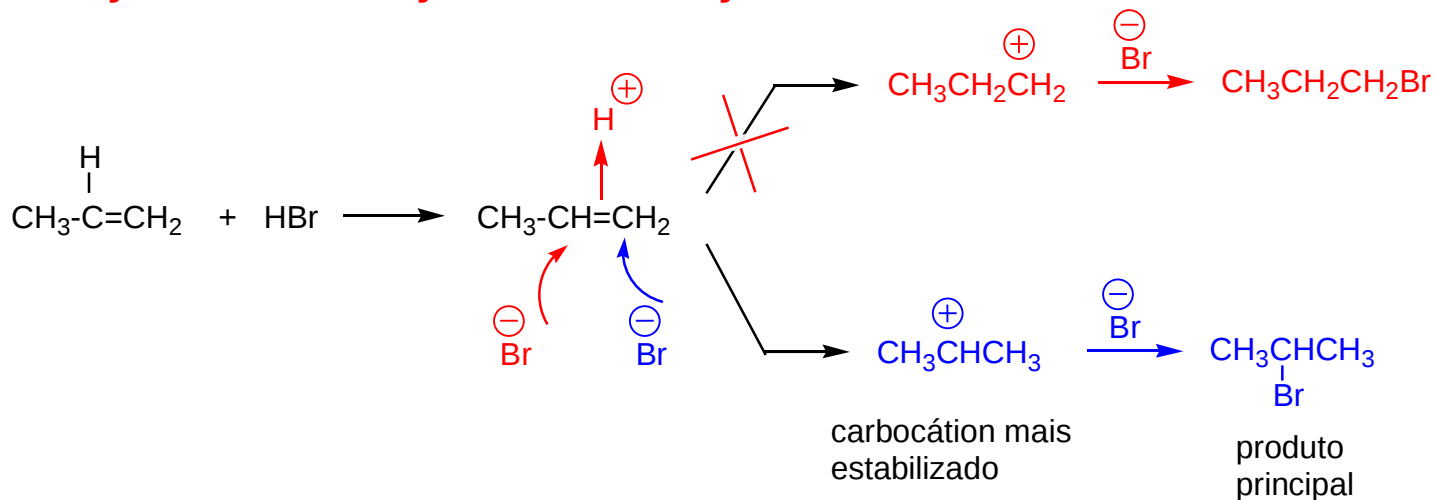
(carbocátion)

(imp. estérico)

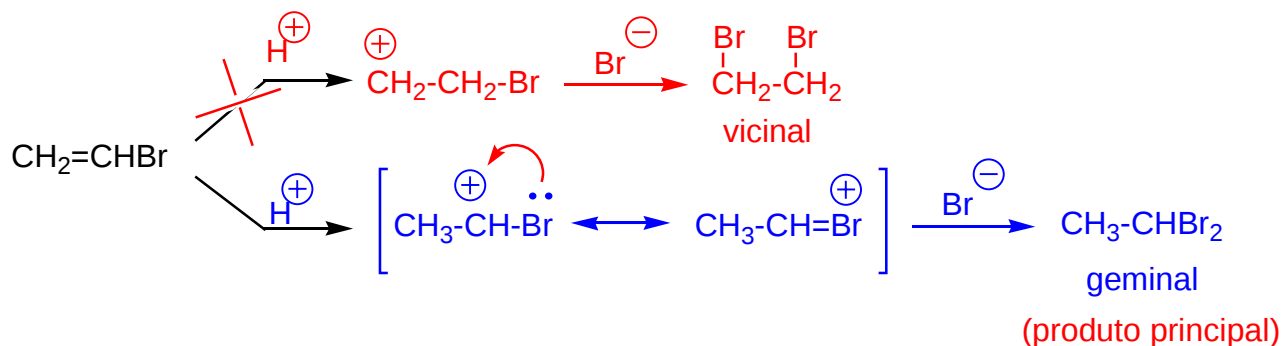
(efeito indutivo)

(imp. estérico e ef. indutivo)

## Orientação nas reações de adição:

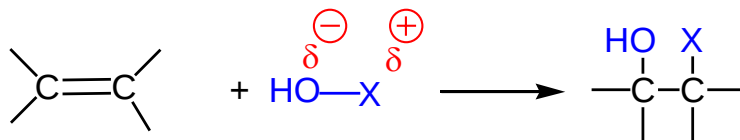


- Regra de Markovnikov: deve se formar o carbocátion mais estabilizado
- Já na presença de peróxidos  $\Rightarrow$  mecanismo radicalar (será visto em breve!)  $\Rightarrow$  orientação invertida!
- No caso de já se ter um bromo:

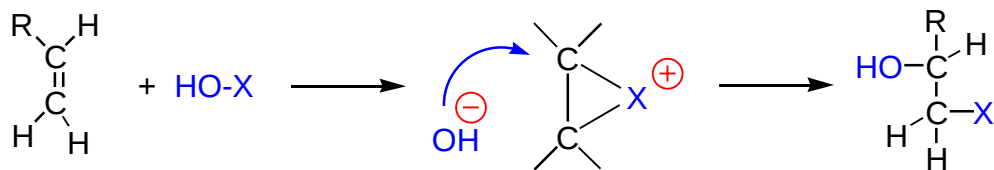


## Algumas reações importantes:

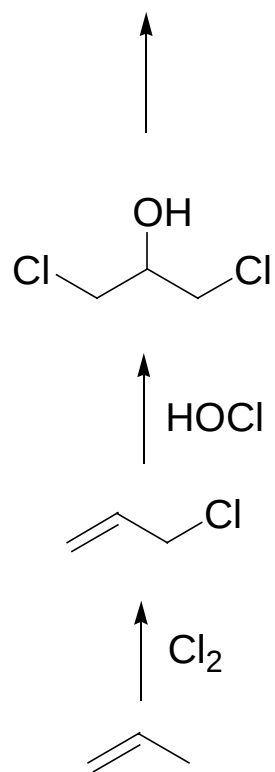
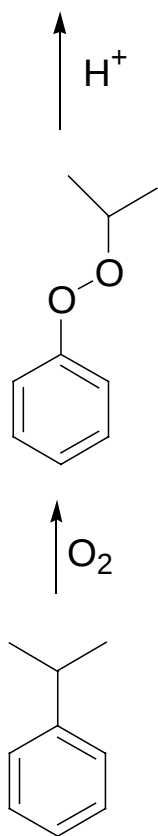
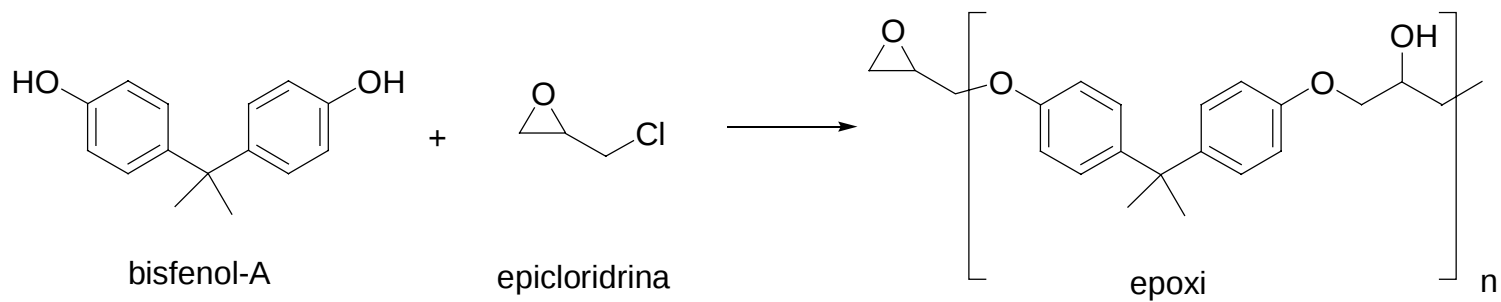
- Formação de haloidrinas



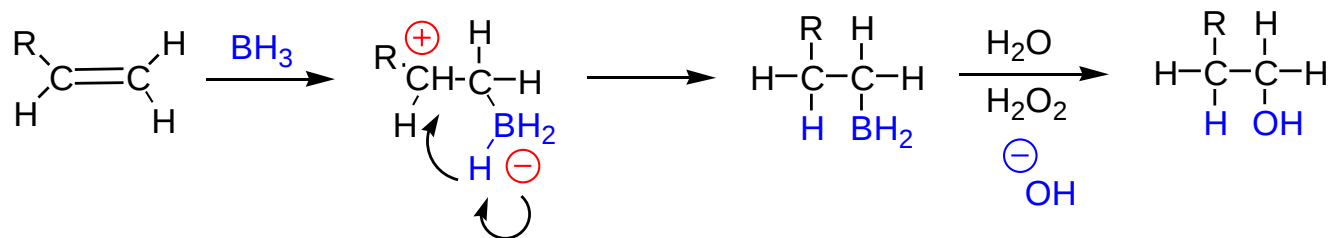
Mecanismo:



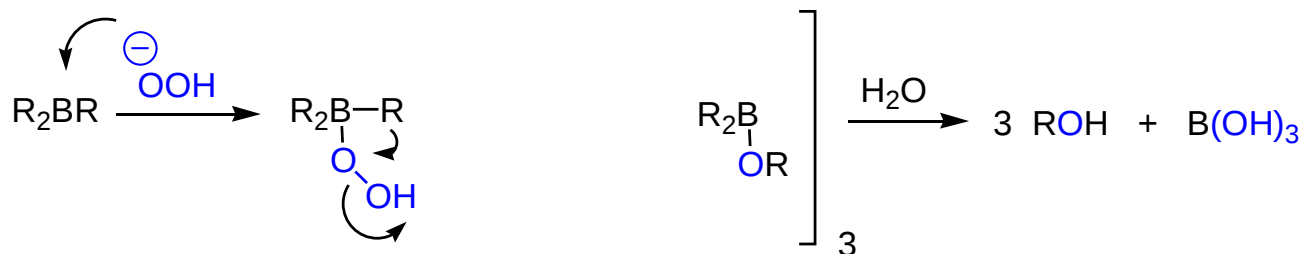
orientação: Markovnikov  
ataque: trans ou anti



Mecanismo:



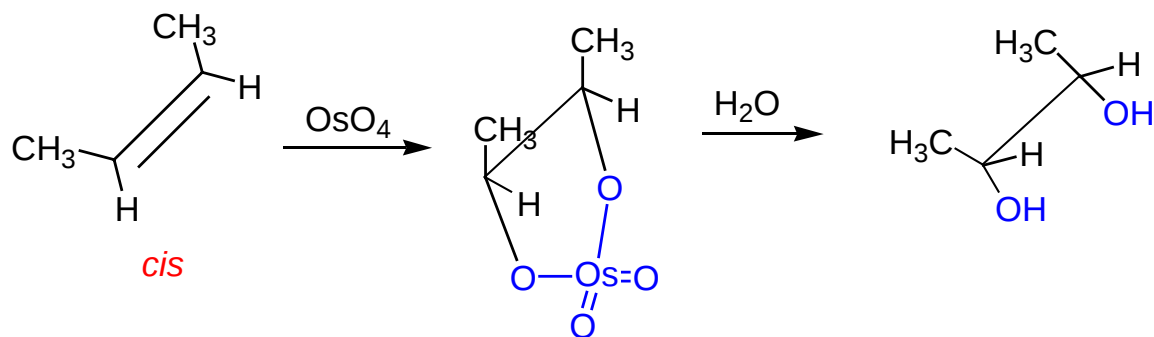
- OH e o H entram sempre do mesmo lado da molécula
- Com olefinas muito impedidas, só se forma a primeira borana
- $\text{OH}^-$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  produz ânion hidroperóxido:



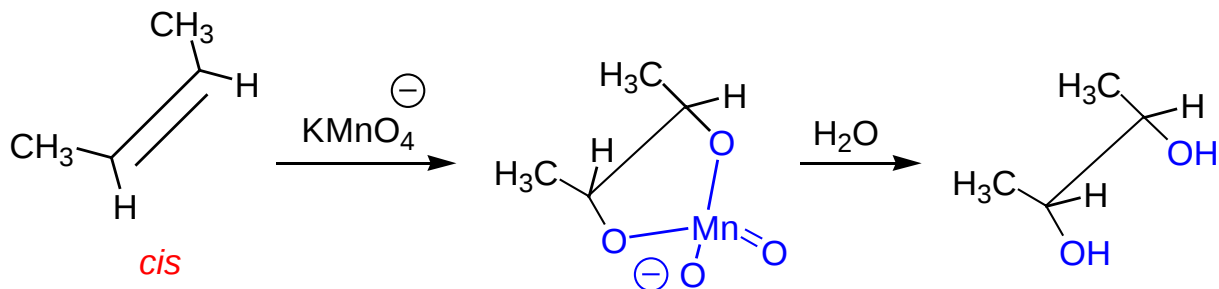
Orientação: anti-Markovnikov

- Obtenção de dióis

Agentes oxidantes:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$  e perácidos ( $\text{RCOOOH}$ )



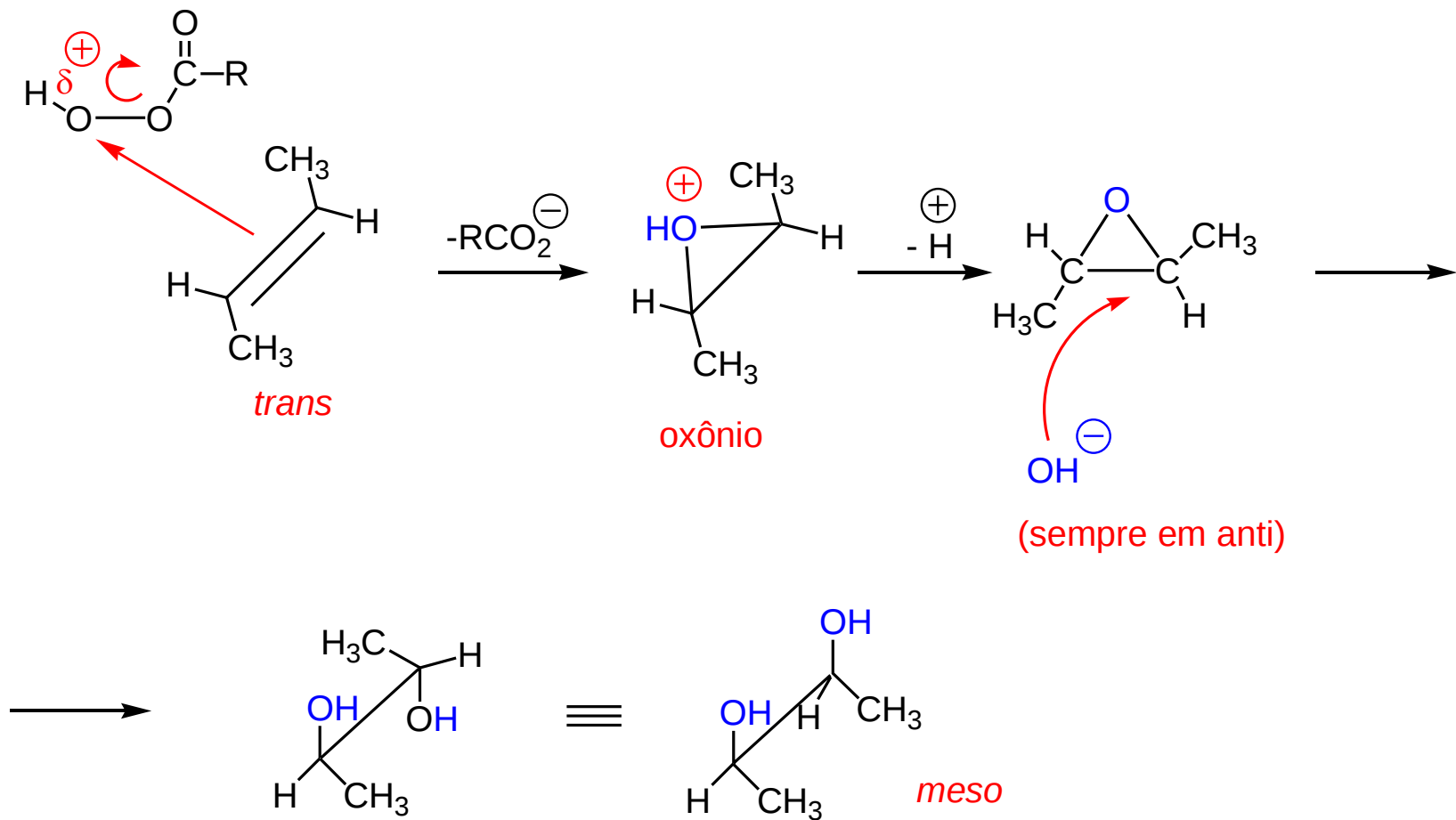
éster isolável



éster não isolável

*meso*

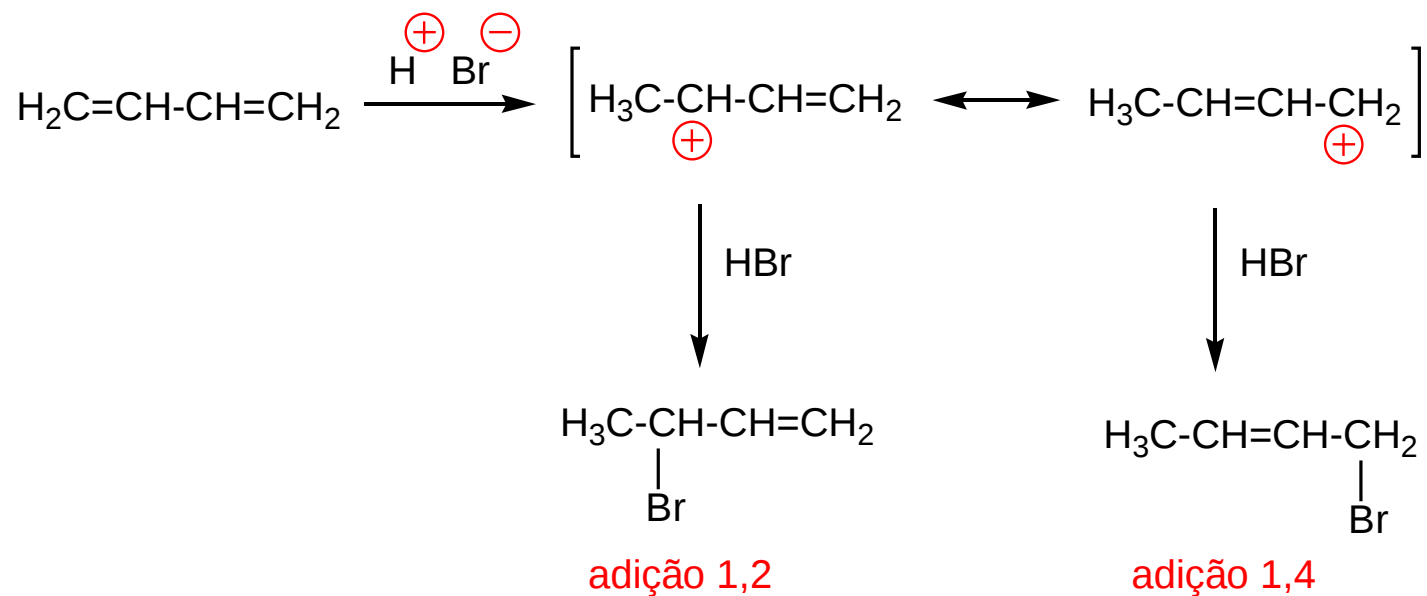
- A adição é do mesmo lado (ao contrário do que ocorre na bromação!)



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

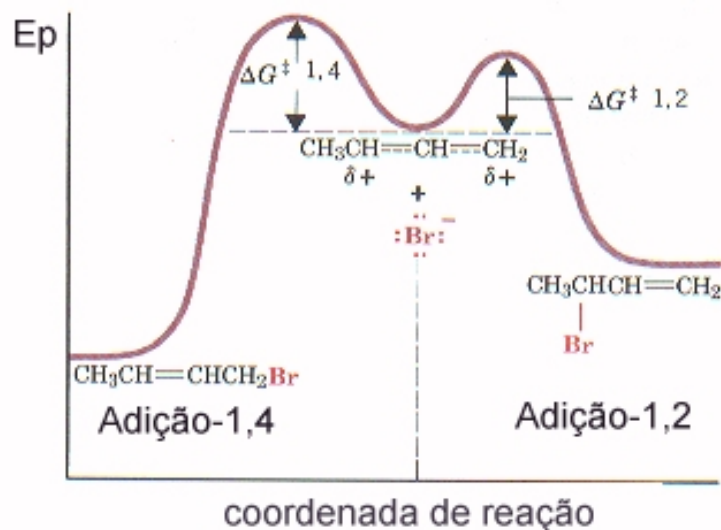
## Adição eletrofílica a dienos conjugados

Forma-se um intermediário alílico:

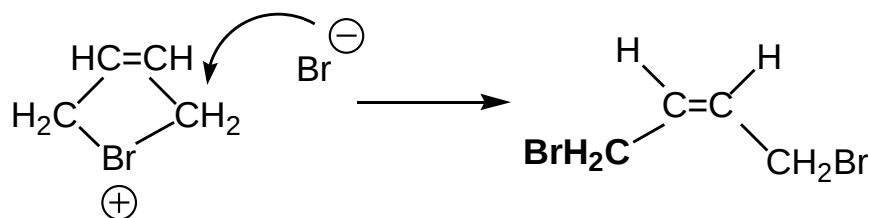


| Temp. (°C) | % adição 1,2 | % adição 1,4 |
|------------|--------------|--------------|
| -80        | 80           | 20           |
| 40         | 20           | 80           |

- À baixa temperatura  $\Rightarrow$  controle cinético
- À alta temperatura  $\Rightarrow$  controle termodinâmico



- na bromação 1,4:



íon de bromônio??

*cis*

**não se obtém!!** (obtém-se somente *trans*)

$\therefore$  não é via íon de bromônio

a bromação 1,4 ocorre via carbocátion alílico

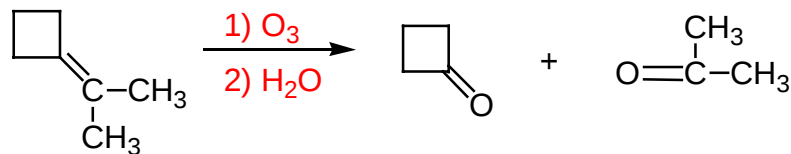
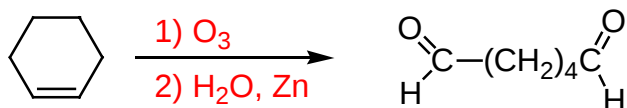
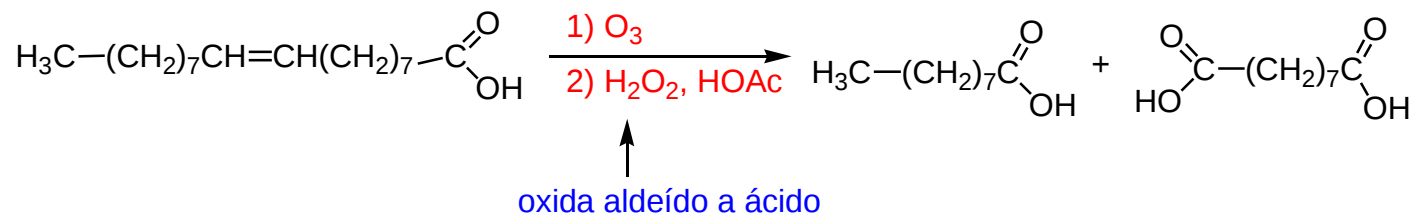
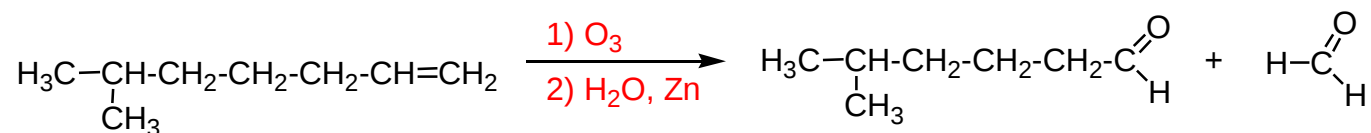
FIM

Opcionais

- Ozonólise

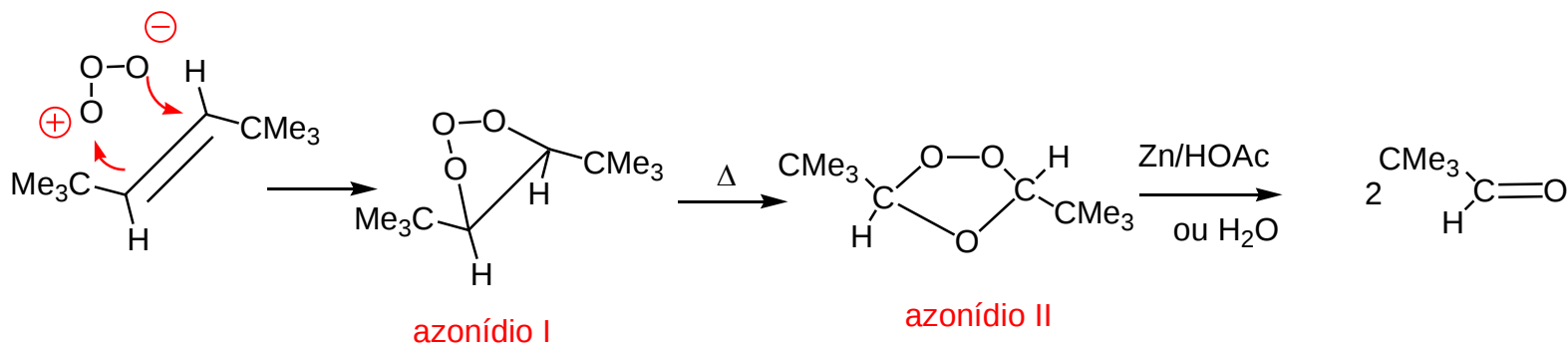
- Foi usada por muito tempo para identificar a estrutura de alcenos

Ex.:



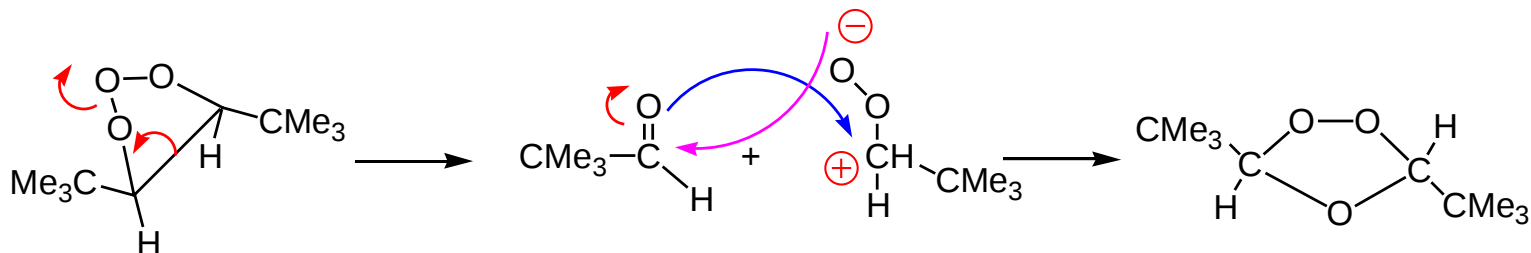
- Krieg estudou o mecanismo:

- trata-se de uma adição 1,3 dipolar  $\left[ \begin{array}{c} \oplus \quad \ominus \\ \text{O}=\text{O}-\text{O} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \ominus \quad \oplus \\ \text{O}-\text{O}-\text{O} \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \ominus \quad \oplus \\ \text{O}-\text{O}=\text{O} \end{array} \right]$

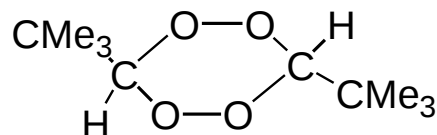


(o *trans* dá para isolar e, em alguns casos, o *cis* foi isolado a baixa temperatura)

- Mecanismo do rearranjo ozonídio I em azonídio II:

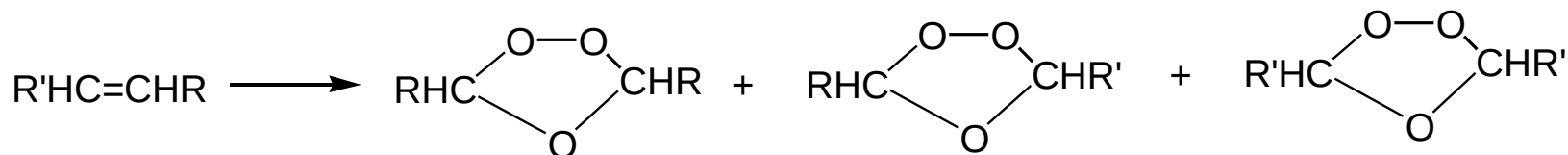


- O que se conseguiu isolar foram os diperoxídeos:



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:

