

Vladimir Vasilevich **Markovnikov**



Reações de Adição Eletrofílica

Em alcenos assimétricos, segue-se a regra
de **Markovnikov**,

SUMÁRIO

Introdução	3
Adição Eletrofílica a Alcenos	6
Adição de Haletos de Hidrogênio.....	7
Postulado de <i>Hammond</i>	11
A Regra de Markovnikov	13
Adição de Água ou Álcool	14
Rearranjo de Carbocátion.....	16
Adição de Br ₂	18
Alternativa ao uso do Bromo.....	25
Adição do grupo OH (H ₃ O ⁺ ou Oximercuriação).....	26
Adição Eletrofílica: Hidroboração.....	28
Oxidação de Alcenos: Epoxidação e Hidroxilação.....	32
Obtenção de dióis (KMnO ₄ ou OsO ₄)	34
Ozonólise	36
 <i>Material Suplementar</i>	
Adição de Carbenos a Alcenos.....	38
Reação de Simmons-Smith	40
Hidrogenação	41

Abordagem

- Descrição sistemática dos principais grupos funcionais
- Princípios gerais e os padrões de reatividade da química orgânica

CH																				He
CLi	CBe											CB	CC	CN	CO	CF				Ne
CNa	CMg											CAI	CSi	CP	CS	CCI				CAR
CK	CCa	CSc	CTi	CV	CCr	CMn	CFe	CCo	CNi	CCu	CZn	CGa	CGe	CAs	CSe	CBr				CKr
CRb	CSr	CY	CZr	CNb	CMo	CTe	CRu	CRh	CPd	CAG	CCd	CIn	CSn	CSb	CTe	CI				CXe
CCs	CBa		CHf	CTa	CW	CRe	COs	Clr	CPT	CAu	CHg	CTI	CPb	CBI	CPo	CAt				Rn
Fr	CRa		Rf	Db	CSg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus				Uuo
			CLa	CCe	CPr	CNd	CPm	Csm	CEu	CGd	CTb	CDy	CHo	CEr	CTm	CYb	CLU			
			Ac	CTh	CPa	CU	CNp	CPu	CAM	CCm	CBk	CCf	CEs	Fm	Md	No	Lr			

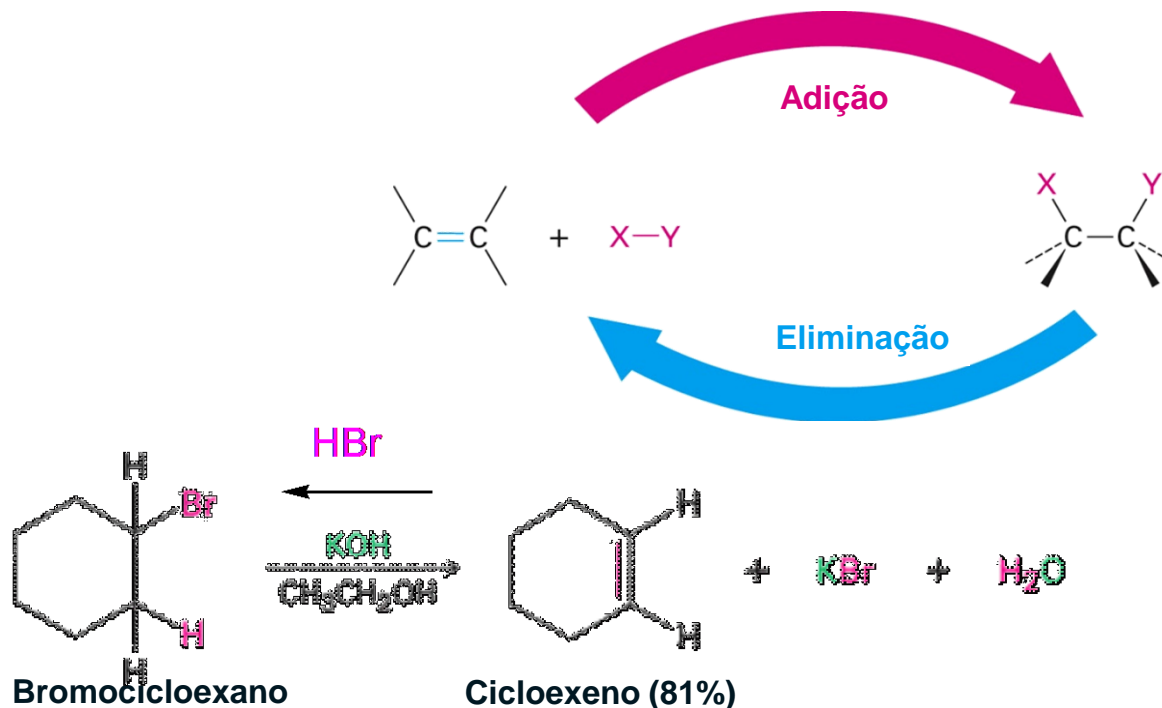
Enlaces químicos con carbono: Importancia relativa

Química orgánica básica.	Muchos usos en Química.
Investigación académica, pero no un amplio uso.	Enlace desconocido / no evaluado.

Obtenção de alcenos:

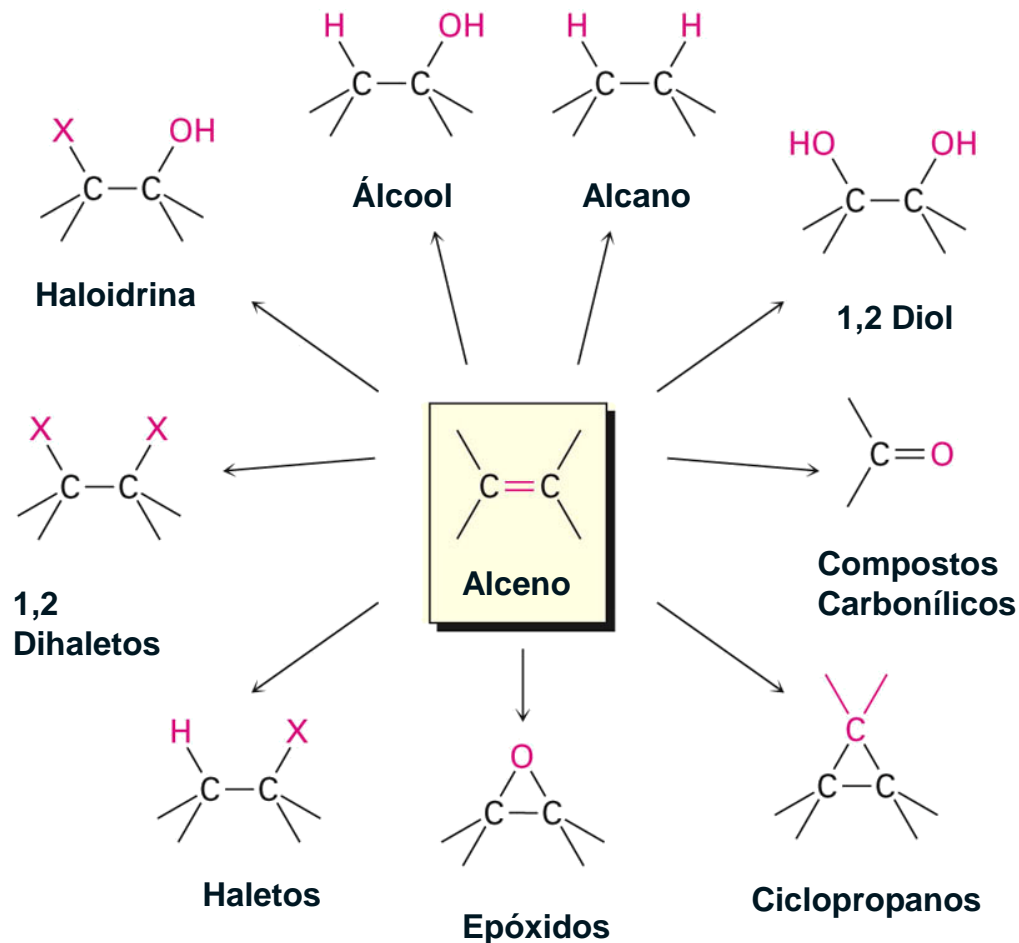
Sinopse das reações de eliminação

- Alcenos são comumente feitos pela eliminação de HX a quente usando haletos de alquila (Desidroalogenação).
- Eliminação de H-OH de um álcool (desidratação) requerem ácidos fortes (ácido sulfúrico, 50 ° c)

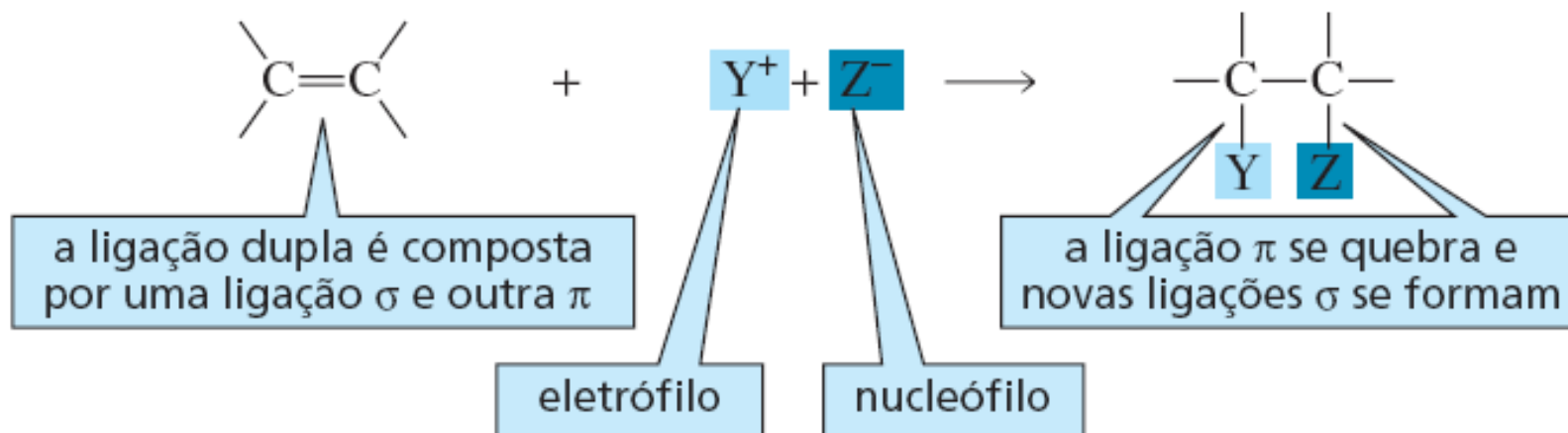


Reações de alcenos

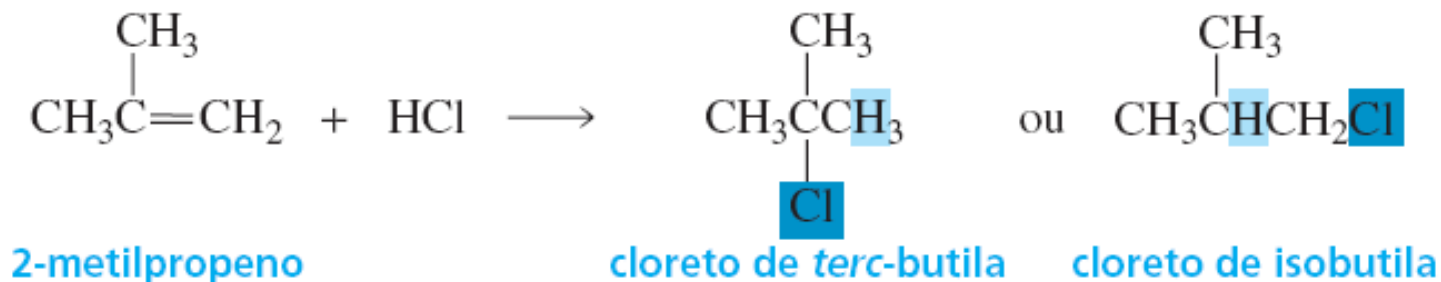
- Alcenos reagem com muitos eletrófilos para dar produtos úteis por adição (muitas vezes através de reagentes especiais)



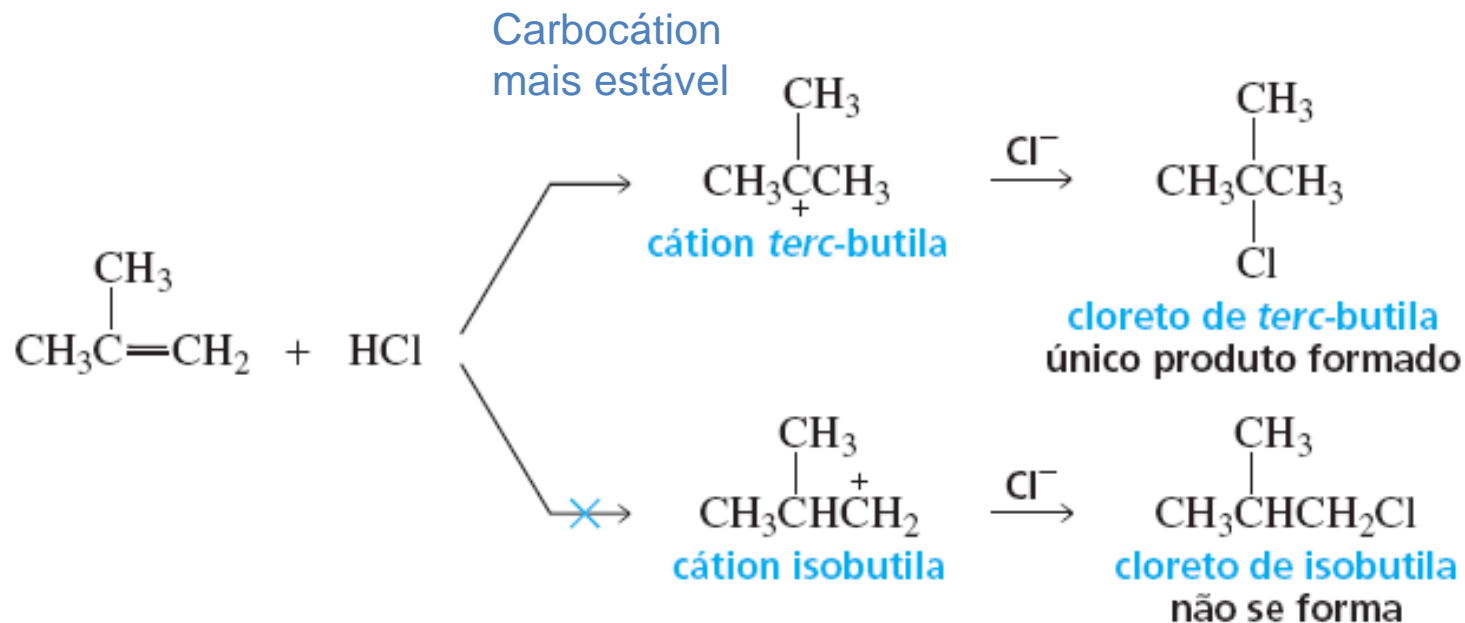
Adição Eletrofílica a Alcenos



Qual é o produto?

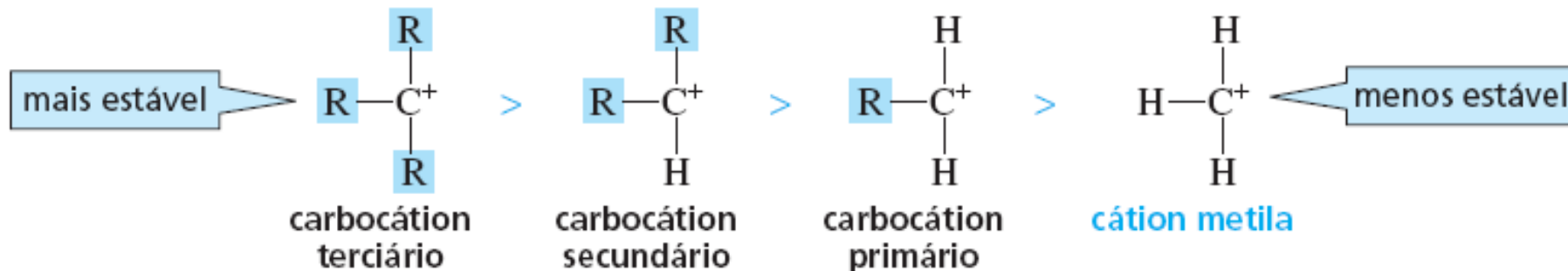


A formação do carbocátion é a etapa determinante da velocidade

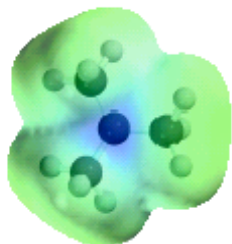


Estabilidades de Carbocátions

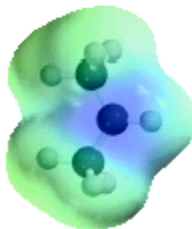
estabilidades relativas de carbocátions



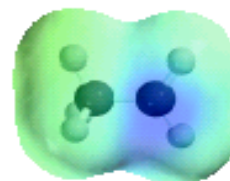
Grupos alquila diminuem a concentração de carga positiva no carbocátion



mapa de potencial eletrostático para o cátion terc-butila



mapa de potencial eletrostático para o cátion isopropila



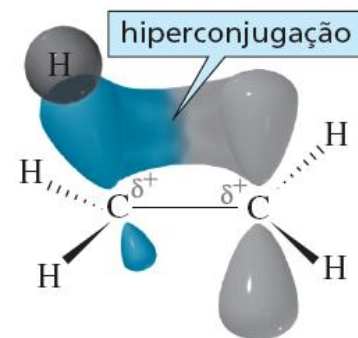
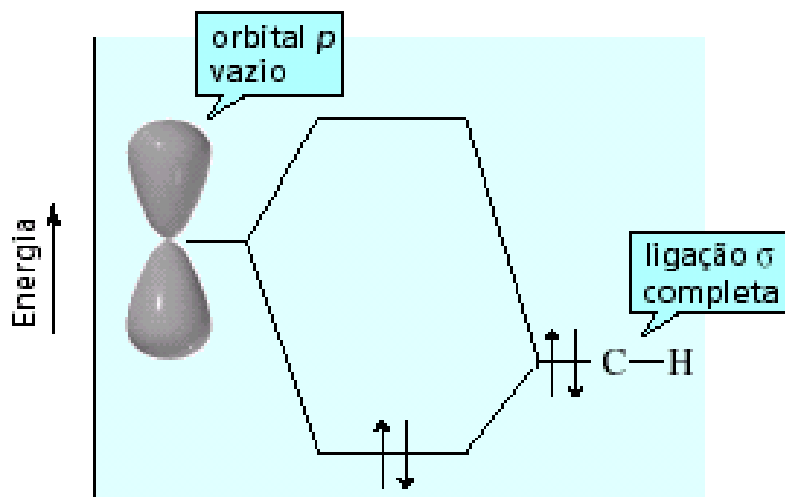
mapa de potencial eletrostático para o cátion etila



mapa de potencial eletrostático para o cátion metila

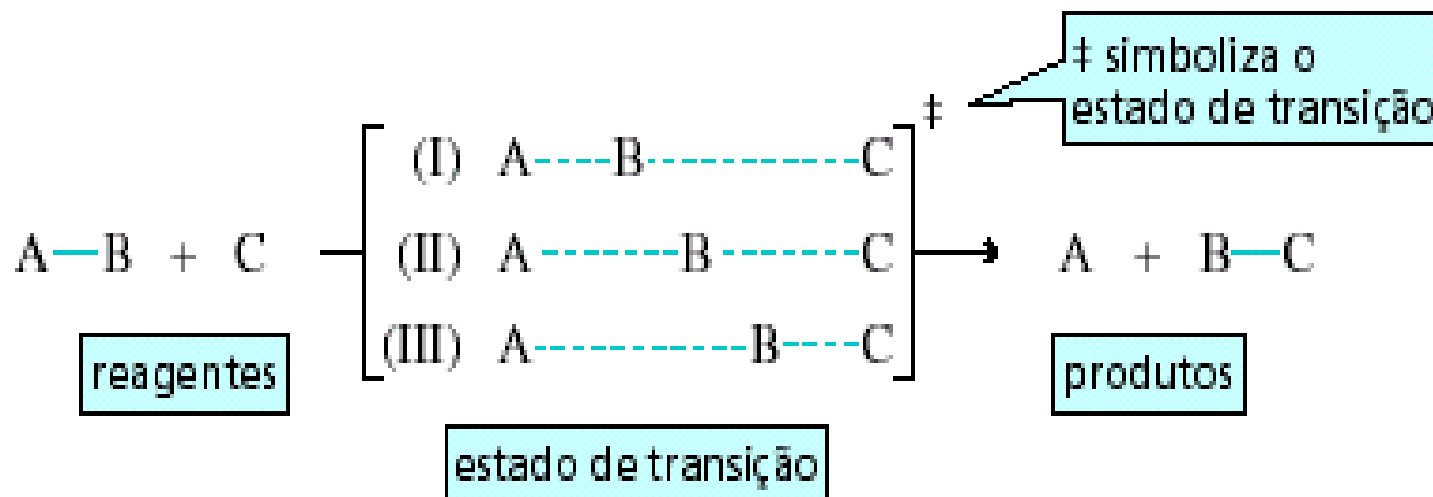
Deslocalização de Elétrons

Diagrama do Orbital Molecular em um Sistema de Hiperconjugação



Postulado de Hammond:

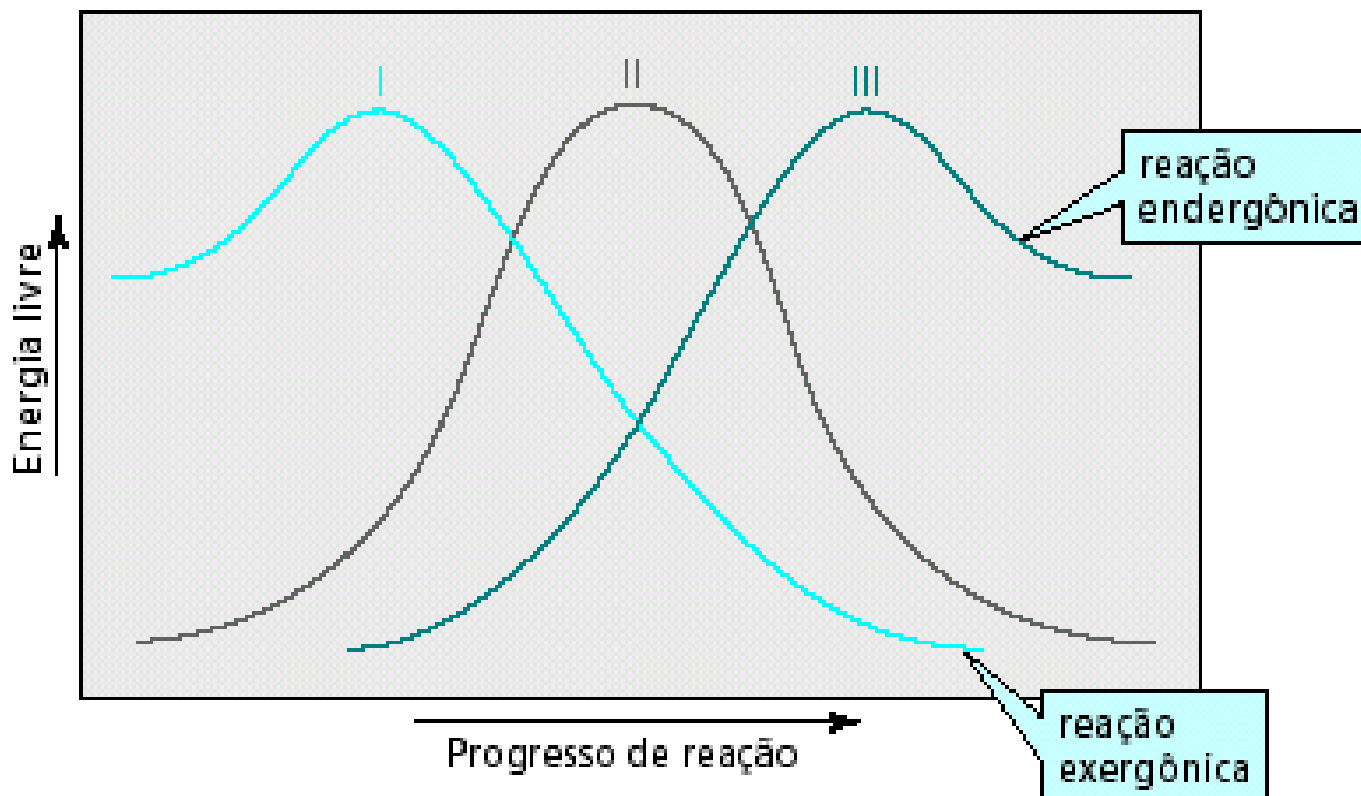
o estado de transição é mais semelhante em estrutura à espécie a qual ele é mais semelhante em energia



Reação exergônica: estado de transição inicial

Reação endergônica: estado de transição bem desenvolvido

Postulado de Hammond:



I: estado de transição inicial (reação exergônica)

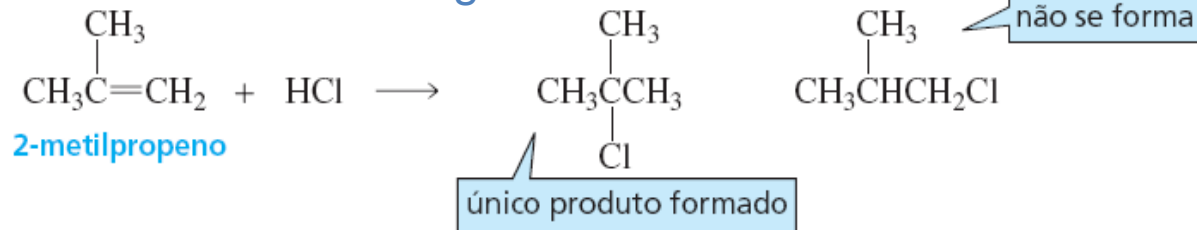
II: estado de transição intermediário

III: estado de transição adiantado (reação endergônica)

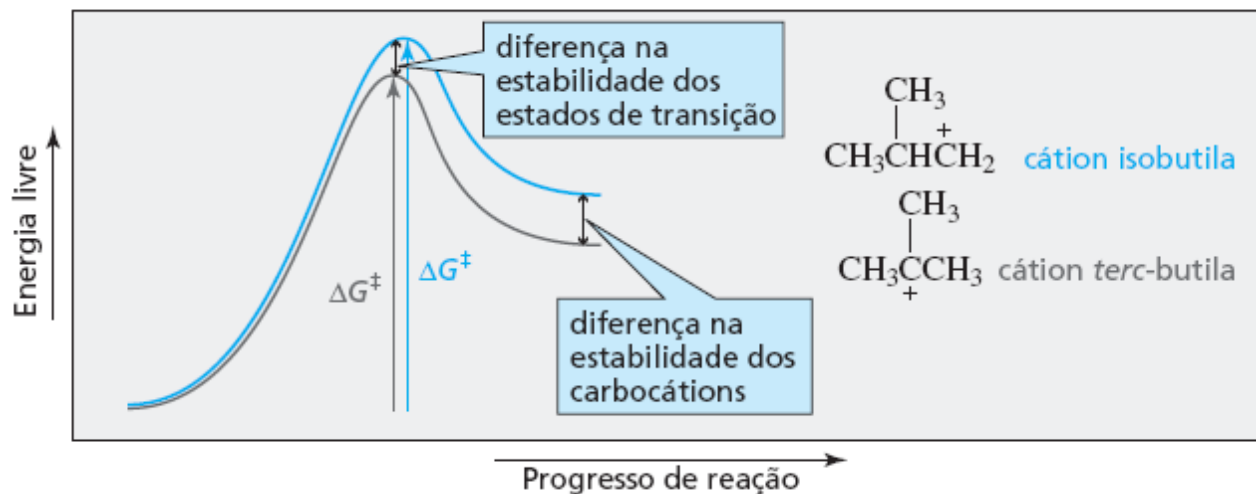
A Regra de Markovnikov



O eletrófilo se adiciona no carbono sp^2 que está ligado ao maior número de hidrogênios



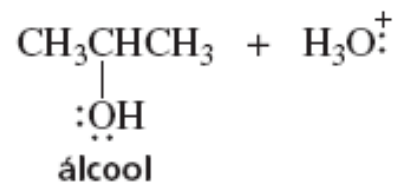
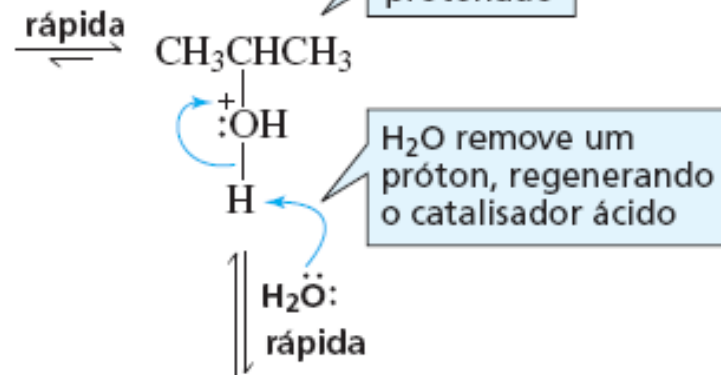
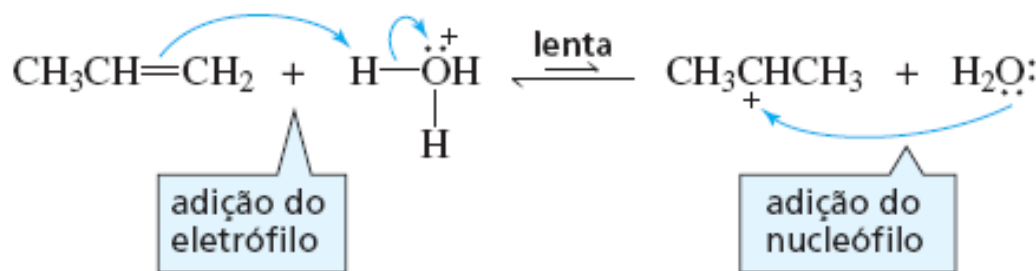
Em uma reação regioseletiva, um isômero constitucional é o principal ou único produto



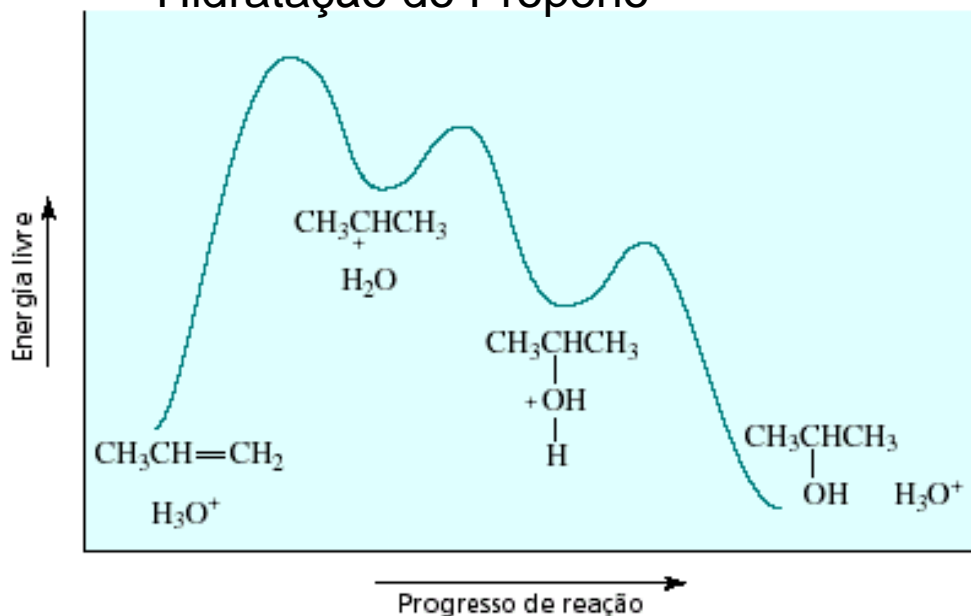
O cátion *tert*-butila é formado mais rápido
Porque é o mais estável

Adição de Água ao Alceno

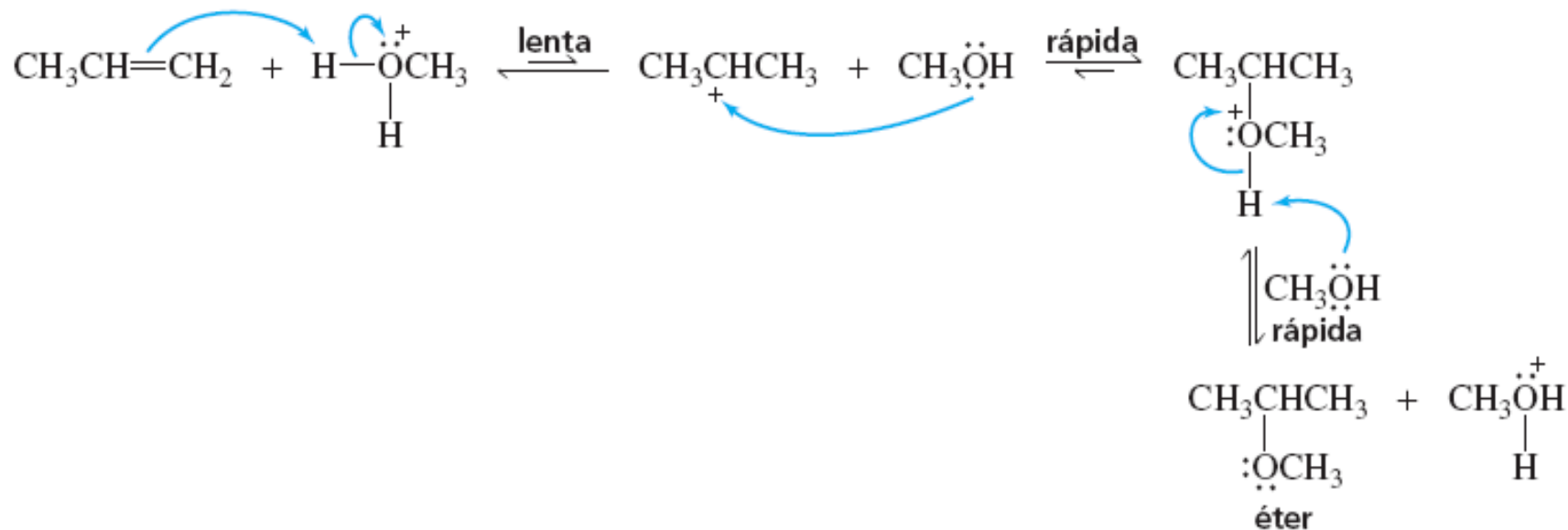
Mecanismo para adição de água catalisada por ácido



Hidratação do Propeno



Adição de Álcool Catalisada por Ácido

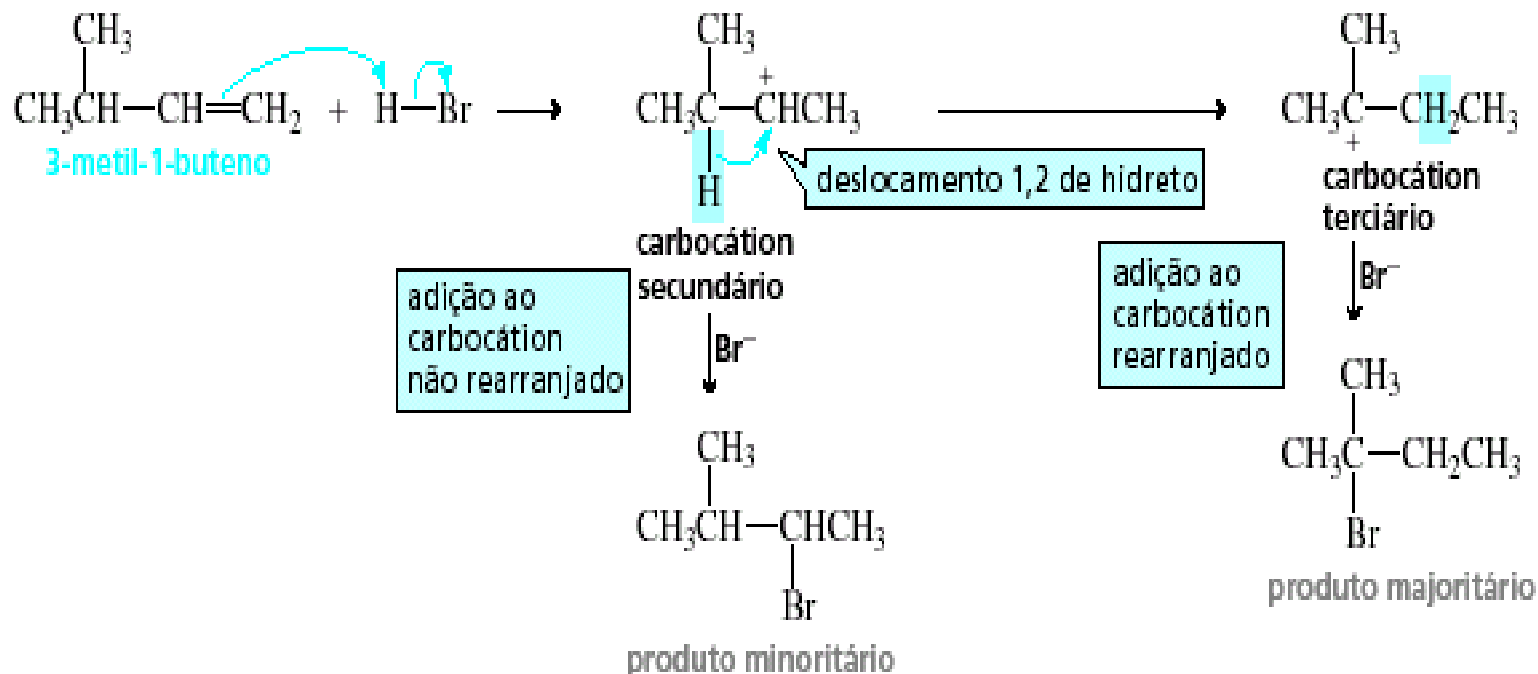


Formação do Carbocátion

Rearranjo de Carbocátion

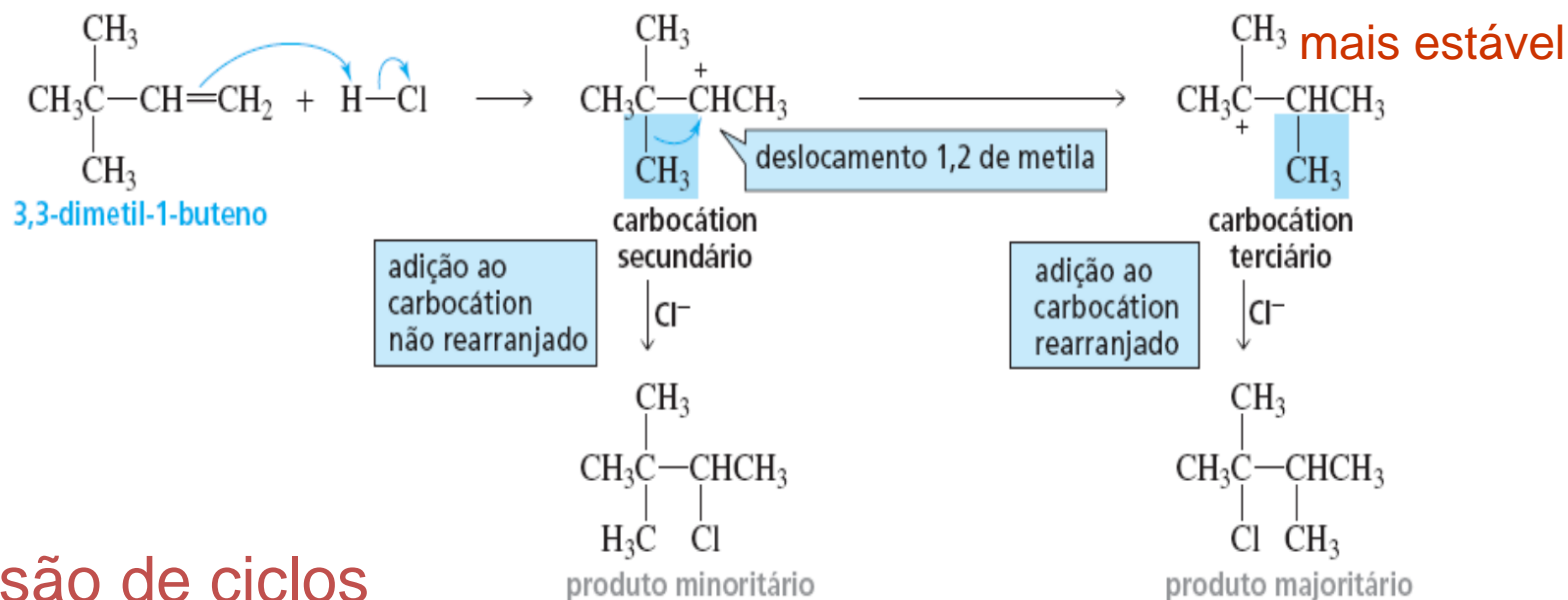
Deslocamento 1,2 de hidreto

carbocátion
mais estável

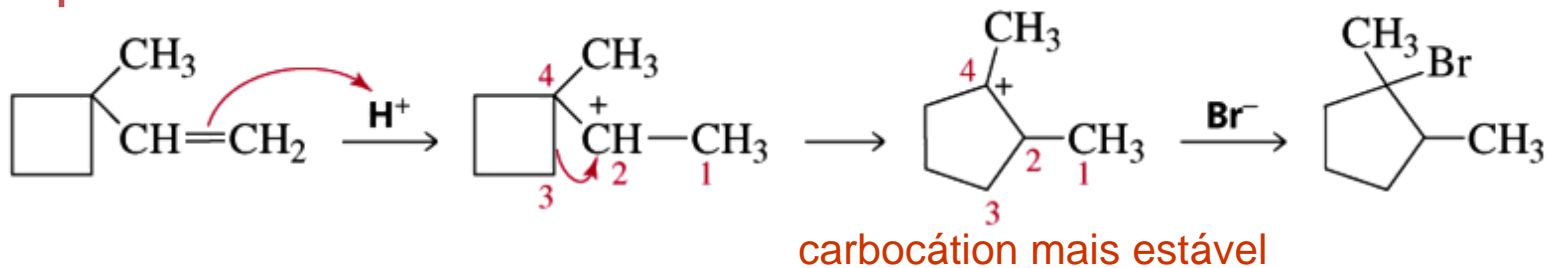


Rearranjo de Carbocátion

Deslocamento 1,2 de metila

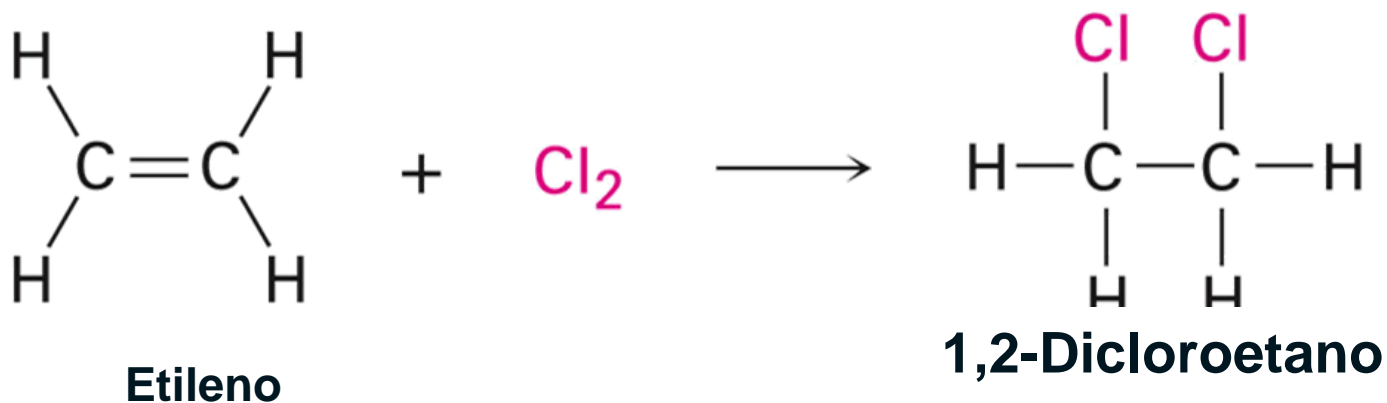


Expansão de ciclos



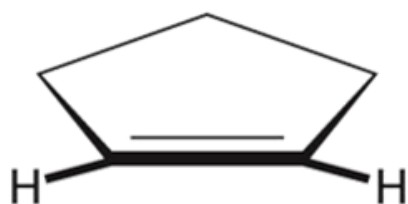
Adição de halogênios a alcenos

- Bromo e cloro se adicionam a alcenos para dar 1,2-dialetos, um processo industrial importante
 - F_2 é muito reativo e Cl_2 reage como $Cl^+ Cl^-$
- Br_2 é similar

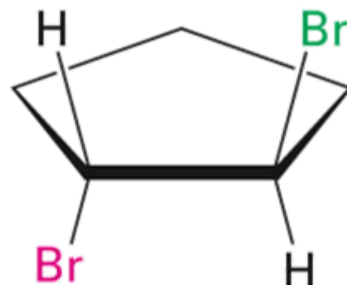
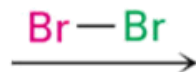


Adição de Br₂ ao Ciclopenteno

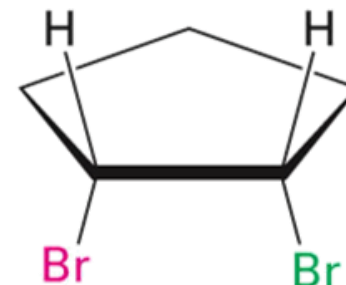
- Adição é exclusivamente *trans*.



Ciclopenteno

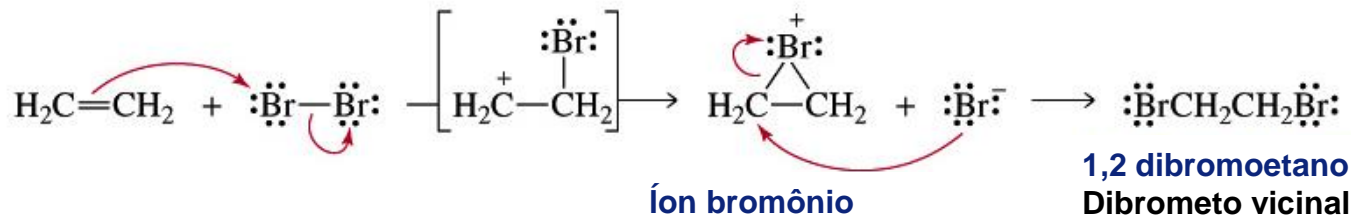


trans-1,2-Dibromo
Ciclopentano
(único produto)

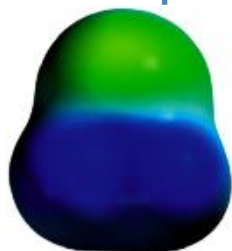


cis-1,2-Dibromo
Ciclopentano
(não formado)

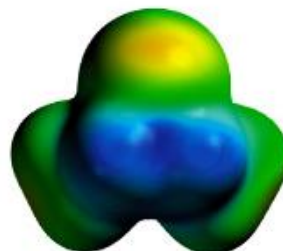
Adição de Halogênios ao Alceno



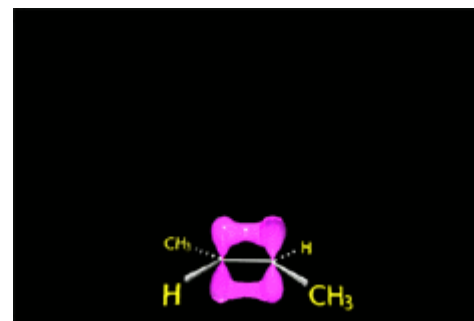
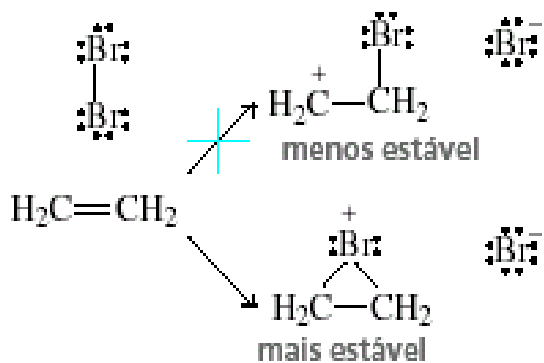
Mapa Potencial eletrostático do intermediário



Íon bromônio
do eteno

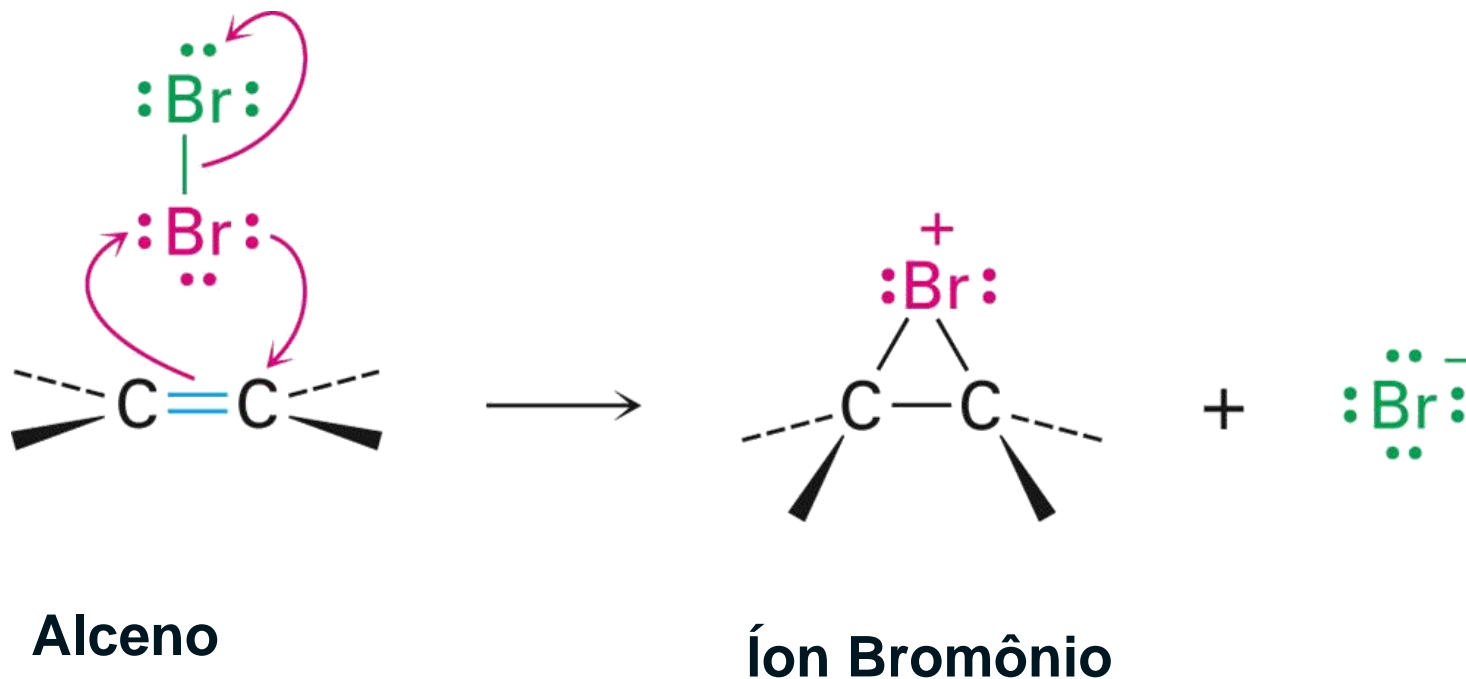


Íon bromônio cíclico
do cis-2-buteno



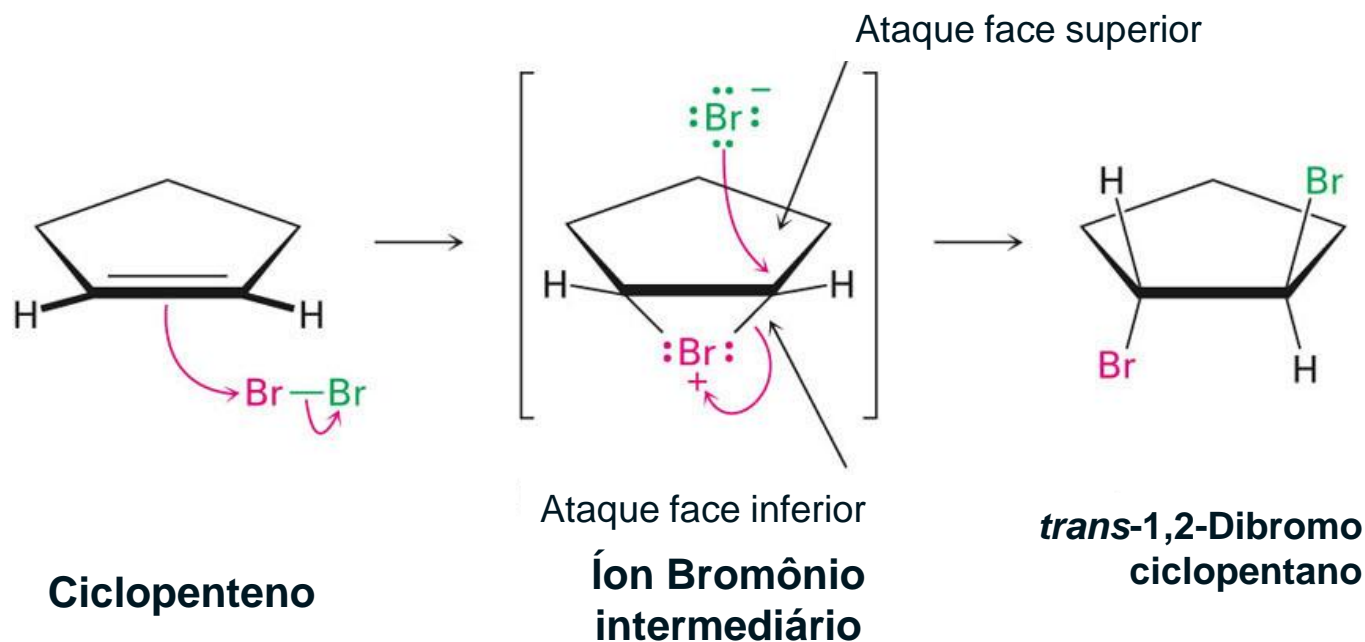
Adição de Bromo - Mecanismo

- Br^+ se adiciona a um alceno, produzindo um íon bromônio de íon cíclico,
- Reações de bromo ocorre com adição de trans -



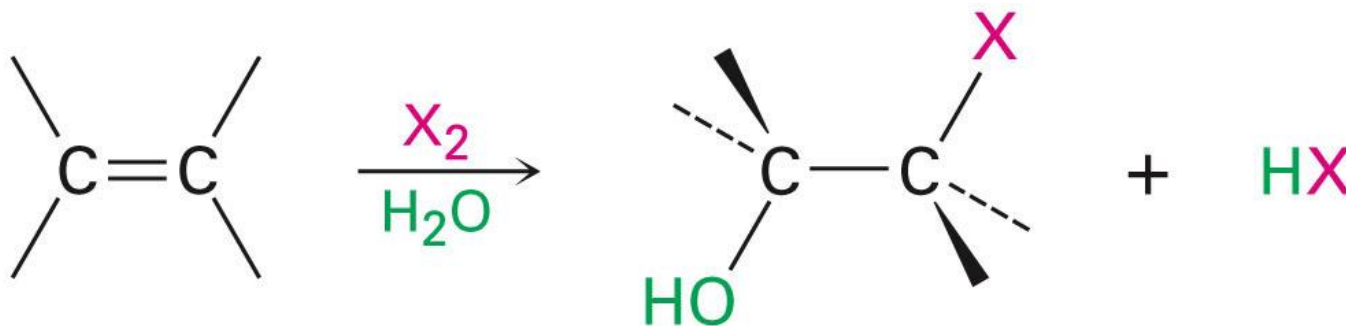
Mecanismo via íon Bromônio

- Adição eletrofílica de bromo forma um carbocátion, seguida por ciclização para dar o íon bromônio.
- O íon bromônio é um eletrófilo reativo e o íon brometo é um bom nucleófilo
- **Adição anti é Estereoespecífica.**



Adição de X_2 a alcenos: Formação de Haloidrina

- Isto é, formalmente, a adição de HO-X para um alceno para dar um halo 1,2 álcool, chamado um haloidrina
- O reagente é o dihalogênio (Br_2 ou Cl_2 na água em um solvente orgânico)



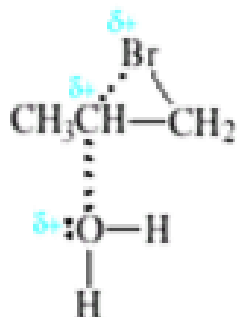
Alceno

Haloidrina

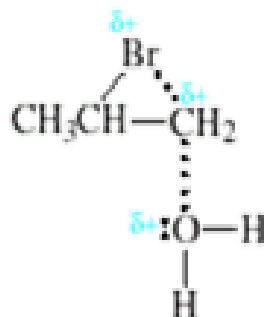
Mecanismo de Formação de Bromohidrina

- Br_2 forma íon bromônio, em seguida, se adiciona água
 - Orientação C^+ mais estável é atacado
 - Anéis aromáticos não reagem

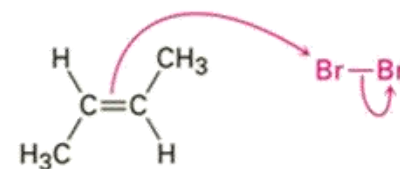
Considere os estados de transição...



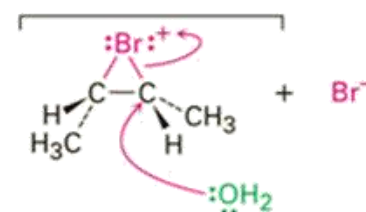
estado de transição mais estável



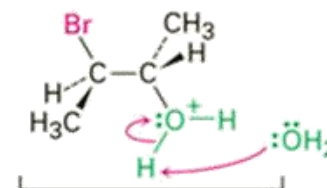
estado de transição menos estável



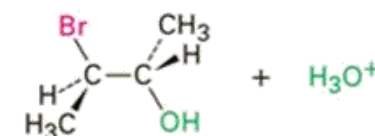
1



2



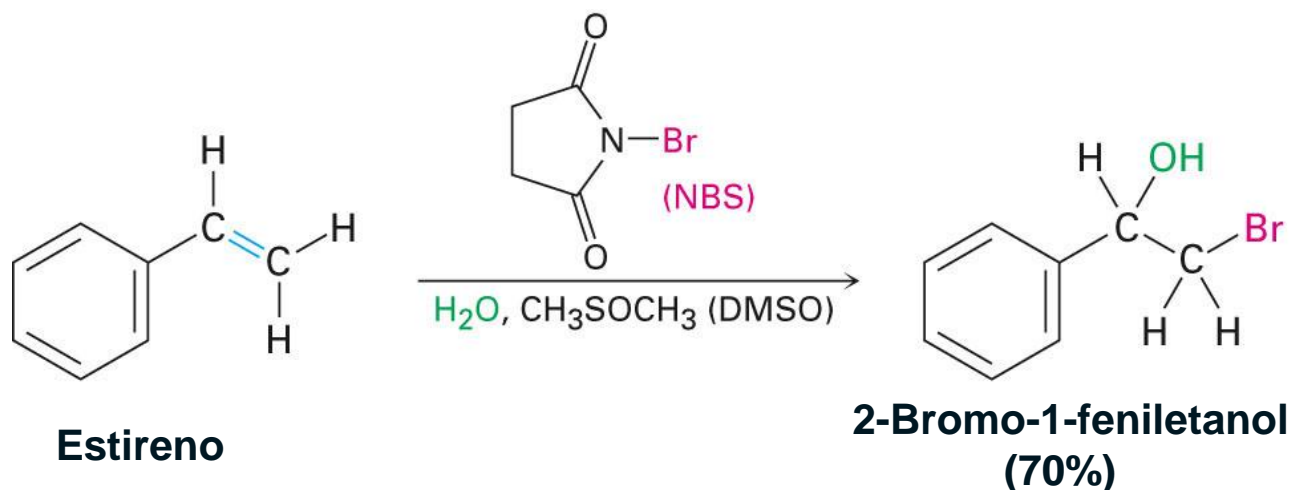
3



3-Bromo-2-butanol
bromohidrina

Alternativa ao uso do Bromo

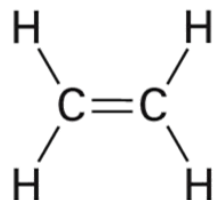
- Bromo é um reagente difícil usar para esta reação
- **N-Bromosuccinimida (NBS)** produz bromo em solventes orgânicos é uma fonte mais segura



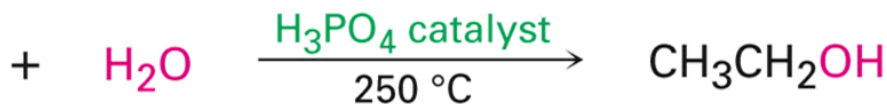
Adição de HO a Alcenos :

1. H₂O/H⁺

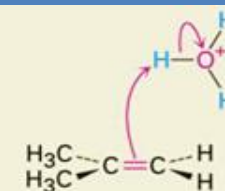
- A **hidratação** de um alceno é a adição de H-OH, para formar um álcool
- Catalisadores ácidos são utilizados em processos industriais de alta temperatura: etileno é convertido em etanol



Etileno



Etanol



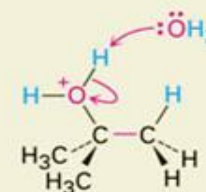
2-metilpropeno

1



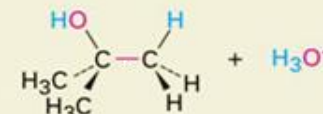
Carbocátion

2



Álcool protonado

3



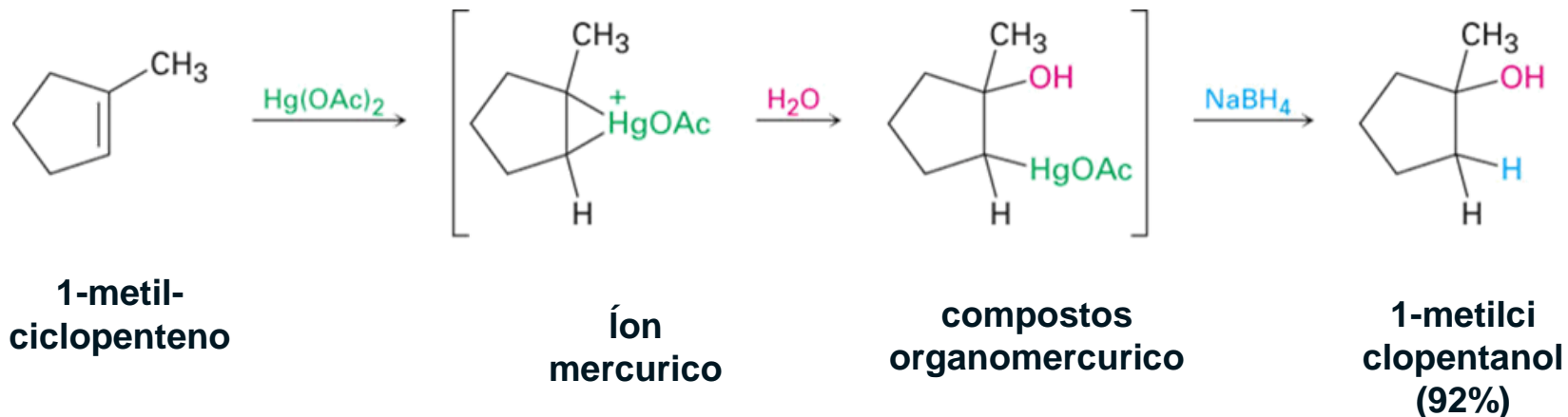
2-metilpropanol

Adição de OH a Alcenos :

2. Oximercuriação

Intermediários na Oximercuriação

- Hidratação de alceno em escala laboratório.
- Uso de acetato mercurico em THF seguido de borohidreto de sódio
- Orientação de Markovnikov via íon mercurínio



Adição Eletrofílica: Hidroboração



Herbert Charles Brown

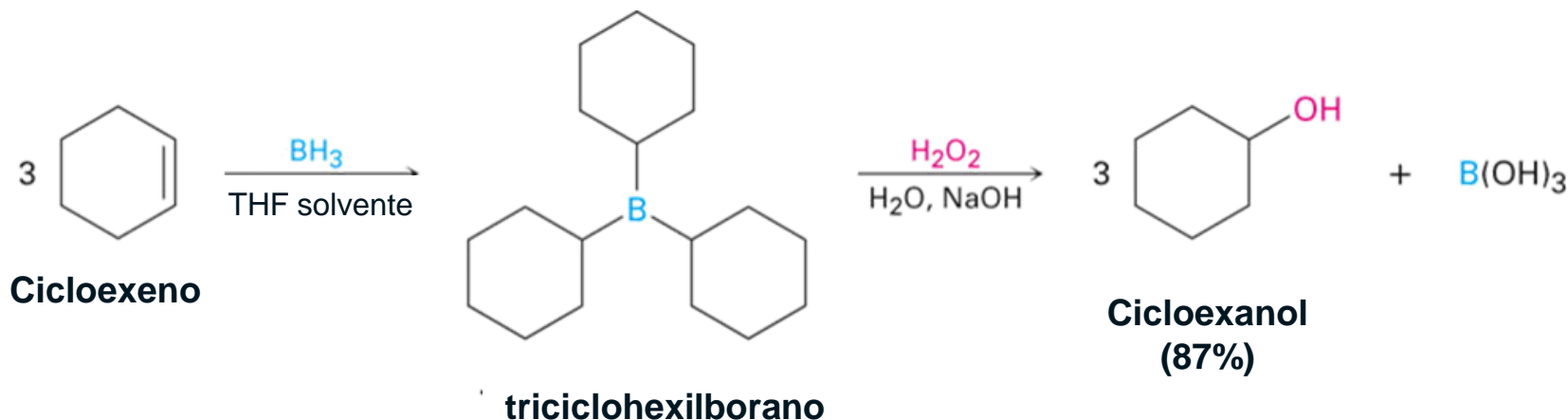
- Herbert Brown (HB) inventou a hidroboração (HB)
- Borano (BH_3) é elétron-deficiente e é um ácido de Lewis
- Borano adiciona-se a um alceno gerando um organoborano



Hidroboração - oxidação de um alceno

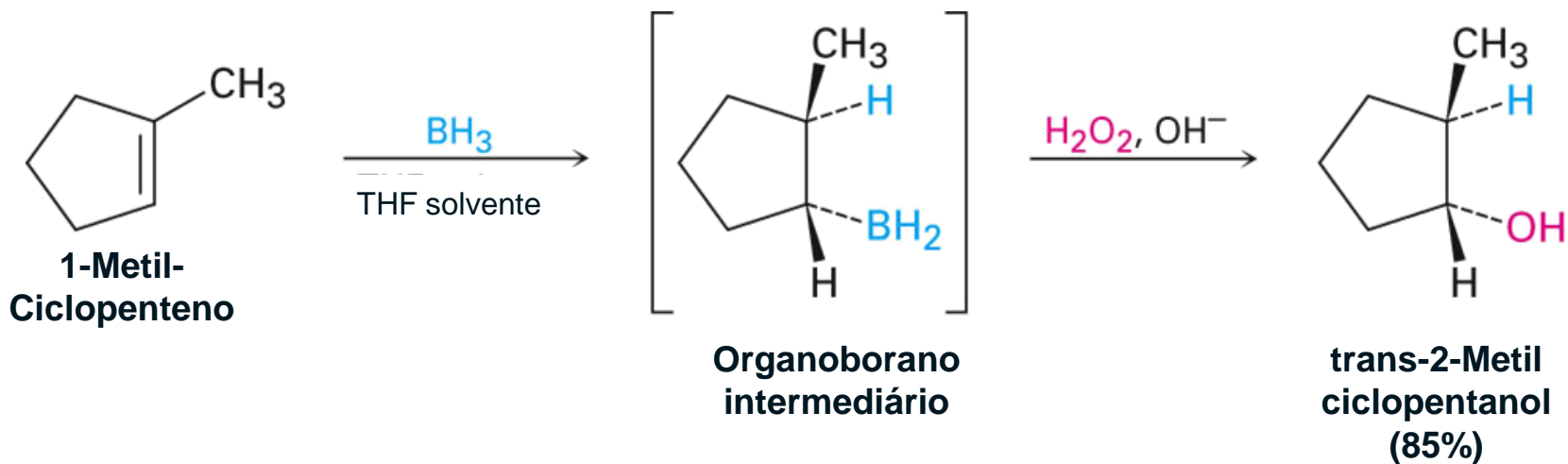
Obtenção de álcool

- Adição de H-BH₂ (do complexo BH₃-THF) com três alcenos forma um trialquilborano
- Oxidação com peróxido alcalino em água produz o álcool derivado do alceno

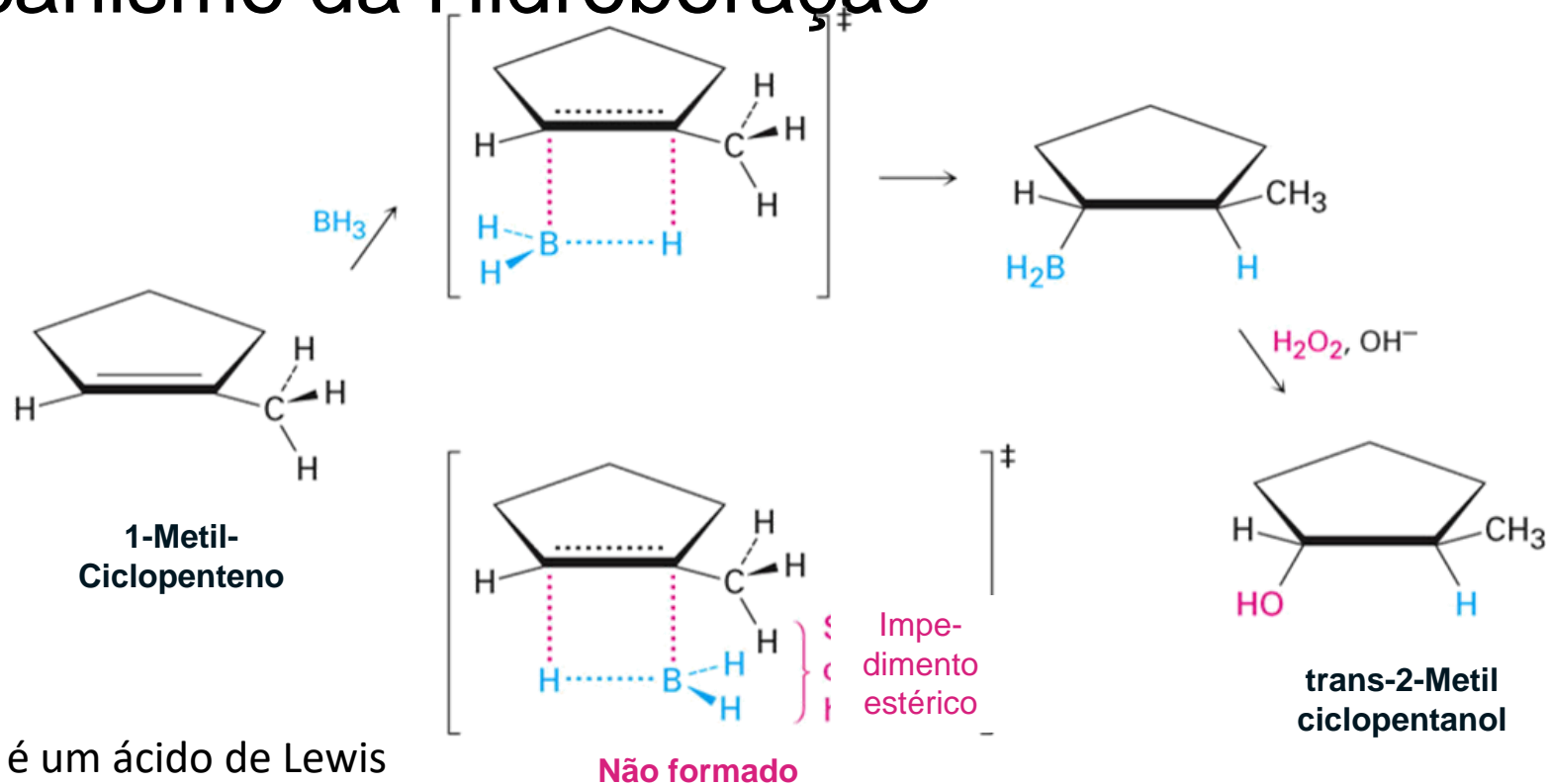


Orientação na hidratação através de Hidroboração

- Regioquímica é anti-Markovnikov
 - OH é adicionado ao carbono com a maioria dos H
 - H e OH adiciona-se com **estereoquímica syn**, na mesma face do alceno (inverso da adição anti)
- ESTEREOESPECIFICA



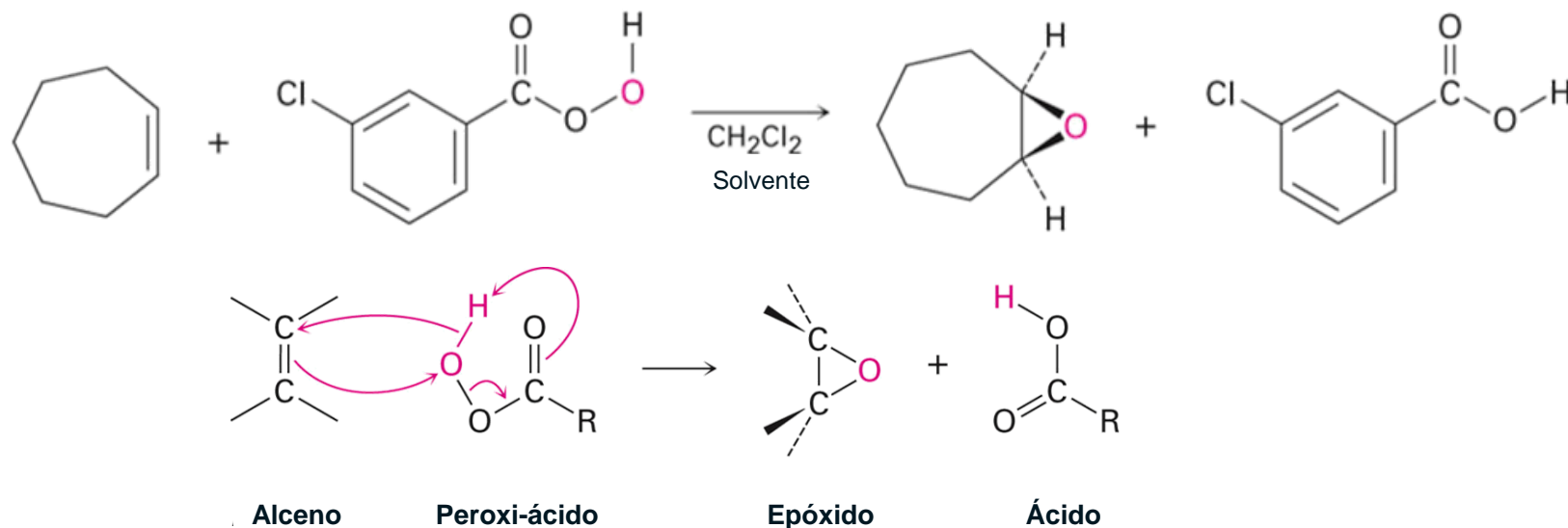
Mecanismo da Hidroboração



- Borano é um ácido de Lewis
- Alceno é uma base de Lewis
- Estado de Transição envolve estado aniônico no Boro
- O BH_3 é adicionado a dupla $\text{C}=\text{C}$
- Carbocátion mais estável é consistente com a preferencia estérica

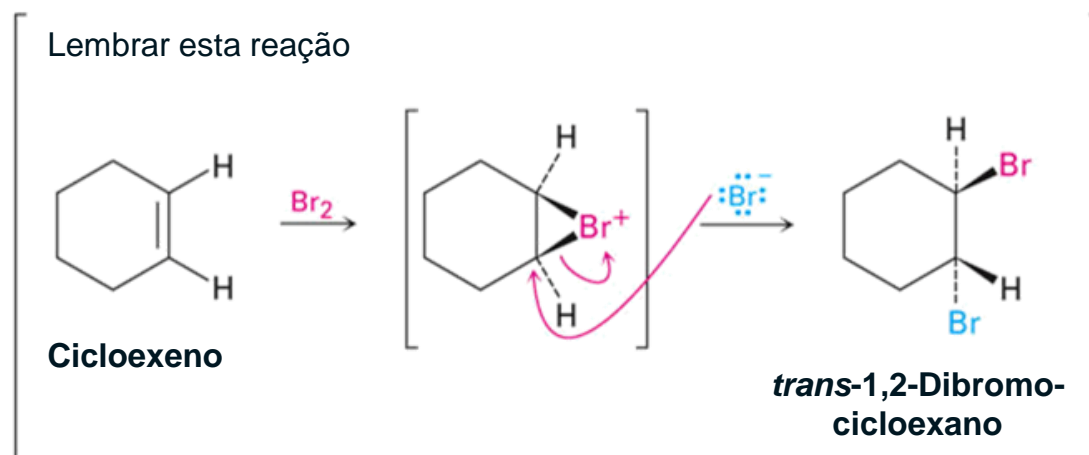
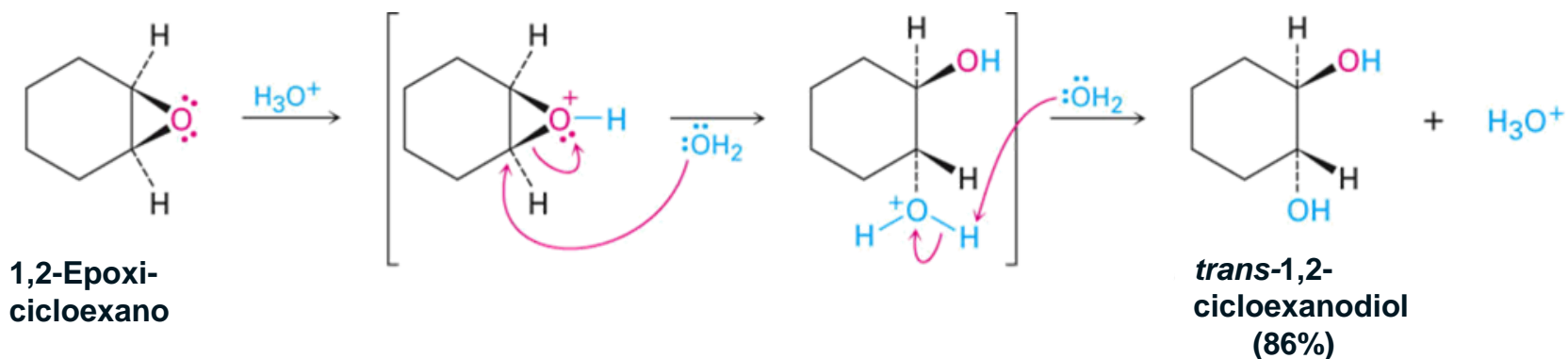
Oxidação de Alcenos: Epoxidação e Hidroxilação.

- Oxidação é a adição de O, ou perda de H
- Epoxidação resulta em um éter cíclico com o átomo de oxigênio.
- Estereoquímica da adição é *syn*
- MCPBA em CH_2Cl_2 é a metodologia usual.
- Adição de ácidos forma o *trans*-1,2-diol



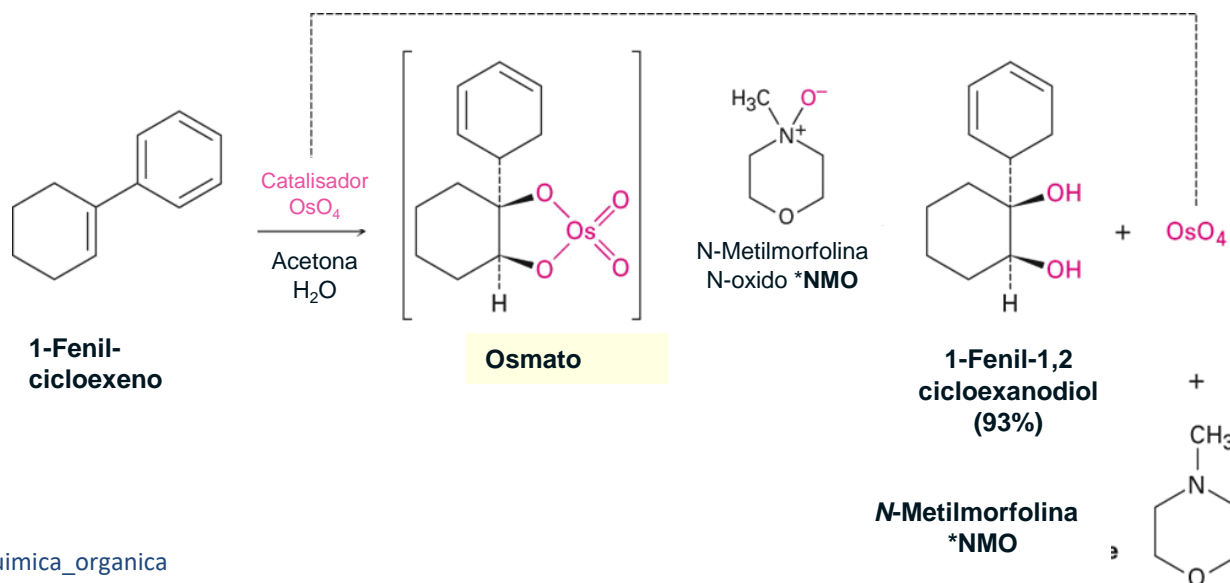
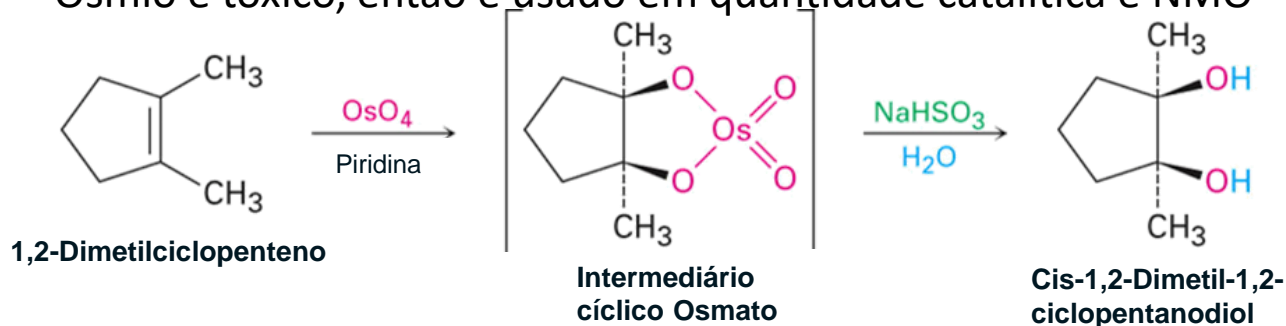
Oxidação de Alcenos: Epoxidação e Hidroxilação.

- Tratamento do epóxido com ácido aquoso acid forma o trans diol



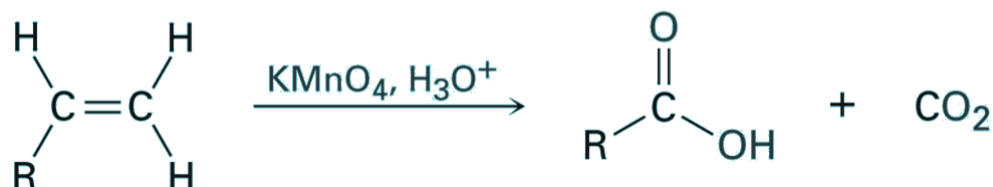
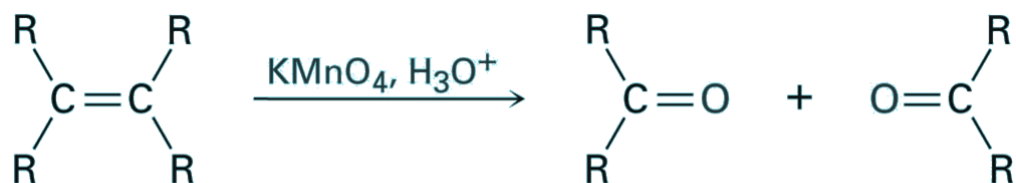
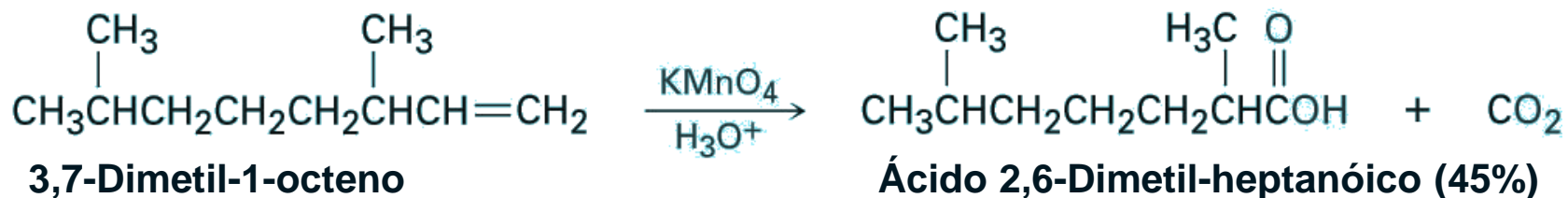
Tetróxido de Osmio - Catalisa a Formação de Dióis.

- **Hidroxilação** – converte para *syn*-dióis
- Tetróxido de Ósmio seguido de bissulfito de sódio
- Via osmato diéster cíclico
- Ósmio é tóxico, então é usado em quantidade catalítica e NMO* é usado.



Permanganato: Oxidação de Alcenos

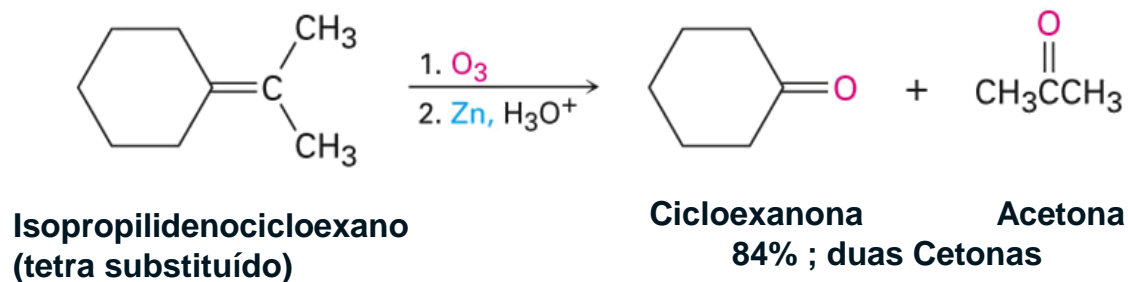
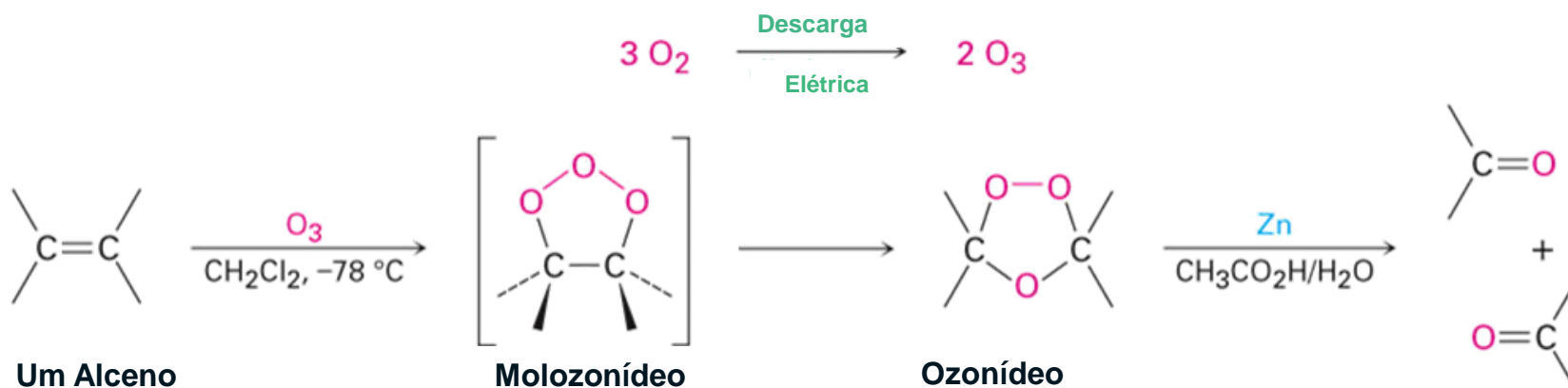
- Reagentes Oxidantes além do ozônio também cliva alcenos
- Permanganato de Potássio (KMnO_4) produz ácidos carboxílicos e o dióxido de carbono caso houver dupla terminal $\text{C}=\text{CH}_2$



Oxidação de Alcenos:

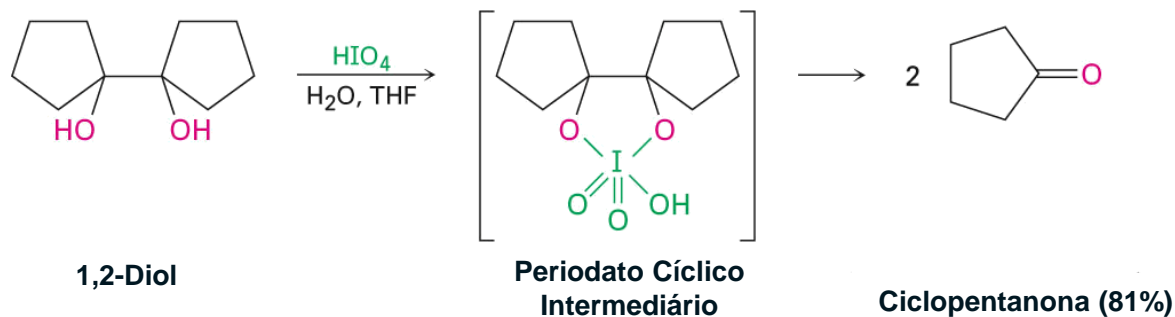
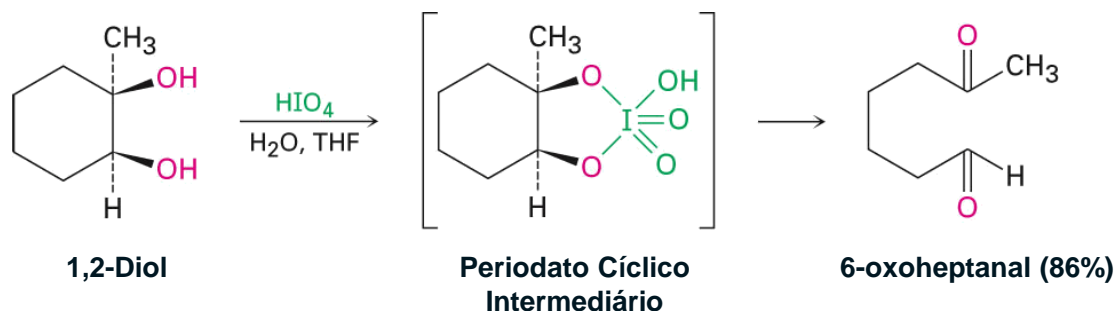
Clivagem formando Compostos Carbonílicos

- **Ozônio**, O_3 , adição a alcenos formando molozonídeo
- A Redução do molozonídeo forma cetonas e/ou aldeídos



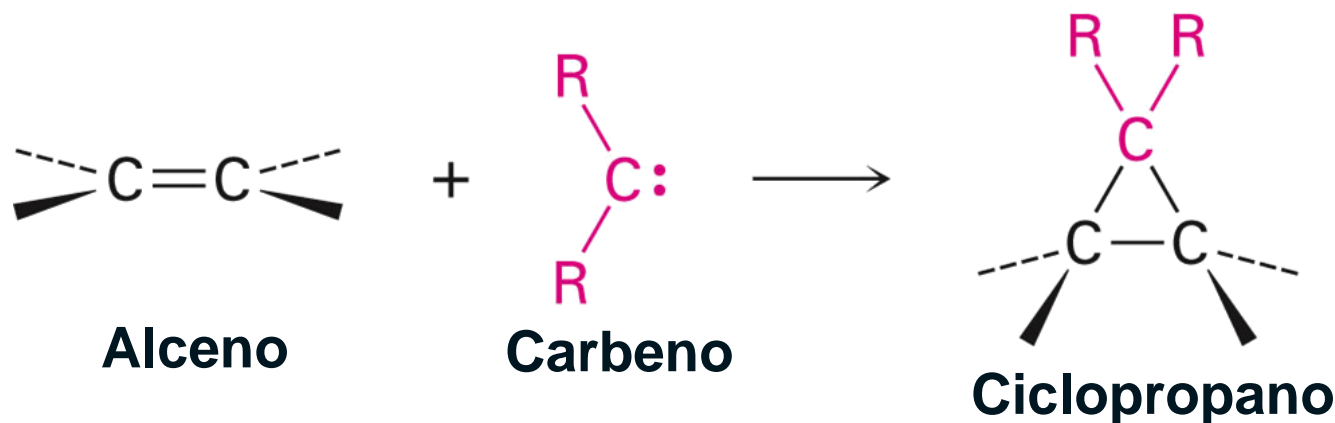
Clivagem de 1,2-dióis

- Reação de um 1,2-diol com ácido periódico, HIO_4 , cliva o diol em dois compostos carbonílico
- A Sequência de formar diol com OsO_4 seguido por clivagem do diol é uma boa alternativa para a reação de ozonólise.



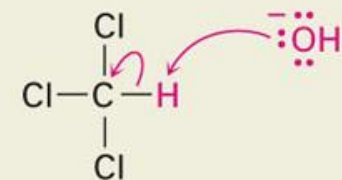
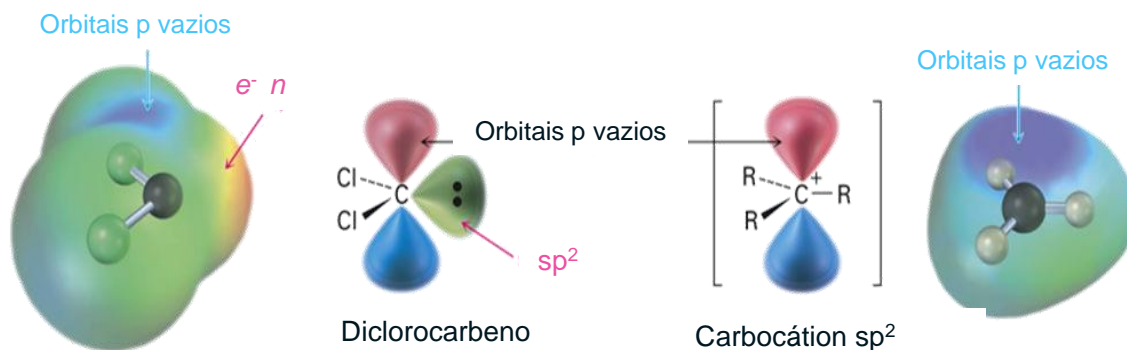
Adição de Carbenos a Alcenos

- O grupo funcional carbeno é " Nu e E⁺"
- carbenos são eletronicamente neutros, com seis elétrons na camada exterior (carbocátions também tem seis elétrons)
- Adicionam-se simetricamente através de ligações duplas a ciclopropanos



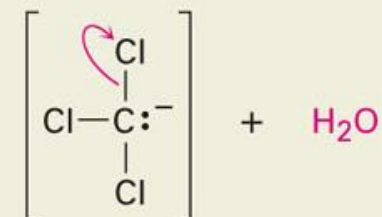
Formação de Diclorocarbeno

- Base remove o próton do clorofórmio
- O Carbânio estabilizado permanece
- Eliminação Unimolecular do Cl^- forma Diclorocarbeno uma espécie deficiente de elétrons
- Geometria dos Orbitais para o carbeno é similar a do carbocátion.



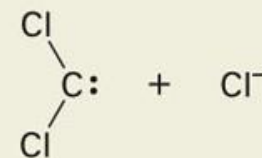
Clorofórmio

1 ↓



Anión
Triclorometamida

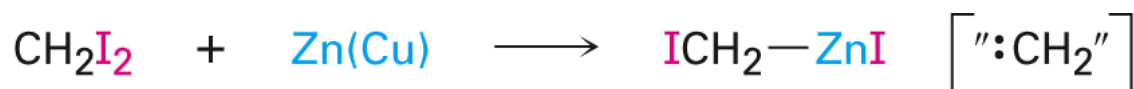
2 ↓



Diclorocarbeno

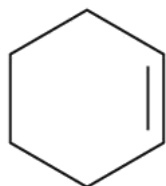
Reação de Simmons-Smith

- Equivalente da adição do CH_2 :
- Reação de diiodometano com liga de cobre-zinco produz uma espécie de *carbenoide*
- Forma ciclopropanos por **cicloadição**

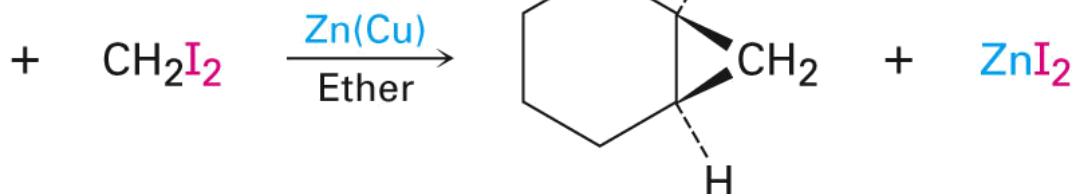


Diiodometano

**(Iodometil)zinco-iodeto
(carbenoide)**



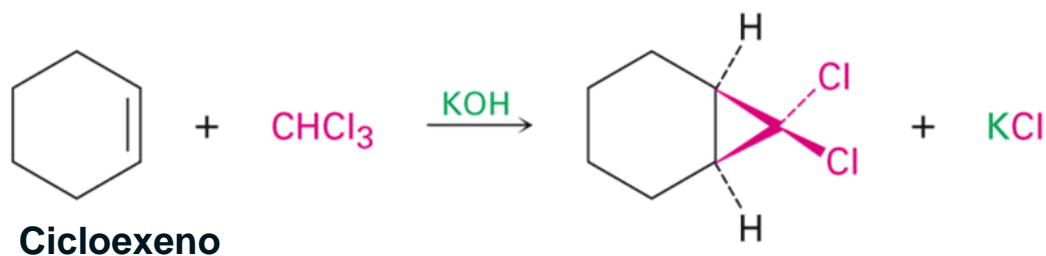
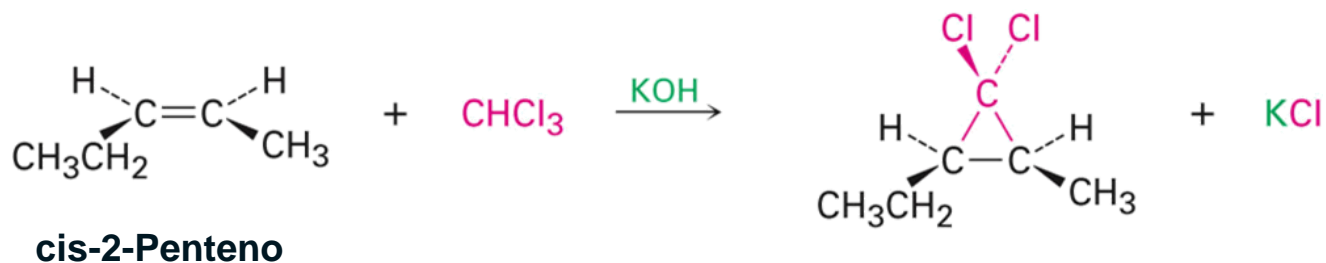
Cicloexano



**Biciclo[4.1.0]heptano
92%**

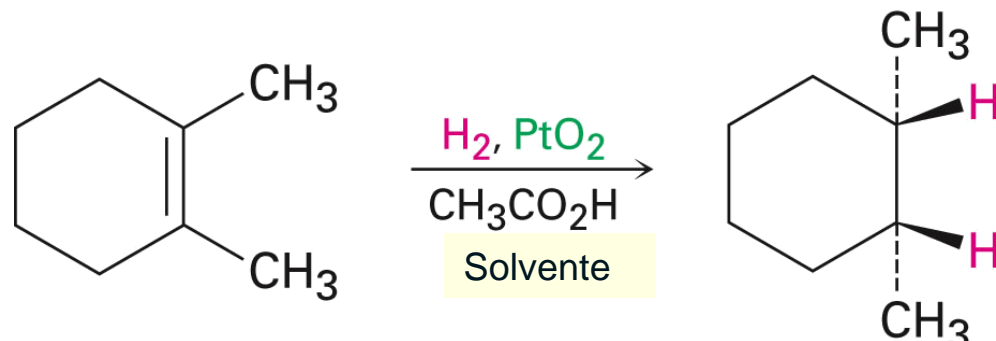
Reação do Diclorocarbeno

- Adição de Diclorocarbeno é estereoespecífica
- *cis* alcenos forma *cis* Ciclopropanos
- *trans* alcenos forma *trans* Ciclopropanos



Redução de Alcenos: Hidrogenação

- Adição de H-H através C=C
- Redução em geral é a adição de H₂, ou seu equivalente, ou perda da molécula de O
- Requer Pt ou Pd como pós em carbono e H₂
- Hidrogênio é primeiro adsorvido em catalisador
- Reação é heterogêneo (processo não é em solução)

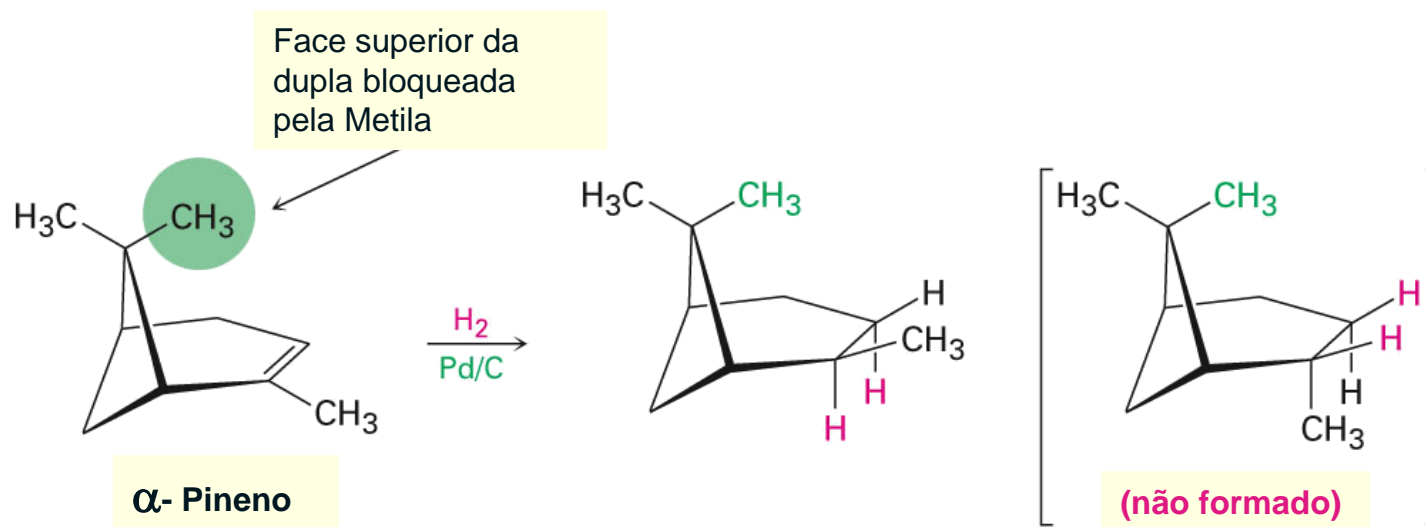


1,2 Dimetil-cicloexeno

***cis*-1,2-Dimetil
cicloexano (82%)**

Adição de Hidrogênio - Seletividade

- Reação Seletiva para C=C. Não reage com C=O, C=N
- Óleos Poli-insaturados líquidos tornam-se sólidos.
- Se um lado estiver bloqueado, hidrogênio adiciona-se ao outro lado
- ESTEREOSPECÍFICA



Mecanismo Hidrogenação Catalítica

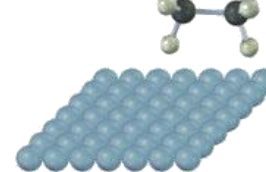
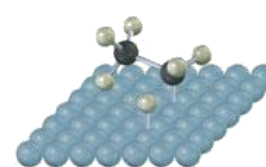
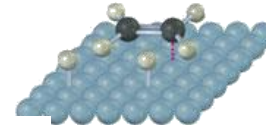
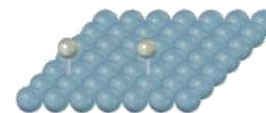
- Heterogênea – reação entre fases
- Adição de H-H é *syn*

1 O Hidrogênio molecular é adsorvido na superfície do catalisador e se dissocia em 2 átomos de Hidrogênio

2 O alceno é adsorvido na superfície do catalisador usando a ligação π para complexar ao átomo do metal

3 O Hidrogênio é transferido do metal ao átomo de C do alceno, formando um intermediário parcialmente reduzido, com uma ligação C-H e uma ligação σ C-Metal.

4 Um segundo Hidrogênio é transferido do metal ao outro átomo de C do alceno, formando o alcano correspondente. Como ambos H são para a mesma face do alceno, a redução tem estereoquímica *syn*. É *estereoespecífica*.



Catalisador Metálico

H₂ ligado ao catalisador

H₂ e alceno ligados ao catalisador

Intermediário parcialmente reduzido

Alcano e Catalisador regenerado

