

## Reações de Adição Eletrofílica a Alquenos

As **Reações de adição** são reações na qual duas moléculas se unem para produzir uma única molécula. Nas **Reações de Adição Eletrofílica que ocorrem em Alquenos (AdE)** um eletrófilo é adicionado à molécula.

Os alquenos possuem, pelo menos uma, ligação  $\pi$  entre dois átomos carbonos. Alquenos normais, não conjugados, são ricos em elétrons e, tipicamente, agem como nucleófilos utilizando seu orbital HOMO (orbital preenchido de mais alta energia ou *highest occupied molecular orbital*) da ligação  $\pi$  C=C para atacar um eletrófilo (OM $\pi$ ).



As reações de adição eletrofílica em alquenos podem ocorrer através de uma série de mecanismos e variações desses. Um mecanismo bastante comum que ocorre é o **mecanismo AdE<sub>2</sub>**. Esse mecanismo ocorre em **duas etapas**:

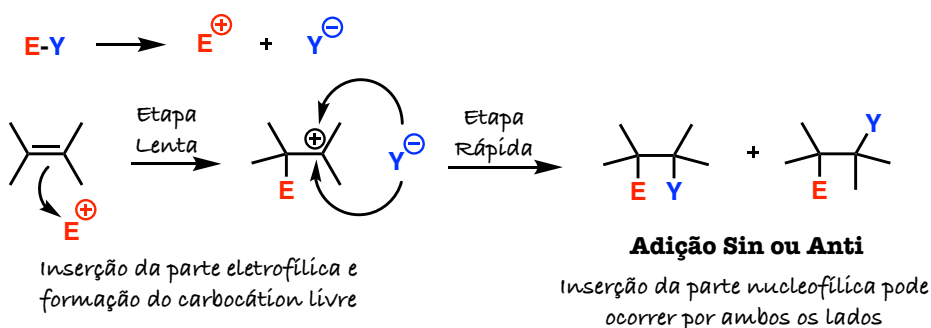
- (1) Formação de um intermediário pela adição da parte eletrofílica;
- (2) Formação do produto através de adição de uma parte nucleofílica.

AdE<sub>2</sub> é um mecanismo de **segunda ordem global**, dependendo em primeira ordem em relação ao alqueno e em primeira ordem em relação ao eletrófilo. Essa dependência ocorre, pois ambas espécies participam

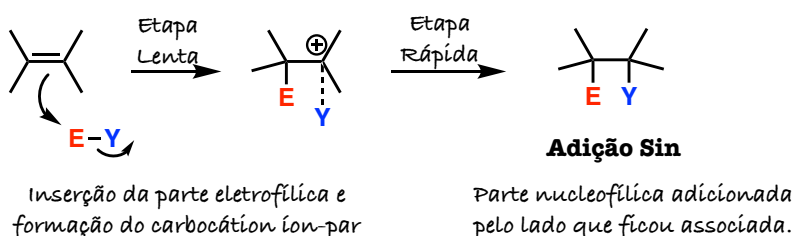
da etapa lenta da reação, ou seja, alquenos e eletrófilos mais reativos levam a reações mais rápidas.

O mecanismo **AdE<sub>2</sub>** pode variar de acordo com o intermediário formado na primeira etapa reacional. Pode ser formado um carbocátion livre como intermediário, um carbocátion íon-par íntimo ou ainda um intermediário cíclico. Dependendo do tipo de intermediário formado ocorre adição ANTI e/ou SIN dos grupos a serem inseridos. O intermediário formado é definido pelo tipo de eletrófilo utilizado na reação e pelas condições reacionais empregadas.

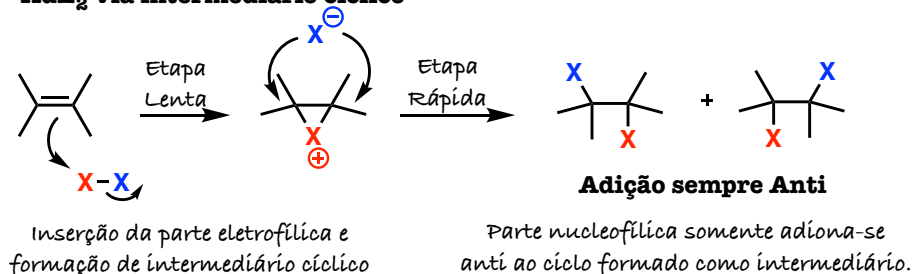
#### AdE<sub>2</sub> via intermediário carbocátion livre



#### AdE<sub>2</sub> via intermediário carbocátion íon-par



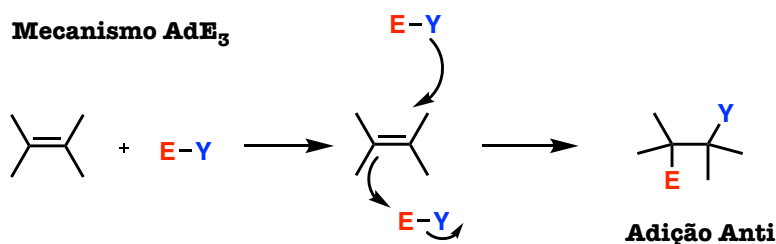
#### AdE<sub>2</sub> via intermediário cíclico



**Lei de velocidade de Reações AdE<sub>2</sub>:  $V = K [\text{Alqueno}] [\text{Eletrófilo}]$**

Eletrófilo = EY ou X<sub>2</sub>

Um mecanismo menos comum é o mecanismo **AdE<sub>3</sub>**. Através do **mecanismo AdE<sub>3</sub>** as reações ocorrem **em uma etapa com adição sincronizada da parte positiva e negativa**. A equação da velocidade da reação é de terceira ordem global, pois depende linearmente e em primeira ordem do alqueno e, em segunda ordem do eletrófilo. Novamente, o alqueno e o eletrófilo participam da equação da velocidade, portanto alquenos e eletrófilos mais reativos levam a reações mais rápidas.



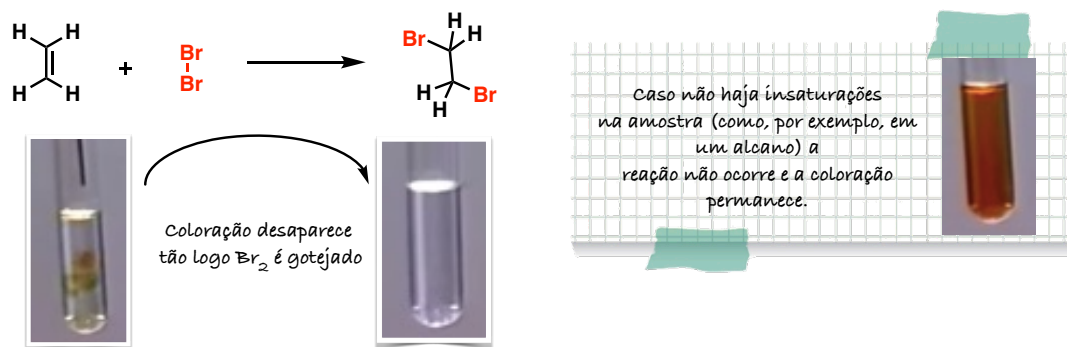
*Adição sincronizada da parte eletrofílica e da nucleofílica, com dois equivalentes de EY sendo utilizados para cada alqueno.*

**Lei de velocidade de Reações AdE<sub>3</sub>:  $V = K [\text{Alqueno}] [\text{Eletrófilo}]^2$**   
Eletrófilo = EY

Para que se possa compreender as principais características desse tipo de reação e dos mecanismos operantes, reações com diferentes eletrófilos devem ser observadas.

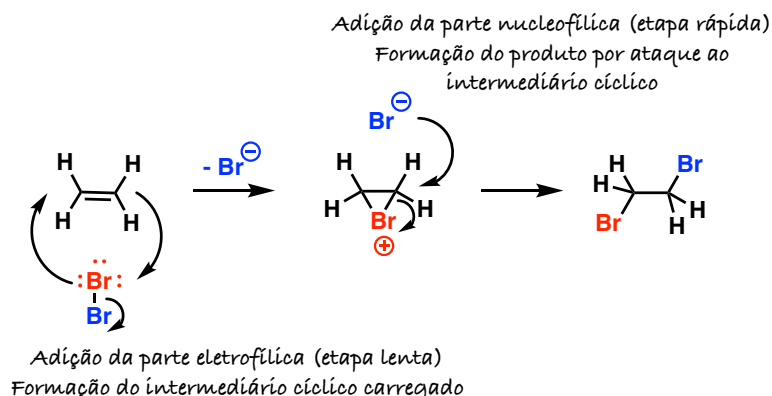
### **1. Reação com Bromo (Br<sub>2</sub>) - Bromação**

A molécula de Bromo (Br<sub>2</sub>) possui coloração castanha e, um teste clássico para detectar alquenos é que eles descoram uma solução aquosa castanha de bromo. Isso acontece, pois alquenos reagem com bromo levando a dibromoalcanos.



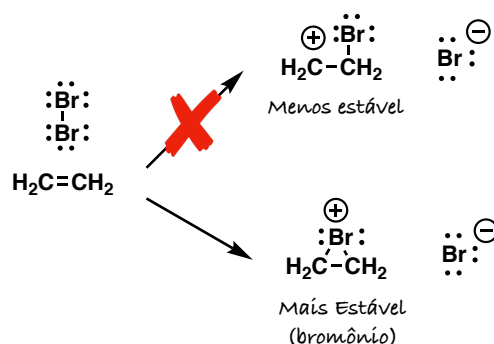
Evidentemente nem o alqueno nem o bromo são espécies carregadas, mas o  $\text{Br}_2$  tem um orbital vazio de baixa energia (LUMO), o orbital  $\sigma^*$  da ligação Br-Br, e pode agir como eletrófilo. A ligação Br-Br é excepcionalmente fraca e, portanto, a molécula de bromo reage com nucleófilos. O alqueno, como já discutido, age como nucleófilo utilizando o HOMO que é o orbital molecular  $\pi$  (ligante) da ligação C=C. Para reagir, o HOMO do alqueno interage com o orbital vazio do bromo levando ao produto. A sobreposição é frontal e forma um **íon cíclico** intermediário chamado de **íon bromônio**.

Claro que o produto final não é o íon bromônio, a segunda etapa leva ao produto. Nessa etapa o íon bromônio, que é um eletrófilo, reage com o íon bromo (ânion) perdido na etapa de adição. O mecanismo completo é chamado adição eletrofílica e, nesse caso, segue o mecanismo  **$\text{AdE}_2$  via intermediário cíclico**, levando a adição de bromo em um alqueno.



Mas porque o íon bromo (ânion) não ataca simplesmente a carga positiva no bromônio (no  $\text{Br}^+$ ) e forma novamente a molécula de  $\text{Br}_2$ ? Bom, na verdade, isso ocorre, mas esta reação é reversível sendo deslocada para formação do bromônio, por conta da formação do produto dibromado, mais estável.

E qual a razão de se formar um intermediário cíclico (bromônio) no lugar de um carbocátion, na primeira etapa? Isso ocorre, pois, quase sempre, o bromônio é mais estável do que um carbocátion. No bromônio há menor deficiência eletrônica. O átomo de bromo só está com carga positiva devido a utilização de um de seus pares de elétrons não compartilhados. Já no carbocátion, o átomo de carbono tem uma deficiência eletrônica mais pronunciada (faltam 2 elétrons). A formação do intermediário cíclico como alternativa ao carbocátion só é possível, pois o átomo de bromo possui par de elétrons não compartilhados que ataca a carga positiva em desenvolvimento em um dos carbonos da dupla, evitando a formação do carbocátion.

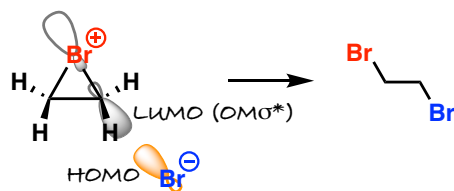


Apesar da reação de bromação ser muito mais comum, a reação de cloração também é possível, através do intermediário cíclico, e leva ao produto diclorado. A inserção de flúor ou iodo não é usual, pois a reação com  $\text{F}_2$  é muito exotérmica e sem controle, enquanto a reação com  $\text{I}_2$  é endotérmica e reversível, levando com preferência ao alqueno e  $\text{I}_2$  separados.

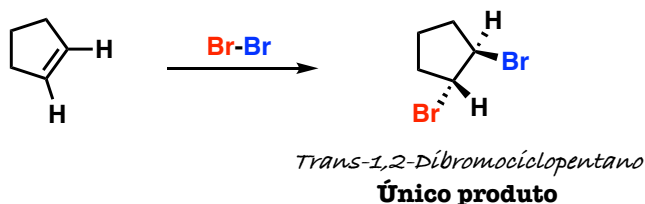
### 1.1. Estereoquímica da reação de adição de Br<sub>2</sub> a alquenos

Na segunda etapa da reação AdE<sub>2</sub> via bromônio, o nucleófilo ataca com **estereoquímica anti** o íon cíclico, anti a ligação C-Br<sup>+</sup>. Esse ataque anti faz com que, ao final, um Br fique para cada lado. Isso acontece para que o orbital vazio (LUMO) do intermediário bromônio seja atacado, rompendo uma das ligações C-Br (aquela que teve seu orbital antiligante atacado). Esse ataque é similar a uma S<sub>N</sub>2.

*\*Observação:* Quando elétrons são colocados em orbital antiligante, a referida ligação é rompida! Em caso de dúvidas, os conceitos de Orbitais Moleculares (OMs) devem ser revisados.

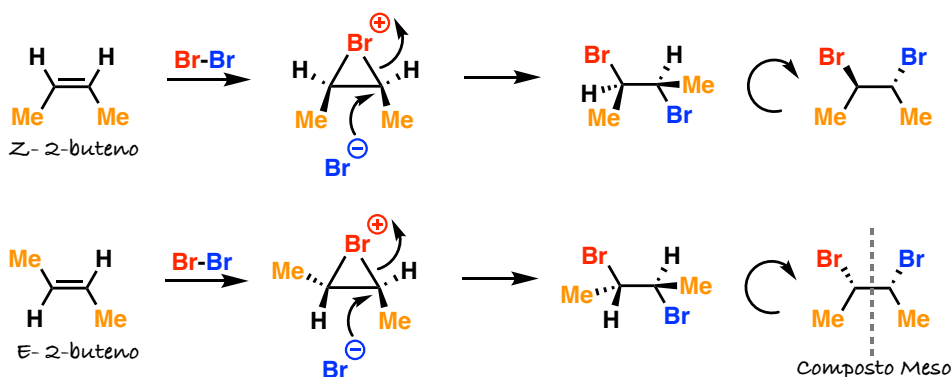


Claro que para produtos alifáticos, a ligação  $\sigma$  C-C pode ser girada e, muitas vezes, essa estereoespecificidade perde o sentido. Mas em alguns casos, como com produto cíclico, a estereoquímica de ataque na segunda etapa é muito importante.

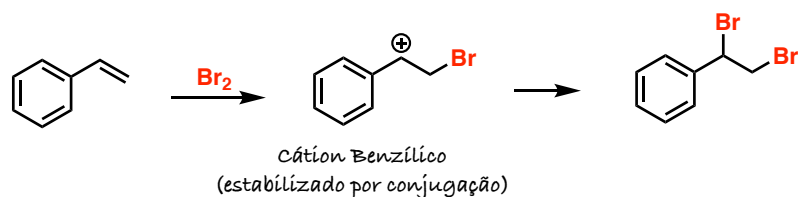


Como o íon Bromônio é aberto com ataque anti, ocorre inversão de configuração do carbono atacado em uma **reação estereoespecífica**. A geometria do alqueno de partida determina qual diastereoisômero é obtido como produto. No exemplo abaixo, partindo-se do alqueno *Z*, um produto quiral é obtido. No entanto, partindo-se do alqueno *E*, um composto meso e, portanto, aquiral é o produto. Como os alquenos são

diastereoisômeros entre si, os produtos da reação de bromação também são diastereoisômeros entre si (caminho estereoespecífico).



Apesar de mais comum, nem toda bromação ocorre via intermediário bromônio. Quando há a possibilidade de formação de carbocátion estável, se esse superar a estabilidade do bromônio, ele pode ser formado. No exemplo abaixo, pode haver a formação de um carbocátion estabilizado por conjugação com o anel aromático (carbocátion benzílico). O **carbocátion** é planar e, tem um orbital p vazio que interage com os orbitais p preenchidos do anel. Nesse caso, como há a formação de um intermediário planar, pode haver o ataque por ambos os lados ocorrendo **racemização**, ou seja, inserção dos átomos de Br *sin* ou *anti* um ao outro.



Na prática, é difícil prever a não formação do íon bromônio. Deve-se, portanto, observar os resultados experimentais e explicar esses resultados através da formação de intermediários específicos e condizentes com a estereoquímica obtida, quando isso é possível.

### 1.2. Reatividade de alquenos em reações de Bromação

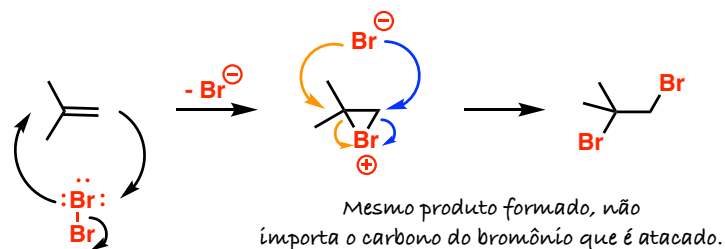
Outro ponto a ser observado é a reatividade dos alquenos, já que **alquenos mais reativos levam a reações mais rápidas**. Como foi comentado, a velocidade das reações de adição depende do alqueno utilizado.

Os alquenos **mais substituídos com grupos doadores de elétrons são mais reativos**, já que são mais ricos em elétrons. Podem ser observados abaixo dados sobre as velocidades relativas de reação. Dentre os exemplos, o alqueno tetrasubstituído com grupos alquila (doadores de elétrons) é o que reage (muito) mais rapidamente.

Nome do alqueno	Fórmula	Velocidade relativa de bromação
Eteno	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	1
Propeno	$\text{H}_3\text{CHC}=\text{CH}_2$	61
2-Metilpropeno	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}=\text{CH}_2$	5.400
2,3-Dimetil-2-Buteno	$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	920.000

### 1.3. Outras reações do íon Bromônio e a Regioquímica de abertura

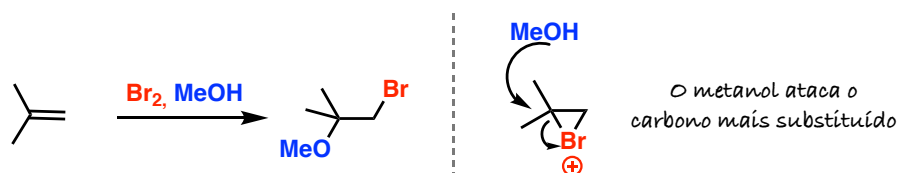
Até agora não se discutiu a simetria dos alquenos envolvidos, porque o mesmo íon bromônio é obtido, uma vez que o bromo se liga aos dois carbonos da dupla ligação e após a abertura leva ao mesmo produto nos exemplos vistos. Mas, a abertura do bromônio pode levar a produtos diferentes dependendo da substituição que ele apresenta e do meio reacional utilizado.



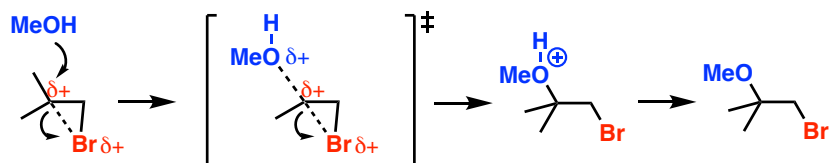
Quando a reação de bromação é realizada em um **solvente nucleofílico**, como água ou metanol, as **moléculas de solvente**



**competem com o íon bromo (Br<sup>-</sup>) para abrir o íon bromônio.** Claro que álcoois e água são nucleófilos mais fracos do que o íon bromo, mas a concentração do solvente é muito alta e, muitas vezes, o solvente acaba atacando primeiro. Isso é o que ocorre quando isobuteno é tratado com bromo em metanol, levando a formação de um éter contendo bromo no carbono vizinho.



Como o metanol ataca o carbono mais impedido do íon bromônio, deve haver outro efeito mais importante do que o efeito estéreo. Esse ataque, após a formação do bromônio, não segue um mecanismo puramente S<sub>N</sub>2. Na verdade, o mecanismo é alguma coisa entre S<sub>N</sub>2 e S<sub>N</sub>1. O grupo abandonador pode sair um pouco antes do ataque do metanol, levando a uma **carga parcial positiva no carbono a ser atacado**. Essa carga parcial positiva fica **melhor estabilizada no carbono mais substituído**, ou seja, a clivagem C-Br ocorre mais rapidamente no carbono mais substituído. A maior estabilização ocorre porque grupos alquila doam elétrons por efeito indutivo. Pode-se, então, representar o íon bromônio com uma ligação C-Br mais longa que a outra e, mais polarizada também. Sendo assim, o nucleófilo tem uma escolha e pode atacar o carbono mais acessível (menos impedido) ou o mais carregado. **A reação mais rápida é o ataque ao mais carregado.**



Se a água for o solvente, algo similar ocorre, e o ataque é no carbono mais substituído. O produto é um álcool contendo um bromo no

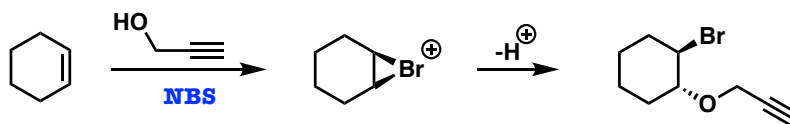
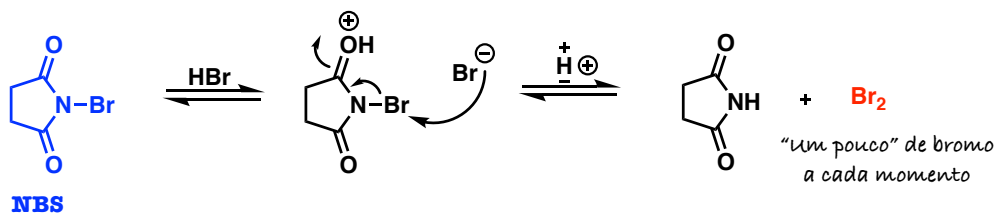
carbono vizinho, conhecido como bromohidrina. As bromohidrininas são versáteis sinteticamente falando e podem ser tratadas com uma base, o que desprotona o álcool formado e leva a uma **SN intramolecular** rápida. O bromo é expelido como grupo abandonador e um epóxido (éter cíclico) é formado. Essa é uma boa alternativa para síntese de epóxidos evitando oxidantes como perácidos.



Utilizando  $\text{Br}_2$ , mesmo em solvente nucleofílico, o produto principal é o produto dibromado inicialmente visto. Quando bromo molecular é utilizado em quantidades equimolares (ou mais), há muito  $\text{Br}^-$  (ânion brometo) liberado no meio reacional e, por ser um bom nucleófilo, o ataque dele leva ao produto majoritário.

No entanto, as vezes, é interessante utilizar os íons bromônio como intermediários sintéticos em reação com outros nucleófilos. Para tal, deve-se utilizar condições reacionais que levem ao produto de ataque de um nucleófilo diferente de  $\text{Br}^-$  como produto principal. Se ao invés de bromo ( $\text{Br}_2$ ) for utilizada ***N*-bromosuccinimida (NBS)** para gerar o íon bromônio, não haverá  $\text{Br}^-$  no meio para abrir o intermediário cíclico. Sendo assim, outro nucleófilo pode ser utilizado para esse fim. O reagente NBS é um sólido branco, de fácil manuseio e reage como eletrófilo em reações com alquenos. Essa espécie reage levando a pequenas concentrações de  $\text{Br}_2$  em solução no meio reacional. Uma pequena quantidade de  $\text{HBr}$  é utilizada para que a reação ocorra conforme o mecanismo mostrado abaixo e, em cada adição, há a liberação de mais  $\text{HBr}$  o que libera mais  $\text{Br}_2$  do NBS. Pode-se considerar o NBS como uma fonte de “ $\text{Br}^+$ ”.

Quando se deseja a formação do produto derivado do ataque de um nucleófilo (diferente de  $\text{Br}^-$ ) ao bromônio, a utilização de NBS é a melhor escolha.

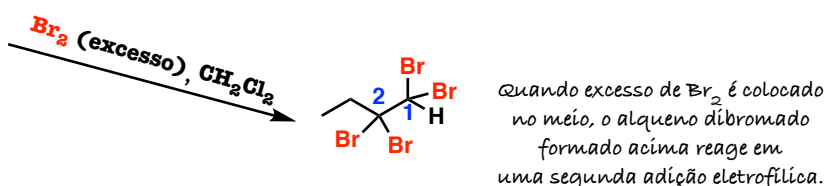
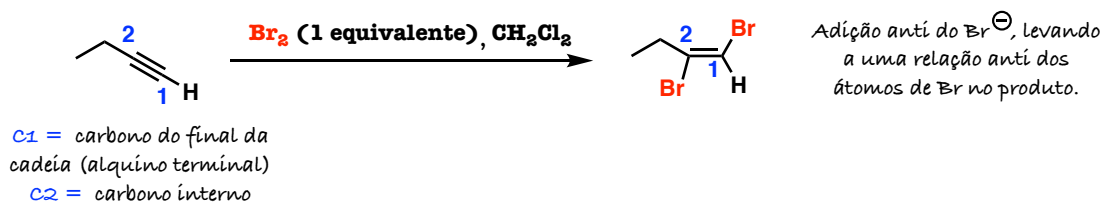


**\*RESUMINDO:** Se o desejo for a obtenção do produto dibromado como majoritário, deve-se utilizar uma solução de bromo molecular. No entanto, caso o desejo for que outro nucleófilo ataque o íon bromônio, deve-se utilizar uma metodologia mais conveniente, como a que faz uso de NBS. Deve-se lembrar, no entanto, sobre a regioquímica da reação, ou seja, o nucleófilo atacará o carbono mais substituído do bromônio.

#### 1.4. Bromação em alquinos

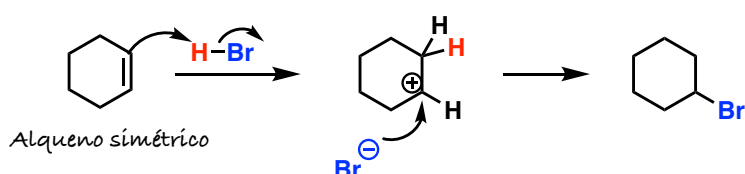
Alquinos possuem ligações  $\pi$  carbono-carbono e podem também agir como um nucleófilos em reações de adição eletrofílica, usando seu  $OM\pi$ .

Quando quantidades equimolares de bromo são utilizadas, um alqueno dibromado é formado pela utilização dos elétrons de um dos  $OM\pi$ . No entanto, alquinos tem uma segunda ligação  $\pi$  e, um segundo  $OM\pi$ . Se excesso de bromo for utilizado, um produto tetrabromado, contendo uma ligação simples entre os carbonos ligados aos átomos de bromo, é formado.

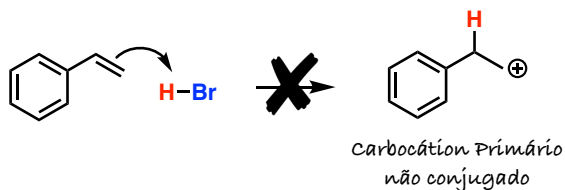
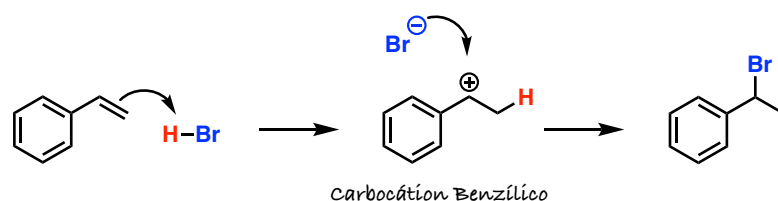


## 2. Adição de HX a alquenos

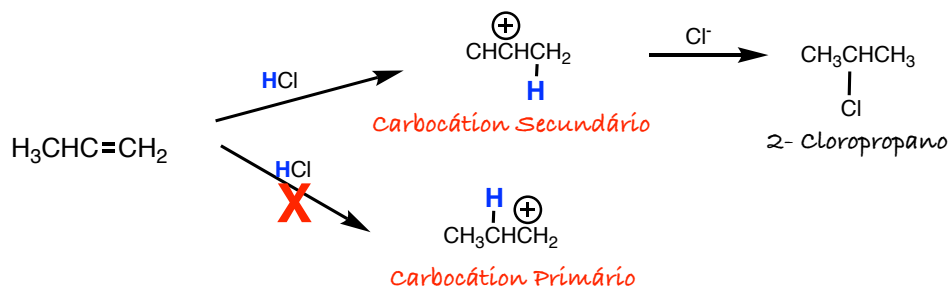
Quando o HBr reage como eletrófilo em reações de adição eletrofílica, o  $H^+$  é a parte eletrofílica, sendo inserido na primeira etapa e, liberando  $Br^-$ . Ao contrário do átomo de bromo, o átomo de hidrogênio não pode formar um anel de três membros, pois não existe par não compartilhado de elétrons para usar. Portanto, a adição leva a um carbocátion que rapidamente reage com o íon  $Br^-$  liberado. Ao final, HBr é adicionado ao alqueno.



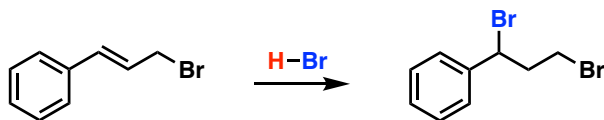
Mas quando o alqueno não é simétrico, como escolher a qual extremidade hidrogênio ou bromo ficam ligados? Deve-se pensar que a primeira etapa é adição de hidrogênio e formação do carbocátion no carbono vizinho. Sendo assim, a extremidade em que o hidrogênio ficará ligado será a que leva ao intermediário mais estável. Isso porque o estado de transição que leva à protonação da dupla ligação tem muito do caráter de carbocátion (Postulado de Hammond) e, a energia de ativação para formação do carbocátion mais estável é menor.



A chamada **Regra de Markovnikov** sumariza esses resultados indicando que: “O hidrogênio se liga ao carbono da dupla ligação com maior número de hidrogênios ligado a ele”.



No entanto, deve-se tomar **CUIDADO com regras prontas!** **Melhor entender!** Por exemplo, quando os dois carbonos têm o mesmo número de hidrogênios, deve-se pensar no intermediário mais estável e não em regras prontas. No caso abaixo, há preferência para a formação do carbocátion mais estável que é o carbocátion benzílico.

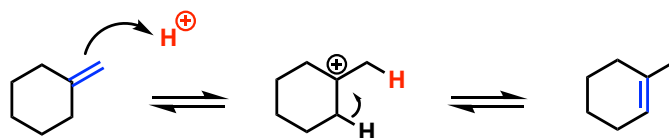


*\*Observação:* Em caso de dúvidas sobre a razão da maior estabilidade do carbocátion citado esses conceitos devem ser revisados.

### 2.1. A etapa de protonação pode ser reversível

Depois da primeira etapa, ou seja, a etapa de protonação levando ao carbocátion, pode ocorrer:

- Ataque de um nucleófilo ao carbocátion;
- Perda do próton, levando novamente a um alqueno, pois é uma etapa reversível (equilíbrio ácido-base).



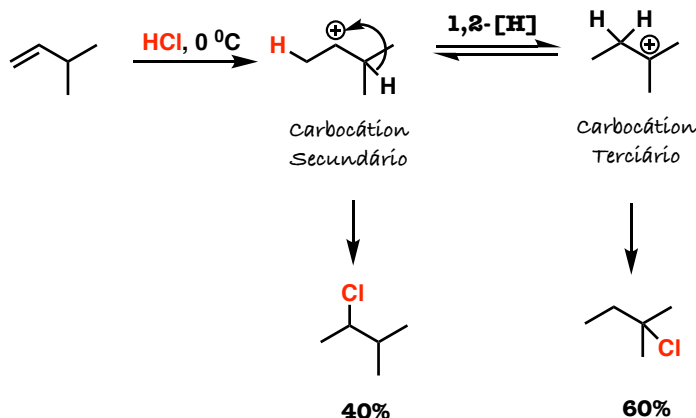
A perda de próton diferente  
leva ao alqueno trissubstituído que é mais estável.

Como a protonação é reversível e, o próton perdido pode ser outro, pode ocorrer formação de um alqueno mais estável no lugar do original. Por isso, em meio ácido pode ocorrer a **isomerização de alquenos**. Os alquenos podem ser transformados de *Z* para *E* (ou vice-versa, seja qual for o mais estável esse será formado mais facilmente), ou de menos substituído para mais substituído.

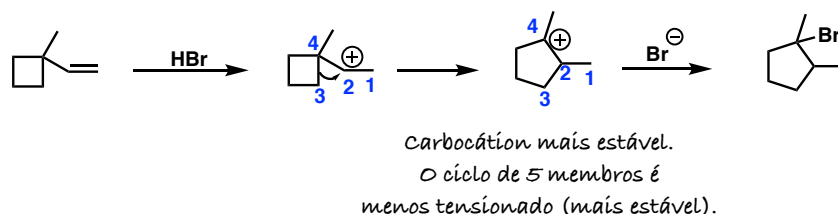
## 2.2. Rearranjo de carbocátion

Quando houver a formação de carbocátion, pode haver rearranjo de carbocátion. O rearranjo é similar ao que foi visto em reações de  $S_N1$  e  $E_1$ . Rearranjos do tipo 1,2-Alquila e 1,2-H são os mais comuns.

No exemplo abaixo, a adição começa com a protonação da dupla, o que leva primeiro a um carbocátion secundário. Esse carbocátion pode capturar o íon cloro, levando a um dos produtos ou, sofrer rearranjo para um carbocátion terciário e, somente então, levar ao outro produto. O carbocátion terciário é mais estável devido a presença de um grupo alquila adicional doando elétrons para a carga positiva formada, portanto, o produto majoritário provém da formação desse intermediário.

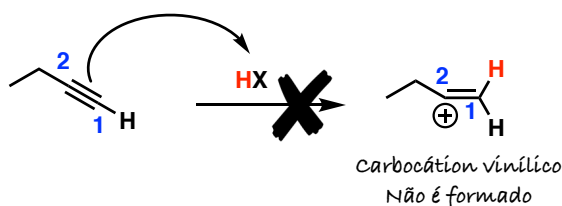


Outro exemplo interessante, de rearranjo de carbocátion em uma reação de adição de HX a um alqueno, pode ser observado abaixo. Esse rearranjo tem relação com a tensão do ciclo formado, além do grau de substituição da carga positiva.



### 2.3. Adição de HX **não** ocorre em alquinos

Justamente devido ao intermediário formado, o carbocátion, a adição de HX não ocorre em alquinos. Para que ocorresse, um carbocátion vinílico deveria ser formado.

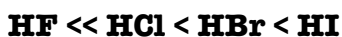


\*No material referente às reações do tipo  $S_N$  foram abordados mais detalhes sobre carbocátions vinílicos e, a razão pela qual não são estáveis. Em caso de dúvidas, esse material deve ser revisado.

### 2.4. Reatividade de HX e dos alquenos

Quanto mais reativos forem o ácido HX e o alqueno envolvidos, mais rápida será a reação.

Para HX, a reatividade reflete habilidade de doar o próton, portanto o **mais ácido é o mais reativo**. Tomando como exemplo ácidos contendo como grupo eletronegativo os halogênios, o HI é o mais ácido e também o mais reativo e, a ordem de reatividade pode ser observada abaixo:



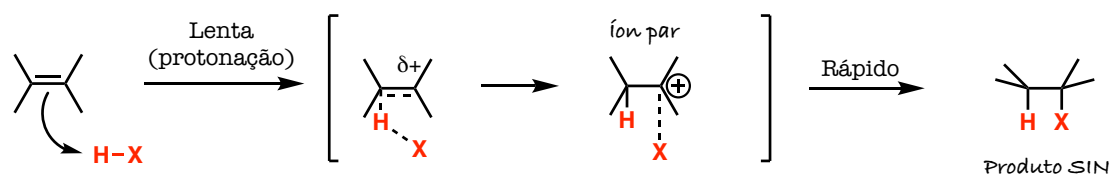
Outros ácidos próticos fortes podem ser utilizados. No entanto, as espécies utilizadas devem ter uma parte negativa que atacará o carbocátion na segunda etapa.

No caso de alquenos, deve-se olhar a formação do carbocátion mais estável para avaliar sua reatividade. Quando um **carbocátion mais estável** é formado, o ET que leva a ele tem menor energia e a reação é mais rápida (Postulado de Hammond). Sendo assim, a ordem de reatividade é a mesma do que para reações do tipo  $SN_1$ .

### 2.5. Estereoquímica da adição de HX e outro mecanismo

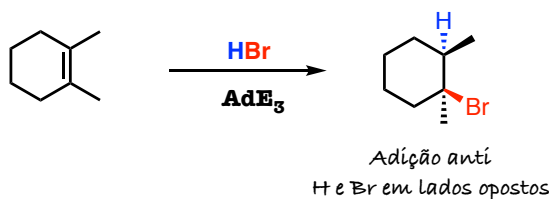
A reação de adição de HX vista até então ocorre principalmente através do mecanismo  $AdE_2$  via carbocátion. Como um carbocátion é o intermediário e é planar, a adição de  $X^-$  na segunda etapa pode ocorrer SIN ou ANTI ao hidrogênio inserido na primeira etapa.

No entanto, caso um carbocátion do tipo íon par for formado, o produto SIN é observado. Nesse caso, a dissociação da ligação H-X ocorre, mas o  $X^-$  fica imediatamente atraído pela carga positiva sendo formada e acaba se ligando pelo mesmo lado do que o hidrogênio.



Outro mecanismo pode ainda ocorrer: O **mecanismo  $AdE_3$** ! É sabido que, algumas vezes, ocorre uma adição sincronizada do hidrogênio e do halogênio, com dois equivalentes de HX reagindo com um equivalente do alqueno. Nesse caso, somente o produto ANTI é observado, ou seja, hidrogênio se liga de um lado e halogênio de outro.

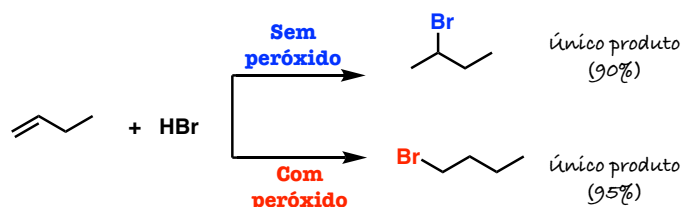




É como saber qual o mecanismo está ocorrendo, AdE<sub>2</sub> via carbocátion livre, AdE<sub>2</sub> via carbocátion íon par ou AdE<sub>3</sub>? Observando a estereoquímica do produto. Caso a estereoquímica do produto não seja informada, provavelmente é o mecanismo AdE<sub>2</sub> via carbocátion livre que opera, visto que esse é o mecanismo mais comum para adição de HX.

## 2.6. Adição de HX através de **mecanismo radicalar**

Algumas vezes a adição de HBr não obedece a regra de Markovnikov. Isso foi observado, por exemplo, quando HBr está presente com peróxido de hidrogênio (ou outro peróxido) ou luz UV no meio reacional.

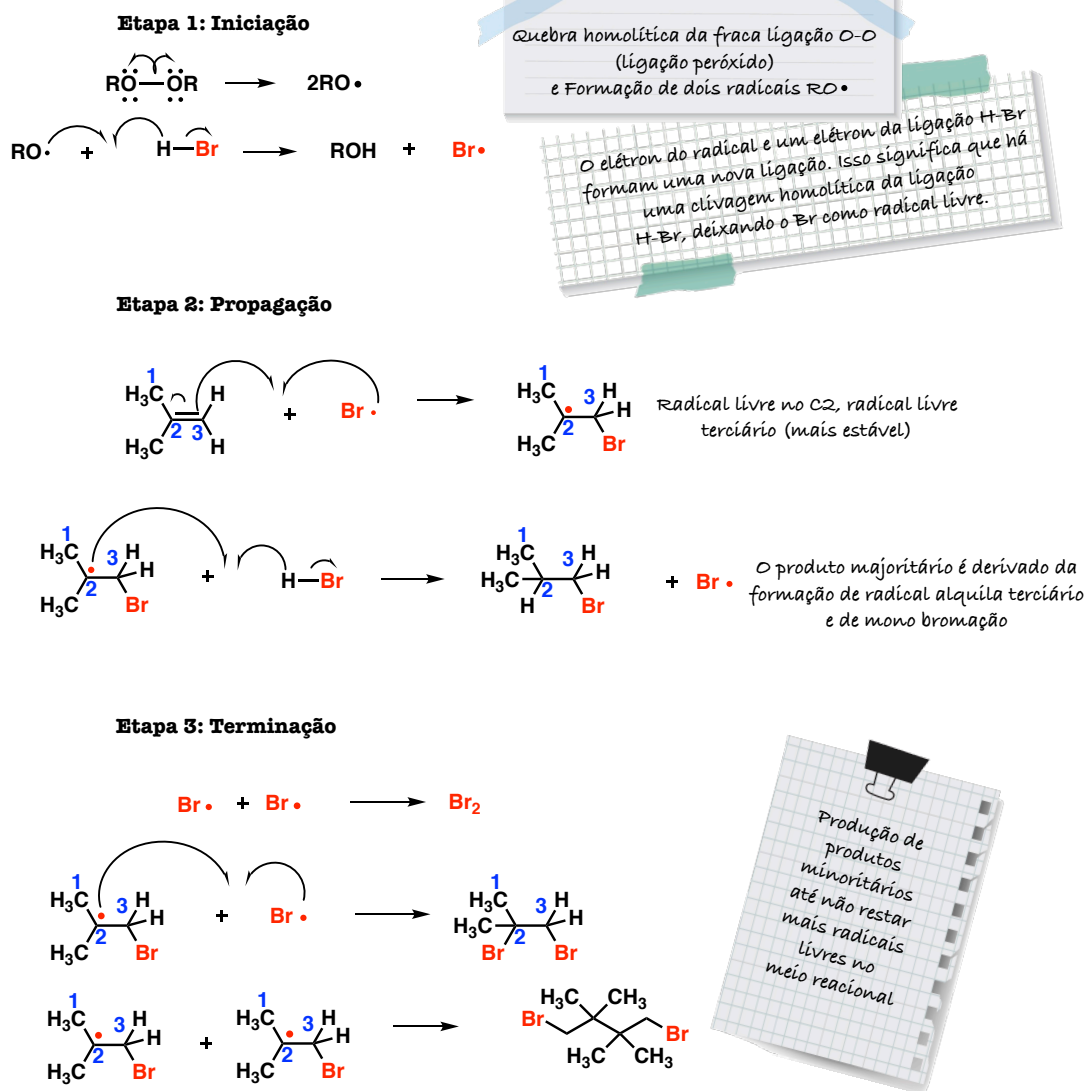


No exemplo acima, dois mecanismos regioespecíficos ocorrem. O primeiro mecanismo ocorre via carbocátion e foi visto até então. Esse mecanismo possui como produto majoritário o Br ligado ao átomo mais substituído (o carbono do carbocátion). Já a segunda reação ocorre na presença de peróxido e através de um **mecanismo radicalar**.

**Somente o HBr dentre os ácidos halogenados reage por mecanismo radicalar.** Isso ocorre, porque o Bromo forma radical estável. Ácidos como HI ou HF não reagem via radicalar. Alguns autores consideram que HCl possa também sofrer esse tipo de reação, porém é bem menos comum.

E qual a razão para isso ocorrer na presença de peróxido? Os peróxidos tem a estrutura RO-OH e servem para iniciar a reação, formando o primeiro radical livre do meio. Eles formam radical livre facilmente devido sua fraca ligação O-O e, desencadeiam a reação radicalar. Eles não se incorporam no produto, só iniciam a reação em cadeia (Etapa 1). Após, ocorre a reação do radical formado com o próton do HBr, levando a formação de radical bromo (Etapa 2). Com a formação do radical bromo, começa a etapa de propagação, onde o bromo se adiciona ao alqueno para produzir um radical alquila (Etapa 3). O radical formado deve ser o mais estável possível, por isso o bromo se adiciona ao C3 mais rápido do que ao C2, levando a uma espécie radicalar terciária (mais estável do que a primária). O radical alquila formado abstrai um próton do HBr levando ao produto principal (Etapa 4).

*\*Observação:* A regioselectividade observada aqui é devido a estabilidade do radical livre formado na cadeia carbônica. Em caso de dúvidas sobre a razão da maior estabilidade de um radical terciário em relação a um primário, deve-se lembrar que um radical livre é deficiente eletrônico!

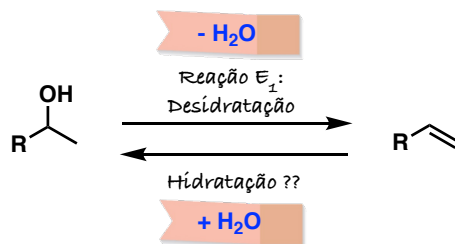


**\*Observação:** Um ponto a ser observado no mecanismo acima são as setas. As setas contêm a ponta pela metade, pois indicam a movimentação de somente um elétron.

As reações de adição de HBr através de mecanismo radicalar também podem ser iniciadas fotoquimicamente, na presença ou não de peróxidos. A luz UV pode fomentar a clivagem homolítica de ligações formando espécies radicalares iniciais, como o radical bromo, que é estável o suficiente para ser formado.

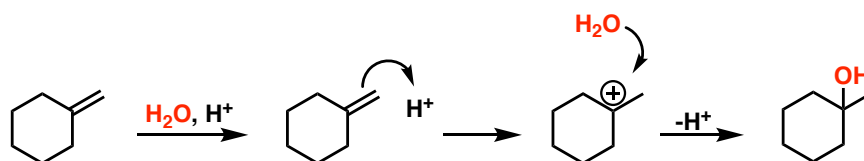
### 3. Adição de água a alquenos

A adição de água a alquenos é a reação reversa da desidratação de álcoois (Eliminação).



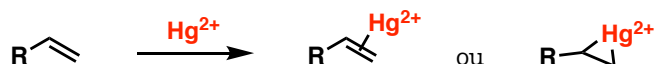
A primeira etapa da reação de adição é a protonação e formação de um carbocátion, similar ao que ocorre na adição de HX. Como a água não é um ácido forte, outro ácido prótico deve ser adicionado ao meio para que ocorra a formação do carbocátion. Essa protonação somente ocorre se o substrato levar a um cátion estável. Esse cátion é capturado pela água levando ao álcool.

No lugar da água, álcoois (ROH) também podem ser adicionados. O mecanismo é o mesmo e leva a éteres.



No entanto, é difícil prever se em meio ácido ocorre a hidratação de um alqueno ou a desidratação de um álcool, podendo levar a misturas, uma vez que as condições são similares e as reações reversíveis.

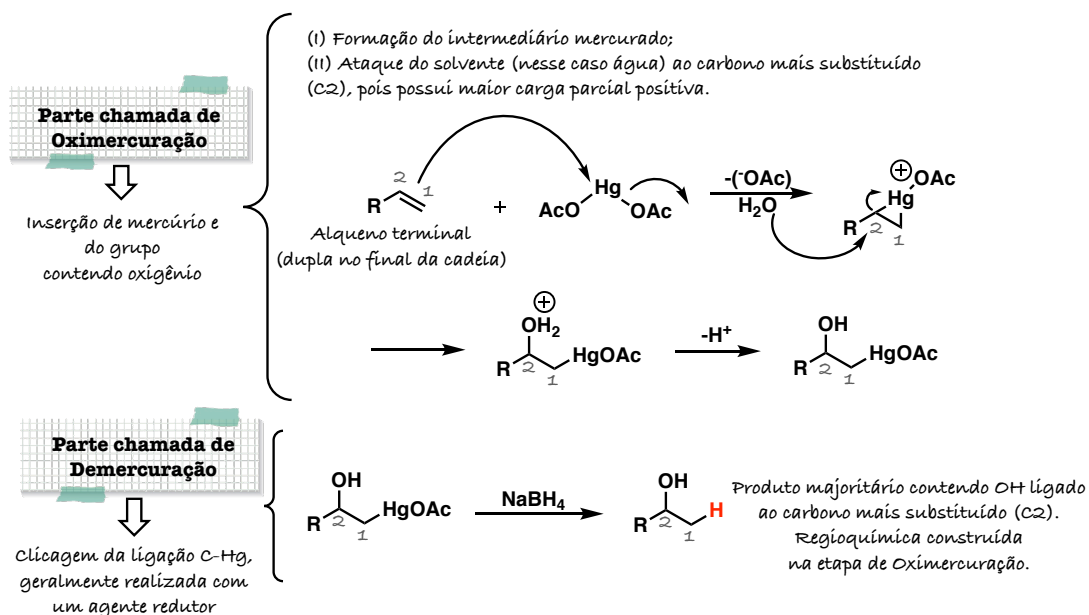
Uma **solução** para hidratar um alqueno, é a utilização de metais de transição para ajudarem na reação de adição através da dupla ligação C=C. O exemplo mais clássico é uma metodologia que utiliza espécies de mercúrio (II) e é chamada de **OXIMERCURAÇÃO/DEMERCURAÇÃO**. Nesse caso, a espécie de mercúrio (II) interage com a ligação  $\pi$  do alqueno. Alguns autores preferem representar o intermediário formado após a interação citada como um complexo, enquanto outros representam como um intermediário cíclico (similar ao bromônio). Essa última representação é mais aceita.



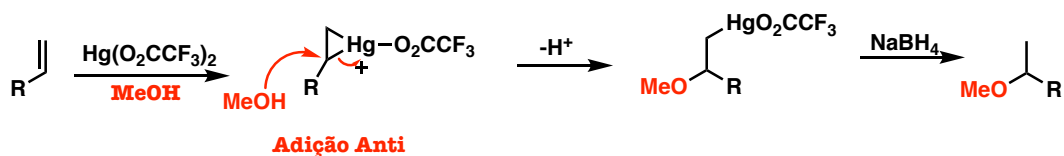
Mesmo sendo nucleófilos fracos, água, álcoois e éteres, quando utilizados como solventes, atacam o intermediário contendo mercúrio.

Várias espécies de mercúrio (II) podem ser utilizadas para gerar este intermediário. O reagente mais utilizado é o acetato de mercúrio (II).

Após a formação do intermediário, a água (ou álcool) ataca no carbono mais substituído, pelas mesmas razões já discutidas para o bromônio (o mecanismo de ataque é algo entre  $\text{SN}_1$  e  $\text{SN}_2$ ). Ocorre, então, a adição de OH e Hg(II) através da dupla ligação. Essa etapa é chamada oximercuração. O intermediário mercurado da reação de oximercuração/demercuração não é isolado. A ligação C-Hg é muito fraca e, a simples adição de um agente redutor, como  $\text{NaBH}_4$ , faz a troca de Hg por H, levando ao produto de demercuração e produto final da reação de oximercuração/demercuração. O produto é um álcool, caso o nucleófilo seja a água, ou um éter, caso o nucleófilo seja um álcool. O produto contendo o grupo OR (R = alquila ou hidrogênio) **ligado ao carbono mais substituído é obtido majoritariamente** quando derivado de alquenos terminais como o do exemplo abaixo. **Caso, a dupla ligação seja interna, com efeitos eletrônicos similares em ambos os carbonos, uma mistura de produtos será obtida.**



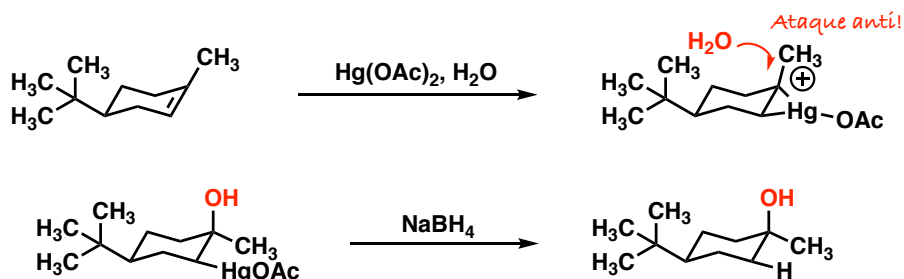
Como comentado, se um álcool é utilizado como solvente o produto é um éter, conforme pode ser observado abaixo.



### 3.1. Estereoquímica da Oximercuração/Demercuração

A estereoquímica da adição de água ou álcool ao intermediário mercurado é anti, no orbital antiligante de uma das ligações C-Hg. Sendo assim, a reação de Oximercuração/Demercuração é **estereoespecífica anti**. O conceito é o mesmo aplicado ao íon bromônio.

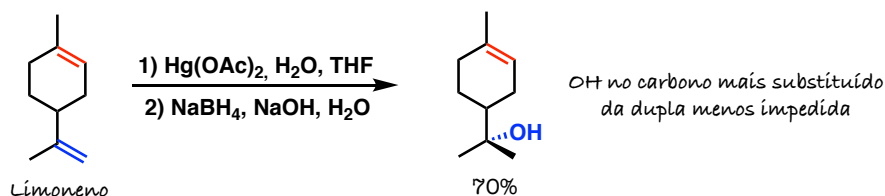
No exemplo abaixo, o ciclo contém um grupo *tert*-butila volumoso voltado para cima, quando na conformação mais estável. O reagente de mercúrio (II) também é volumoso, isso força o ciclo do intermediário a ser formado para baixo. Quando a água ataca, **porque ela ataca anti**, o OH ficará em axial. Nesse caso, a preferência também é pela regioquímica que leva ao menor impedimento, já que o grau de substituição e efeitos eletrônicos nos dois carbonos ligados ao mercúrio é similar.



- (I) Forma-se o intermediário cíclico para baixo, pois o grupo *terc-butila* está voltado para cima;  
 (II) O ataque da água ocorre *anti* ao ciclo formado. Por isso o OH fica para cima (*axial* como está desenhado).

### 3.2. Reatividade do alqueno e Regiosseletividade da Oximercuração/Demercuração

Se mais de uma ligação dupla estiver presente na molécula reagente e, quantidade controlada de acetato de mercúrio for utilizada, a dupla menos substituída reagirá. Essa regiosseletividade é observada devido ao impedimento estéreo do reagente de mercúrio (II). Nesse caso, ao contrário do que se observa em reações como a de bromação, a dupla mais substituída não reage, apesar de ser mais rica em elétrons. Isso é um padrão para eletrófilos impedidos.

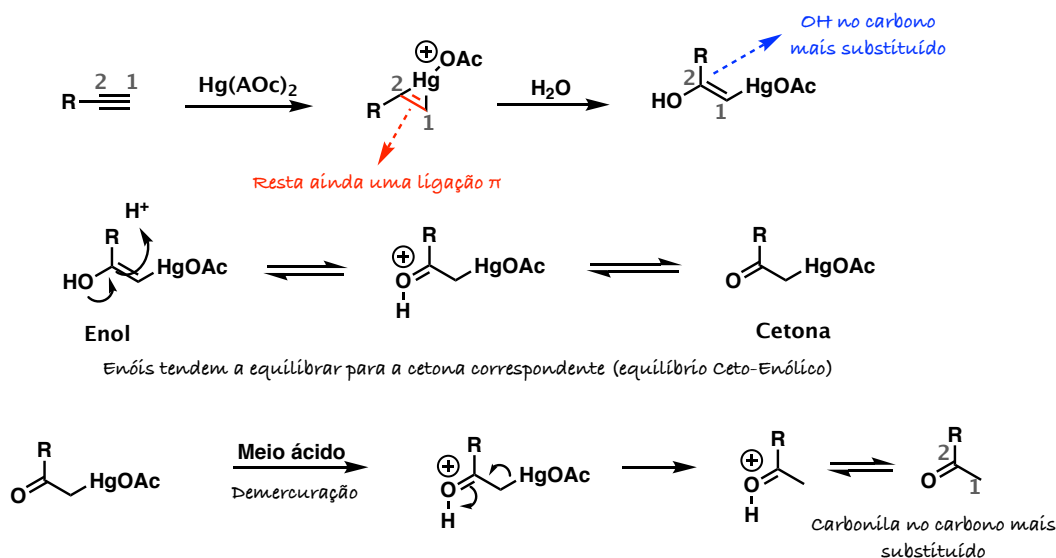


Sendo assim, podemos inferir que alquenos menos impedidos estéreamente são mais reativos para reações de oximercuração/demercuração.

### 3.3. Oximercuração/Demercuração em alquinos

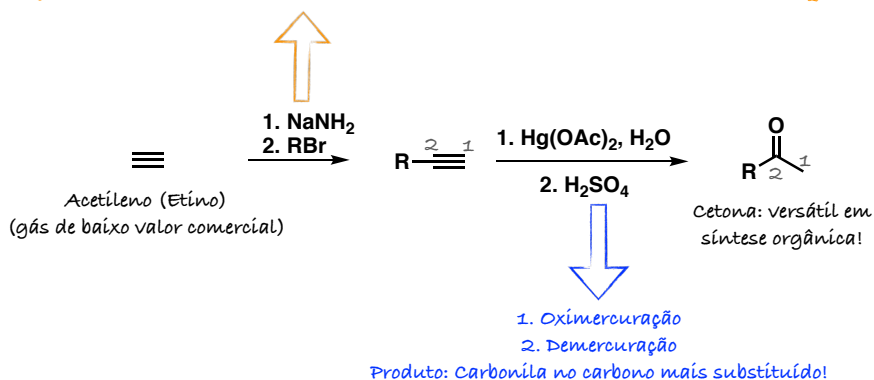
A mesma reação **pode ser realizada em alquinos**. Nesse caso, o produto formado é uma cetona. A formação da cetona é a etapa rápida da reação (equilíbrio ceto-enólico) que leva a uma espécie contendo carbonila e ainda contendo mercúrio (oximercuração). A remoção do mercúrio em  $\beta$  a um grupo carbonila não é um problema, já que a

presença de ácido (como ácido sulfúrico) pode removê-lo, não havendo a necessidade de utilização de um agente redutor que poderia afetar a cetona. Cetonas são transformadas em álcool na presença de NaBH<sub>4</sub>, que é um agente redutor. Por isso, caso se deseje manter a carbonila, deve-se utilizar um ácido para clivar a ligação C-Hg na etapa de demercuração. Finalmente, ocorre outra transferência de próton (do O para o C) levando ao produto final, que é uma cetona sem a presença da ligação C-Hg.



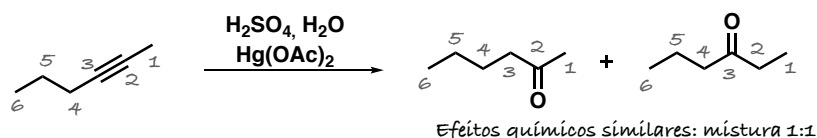
Essa reação é uma ótima maneira de sintetizar metil cetonas, a partir de alquinos terminais.

1. Reação ácido-base, formando a base conjugada do alquino (revisar reações ácido-base)
2. A base conjugada (carregada negativamente no carbono) ataca como nucleófilo em uma S<sub>N</sub>2 (revisar reações S<sub>N</sub>)





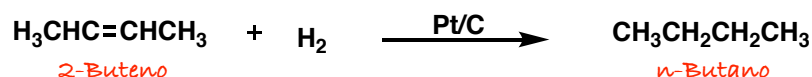
Caso o alquino utilizado seja interno (tripla no meio de uma cadeia carbônica) e, os efeitos químicos de ambos os lados sejam similares, haverá mistura de produtos (regioisômeros). No exemplo abaixo, há efeitos químicos similares em ambos os lados da tripla, pois há apenas grupos alquila presentes. Por isso, uma mistura de regioisômeros é obtida.



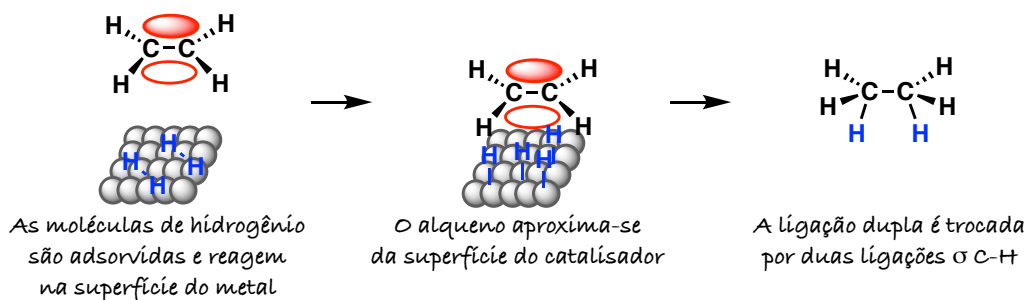
#### 4. Reação de hidrogenação de alquenos: Adição de H<sub>2</sub> na ligação dupla

A hidrogenação nada mais é do que a adição de H<sub>2</sub> a uma ligação dupla. As ligações formadas no produto dessa reação são mais fortes do que as ligações rompidas: Duas ligações σ C-H são formadas a partir da quebra de uma ligação σ H-H e do componente π da dupla ligação. Isso faz com que a reação seja exotérmica. Porém, essa é uma **reação muito lenta** já que a quebra da ligação H-H é difícil.

A solução é a **utilização de um catalisador metálico** para que a clivagem H-H seja possível e, a reação ocorra em velocidade factível. A reação de hidrogenação leva, geralmente, a altos rendimentos e um único produto.



A principal função do catalisador é a ativação do hidrogênio, para gerar uma ligação metal-hidrogênio na superfície do catalisador. Sem o metal, a clivagem da ligação H-H seria energeticamente proibitiva.



Em reações clássicas, que utilizam metal e atmosfera de hidrogênio, os hidrogênios são adicionados no mesmo lado da dupla ligação, tendo preferência pela face menos impedida (**Adição SIN - estereoquímica SIN**). Isso ocorre, porque os hidrogênios adsorvem no metal que os transfere pelo mesmo lado.

O mecanismo que ocorre é diferente dos que foram vistos até então. É um mecanismo concertado e sem intermediários, ocorrendo em uma única etapa.

**Alquenos mais substituídos são, nesse caso, menos reativos devido ao impedimento estéreo.** O comportamento citado é observado devido a necessidade de transferência dos hidrogênios para a molécula orgânica, através de um catalisador que depende de sua superfície de contato.

Essa metodologia **funciona também para alquinos**, levando ao alqueno correspondente, ou ao alceno caso maior pressão e/ou tempo reacional forem empregados.

A hidrogenação catalítica tolera outros grupos funcionais presentes como: OH, COOH, NH<sub>2</sub>, CHO, COR, COOR, CN,... Alguns desses grupos são também susceptíveis a redução catalítica mas, geralmente, é possível encontrar condições reacionais apropriadas para realizar a redução seletiva da dupla ligação. A aplicação da pressão adequada e do tempo correto, pode reduzir seletivamente a dupla ligação em altos rendimentos.

A maioria das reações de hidrogenação ocorrem efetivamente a temperatura ambiente e, a pressões um pouco acima da atmosférica, mas em alguns casos pressões maiores são necessárias.

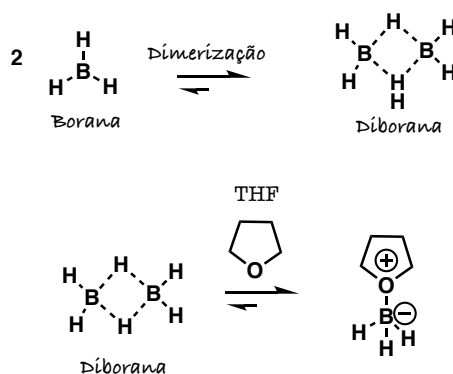
A hidrogenação catalítica pode utilizar catalisadores insolúveis ao meio reacional (catálise heterogênea) ou solúveis (catálise homogênea). Entre os catalisadores utilizados em **catálise heterogênea** estão **nickel Raney** e **paládio ou ródio sob carbono**. O catalisador de **catálise homogênea** mais importante é o **RhCl(Ph<sub>3</sub>P)**, chamado de catalisador de Wilkinson. Catalisadores homogêneos tem a vantagem de melhor reprodutibilidade e maior seletividade, mas catalisadores heterogêneos tem a vantagem de serem mais facilmente separados da mistura reacional.

Catalisadores opticamente ativos podem ser utilizados juntamente com o metal (geralmente Ru ou Rh) para obtenção de produtos com altos excessos enantioméricos, a partir de substratos pró-quirais.

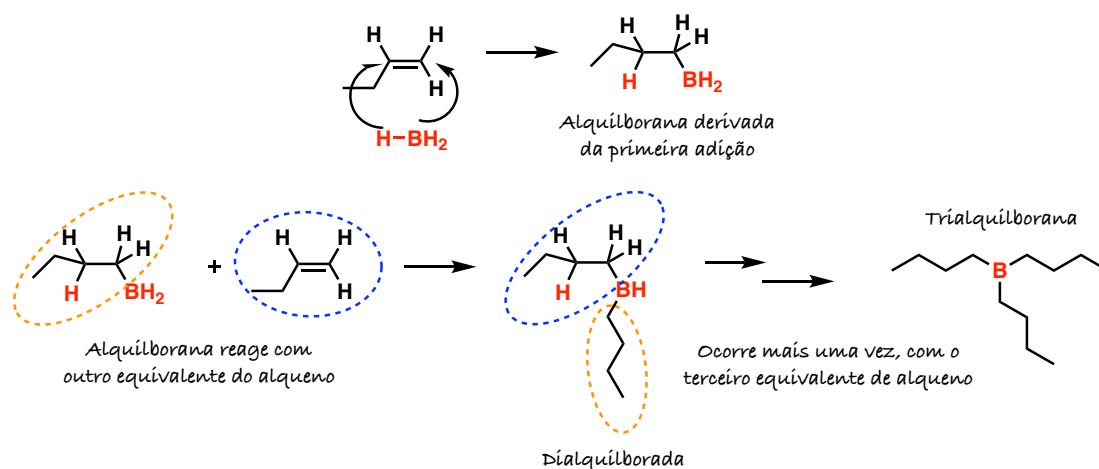
## 5. Hibromação de alquenos

Quando alquenos são tratados com uma borana como BH<sub>3</sub>, essa pode adicionar-se na ligação dupla.

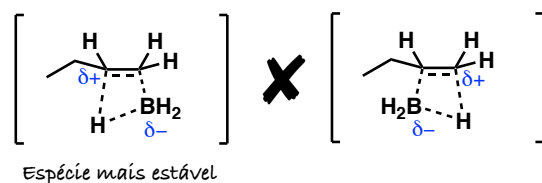
A borana não é estável na sua forma pura, ela dimeriza para B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Por isso, geralmente, é utilizada na forma de complexos com THF, Me<sub>2</sub>S, fosfinas ou aminas terciárias (espécies nucleofílicas). Essa solução contendo o complexo da borana com o solvente é colocada na reação diluída em outro solvente não nucleofílico, por exemplo, diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Assim, pequenas quantidades de BH<sub>3</sub> ficam livres no meio e logo reagem sem ocorrer a dimerização.



A reação com alquenos ocorre com uma parte contendo boro se ligando em um dos carbonos da dupla ligação e, um hidrogênio no outro carbono. No entanto, a reação não para na primeira adição, como pode ser observado no exemplo abaixo. A reação tende a transferir todos os três hidrogênios formando uma espécie  $R_3B$ , ou seja, com o boro ligado a 3 equivalentes do composto orgânico (agora sem a dupla). Essa espécie pode ser oxidada, rompendo as ligações C-B, em meio básico, por exemplo. A reação de clivagem oxidativa será discutida mais adiante.

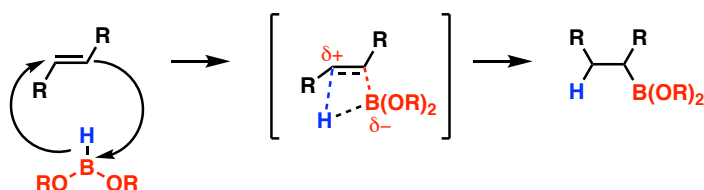


Na reação hidroboração, o boro se adiciona ao carbono menos substituído para gerar um intermediário mais estável, já que a ligação carbono-boro se forma um pouco antes da ligação carbono-hidrogênio pois, o boro é menos eletronegativo que o hidrogênio e é mais eletrofílico. Isso gera uma carga parcial positiva no carbono adjacente. O ataque do alqueno ocorre no orbital p vazio do boro, que é o eletrófilo da reação.



A **estereoquímica** da reação é **SIN**, ou seja, hidrogênio e o BH<sub>2</sub> adicionam-se do mesmo lado da ligação dupla, devido a pequena diferença de tempo de adição.

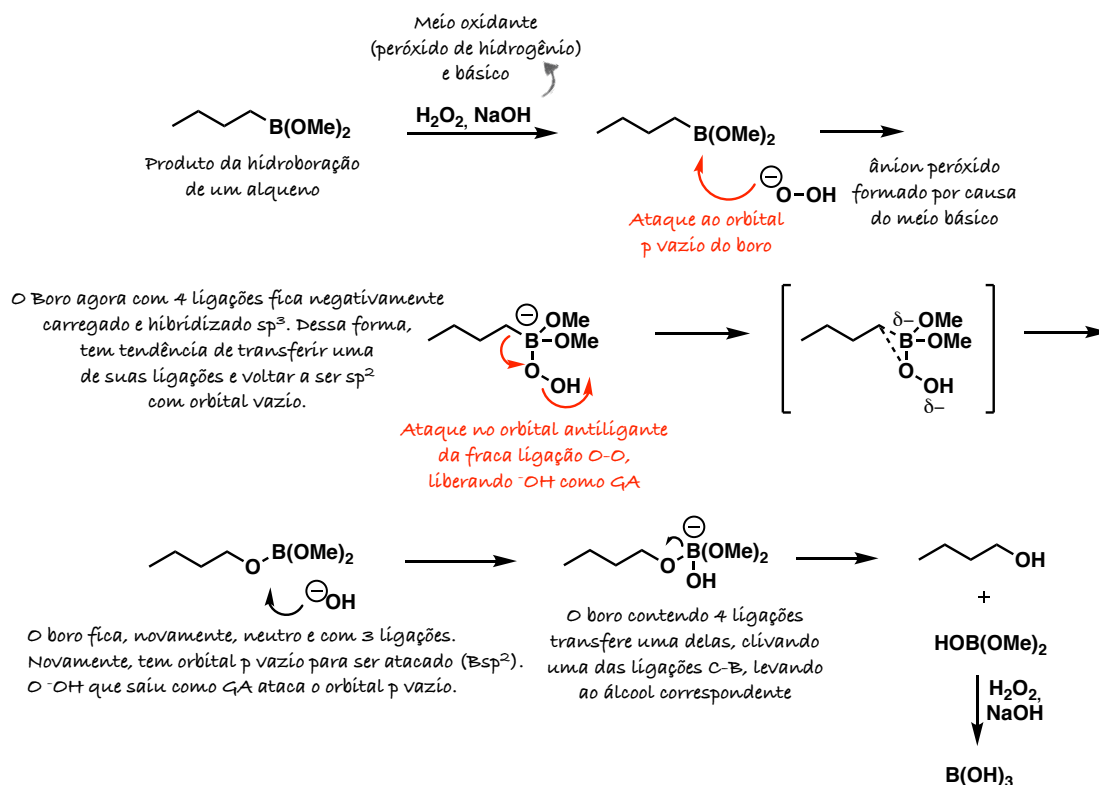
Para evitar a trialkilação, pode-se utilizar **boranas com somente um H** em reações de hidroboração. Essas boranas são, geralmente, substituídas com grupos OR, que aumentam sua estabilidade, além de evitar múltiplas adições.



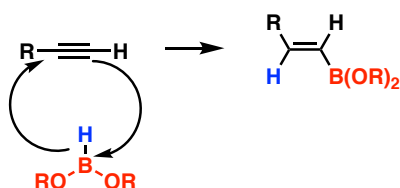
O mecanismo que ocorre em uma hidroboração é diferente do que foi visto até então, é concertado e sem intermediários, ocorrendo em uma única etapa. No entanto, dessa etapa participam a borana e o alqueno, sendo ambos importantes para a velocidade da reação. Alquenos mais substituídos com grupos doadores de elétrons são mais reativos, geralmente. Apenas quando uma borana muito impedida estereicamente for utilizada, esse quadro pode ser alterado.

### 5.1. Oxidação do produto de hidroboração

O grupo contendo **boro pode ser removido por oxidação**, utilizando **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em meio básico**. O produto é o álcool ligado ao carbono menos substituído, ou seja, com regioquímica inversa ao que foi visto para a metodologia de Oximercuração/Demercuração. A regioquímica é justificada, pois o OH fica exatamente no lugar do grupo contendo Boro.



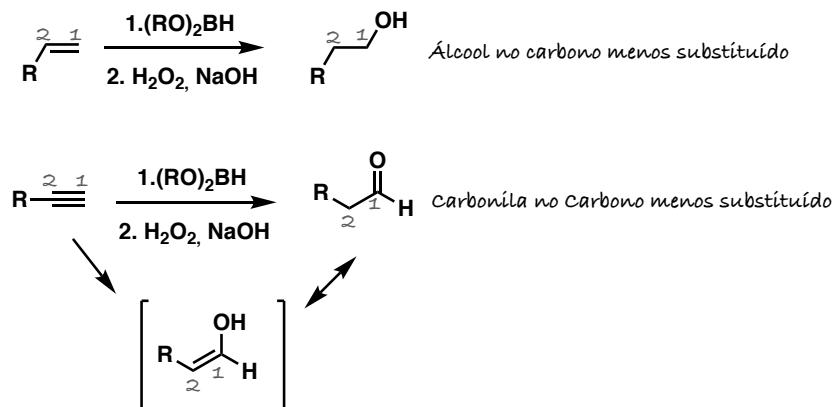
A adição de boranas (hidroboração), também pode ocorrer na ligação tripla. O produto neste caso é um composto vinílico de boro. Caso essa borana vinílica seja oxidada, leva ao composto carbonílico correspondente, na verdade, ao enol que equilibra ao composto carbonílico. Há um favorecimento para formação de um produto contendo os grupos mais volumosos o mais distante possível e a seletividade é alta.



**\*Observação:** A produção de um álcool a partir de um alqueno pode ocorrer utilizando-se a metodologia de oximercuração/demercuração, levando ao OH ligado ao carbono mais substituído. Um álcool também pode ser obtido se for realizada, primeiramente, uma hidroboração e, depois, a oxidação do produto hidborado. Como o OH fica no mesmo carbono que o boro estava, o OH do álcool ficará no carbono menos substituído, ou seja, com regioquímica inversa a oximercuração/demercuração.

Se ambas as metodologias partirem de um alquino, o composto carbonílico correspondente é obtido.

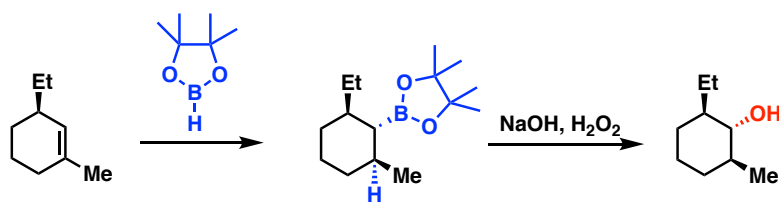
No esquema abaixo, exemplos de hidroboração podem ser observados.



Vale ainda lembrar que a regioquímica depende da diferença de efeitos eletrônicos nos carbonos da ligação  $\pi$ . Se a dupla ligação ou a tripla ligação estiverem no meio da cadeia carbônica com o mesmo número de grupos doadores em ambos os lados e efeitos químicos similares, mistura de produtos serão obtidas.

## 5.2. Estereoquímica da hidroboração e da oxidação do produto

Agora que diversos exemplos de hidroboração de alquenos (e alquinos) já foram vistos, que o mecanismo é conhecido e, que a oxidação do produto formado também foi elucidada, a estereoquímica da reação pode ser trazida à tona. A inserção de hidrogênio e do grupo contendo boro ocorre preferencialmente pelo lado menos impedido da dupla, quando for o caso. Além disso, em uma possível reação de oxidação do produto hidroborado, o OH fica do mesmo lado onde estava o grupo contendo boro, ou seja, ocorre com retenção de configuração. Esse fato é explicado, pois a oxidação ocorre via ET cíclico e concertado, como pode ser visto em um dos exemplos acima contendo o mecanismo da oxidação.



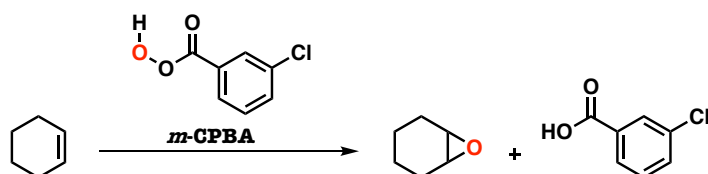
Hidroboração ocorre no lado menos impedido (B e H entram no mesmo lado).

Etapa de oxidação ocorre com retenção de configuração.

## 6. Oxidação de alquenos: formação de epóxidos

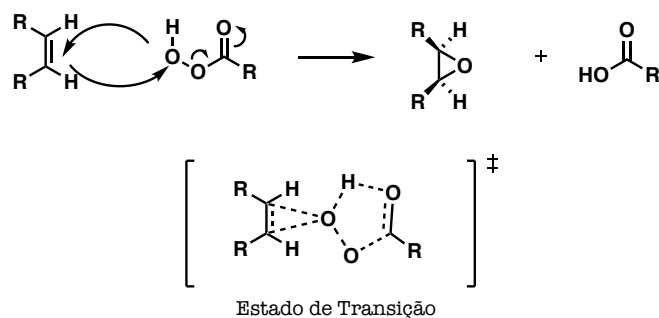
Reagentes contendo **oxigênio eletrofílico** levam a formação de epóxidos. Os epóxidos são éteres cíclicos e são análogos mais estáveis do íon bromônio.

Dentre os agentes oxidantes mais utilizados para esse fim estão os **perácidos**. Perácidos tem um oxigênio extra entre o grupo carbonílico e o hidrogênio ácido. Eles são menos ácidos do que os ácidos carboxílicos, pois a base conjugada não é estabilizada por deslocização para o grupo carbonila. Os perácidos são eletrofílicos no oxigênio, pois o ataque nesse oxigênio libera o íon carboxilato que é um bom grupo abandonador. Além disso, o LUMO (orbital vazio de mais baixa energia) de perácidos é o orbital  $\sigma^*$  da fraca ligação O-O. O perácido mais utilizado é o ***m*-CPBA** ou ácido meta cloro perbenzóico.



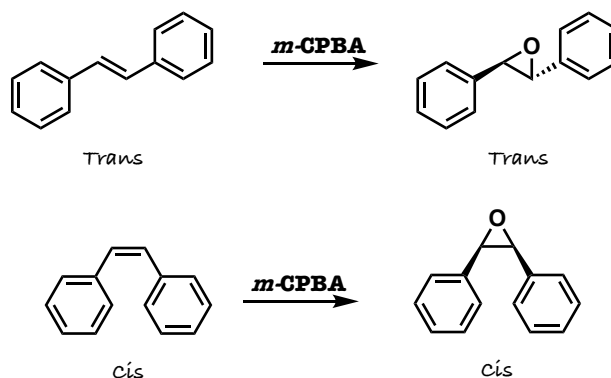
Pode-se representar o mecanismo todo em uma etapa. Começando pelo ataque da dupla ligação nucleofílica ao oxigênio, quebrando a ligação O-O e, formando uma nova ligação carbonílica. Os elétrons da antiga ligação carbonílica abstraem o próton e, os elétrons da antiga ligação O-H fazem uma nova ligação C-O. O estado de transição para esta reação deixa mais claro o processo concertado de quebra e formação de ligações.



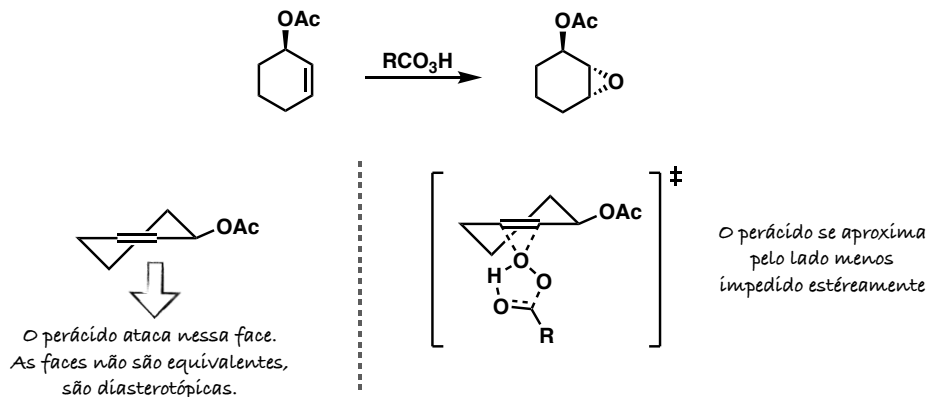


### 6.1. Estereoquímica na formação de epóxidos

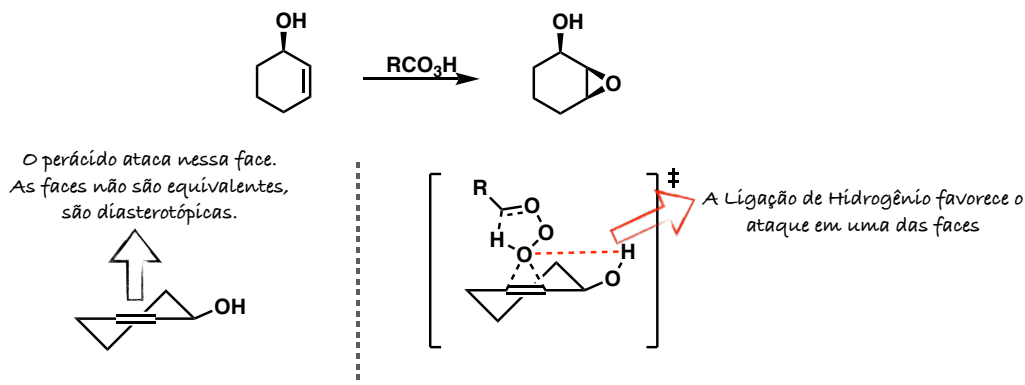
Como as novas ligações C-O são formadas na mesma face da ligação  $\pi$  do alqueno e, a geometria do alqueno é mantida. Esta reação é portando **estereoespecífica**. O **alqueno *cis*** leva somente ao **epóxido *cis***, enquanto o **alqueno *trans*** leva ao **derivado *trans***.



Além disso, a adição ao alqueno ocorre **preferencialmente do lado menos impedido**.

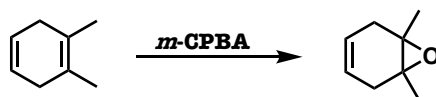


No entanto, **exceções** ocorrem quando há possibilidade da **formação de ligações de hidrogênio**.



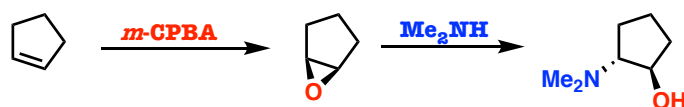
### 6.2. Reatividade do alqueno em reações de epoxidação com perácidos

O que deve ser levado em consideração também é a reatividade do alqueno utilizado. As **duplas ligações mais substituídas** não são apenas mais estáveis, mas também, **mais reativas com eletrófilos pouco impedidos**. Como grupos alquila são doadores de elétrons, eles aumentam a energia do HOMO da dupla ligação, fazendo com que o alqueno fique mais nucleofílico. A diferença de reatividade entre alquenos com diferentes substituições pode ser explorada para produzir o epóxido seletivamente. Em um dieno, por exemplo, pode ocorrer a reação somente na dupla mais reativa, quando se utiliza uma quantidade limitada de oxidante.

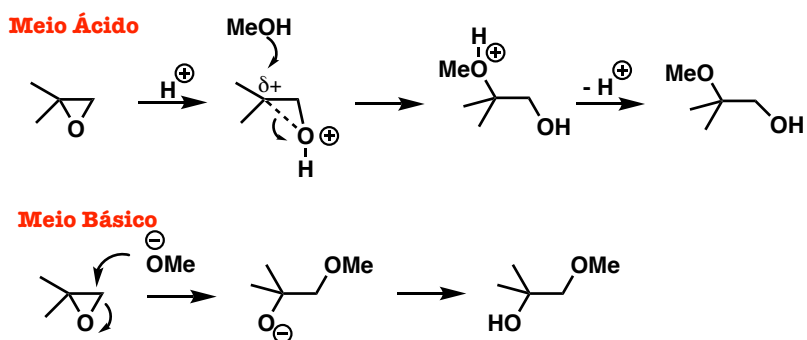


### 6.3. Epóxidos como intermediários sintéticos

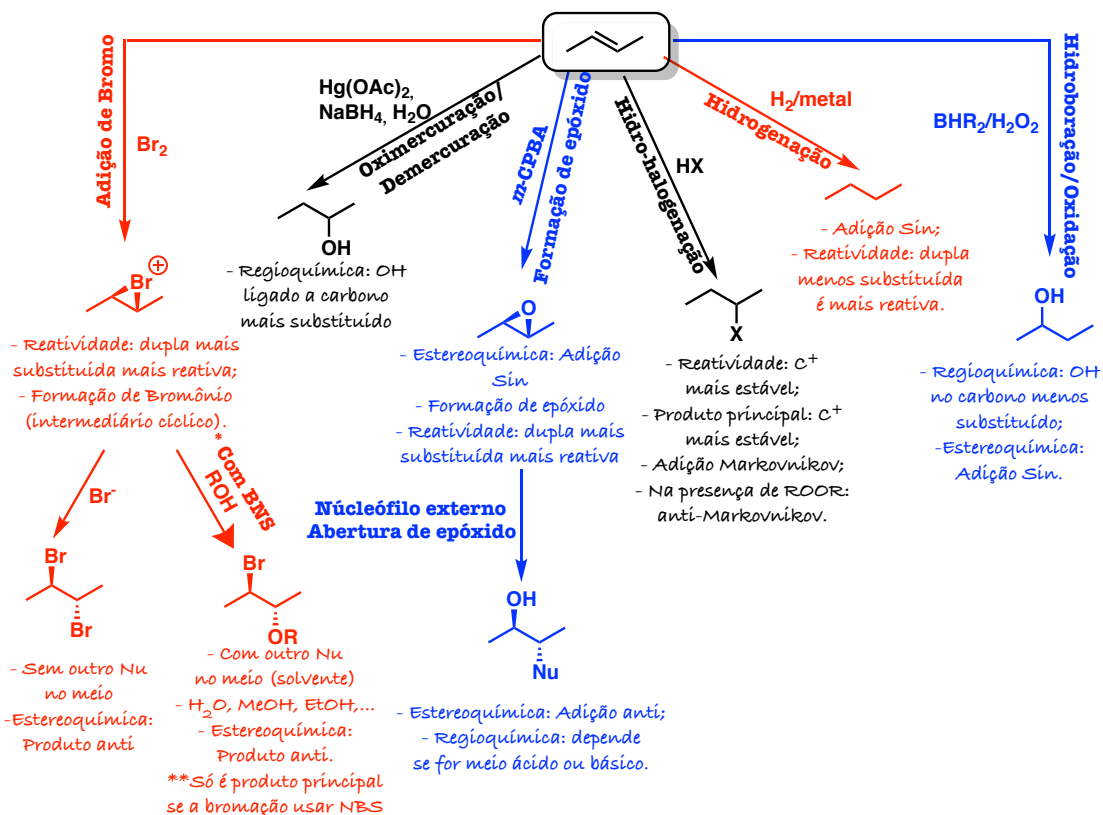
Epóxidos são intermediários sintéticos muito versáteis e, podem ser atacados por um nucleófilo levando a abertura do ciclo de três membros. A **abertura de epóxidos** é estereoespecífica, pois é uma reação  $S_N2$  que ocorre com **inversão de configuração**. Ao final da etapa de epoxidação/abertura temos dois **grupos anti um ao outro** (*trans*).



Porém, o produto de reação obtido com a abertura de um epóxido depende do meio reacional. Em **meio ácido**, ocorre o **ataque ao carbono mais impedido**, pois a carga positiva parcial está mais concentrada nesse carbono que a estabiliza melhor. Isso é o mesmo que ocorre no caso do bromônio, já que em meio ácido o epóxido é protonado. Ocorre que o oxigênio fica positivo e temos, na verdade uma ligação maior do que a outra, deixando uma diferença entre os carbonos do ciclo. A reação que ocorre é algo entre  $\text{S}_{\text{N}}1$  e  $\text{S}_{\text{N}}2$ , com o nucleófilo atacando o carbono mais carregado e mais impedido. Já, quando em **meio básico** ocorre uma  $\text{S}_{\text{N}}2$  simples, com um nucleófilo atacando o **carbono menos impedido**.



## 7. Resumo das reações de adição a ligações duplas

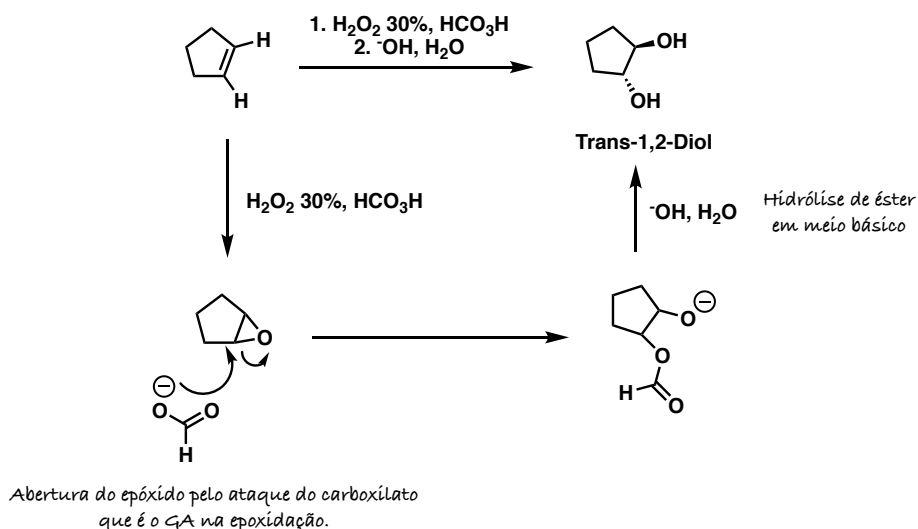


## 8. Outras reações de oxidação

### 8.1. Reações de hidroxilação trans

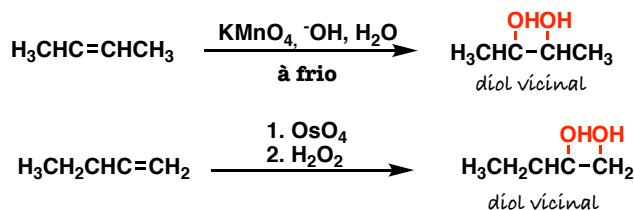
Dependendo do perácido utilizado e, das condições da reação, o epóxido formado, e visto no item 6, não resiste e sofre abertura levando a 1,2-hidróxi-éster. Isso ocorre devido ao ataque do carboxilato ao epóxido. Esse produto pode ser hidrolisado em meio ácido ou básico ao 1,2-diol.

Ácido perfórmico combinado a peróxido de hidrogênio e uma fonte de hidróxido, leva a essa abertura.



## 8.2. Reações de hidroxilação sin

Um alqueno pode ser oxidado a um 1,2-diol através de reação com permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em meio básico e a frio. Ou ainda utilizando tetróxido de Ósmio ( $\text{OsO}_4$ ).



A solução de permanganato de potássio deve ser básica e a reação deve ser realizada a temperatura ambiente ou abaixo. Se a reação for aquecida ou realizada em meio ácido haverá clivagem oxidativa (discutida mais adiante).

O diol formado, ou glicol, possui dois grupos OH em carbonos adjacentes, conforme produto do item 8.1 mas, nesse caso, em lados iguais (sin).

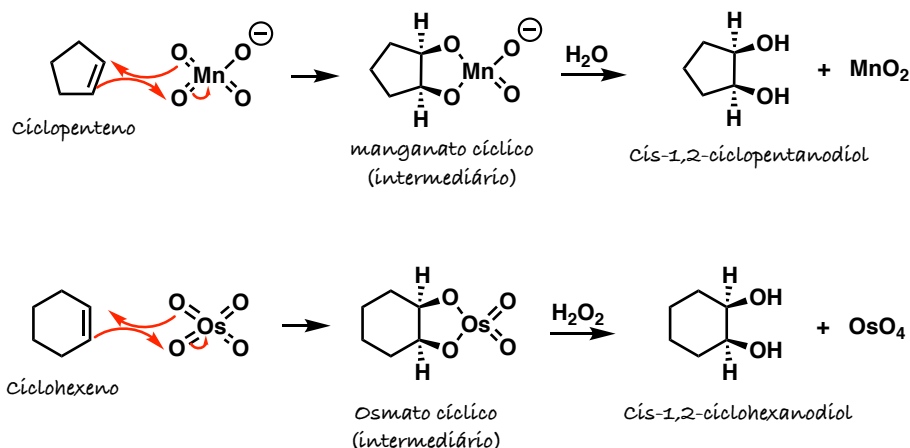
Ambos  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{OsO}_4$  formam um intermediário cíclico quando reagem com um alqueno. As reações ocorrem, pois manganês ou ósmio possuem um estado de oxidação extremamente positivo e, por isso, atraem elétrons. O estado de oxidação é dado pelo número de ligações

desses átomos com o oxigênio, sendo +7 e +8, respectivamente para Mn e Os.

A formação do intermediário cíclico gera uma adição sin, pois ambos os átomos de oxigênio são adicionados do mesmo lado. Portanto, a oxidação é estereoespecífica, ou seja, um alqueno cis leva ao diol cis e um alqueno trans a um diol trans.

O osmato cíclico é hidrolisado com peróxido de hidrogênio, reoxidando o ósmio a tetróxido (regenera reagente). Já o permanganato não é regenerado e a água pode ser utilizada para hidrolisar o ciclo intermediário.

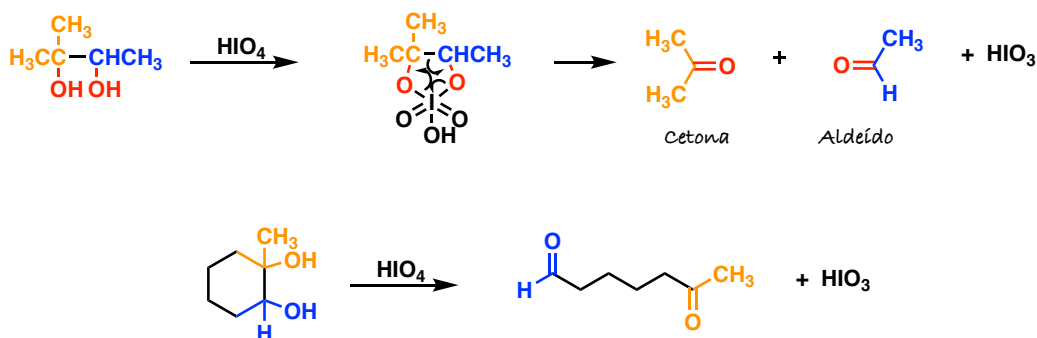
Altos rendimentos podem ser obtidos nessas reações, principalmente utilizando OsO<sub>4</sub> que tem baixa probabilidade de reações colaterais.



### 8.3. O diol formado pode ser oxidado através de clivagem oxidativa utilizando HIO<sub>4</sub>

1,2-dióis podem ser oxidados a cetonas ou aldeídos utilizando ácido periódico (HIO<sub>4</sub>). O ácido periódico reage com o diol em um estado de oxidação altamente positivo (+7), ou seja, com alta avidéz por elétrons. Após a formação do intermediário, a ligação C-C entre os dois carbonos contendo OH se quebra. Se um desses carbonos tiver a ele ligado dois grupos alquila, formará uma cetona. Se um dos substituintes for hidrogênio, formará um aldeído.

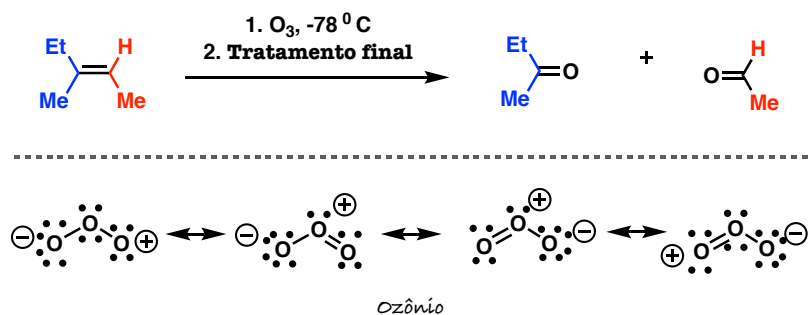
Como essa reação ocorre através da quebra da molécula inicial em duas partes, ela é chamada clivagem oxidativa.



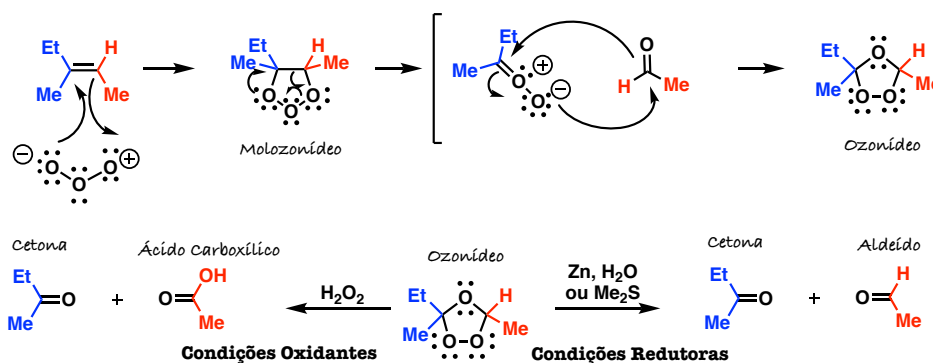
#### 8.4. Ozonólise

Alquenos podem ser diretamente oxidados até cetonas e aldeídos através da ozonólise. A ozonólise é um tipo de clivagem oxidativa, ou seja, leva a quebra do componente  $\pi$  e também do componente  $\sigma$  da ligação C-C, produzindo duas moléculas. A ozonólise ocorre quando alquenos reagem com ozônio.

Ozônio é uma forma de oxigênio triatômico (O<sub>3</sub>), cuja estrutura pode ser observada abaixo. O ozônio pode ser produzido passando oxigênio através de uma descarga elétrica.

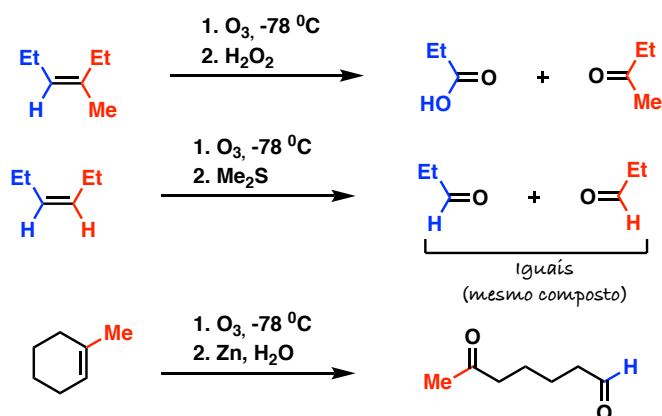


O mecanismo pelo qual ocorre a ozonólise é um mecanismo concertado, com intermediários cíclicos e, pode ser observado abaixo.



Após a formação do ozonídeo, dependendo das condições do meio, oxidantes ou redutoras, combinações diferentes de produtos podem ser obtidas. Se o carbono que originou a carbonila tiver ligado a ele dois grupos alquila, tanto em condições redutoras quanto em condições oxidantes a cetona será formada. No entanto, se o carbono que originou a carbonila tiver ligado a ele um grupo alquila e um hidrogênio, em condições redutoras o aldeído é obtido, mas em condições oxidantes um ácido carboxílico é observado.

Alguns exemplos podem ser observados abaixo:



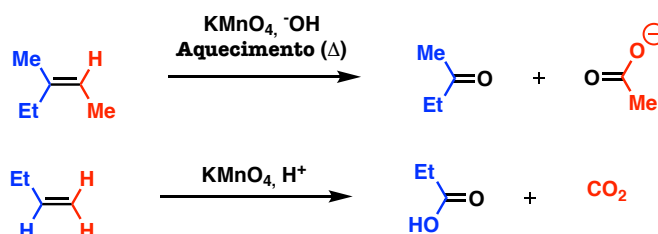
### 8.5. Clivagem oxidativa utilizando $KMnO_4$

Foi visto que alquenos são oxidados até 1,2-dióis utilizando uma solução básica de  $KMnO_4$  a temperatura ambiente ou abaixo (item 8.2). Nessa metodologia, somente o componente  $\pi$  da ligação C-C é clivado. Também foi visto que estes dióis podem ser clivados (componente  $\sigma$ ) a

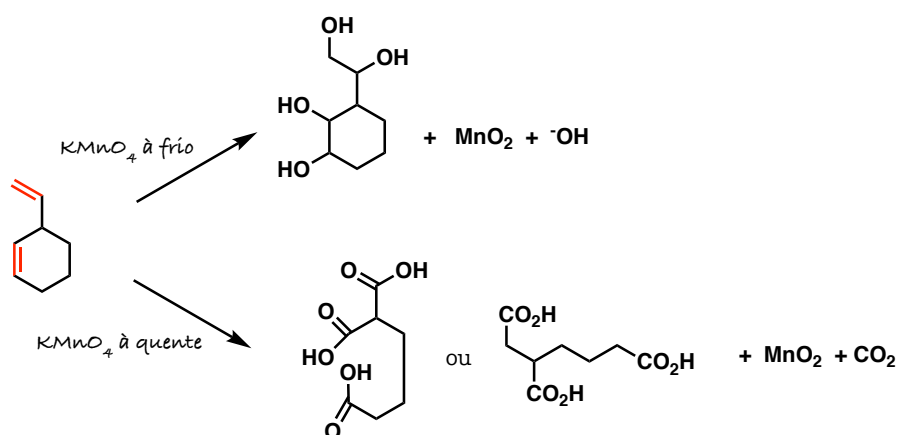


dois compostos carbonílicos correspondentes, através de aplicação de ácido periódico ( $\text{HIO}_4$ ) (item 8.3).

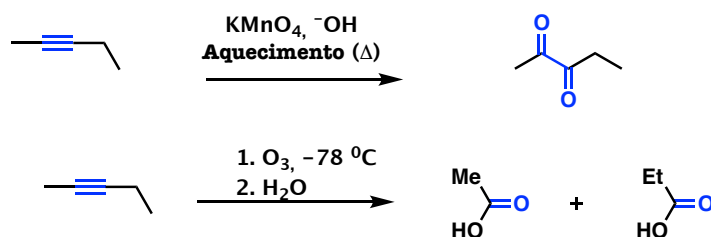
A clivagem oxidativa pode ocorrer direto a partir dos alquenos, se for utilizado aquecimento com uma solução básica de  $\text{KMnO}_4$  ou uma solução ácida de  $\text{KMnO}_4$ . Ou seja, ocorre a quebra do componente  $\pi$  e também do componente  $\sigma$  da ligação C-C. Nesse caso, se o carbono que forma a carbonila tiver um hidrogênio ligado a ele, um ácido carboxílico (meio ácido) ou carboxilato (meio básico) se forma. Em meio básico o ácido carboxílico é desprotonado até sua base conjugada, um carboxilato. Alquenos terminais, com dois hidrogênios ligados ao carbono, levam a  $\text{CO}_2$  como produto.



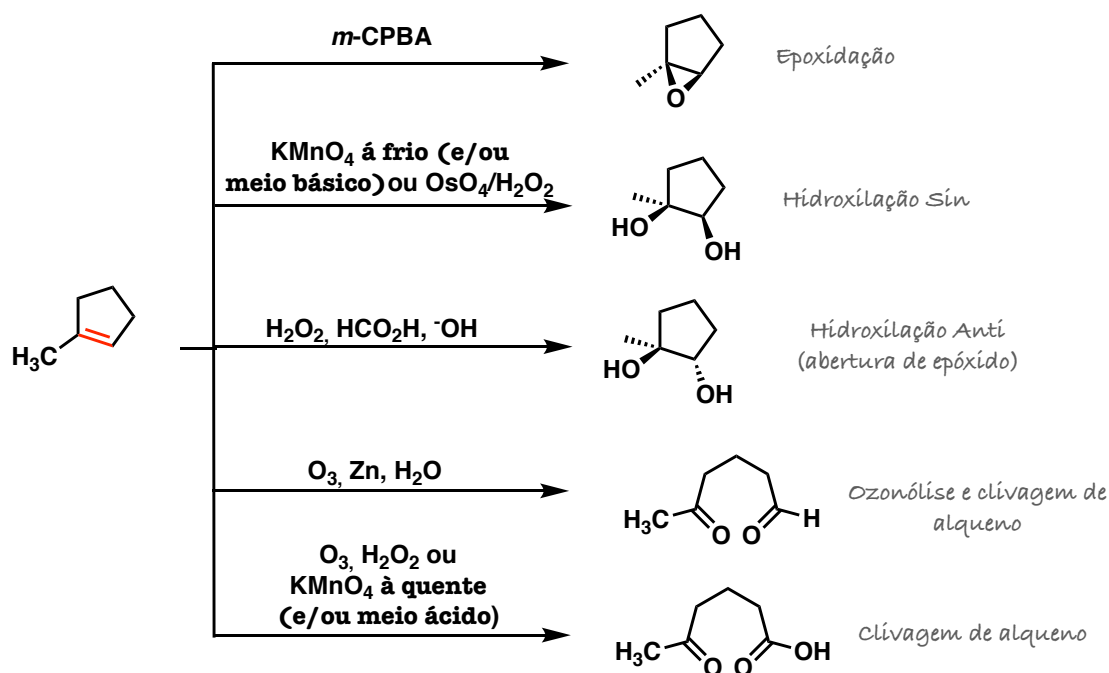
Deve-se prestar atenção nas diferentes condições envolvendo  $\text{KMnO}_4$  para avaliar se haverá só oxidação ou também clivagem oxidativa.



**\*OBSERVAÇÃO:** A oxidação e quebra da ligação  $\pi$  e, a clivagem oxidativa (quebra dos componentes  $\pi$  e  $\sigma$ ) seja por ozonólise, seja pela utilização de  $\text{KMnO}_4$ , pode ocorrer também em alquinos.



## 9. Resumo das reações oxidativas em alquenos

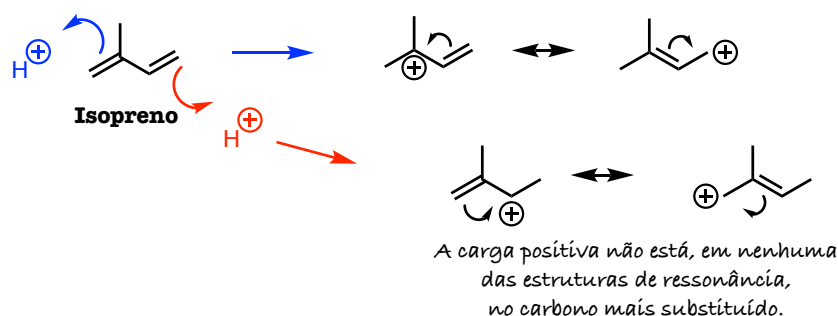


## 10. Reações em Dienos

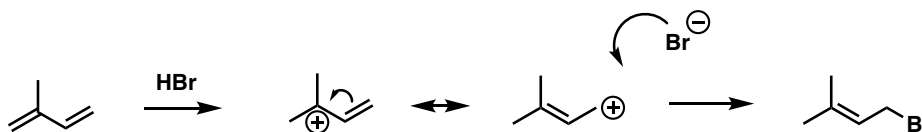
Como comentado, quando do estudo de alquenos e de sistemas conjugados em material próprio, alquenos conjugados possuem os OMs no geral menos energéticos (termodinamicamente mais estáveis) que alquenos simples. Possuem também o HOMO de mais alta energia, ou seja, mais reativos frente a eletrófilos e, o LUMO de mais baixa energia, ou seja, mais reativo frente a nucleófilos. Portanto, alquenos conjugados, por exemplo dienos conjugados, são mais estáveis e mais reativos que alquenos simples.

Dienos conjugados são mais susceptíveis a protonação, e levam a um cátion estabilizado por deslocalização. A protonação ocorre

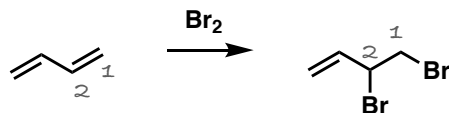
preferencialmente na dupla ligação mais substituída, levando ao cátion mais estável.



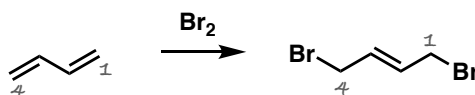
Se um ácido como HBr for utilizado, na segunda etapa ocorre o ataque do íon Br<sup>-</sup>. Esse ataque ocorre na estrutura de ressonância que tem a carga menos impedida (que menos contribui), isso deixa a dupla ligação o mais substituída possível no produto.



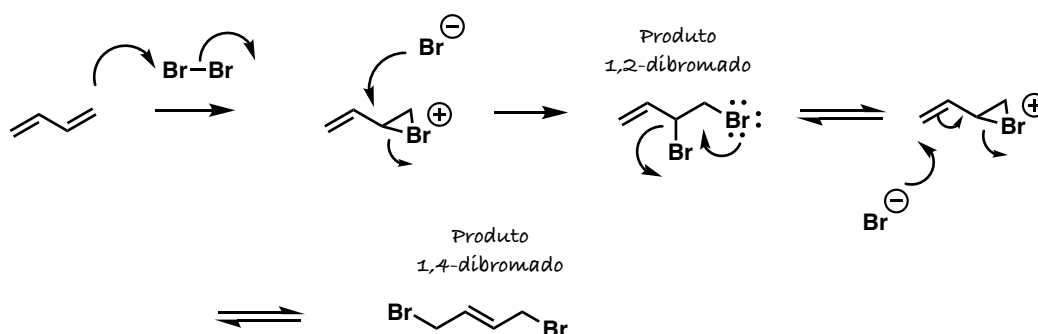
Quando o eletrófilo é o Br<sub>2</sub>, dependendo das condições da reação, ocorre a formação do produto cinético ou termodinâmico. Em reações a baixas temperaturas o íon brometo se adiciona na mesma dupla ligação levando ao **1,2-dibromado**. Esse é **produto cinético**.



O produto **1,4 dibromado** é formado sob **aquecimento**. Esse é o **produto termodinâmico**.



O mecanismo é o mesmo visto para alquenos simples, a ligação dupla ataca o bromo molecular levando ao bromônio. O íon bromônio é aberto, levando ao produto 1,2-dibromado. No entanto, a reação é reversível e, o bromônio pode ser formado novamente. Pode acontecer também de o íon brometo atacar a ponta mais distante do sistema alílico, levando ao produto 1,4 dibromado. As etapas são todas reversíveis a altas temperaturas. Então, o fato de o produto 1,4 ser formado nessas condições quer dizer que ele é mais estável do que o produto 1,2. Isso ocorre, pois o produto 1,4-dibromado tem uma dupla ligação mais substituída e os dois átomos de bromo, que são grandes, estão mais distantes.



## 11. Bibliografia

Material baseado ou retirado de:

