

ALCENOS

META

Apresentar as principais reações dos alcenos e seus mecanismos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

Estudar as reações de obtenção dos alcenos;

aprender os mecanismos das reações de adição eletrofílica a dupla ligação;

entender a estereoquímica dos produtos das reações; e

resolver problemas relacionados ao assunto apresentado.

PRÉ-REQUISITOS

Ter conhecimento de estereoquímica, análise conformacional e reações de eliminação.



Utensílios domésticos de plástico provêm do eteno (Fonte: <http://www.brasilecola.com>).

INTRODUÇÃO

Base

Composto capaz de reagir com um próton.

Nucleófilo

Composto capaz de atacar um átomo deficiente de elétron.

Como já é do nosso conhecimento, existem três classes de hidrocarbonetos: *alcanos*, que contêm apenas ligações simples; *alcenos*, que contêm ligações duplas; e *alcinos*, que contêm ligações triplas.

Hoje nós vamos falar especificamente das reações dos alcenos. Os alcenos são hidrocarbonetos alifáticos insaturados, constituídos exclusivamente por carbono e hidrogênio e possuem fórmula geral C_nH_{2n} . O primeiro, cujo primeiro membro desta classe de compostos é o eteno (C_2H_4). Entretanto, antes faremos um breve comentário a respeito desta classe de hidrocarboneto.

Os primeiros químicos observaram que uma substância oleosa era formada quando eteno ($H_2C=CH_2$), o alceno mais simples, reagia com o cloro. Tendo como base essa observação, os alcenos foram chamados *olefinas* (formadores de óleo).

Os alcenos apresentam importante papel na biologia. Eteno, por exemplo, funciona como um hormônio em plantas – uma substância que controla o crescimento de plantas e outras mudanças em seus tecidos. Os insetos se comunicam liberando feromônios – substâncias químicas que outros insetos da mesma espécie detectam em suas antenas. Existem feromônios sexuais, de alerta e nasais, além de outros, entre os quais muitos deles são alcenos.

A química dos alcenos se baseia na produção de materiais poliméricos (incluindo qualquer tipo de plástico) de estrutura, resistência, elasticidade e funções bastante diferentes. As reações de adição são as mais comuns de alcenos e levam a compostos saturados, Figura 1. Muitos alcenos têm estereoquímica definida (*E* ou *Z*) e, como veremos adiante, muitas reações de adição ocorrem com estereoquímica definida. Lembrem ainda que a ligação dupla é o grupo funcional. Assim, este grupo determina as reações características dos alcenos.

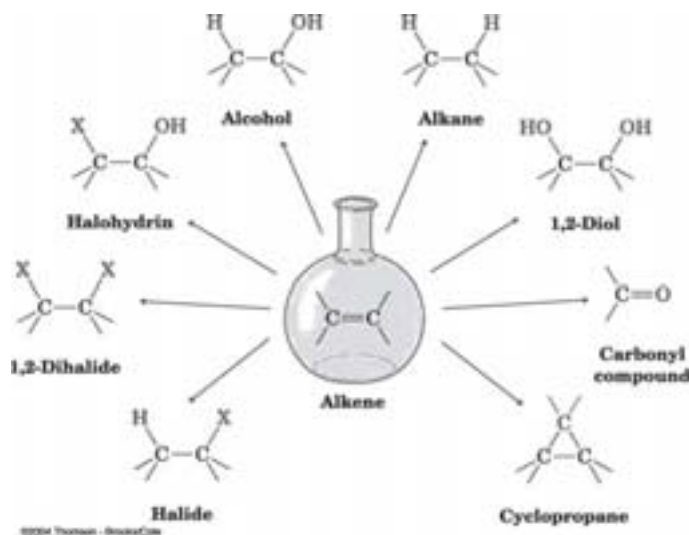
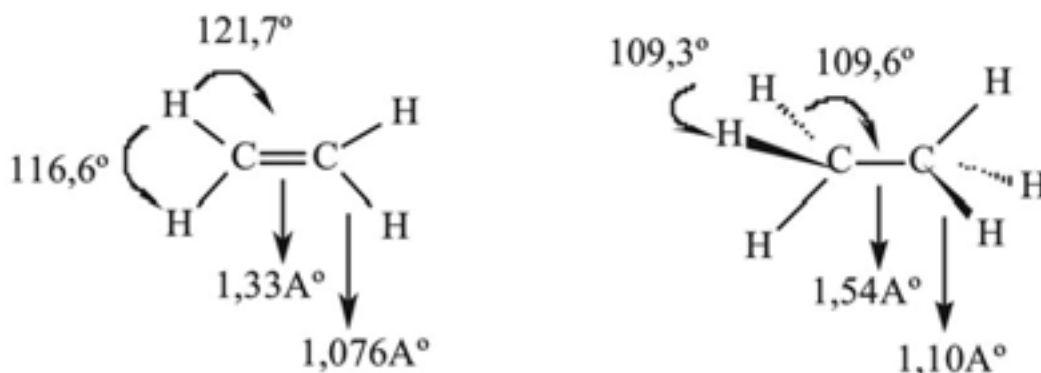


Figura 1. Classes de compostos obtidas a partir de um alceno.

GEOMETRIA DA LIGAÇÃO C=C

A hibridização dos átomos de carbono no alceno é do tipo sp^2 . A ligação C=C confere aos alcenos uma geometria planar, com o ângulo de aproximadamente 120° entre as ligações. O comprimento da ligação C=C ($1,33 \text{ \AA}$) é menor que o da ligação C-C dos alcanos. Isso é justificado pela presença de duas ligações (σ e π) entre os carbonos colocando-os mais próximos. Dois orbitais sp^2 de cada carbono se ligam ao orbital σ do hidrogênio (no caso do eteno) para formar as ligações σ C-H. O terceiro orbital sp^2 dos carbonos se ligam entre si para formar a ligação σ C-C. Os dois orbitais p de cada carbono interagem entre si para formar a ligação π . A ligação σ entre um carbono sp^2 e um carbono sp^3 tem comprimento intermediário entre a ligação dupla e a simples. Vejamos abaixo o alceno mais simples, eteno (C_2H_4), formado por dois átomos de carbono.



Observem que, ao contrário dos alcanos que apresentam rotação livre na ligação C-C, a sobreposição coplanar dos orbitais p para formar a ligação π , gera um impedimento rotacional da ligação C=C dos alcenos.

PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

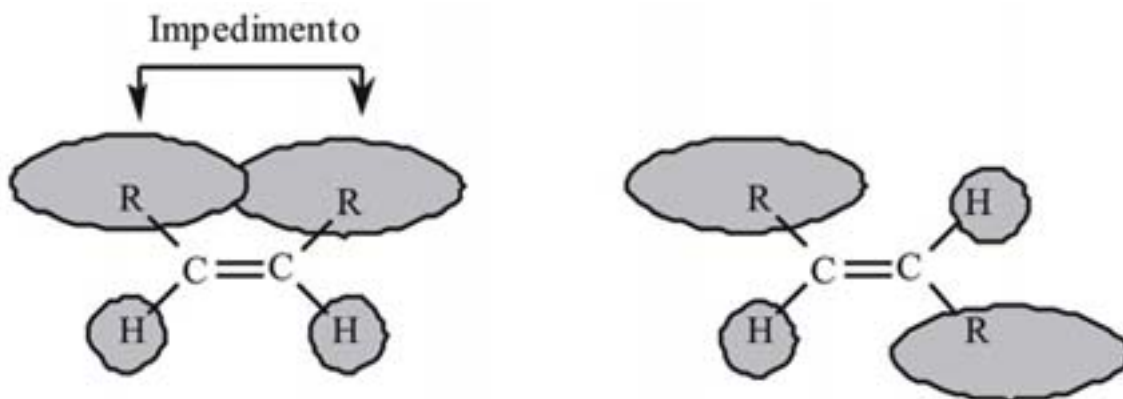
Alcenos apresentam propriedades semelhantes às dos alcanos. Os alcenos de baixo peso molecular encontram-se na forma de gases a temperatura ambiente (eteno, propeno e buteno). A partir de cinco átomos de carbono são líquidos voláteis. Alcenos isoméricos apresentam pontos de ebulição semelhantes. No entanto, alcenos contendo dupla terminal tem ponto de ebulição um pouco mais baixo que os isômeros com duplas internas. Sendo eles relativamente apolares, dissolvem-se em solventes apolares ou em solventes de baixa polaridade.

Alcenos isoméricos apresentam diferentes temperaturas de combustão e, conseqüentemente, diferentes estabilidades. Carbonos sp^2 são mais eletronegativos que carbonos sp^3 . Isto faz com que os alcenos sejam estabilizados pela presença de grupos substituintes doadores de elétrons. Como o grupo alquila é um melhor grupo doador de elétrons que o hidrogênio, quanto maior o grau de substituição do alceno, maior a sua estabilidade.

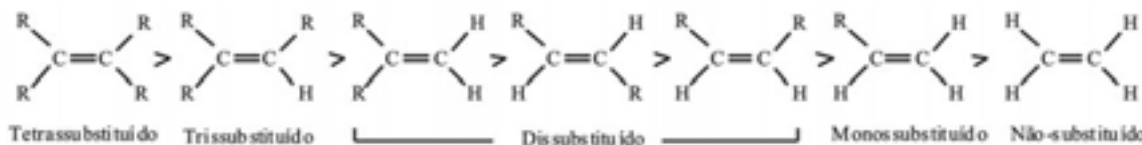
O ponto de fusão depende, em parte, do empacotamento das moléculas na rede cristalina.

ESTABILIDADE RELATIVA DOS ALCENOS

Alcenos de geometria *trans* são mais estáveis que seus isômeros *cis*, uma vez que no primeiro caso o efeito estérico (repulsão de Van der Waals) é minimizado. Vejam que existe um maior impedimento dos grupos alquila adjacentes (*cis*).



Quanto maior o número de grupos alquila (i.e., quanto mais altamente substituído os átomos de carbono da ligação dupla), maior é a estabilidade do alceno. Essa ordem de estabilidades pode ser determinada em termos gerais como segue:



CALOR DE REAÇÃO

Podemos obter uma medida quantitativa das estabilidades relativas dos alcenos comparando os calores de hidrogenação para uma família de

alcenos onde todos se transformam no mesmo produto de alcano com a hidrogenação. Para uma melhor avaliação vejamos o resultado da hidrogenação catalítica de três isômeros do buteno, Figura 2.

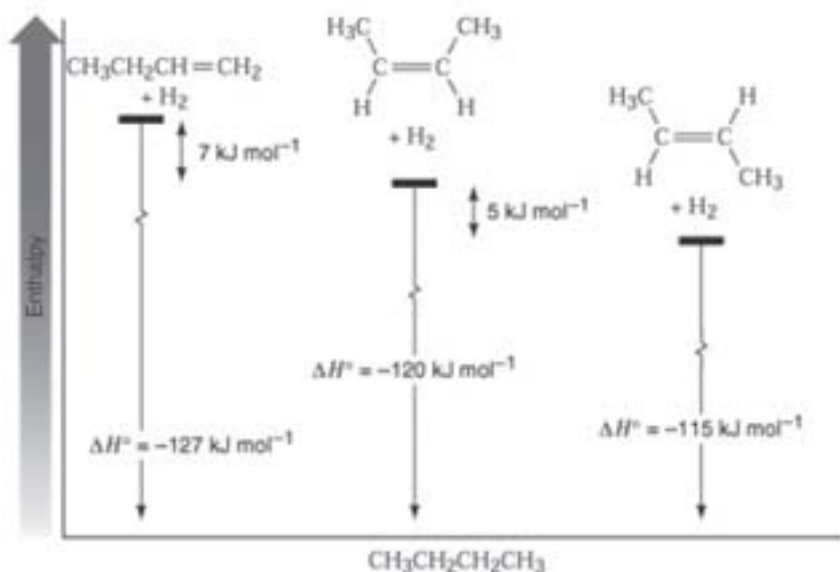
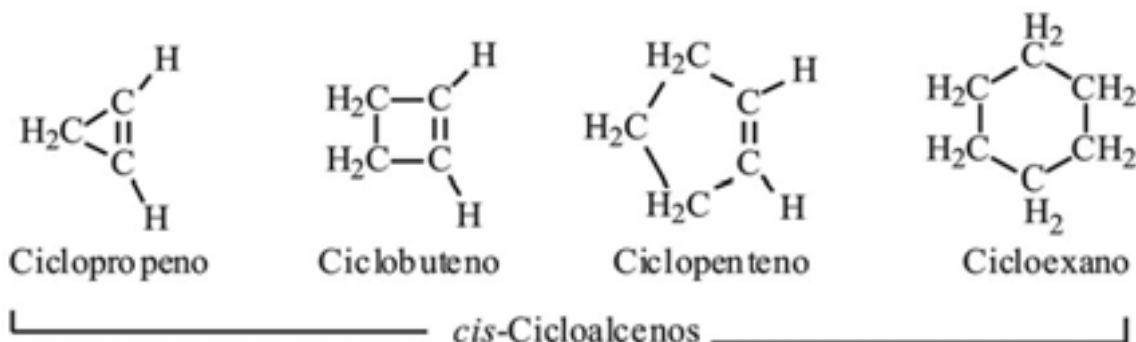


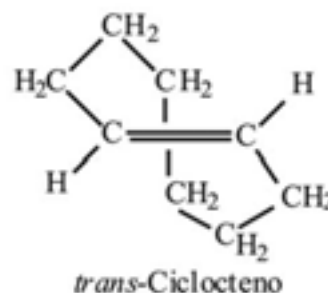
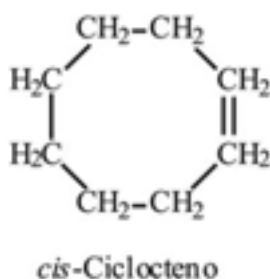
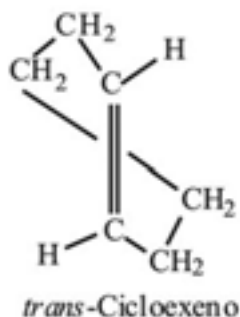
Figura 2. Diagrama de energia para a hidrogenação catalisada por platina dos três isômeros do buteno. A ordem de estabilidade baseada nas diferenças dos seus calores de hidrogenação é trans-2-buteno > cis-2-buteno > 1-buteno.

CICLOALCENOS

Os anéis contendo cinco ou menos átomos de carbono existem apenas na forma *cis*. A introdução de uma ligação dupla *trans* nos anéis pequenos como esses introduziria, se possível, uma tensão maior do que as ligações dos átomos do anel poderiam acomodar.



O hipotético *trans*-cicloexeno é uma molécula aparentemente muito tensionada para que exista à temperatura ambiente. O anel do *trans*-cicloocteno é grande o suficiente para acomodar a geometria exigida por uma ligação dupla *trans* e ainda ser estável à temperatura ambiente. O *trans*-cicloocteno é quiral e existe como um par de enantiômeros.

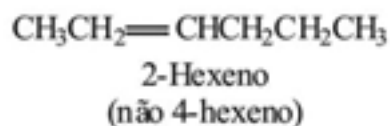
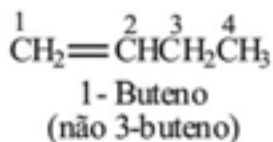


NOMENCLATURA

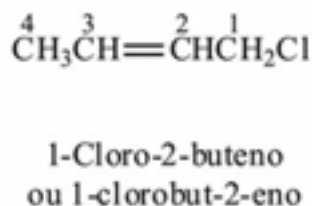
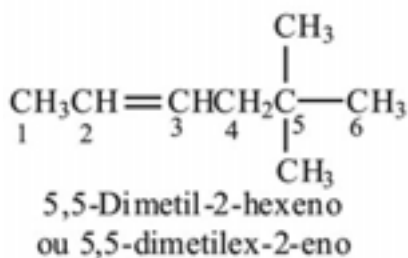
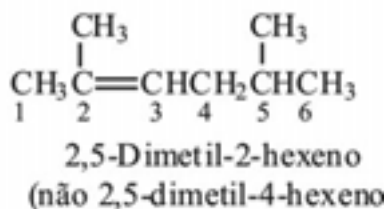
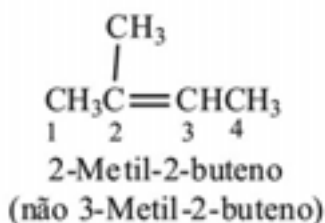
A nomenclatura dos alcenos segue as regras da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) e são similares em muitos aspectos àquelas para dar nomes aos alcanos:

Regra 1: Determine o nome principal escolhendo a cadeia mais longa que contenha a dupla ligação e troque a terminação *ano* do alcano correspondente por *eno*.

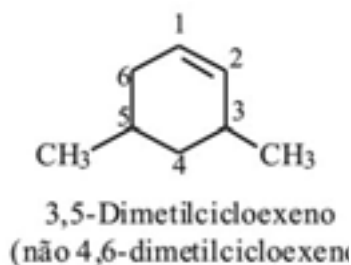
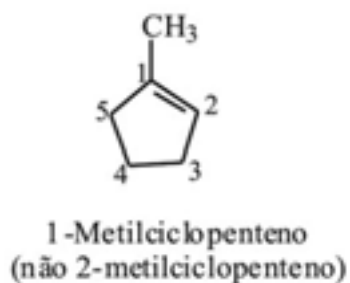
Regra 2: Numere a cadeia principal de modo que inclua os átomos de carbonos da ligação dupla. Localize a ligação dupla usando o número do primeiro átomo da ligação dupla como um prefixo. O localizador para o sufixo de alceno pode preceder o nome principal ou ser colocado imediatamente antes do sufixo:



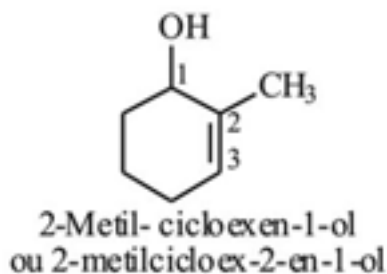
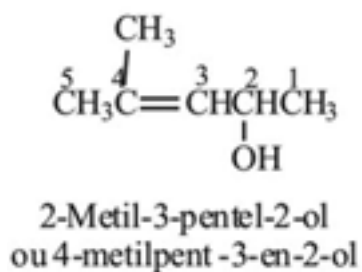
Regra 3: Indique as localizações de grupos substituintes pelos números dos átomos de carbono aos quais eles estão ligados:



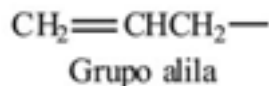
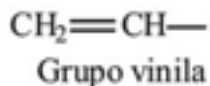
Regra 4: Numere os cicloalcenos substituídos de forma que dê aos átomos de carbono da ligação dupla os menores números no primeiro ponto de diferença. Com cicloalcenos substituídos não é necessário especificar a posição da ligação dupla uma vez que ela sempre começará com C1 e C2:



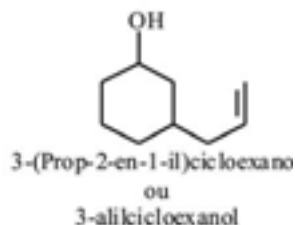
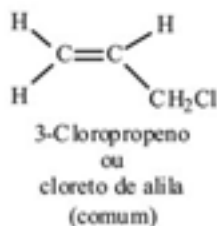
Regra 5: Dê nome aos compostos contendo uma ligação dupla e um grupo alcoólico como alcenóis (ou cicloalcenóis) e dê ao carbono do álcool o menor número:



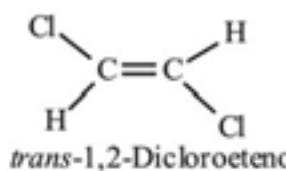
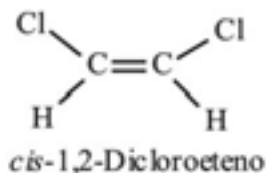
Regra 6: Dois grupos alcenila frequentemente encontrados são o grupo *vinila* e o grupo *alila*



No caso da nomenclatura substitutiva, esses grupos são chamados *etenila* e *prop-2-en-1-ila*, respectivamente. Vejamos alguns exemplos:



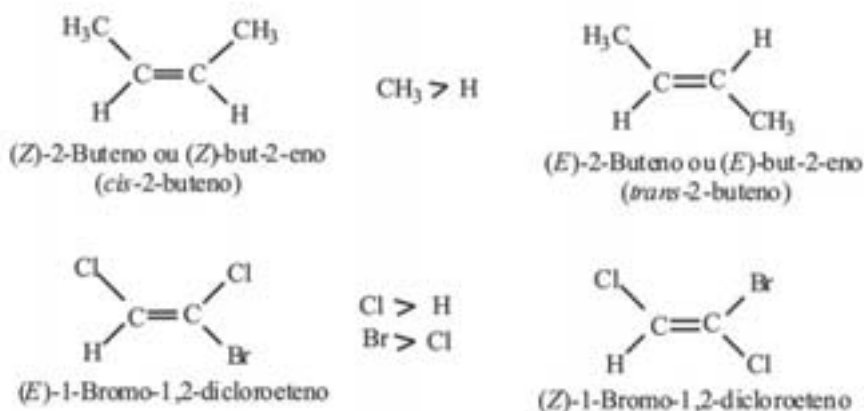
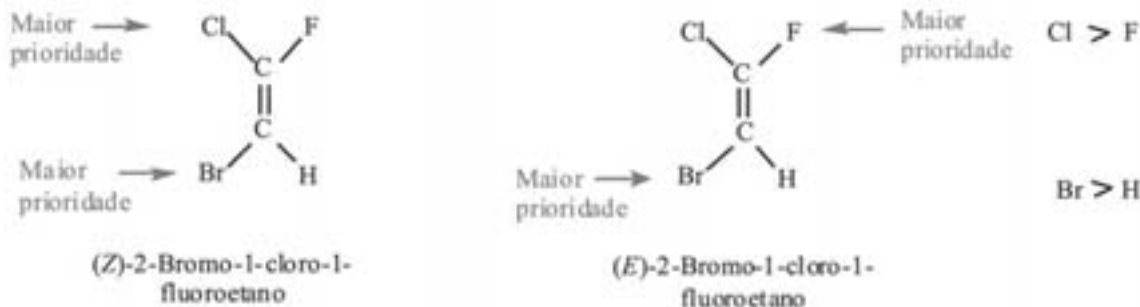
Regra 7: Se dois grupos idênticos estão do mesmo lado da ligação dupla, o composto pode ser designado *cis*; se eles estão em lados opostos, o composto pode ser designado *trans*:



SISTEMA DE NOMENCLATURA (*E*)-(*Z*) PARA OS DIASTEREOISÔMEROS DOS ALCENOS

Vimos no capítulo de estereoquímica que o sistema *cis/trans* é utilizado apenas para alcenos. Entretanto, é preciso que fique bem claro que este sistema de nomenclatura é útil apenas para alcenos dissubstituídos. Para alcenos tri e tetrassubstituídos estes termos (*cis/trans*) tornam-se ambíguos e outro sistema de nomenclatura faz-se necessário. No sistema (*E*)-(*Z*), examinamos os dois grupos ligados a um átomo de carbono da ligação dupla e decidimos qual tem a maior prioridade. Então, repetimos essa operação no outro átomo de carbono. Este sistema funciona para todos os casos e é baseado nas prioridades dos grupos na *convenção de Cahn-Ingold-Prelog*, na qual os substituintes são numerados em cada um dos carbonos da dupla ligação. Quando os substituintes de maior prioridade (maior número atômico) estiverem do mesmo lado da ligação dupla, o alceno é denominado *Z* (alemão: *zusammen*, significando juntos); e quando os subs-

tituintes de maior prioridade estiverem em lados opostos da ligação dupla, o alceno é denominado **E** (alemão: entgegen, significando oposto).



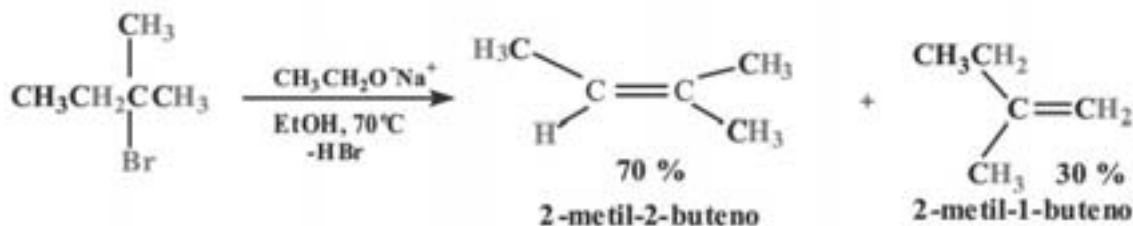
MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ALCENOS

Alcenos podem ser preparados principalmente a partir de reações de eliminação de álcoois, haletos e sulfonatos de alquila.

Base

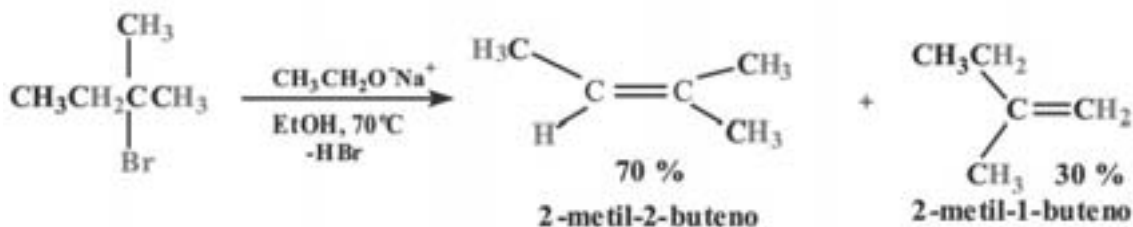
Composto capaz de reagir com um próton.

1. A partir de haletos de alquila e sulfonatos de alquila (eliminação bimolecular)

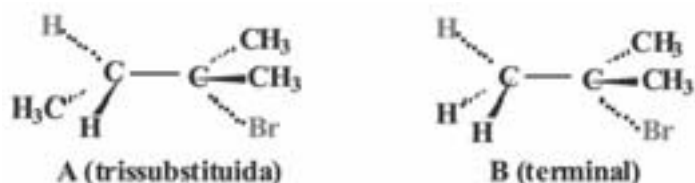


Lembrem que a regiosseletividade nas reações E2 depende da **base**

Em muitos substratos a eliminação pode ocorrer em mais de uma direção, dando origem a duplas isoméricas. Em tais casos é possível controlar qual o hidrogênio é atacado, *regiosseletividade*.



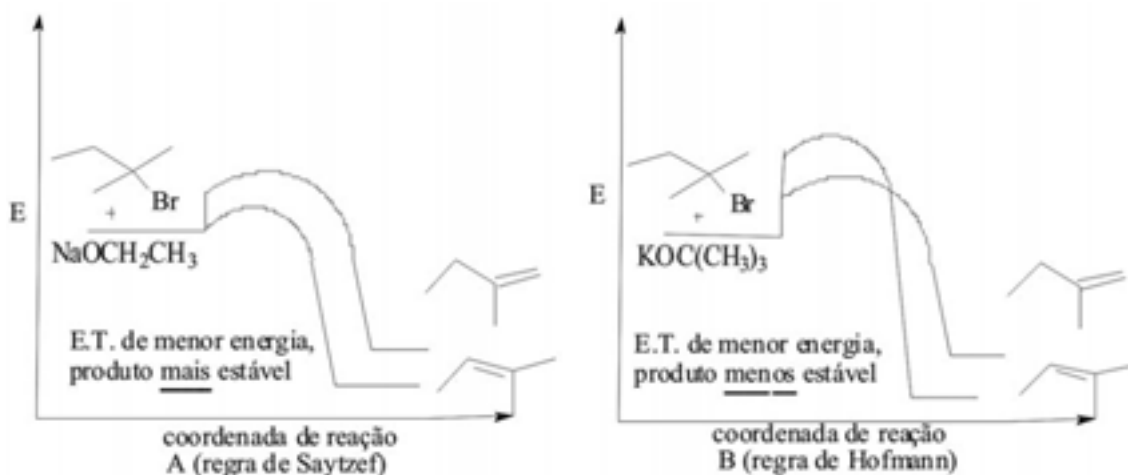
Atentem para o fato de que a dupla ligação trissubstituída é o produto mais estável.



A eliminação do HBr procede pelo ataque da base ao hidrogênio vicinal situado *ANTI* ao grupo abandonador. Para um melhor entendimento, veja o que acontece no estado de transição:

- Ruptura da ligação C-H (desprotonação pela base);
- Formação parcial da dupla ligação (clivagem da ligação C-Br);

Re-hibridização dos carbonos reagentes de sp^3 para sp^2 para fornecer os dois orbitais p da dupla que se forma.



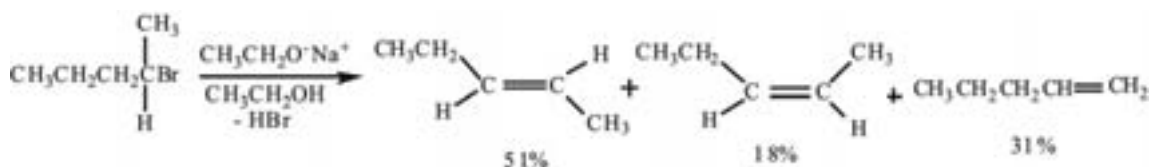
Com uma base volumosa, o E.T. de menor energia agora favorece a formação do produto menos estável.

REGRA DE SAYTZEV: a dupla ligação forma-se preferencialmente entre o carbono que contém o grupo abandonador e o átomo de carbono adjacente mais substituído que contém o hidrogênio (formação da dupla mais substituída).

REGRA DE HOFMANN: quando uma base muito volumosa é utilizada, a energia do E.T. para o produto mais estável é aumentada por interferências estéricas relativas ao isômero menos substituído. Neste caso, há preferência de formação do produto menos substituído.

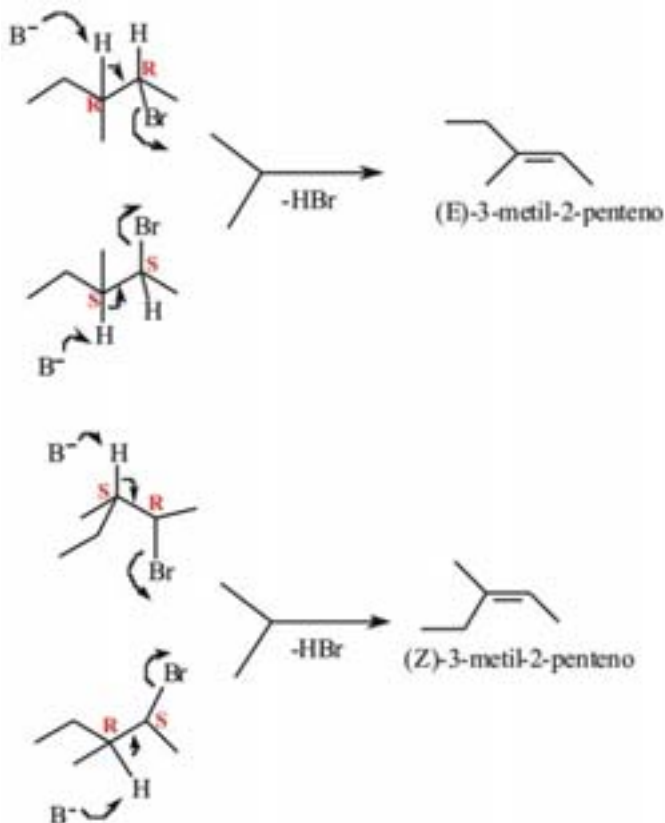
- Reações *E2* frequentemente favorecem o isômero *trans* sobre o *cis*. Dependendo da estrutura do substrato alquil, as reações *E2* podem levar a misturas de alcenos *cis* e *trans*, em alguns casos com seletividade.

Exemplo: desidrobromação estereosseletiva do 2-bromo-pentano



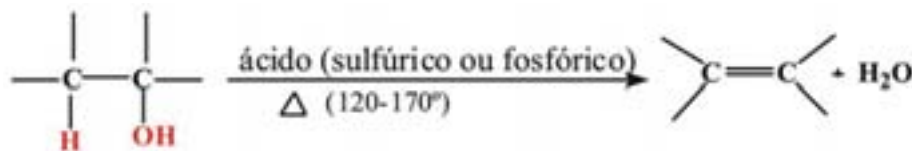
- Alguns processos *E2* são estereoespecífico: Vejamos o exemplo abaixo

Estereoespecificidade na reação *E2* do 2-bromo-3-metilpentano



A PARTIR DA DESIDRATAÇÃO DE ÁLCOOIS

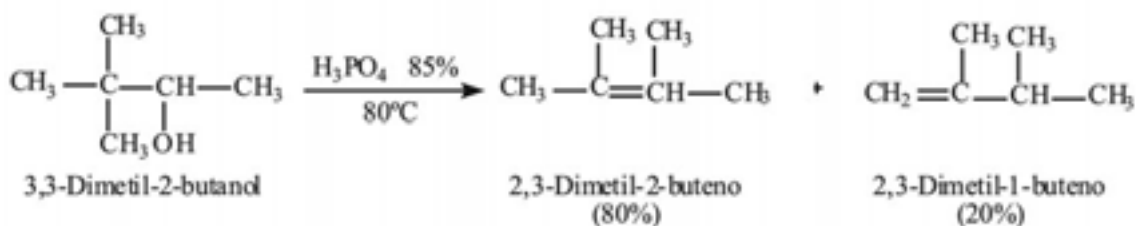
Tratamento de álcoois com ácido mineral a temperaturas elevadas resulta na formação de alcenos por perda de água. A reação procede via mecanismos *E1* ou *E2*.



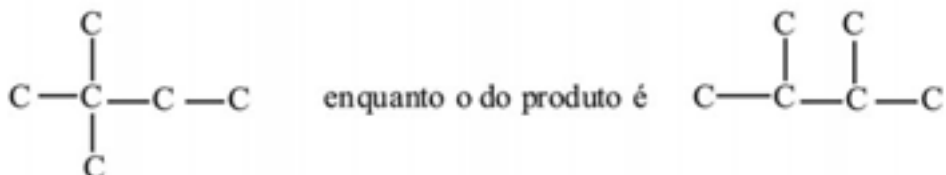
A temperatura e a concentração do ácido necessárias para desidratar um álcool dependem do substrato álcool:

- Álcoois primários: são os mais difíceis de desidratar. A desidratação do etanol, por exemplo, requer ácido sulfúrico concentrado e uma temperatura de 180°C.
- Álcoois secundários: normalmente desidratam sob condições amenas. O cicloexanol, por exemplo, desidrata em ácido fosfórico 85% a 165-170°C.
- Álcoois terciários: geralmente são tão facilmente desidratados que condições extremamente amenas podem ser utilizadas. O álcool *tert*-butílico, por exemplo, desidrata em ácido sulfúrico aquoso 20% a uma temperatura de 85°C.

Atenção para o fato de que os álcoois primários e secundários também sofrem rearranjos de seus esqueletos de carbono durante a desidratação. Vejamos então um exemplo de reação que ocorre com rearranjo, a desidratação do 3,3-dimetil-2-butanol:



Observe que o esqueleto de carbono do reagente é

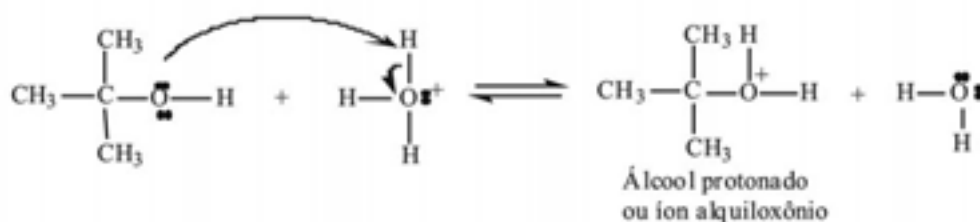


Observem que essa reação envolve a migração de um grupo metila de um carbono para o próximo, de tal maneira que forme um carbocátion mais estável.

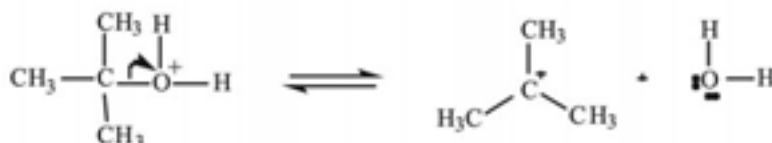
MECANISMO PARA A DESIDRATAÇÃO DE ALCOÓIS SECUNDÁRIOS E TERCIÁRIOS: UMA REAÇÃO E1

O mecanismo é uma reação E1 na qual o substrato é um álcool protonado (ou um íon alquiloxonio). Vejamos como exemplo a reação de desidratação do álcool *tert*-butílico:

Etapa 1. Reação ácido-base, um próton é rapidamente transferido do ácido para um dos pares de elétrons não-compartilhados do álcool:

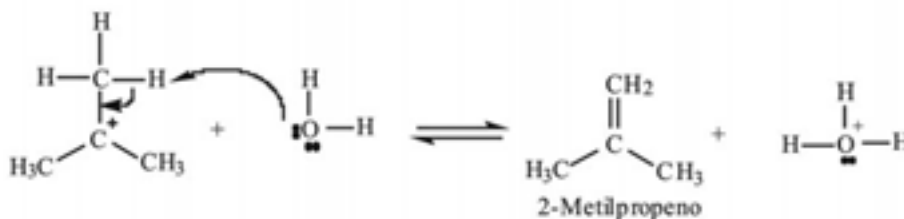


Etapa 2. Quebra heterolítica da ligação carbono-oxigênio. A presença da carga positiva no oxigênio do álcool protonado enfraquece todas as ligações do oxigênio. Neste caso o grupo abandonador é uma molécula de água.



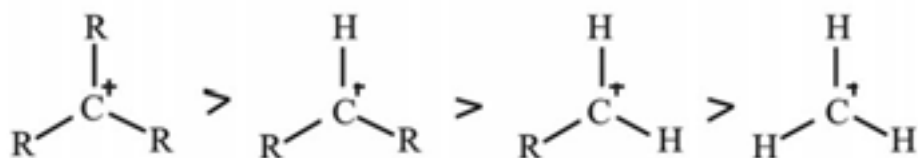
Esta é a etapa lenta da reação, ou seja, a etapa que controla a velocidade da reação.

Etapa 3. O carbocátion transfere um próton para uma molécula de água. O resultado é a formação de um íon hidrônio e um alceno:



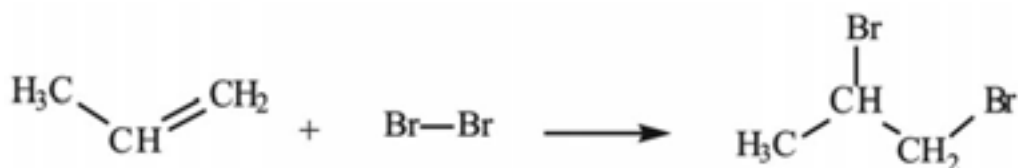
Na desidratação de álcoois secundários e terciários a etapa mais lenta é a formação do carbocátion (Etapa 2).

Estabilidade do Carbocátion

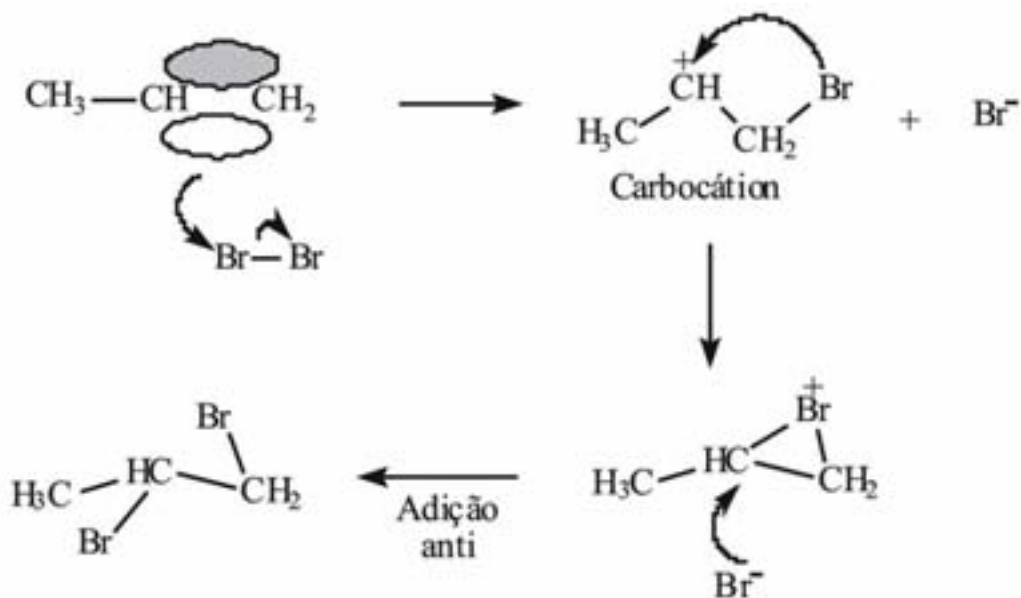


Reações típicas dos alcenos:

Adição de Halogênios (X₂, X = Cl, Br, I) - ADIÇÃO ANTI:

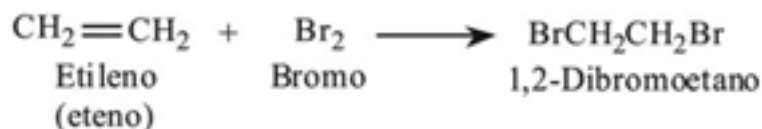


A reação ocorre via *carbocátions*. A nuvem δ polariza a ligação Br^{δ+}Br, provocando a sua dissociação heterolítica e a formação de um carbocátion.



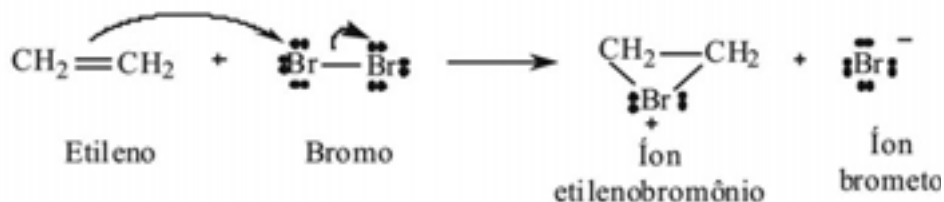
Br⁻ (uma base de Lewis) adiciona então ao carbocátion. A adição efetua-se do lado *oposto* àquele a que se encontra o outro átomo de Br (adição *anti*), devido a razões estereoquímicas. No caso do cloro a reação é menos estereoespecífica.

Reação completa:

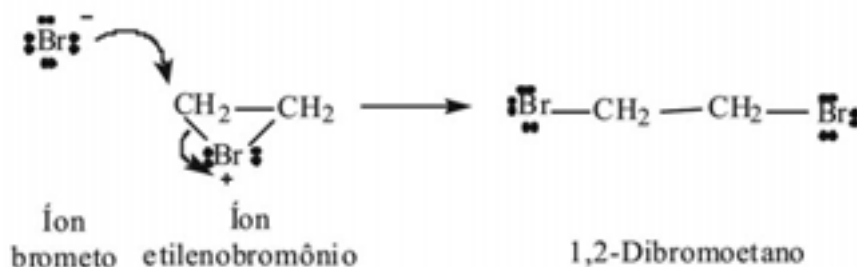


Mecanismo:

Passo 1. Reação do etileno e bromo para um íon bromônio intermediário:

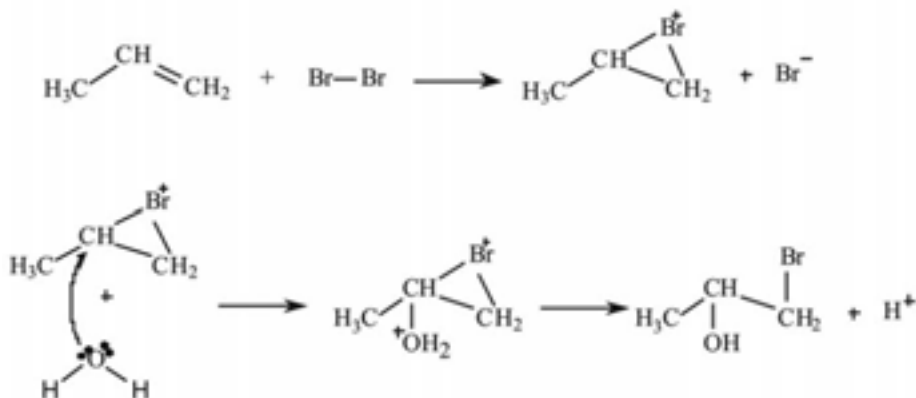


Passo 2. Ataque nucleofílico do ânion brometo ao íon bromônio:



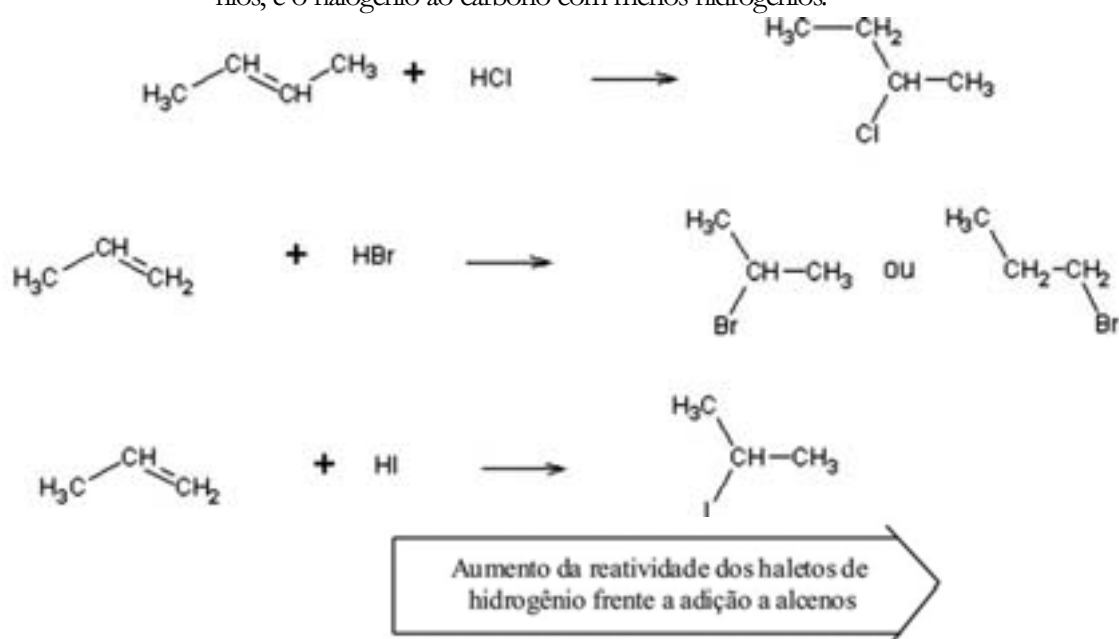
FORMAÇÃO DE HALOIDRINAS – ADIÇÃO ANTI

Quando se faz um halogênio (cloro e bromo) reagir com um alceno em meio aquoso forma-se uma halodrina: uma molécula com um átomo de halogênio e um grupo hidroxila em átomos de carbonos adjacentes. A adição é *anti*, ou seja, o halogênio e o grupo hidroxila adicionam-se em lados opostos.



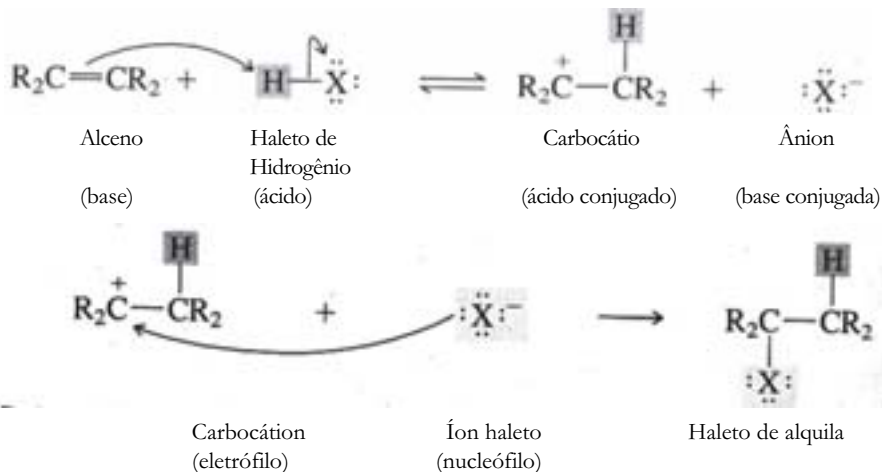
ADIÇÃO ELETROFÍLICA DE HALETOS DE HIDROGÊNIO

A adição de haletos de hidrogênio progride por carbocátions, tal como a formação das halodrinas (vistas anteriormente). Nesses casos observa-se a regra de Markovnikov: quando um alceno substituído assimetricamente reage com um haleto de hidrogênio, o hidrogênio liga-se ao carbono que tem o maior número de hidrogênios, e o halogênio ao carbono com menos hidrogênios.



$\text{HF} \ll \text{HCl} \ll \text{HBr} \ll \text{HI}$
 Velocidade de adição lenta Velocidade de adição rápida
 Ácido fraco Ácido forte

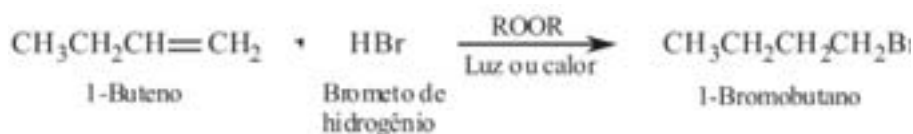
Mecanismo de Adição do Haleto de Hidrogênio (regiosseletividade):



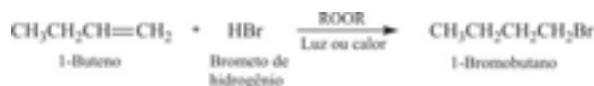
MECANISMO DE ADIÇÃO DO BROMETO DE HIDROGÊNIO (HBR) AO 1-BUTENO VIA RADICAL LIVRE

No caso do HBr, a adição pode ocorrer, em condições especiais, de modo *contrário* ao previsto na regra de Markovnikov. Isto ocorre quando se efetua a reação em presença de radicais (p. ex: peróxidos). Nestes casos, o HBr é cindido *homoliticamente* pelos radicais presentes, dando origem a dois radicais: H· e Br·. O radical Br· adicionará ao carbono com mais hidrogênios (por ter mais espaço livre à sua volta) dando origem a um radical no outro carbono da ligação. Este radical reagirá então com H·, completando a reação.

A reação total:



O mecanismo:

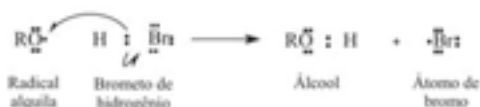


(a) Iniciação:

Passo 1. Dissociação de um peróxido em dois radicais alquila:



Passo 2. Abstração do átomo de hidrogênio do brometo de hidrogênio por um radical alquila:

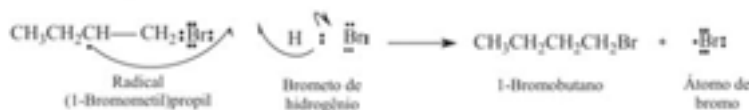


(b) Propagação da cadeia:

Passo 3. Adição de um átomo de bromo ao alceno

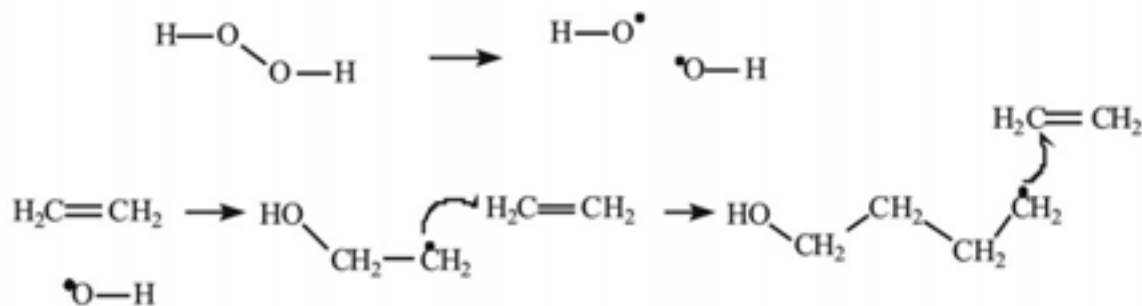


Passo 4. Abstração de um átomo de hidrogênio de um brometo de hidrogênio por um radical livre formado no passo 3.



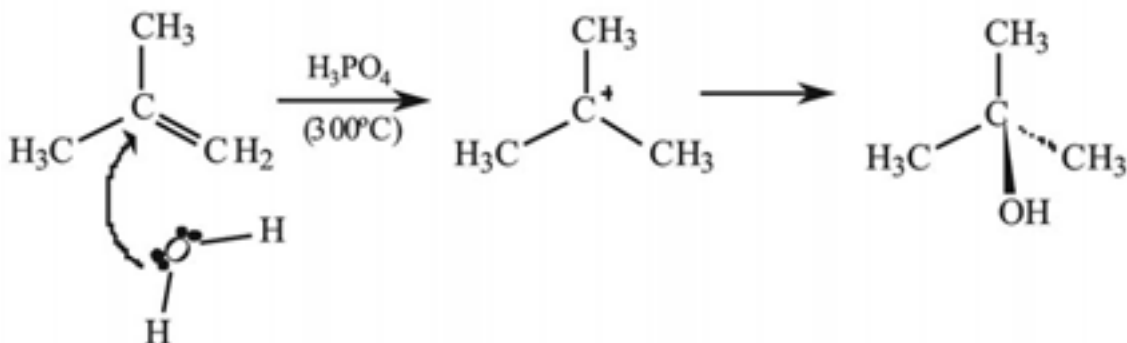
POLIMERIZAÇÃO (PVC, POLIETILENO)

A polimerização é uma reação radicalar. Pode ser convenientemente iniciada por cisão fotolítica do peróxido de hidrogênio. Os radicais assim formados atacam as ligações duplas, originando novos radicais, que voltarão a atacar outras moléculas de monômero. A reação repetir-se-á umas centenas de vezes, dando origem a misturas de polímeros de tamanhos variáveis. A reação terminará quando dois radicais reagirem entre si, dando origem a uma ligação simples.



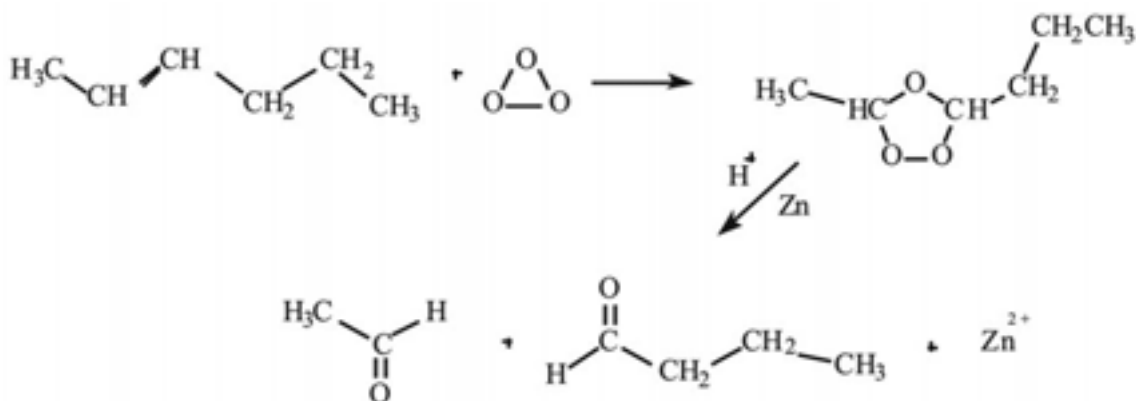
HIDRATAÇÃO

A hidratação das olefinas origina os **álcoois**. Usa-se ácidos fortes como catalisadores da reação: o H^+ adiciona à ligação dupla no átomo de carbono mais hidrogenado, gerando um íon carbônio mais estável, que será atacado por água dando origem ao álcool correspondente.



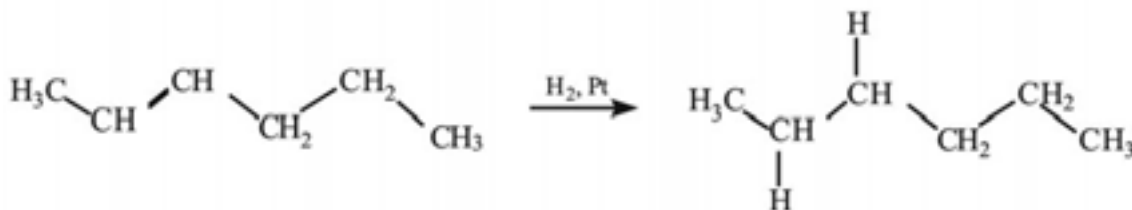
OZONÓLISE

O ozônio é um agente oxidante fortíssimo. A reação de um alceno com ozônio, após tratamento com ácido e zinco metálico, dá origem a dois compostos carbonílicos (aldeídos ou cetonas). A análise destes compostos permite identificar a posição da ligação dupla no alceno original, uma vez que os grupos carbonílicos se formam nos carbonos que se encontravam ligados por uma ligação dupla.



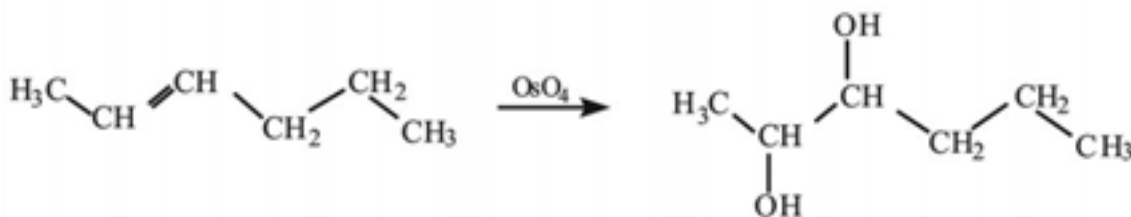
HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA

É possível efetuar a redução de um alceno ao alceno correspondente utilizando hidrogênio molecular como agente redutor na presença de catalisadores (de Pt, Ni, Rh). Neste caso os hidrogênios ligam-se ao mesmo lado (face) da ligação dupla, originando um produto de adição *cis*.



OXIDAÇÃO A GLICÓIS DIIDROXILAÇÃO VICINAL

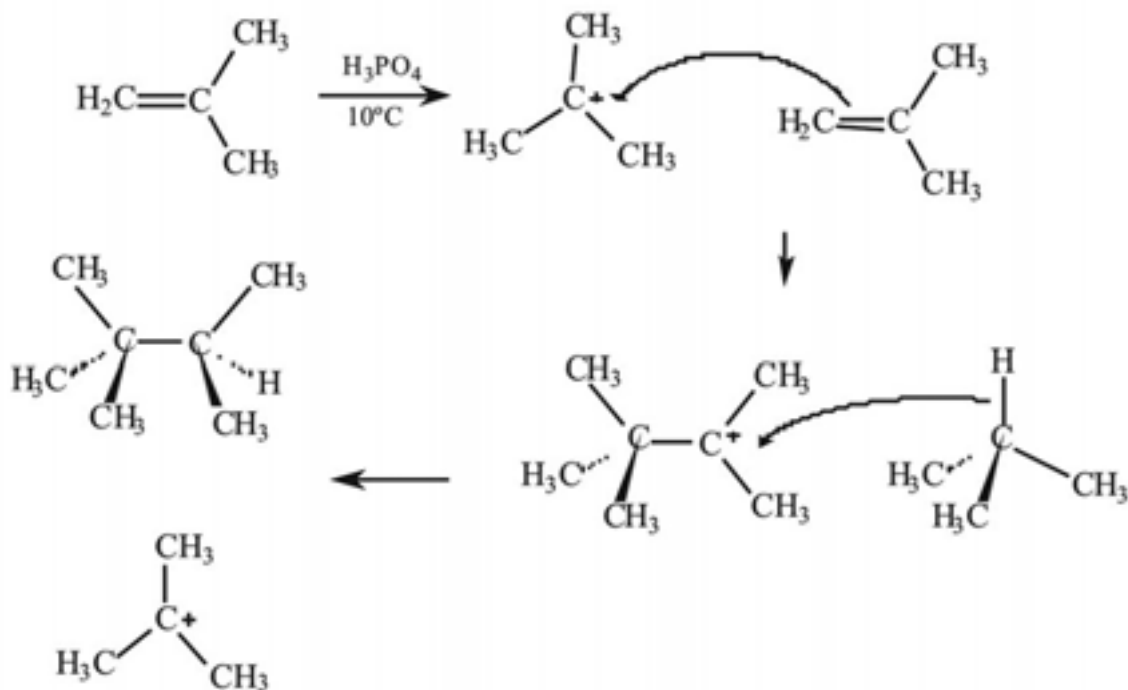
A oxidação dos alcenos com KMnO_4 ou OsO_4 fornece glicóis (1,2-dióis):



Esta reação é estereoespecífica: na oxidação de um cicloalceno com KMnO_4 ou OsO_4 , o glicol que se forma possuirá sempre os dois grupos OH em posição *cis*. A oxidação com KMnO_4 apresenta o inconveniente de frequentemente provocar a oxidação completa do alceno a ácidos carboxílicos.

ALQUILAÇÃO

Alquilar uma molécula consiste em introduzir-lhe grupos alquil (i.e. radicais metil, etil, propil, etc.). Os alcenos podem ser alquilados sob catálise ácida a baixas temperaturas.



A alquilação é utilizada para obter compostos ramificados.

CONCLUSÃO

Esta aula nos deu oportunidade de trabalharmos os conceitos necessários para o entendimento dos mecanismos que regem as reações de obtenção de alcenos, bem como das reações de adição eletrofílica em átomos de carbonos insaturados, mas precisamente dos alcenos. Também nos deu informações úteis a respeito da estereoquímica das reações envolvidas.

RESUMO

A química dos alcenos se baseia na produção de materiais de estrutura, resistência, elasticidade e funções bastante diferentes. Os alcenos apresentam um grande número de reações, na maior parte adições à dupla ligação, as quais levam a compostos saturados. Muitos alcenos têm estereoquímica definida (*E* ou *Z*). Nesta classe de compostos a ligação dupla é o grupo funcional. Assim, este grupo determina as reações características dos alcenos.

A hibridização dos átomos de carbono no alceno é do tipo sp^2 . A ligação $C=C$ confere aos alcenos uma geometria planar, com o ângulo de aproximadamente 120° entre as ligações. O comprimento da ligação $C=C$ (1,33 Å) é menor que o da ligação $C-C$ dos alcanos. A ligação σ entre um carbono sp^2 e um carbono sp^3 tem comprimento intermediário entre a ligação dupla e a simples.

Nesta aula estudamos as principais reações dos alcenos: adição catalítica de hidrogênio que leva a formação de alceno; adição de haletos de hidrogênio, dando como produto haletos de alquila; adição de halogênios com formação de di-halogenetos de alquila; hidratação, com formação de álcoois mais substituídos; ozonólise, com formação de compostos carbonílicos, aldeídos e/ou cetonas; hidroboração, com formação de álcoois menos substituídos; alquilação e polimerização. Também fizemos algumas considerações a respeito de alguns aspectos pertinentes da estereoquímica envolvida nas reações.





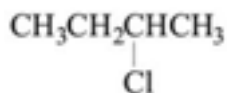
ATIVIDADES

1. De a configuração dos produtos obtidos das seguintes reações:

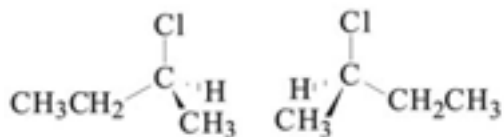
- 1-buteno + HCl
- 1-buteno + HBr + peróxido
- 3-metil-3-hexeno + HBr + peróxido
- Cis-3-hepteno + Br₂
- Trans-3-hepteno + Br₂
- Trans-3-hexeno + Br₂

Resolução:

a) Comece desenhando os produtos, sem se preocupar com sua configuração, para verificar se a reação criou algum carbono assimétrico. A seguir determine a configuração dos produtos, prestando atenção na configuração do reagente, em quantos carbonos assimétricos são formados e no mecanismo da reação. Começemos pelo item a.



O produto tem um carbono assimétrico, por isso quantidades iguais dos enantiômeros R e S serão formados.

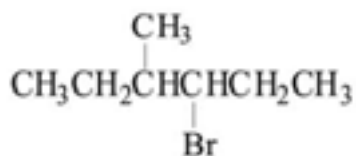


b)

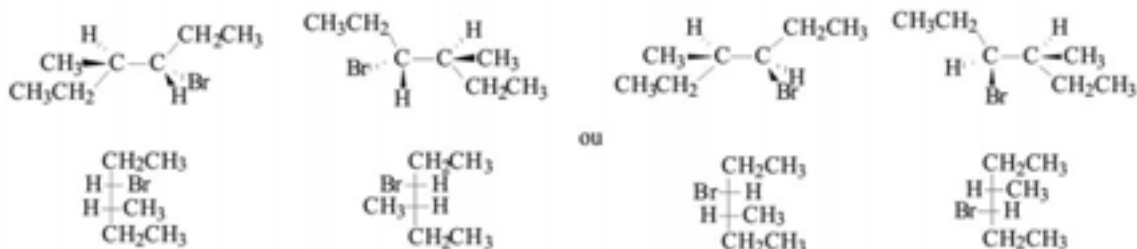


O produto não tem um carbono assimétrico, portanto ele não tem estereoisômeros.

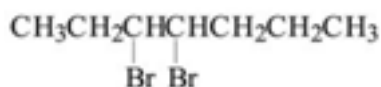
c)



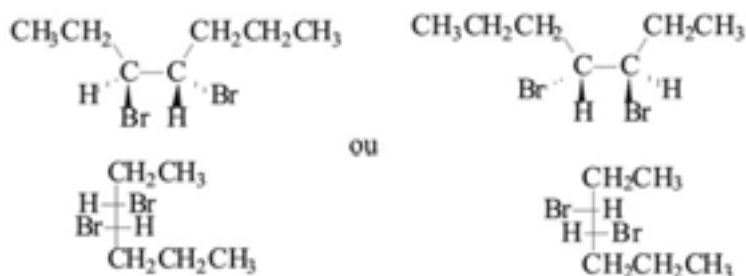
Dois carbonos assimétricos foram criados no produto. Como a reação forma um intermediário radicalar, dois pares de enantiômeros são formados.



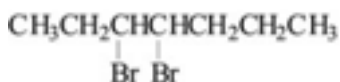
d)



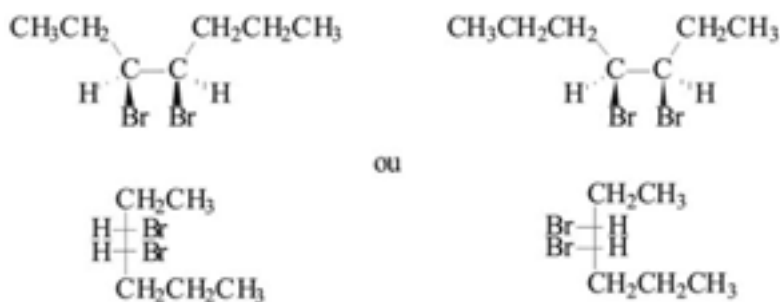
Dois carbonos assimétricos foram criados no produto. Como o reagente é cis e a adição de Br_2 é anti, os enantiômeros treo são formados.



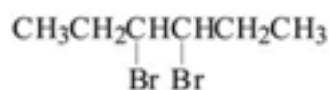
e)



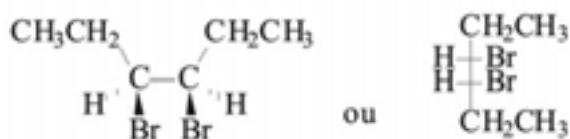
Dois carbonos assimétricos foram criados no produto. Como a reação é trans a adição de Br_2 é anti, os enantiômeros eritro são formados.



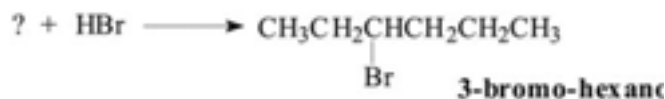
f)



Dois carbonos assimétricos foram criados no produto. Como o reagente é trans e a adição de Br_2 é anti, seriam esperados os enantiômeros eritro. Entretanto, os dois carbonos assimétricos estão ligados aos mesmos quatro grupos, de modo que o produto eritro é uma substância meso. Nesse caso somente um estereoisômero é formado.

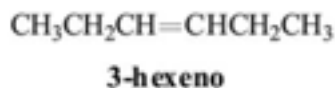
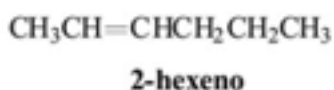


2. (a) Qual alceno deve ser usado para sintetizar o 3-bromo-hexano?

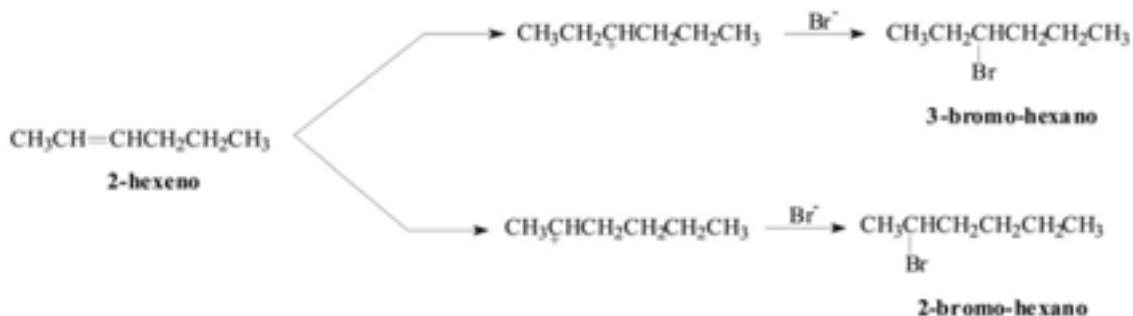


Resolução:

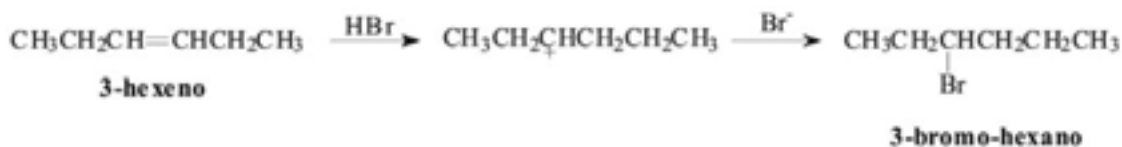
O melhor caminho para responder a esse tipo de pergunta é iniciar listando todos os alcenos que poderiam ser usados. Como você quer sintetizar um haleto de alquila que tem um bromo substituinte na posição C-3, o alceno deve ter um carbono sp^2 nessa posição. Dois alcenos se enquadram nesta descrição: 2-hexeno e 3-hexeno.



Como existem duas possibilidades, precisamos determinar a seguir se há alguma vantagem em usar uma ou outra. A adição de H^+ ao 2-hexeno pode formar dois carbocátions diferentes. Como os dois são carbocátions secundários, apresentam a mesma estabilidade; portanto, quantidades aproximadamente iguais de cada um serão formadas. Como resultado, metade dos produtos será 3-bromo-hexano e metade, 2-bromo-hexano.

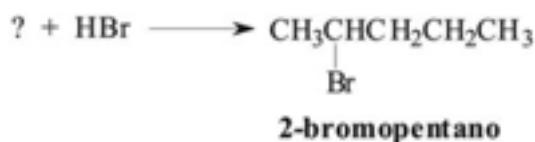


A adição de H^+ a cada um dos carbonos sp^2 do 3-hexeno, por outro lado, forma os mesmos carbocátions porque o alceno é simétrico. Portanto, todos os produtos serão o desejado 3-bromo-hexano.



Como todo haleto de alquila formado a partir do 3-hexeno é o 3-bromo-hexano, mas somente metade dos haletos de alquila formados a partir do 2-hexeno é o 3-bromo-hexano, o 3-hexeno é o melhor alceno a ser usado para preparar o 3-bromo-hexano.

(b) Qual alceno deverá ser usado para sintetizar o 2-bromopentano?

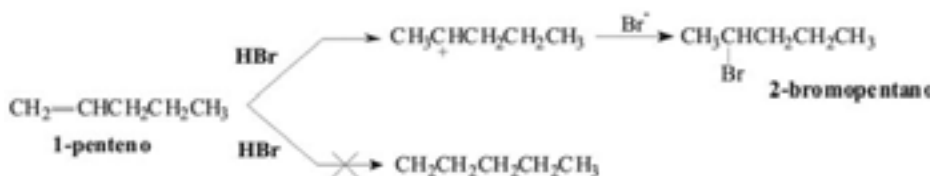


Resolução:

Tanto o 1-penteno como o 2-penteno podem ser usados porque ambos têm um carbono sp^2 na posição C-2.



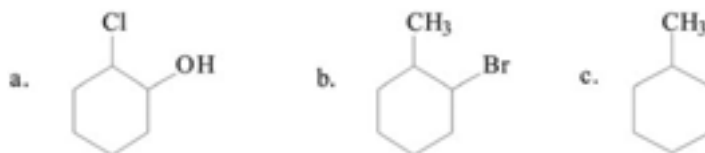
Quando H^+ se adiciona ao 1-penteno, um dos carbocátions que poderão ser formados é secundário e o outro é primário. Um carbocátion secundário é mais estável do que um carbocátion primário, tão instável que poucos, ou nenhum, serão formados. Então, o 2-bromopentano será o único produto de reação.



Quando H^+ se adiciona ao 2-penteno, por outro lado, cada um dos dois carbocátions que pode ser formado é secundário. Ambos são igualmente estáveis, de modo que poderão ser formados em quantidades iguais. Somente metade dos produtos formados na reação será o 2-bromopentano. A outra metade será o 3-bromopentano.

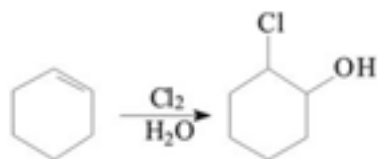
Como todo haleto de alquila formado a partir do 1-penteno é o 2-bromopentano, mas somente metade dos haletos de alquila formados a partir do 2-penteno é o 2-bromo pentano, o 1-penteno é o melhor alceno a ser usado para preparar o 2-bromopentano.

3. Partindo de um alceno, indique como cada uma das seguintes substâncias podem ser sintetizadas:

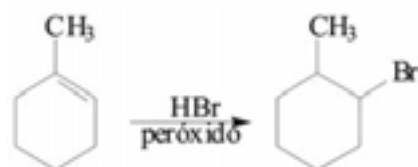


Resolução:

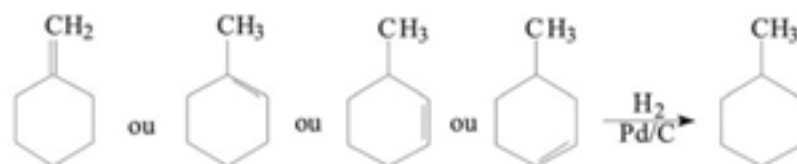
a) O único alceno que pode ser usado para a síntese é o ciclo-hexeno. Para se conseguir os substituintes desejados no anel, o cicl-hexeno deve reagir com Cl_2 em solução aquosa na qual o nucléofilo será água.



b) O alceno que deve ser usado aqui é o 1-meticiclo-hexeno. Para se conseguir os substituintes nas posições desejadas, o eletrófilo na reação deve ser o bromo radicalar. Portanto, os reagentes necessários para reagir com o 1-meticiclo-hexeno são HBr e um peróxido.



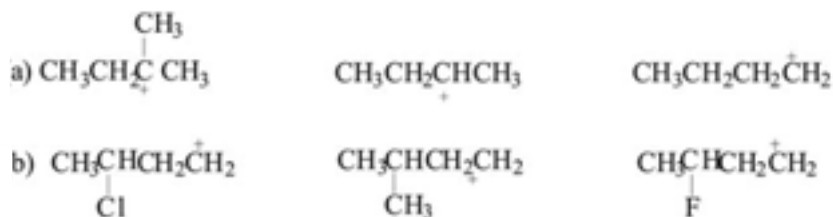
c) Na tentativa de sintetizar um alceno a partir de um alceno, o alceno deve sofrer uma reação de hidrogenação catalítica. Vários alcenos podem ser usados para esta síntese.



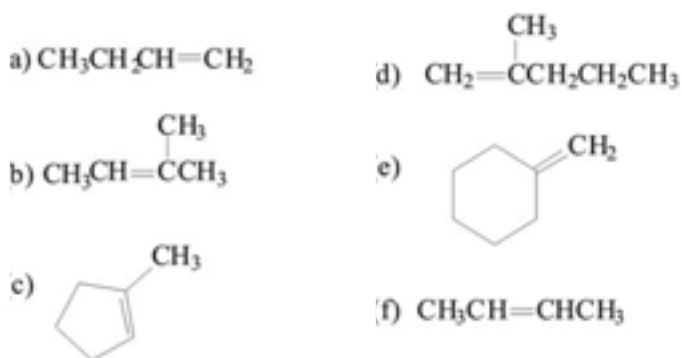
AUTO-AVALIAÇÃO



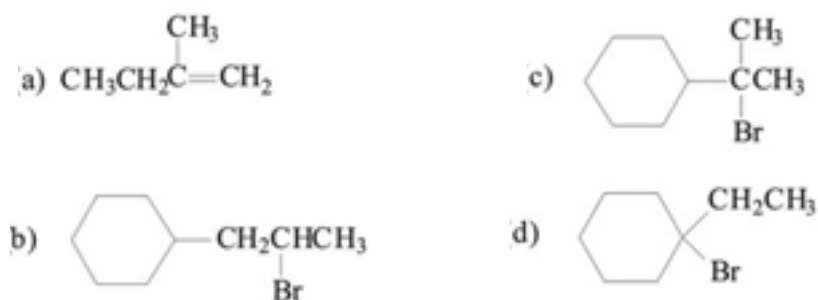
1. Coloque os carbocátions em ordem decrescente de estabilidade.



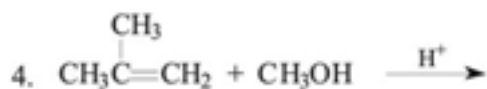
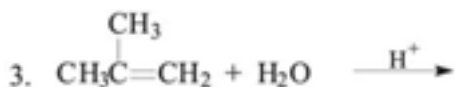
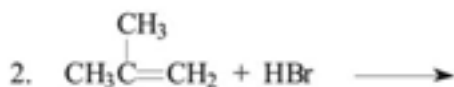
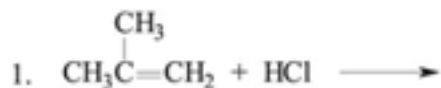
2. Qual será o produto majoritário obtido para a adição de HBr a cada uma das seguintes substâncias:



3. Qual alceno deve ser usado para sintetizar cada um dos seguintes brometos de alquila?



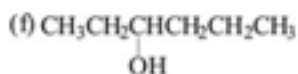
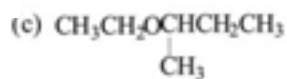
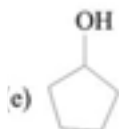
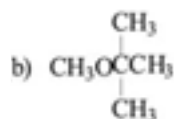
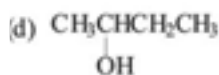
4. (a) Dê o produto majoritário para cada uma das seguintes reações



b) O que todas as reações têm em comum?

(c) O que torna as reações diferentes?

5. Como poderiam ser preparadas as seguintes substâncias usando um alceno como material de partida?

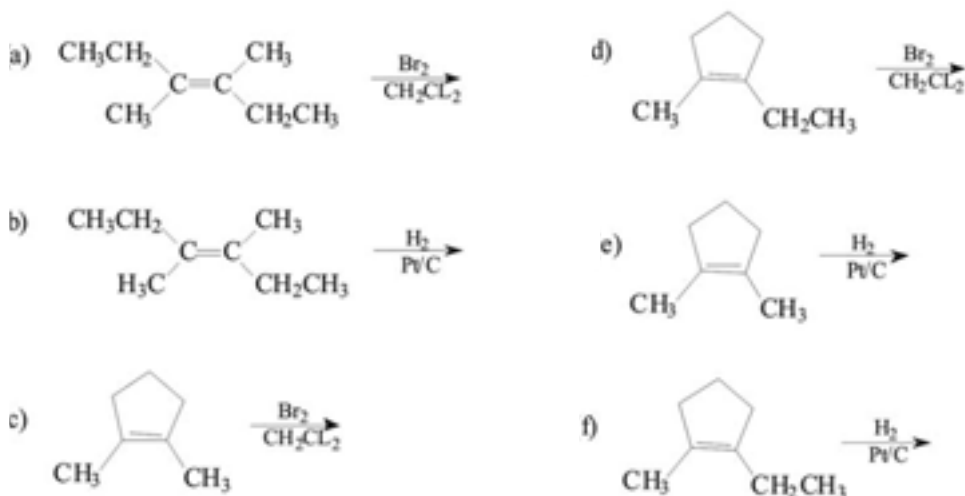


6. (a) Quais estereoisômeros são formados na seguinte reação?



(b) Qual estereoisômero é formado em maior rendimento?

7. Quais estereoisômeros você esperaria obter de cada uma das seguintes reações?



8. Quando Br_2 adiciona a um alceno com diferentes substituintes em cada um dos dois carbonos hibridizados em sp^2 , tais como o *cis*-2-hepteno, são obtidas quantidades iguais dos dois enantiômeros *treo*, mesmo que seja mais fácil Br^- atacar o átomo de carbono menos impedido estericamente do íon bromônio. Explique por que quantidades iguais dos estereoisômeros são obtidas.

9. Qual seria o produto majoritário da reação 2-metil-2-buteno com cada um dos seguintes reagentes?

- HBr
- HBr + peróxido
- HI
- HI + peróxido
- ICl
- H_2/Pd
- Br_2 + excesso de NaCl
- $\text{Hg}(\text{OAc})_2, \text{H}_2\text{O}$; seguido por NaBH_4
- H_2O + traços de HCl
- $\text{Br}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$

l) $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$

m) $\text{Br}_2/\text{CH}_3\text{OH}$

n) BH_3/THF ; seguido por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$

o) $\text{Hg}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2 + \text{CH}_3\text{OH}$; seguido por NaBH_4



PRÓXIMA AULA

Continuaremos o nosso estudo com os hidrocarbonetos insaturados – DIENOS e ALCINOS.

REFERÊNCIA

SOLOMOS, T.W.G.; CRAIG, B. F. **Química Orgânica**. v. 1. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

VOLLHARDT, K. P. C; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.

BRUCE, P.Y. **Química Orgânica**. v. 1. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.