

Adição em alcenos e alcinos

João Antônio Pimentel



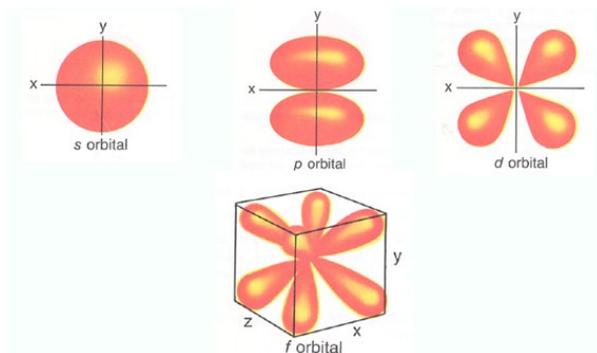
1 Introdução

1.1 Cadeias saturadas e insaturadas

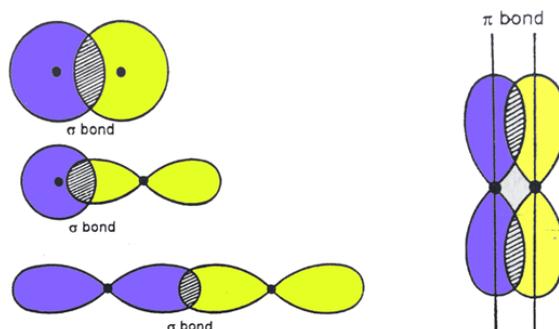
No início do estudo da química orgânica, somos apresentados ao conceito de insaturação, que nada mais do que é uma classificação de cadeias carbonicas. Na química orgânica, um composto saturado é aquele que resiste a reações de adição, isso ocorre por conta da ausência de ligações pi na molécula. Uma espécie insaturada é aquela que possui ligações pi, sendo assim mais favorável a reações de adição.

1.2 Ligações σ e π

Com o avanço da teoria do orbital molecular (TOM), os químicos identificaram 4 tipos de orbitais diferentes, denominados de s, p, d e f, cada um com um formato único. Os orbitais s são esféricos, com o núcleo em seu centro, os orbitais p possuem formato de halteres e os orbitais d e f se parecem com trevos de quatro folhas.



Quando dois orbitais atômicos incompletos (com apenas um elétron) se interpenetram em um mesmo eixo, uma ligação **sigma** (σ) é formada, a ligação σ é o tipo de ligação covalente mais forte que existe. Já as ligações **pi** (π) são formadas a partir da superposição lateral de dois orbitais p, a ligação π é mais fraca que a ligação σ . Abaixo podemos ver como as ligações sigma e pi são formadas.



Para compreender como as reações de adição ocorrem, precisamos ser capazes de identificar ligações σ e π na molécula, para isso podemos criar uma tabela com os tipos de ligação e os tipos de compartilhamento:

Tipo de ligação	Tipo de compartilhamento
Simples	1 sigma
Dupla	1 sigma e 1 pi
Tripla	1 sigma e 2 pi

2 Adição em alcenos

2.1 Hidrogenação

A reação de hidrogenação é uma reação exotérmica que ocorre a partir da adição de H_2 à alcenos com o objetivo de produzir alcanos, a reação de hidrogenação ocorre de maneira muito lenta sem ajuda de um catalisador, por esse motivo utilizamos metais de transição para aumentar a velocidade da reação, o catalisador mais utilizado em reações de hidrogenação é a platina, o paládio, o níquel e o ródio também são muito eficientes. Um exemplo é a reação do gás hidrogênio com o but-2-eno:

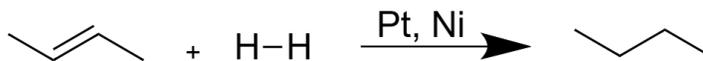
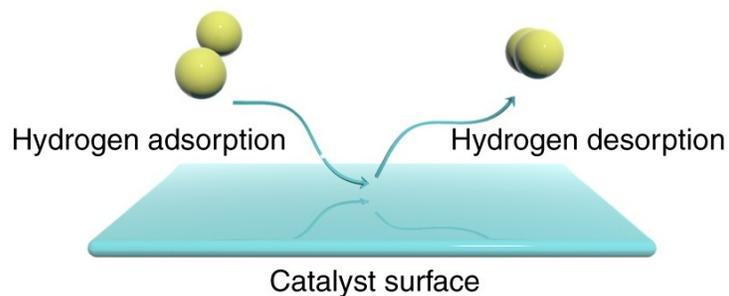


Figura 1



H₂ sendo adsorvido pelo metal

A reação ocorre com a quebra da ligação π juntamente com a adição de dois átomos de hidrogênio aos carbonos da dupla ligação.

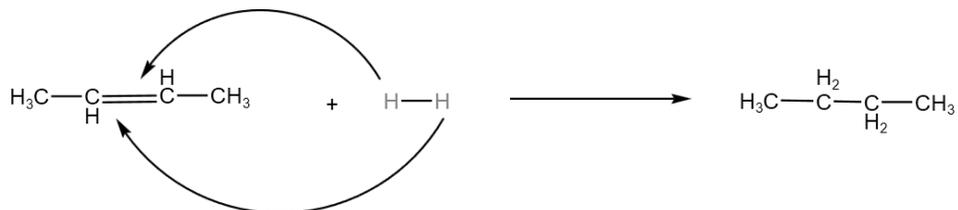


Figura 2

2.1.1 Estereoquímica da hidrogenação de alceno

O termo adição sin descreve a estereoquímica de reações, como hidrogenação, nas quais dois átomos ou grupos se adicionam à mesma face de uma ligação dupla. Quando átomos ou grupos se adicionam a faces opostas da ligação dupla, o processo é chamado de adição anti.

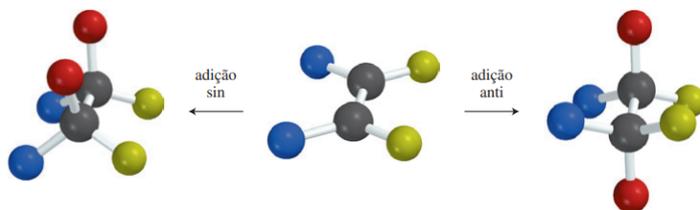
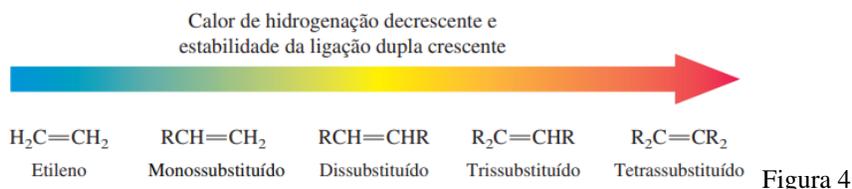


Figura 3

2.1.2 Calores de hidrogenação

Os calores de hidrogenação foram desenvolvidos com o intuito de explicar a diferença de estabilidade de alcenos que possuem a mesma fórmula molecular.

Quando realizamos a hidrogenação catalítica do 1-buteno, cis-2-buteno ou trans-2-buteno obtemos o butano, verificamos que o calor de hidrogenação do trans-2-buteno (4 kJ/mol) é inferior ao do cis-2-buteno (7 kJ/mol) que é inferior ao do 1-buteno. O padrão de estabilidade de alcenos pode ser determinado pelo calor de hidrogenação de acordo com o gráfico abaixo:



2.2 Halogenação

A reação de halogenação de alcenos é uma reação química de adição em que um halogênio, como o cloro (Cl_2) ou o bromo (Br_2), adiciona-se a um composto orgânico. Na reação de halogenação de alcenos, a dupla ligação carbono-carbono é quebrada e os halogênios são adicionados em cada um dos carbonos, a reação é bastante exotérmica e ocorre em condições ambiente, sem a necessidade de um catalisador. A reação de halogenação é amplamente utilizada na síntese de compostos orgânicos halogenados. Um exemplo de halogenação é mostrado abaixo:



O mecanismo dessa reação segue uma adição eletrofílica comum e pode ser observado a seguir:

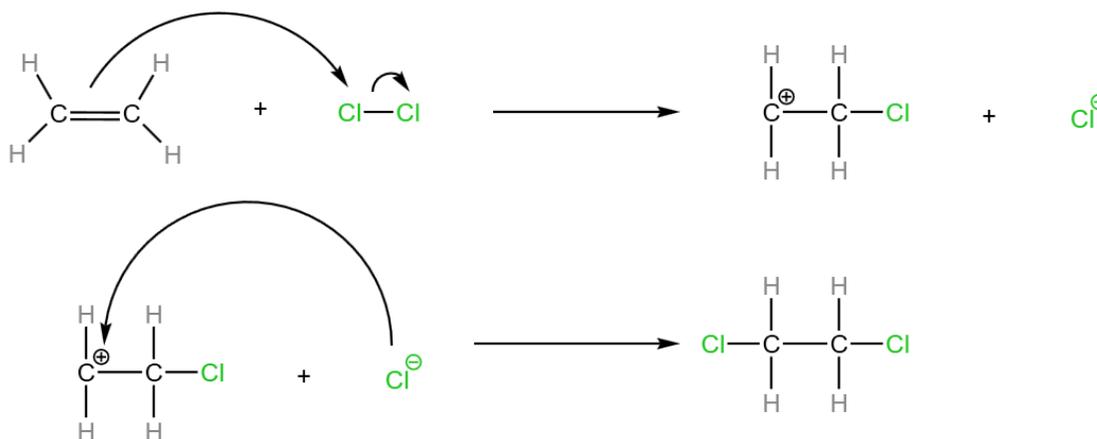
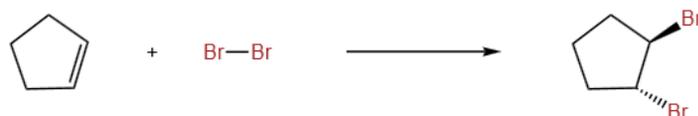


Figura 5

2.2.1 Estereoquímica da adição de halogênios

A adição de halogênios a cicloalcanos ilustra uma importante característica estereoquímica: a adição anti. Durante essa reação, os dois átomos de bromo presentes no Br₂ adicionam-se em faces opostas da ligação dupla.



Ao considerar o mecanismo da adição de halogênio, é importante levar em conta essas observações. Elas levam à conclusão de que um processo simples de "troca de ligação" em uma única etapa não é correto, pois um processo desse tipo envolveria uma adição sin e não seria consistente com a adição anti que observamos na prática.

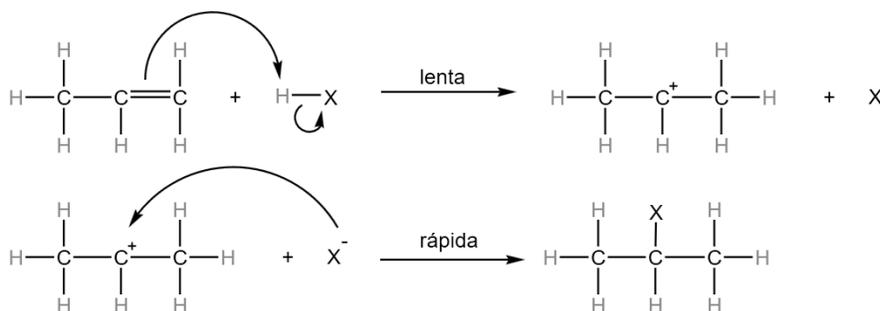
2.3 Adição de haletos de hidrogênio e hidratação

2.3.1 Adição de haletos de hidrogênio

A adição de haletos de hidrogênio a alcenos é uma reação muito importante em química orgânica. É uma reação de adição eletrofílica, na qual o HX adiciona-se ao alceno, produzindo um composto halogenado. A reação é geralmente realizada em meio ácido e pode envolver a formação de um carbocátion intermediário.

A adição de HX a um alceno ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, o alceno atua como nucleófilo e ataca o átomo de hidrogênio do ácido. Isso resulta na formação de um carbocátion intermediário e um ânion halogeneto. Existem duas possibilidades de formação de carbocátion, podemos formar um carbocátion primário ou secundário, mas lembre-se que um carbocátion secundário é mais estável do que um primário por efeito indutivo, por isso o hidrogênio prefere se realocar no carbono primário.

Na segunda etapa, o ânion halogeneto atua como nucleófilo e ataca o carbocátion intermediário. Isso resulta na formação do composto halogenado final. O mecanismo da reação é mostrado abaixo:



2.3.2 Hidratação

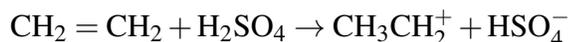
As reações de hidratação de alcenos são um interessante tópico na química orgânica. Essas reações envolvem a adição de uma molécula de água (H_2O) ao grupo funcional de um alceno para formar um álcool. Existem dois tipos de hidratação: hidratação ácida e hidratação básica.

Hidratação em meio ácido

A hidratação ácida é uma reação que ocorre em presença de um ácido forte como catalisador. O ácido mais comumente utilizado é o ácido sulfúrico (H_2SO_4). A hidratação ácida ocorre em duas etapas:

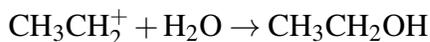
- Adição de Próton

Na primeira etapa, o alceno reage com o próton (H^+) do ácido sulfúrico, formando um carbocátion intermediário. A reação é representada da seguinte forma:



- Adição de Água

Na segunda etapa, uma molécula de água adiciona-se ao carbocátion, formando um álcool. A reação é representada da seguinte forma:



Condições para a Hidratação Ácida:

- Ácido forte como catalisador (geralmente ácido sulfúrico ou ácido fosfórico)

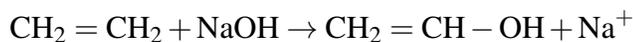
- Temperatura elevada (geralmente acima de 50°C)
- Pressão atmosférica

Hidratação em meio alcalino

A hidratação básica é uma reação que ocorre em presença de uma base forte como catalisador. A base mais comumente utilizada é o hidróxido de sódio (NaOH). A hidratação básica ocorre em uma única etapa:

- Adição de Hidróxido

Na etapa da adição de hidróxido, o hidróxido de sódio adiciona-se ao alceno para formar um intermediário que é um álcool vinílico. A reação é representada da seguinte forma:



- Tautomerização

Na segunda etapa, o álcool vinílico sofre uma tautomerização para formar um álcool comum. A reação é representada da seguinte forma:



Condições para a Hidratação em meio alcalino:

- Base forte como catalisador (geralmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio)
- Temperatura elevada (geralmente acima de 50°C)
- Pressão atmosférica

2.3.3 Regra de Markovnikov

Em 1870, o russo Markovnikov observou que as reações de adição de haletos de hidrogênio e hidratação tinham um padrão definido, assim ele estabeleceu uma regra para a melhor compreensão das reações de adição eletrofílica.

"Na adição de um haleto de hidrogênio a um alceno, ou na hidratação deste alceno, o hidrogênio do haleto ou da água liga-se ao átomo de carbono mais hidrogenado da dupla ligação."

Mas como na maioria das vezes, a química nos surpreende com as suas exceções. Em 1940, o ucraniano Kharasch descobriu que ao efetuar uma reação envolvendo o ácido bromídrico e um alceno na presença de peróxido o halogênio se realoca no carbono mais hidrogenado, ao passo que o hidrogênio se realoca no carbono menos hidrogenado. A imagem abaixo demonstra o mecanismo da reação em questão:

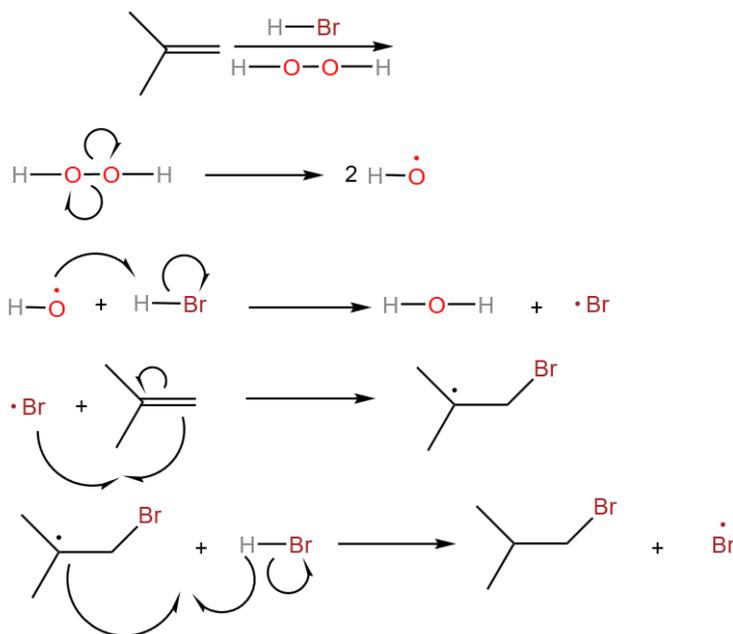


Figura 6

Veja que o radical formado no decorrer da reação é terciário, mas não poderíamos ter formado um radical secundário ao invés de um radical terciário? Sim, porém a estabilidade de radicais é análoga a estabilidade de carbocátions, ou seja, um radical primário é menos estável que um secundário que por sua vez é menos estável que um terciário, Isso ocorre, pois os radicais livres, assim como os carbocátions, têm um orbital 2p não preenchido e são estabilizados por substituintes, como os grupos alquila, que podem doar elétrons por efeito indutivo e por hiperconjugação

2.4 Adição de ácido sulfúrico

A reação de adição do ácido sulfúrico ocorre com a quebra da ligação dupla do alceno e a formação de uma ligação simples com o ácido. Esse processo ocorre

em duas etapas: a primeira é a protonação do alceno pelo ácido sulfúrico, seguida pela adição do íon hidrogenossulfato ao carbocátion formado. A reação geral pode ser representada da seguinte forma:

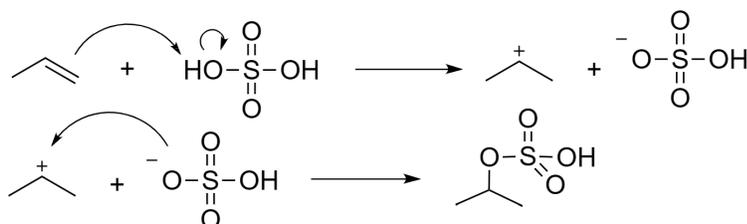


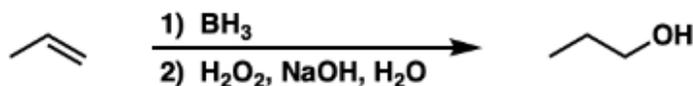
Figura 7

2.5 Hidroboração-oxidação

A hidroboração-oxidação é uma reação química utilizada para adicionar átomos de hidrogênio a alcenos insaturados, convertendo-os em álcoois. A reação de hidroboração-oxidação ocorre em duas etapas: a primeira etapa é a hidroboração, que é seguida pela oxidação.

Na hidroboração, um composto borano (BH_3) é adicionado ao alceno, formando um complexo de hidroboretila (BH_2) e alceno. Este complexo é altamente reativo e rapidamente adiciona um átomo de hidrogênio do borano ao alceno, formando um intermediário alquilborano. A hidroboração ocorre de maneira anti-Markovnikov, o que significa que o átomo de hidrogênio é adicionado ao carbono menos substituído do alceno. Esta é uma característica importante da hidroboração-oxidação.

Na segunda etapa, a oxidação, o intermediário alquilborano é oxidado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e um catalisador básico, geralmente hidróxido de sódio (NaOH). Esta oxidação converte o intermediário em um álcool, a reação pode ser observada abaixo:



2.6 Ozonólise

A ozonólise de alcenos consiste na oxidação do alceno pela reação com o ozônio (O_3), que leva à quebra da dupla ligação e à formação de compostos oxi-

dados. O mecanismo dela é um pouco mais complexo, pois envolve teorias que geralmente não vemos no ensino médio (reações pericíclicas), mas vamos lá:

Na primeira etapa da ozonólise, o ozônio adiciona-se à ligação dupla do aleno, formando um ozonídeo cíclico. Nesta etapa, a ligação dupla se rompe e os elétrons π se reorganizam para formar um sistema de elétrons conjugados no ozonídeo.

Na segunda etapa, ocorre a decomposição do ozonídeo em compostos mais simples. Em resumo, a ozonólise pode ser explicada com base nas reações pericíclicas, em que os elétrons π da ligação dupla atuam como um sistema de elétrons conjugados, permitindo a formação de um ozonídeo intermediário instável e, em seguida, sua decomposição em compostos mais simples.

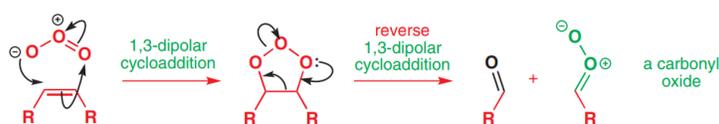
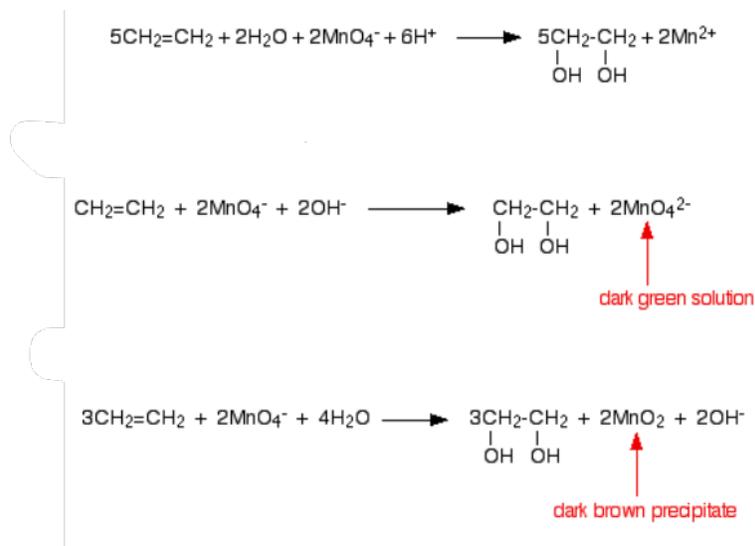


Figura 8 - J Clayden

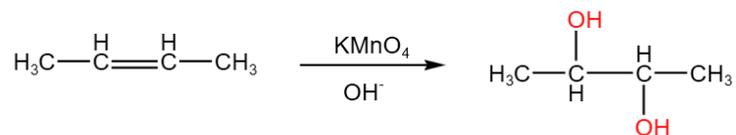
2.7 Oxidação branda

A oxidação branda de alenos envolve a adição de um oxidante à ligação dupla carbono-carbono. O oxidante mais comum usado é o permanganato de potássio (KMnO_4), mas outros oxidantes suaves também podem ser usados, como o ozônio (O_3) e o dióxido de molibdênio (MoO_2). A oxidação branda de alenos leva à formação de um diálcool.

Em meio ácido, o íon MnO_4^- é reduzido para o íon Mn^{2+} o qual possui uma coloração rosada, porém quando o alceno é oxidado em meio básico o íon MnO_4^- é reduzido para o íon MnO_4^{2-} , fazendo com que a solução fique esverdeada, e depois, o íon MnO_4^{2-} oxida para MnO_2 que possui uma cor marrom. Confira as reações descritas abaixo:



Exemplo de reação de oxidação branda, mais conhecido como reagente de bayer:



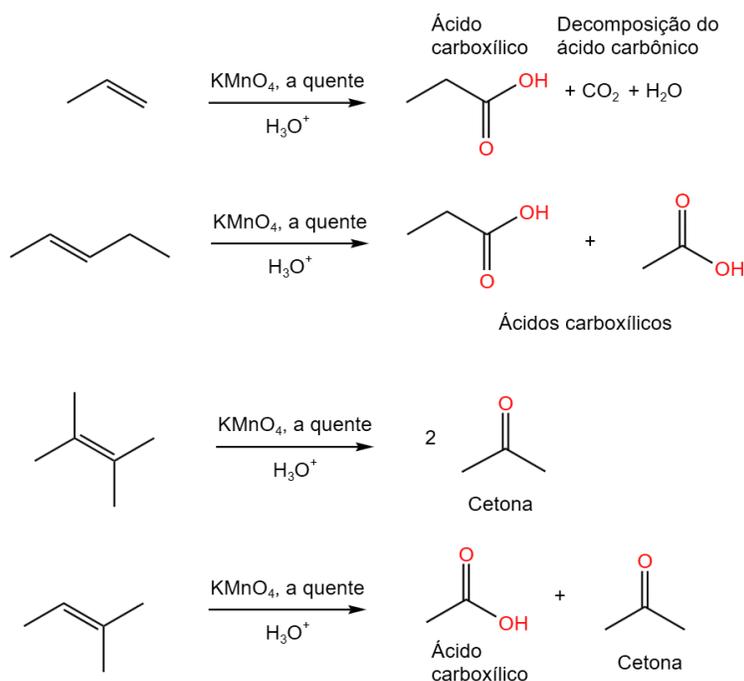
2.8 Oxidação enérgica

A oxidação energética de alcenos é uma reação química que envolve a conversão de um alceno em um composto oxidado, geralmente um ácido carboxílico, com a liberação de energia na forma de calor. A reação ocorre a quente e em meio ácido, o mecanismo segue as seguintes etapas:

- A ligação dupla carbono-carbono do alceno é quebrada, formando um carbocátion.
- O permanganato de potássio é reduzido a manganês (IV) e forma-se um íon carboxilato, que é estabilizado pela presença de ácido.

- O carbocátion se liga ao íon carboxilato, formando um diol, que é um composto com duas hidroxilas (-OH) ligadas a átomos de carbono adjacentes.
- O diol é então oxidado novamente, formando um composto carbonila, que possui uma ligação dupla carbono-oxigênio.

Alguns exemplos são mostrados abaixo:



Com isso, podemos perceber alguns padrões dessa reação:

O carbono primário produz dois ácidos carbônicos (H_2CO_3) quando a insaturação ocorre entre dois carbonos primários. Quando apenas um carbono da dupla ligação é primário, apenas uma das moléculas formadas será um ácido carbônico, embora este composto seja instável, pois se decompõe em água e dióxido de carbono.

Se a insaturação ocorre entre dois carbonos secundários, dois ácidos carboxílicos são formados. No entanto, se apenas um dos carbonos for secundário, apenas uma molécula de ácido carboxílico será produzida, enquanto a outra dependerá do outro carbono.

Por fim, o carbono terciário é responsável pela formação de cetonas.

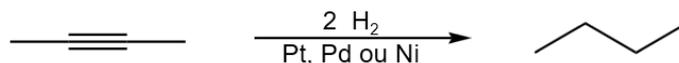
3 Adição em alcinos

3.1 Hidrogenação

A hidrogenação de alcinos é uma reação que envolve a adição de H_2 em uma ligação tripla carbono-carbono, essa reação é muito relevante, pois assim podemos formar alcanos a partir de alcinos.

3.1.1 Hidrogenação catalítica de um alcino

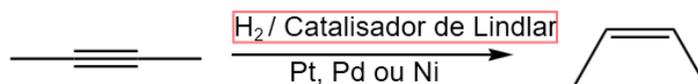
Alcinos podem ser totalmente hidrogenados em alcanos com a ajuda de um catalisador de platina, paládio ou níquel. Como a reação é catalisada na superfície do metal, é comum que esses catalisadores sejam dispersos em carbono (Pd/C) ou finamente dispersos como níquel (Raney-Ni). A redução completa de 2-butilino é mostrada abaixo como exemplo.



Observação: Temos que utilizar dois equivalente de H_2 , pois primeiro o alcino se reduz a um alceno para depois se reduzir a um alceno.

3.1.2 Hidrogenação de um alcino para um cis-alceno

Para a hidrogenação catalítica, os catalisadores Pt, Pd ou Ni são tão eficazes na adição de hidrogênio a ligação tripla que o intermediário alceno formado pela adição de hidrogênio a um alcino não pode ser isolado. Um catalisador menos eficiente, o catalisador de Lindlar, permite que os alcinos sejam convertidos em alcenos sem redução adicional a um alceno. O catalisador de Lindlar transforma um alcino em um cis-alceno porque a reação de hidrogenação ocorre na superfície do metal. A reação é mostrada abaixo:



3.1.3 Hidrogenação de um alcino para um trans-alceno

Os alcinos podem ser reduzidos a trans-alcenos com o uso de sódio dissolvido em um solvente de amônia. Um radical de sódio doa um elétron para um dos orbitais p da ligação tripla de carbono-carbono. Essa reação forma um ânion que pode ser protonado por um átomo de hidrogênio no solvente de amônia, o que leva outro radical de sódio a doar um elétron para o segundo orbital p. O ânion resultante também é protonado por um hidrogênio do solvente de amônia para produzir um trans-alceno de acordo com o mecanismo mostrado abaixo.

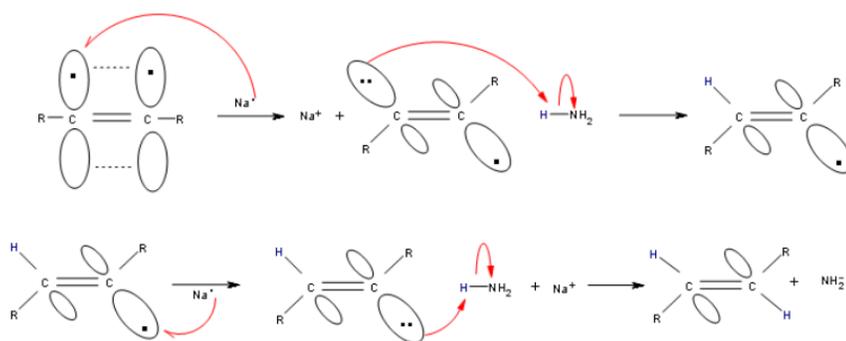
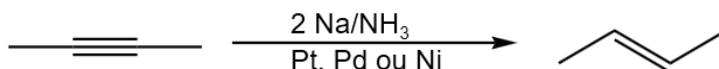


Figura 9

A reação simplificada é:



3.2 Halogenação

A halogenação de alcinos é uma reação química que envolve a adição de halogênios (flúor, cloro, bromo ou iodo) a alcinos, formando halogenetos de alcenos. Essa reação ocorre em presença de um halogênio molecular (X_2) e um catalisador de halogenação, como cloreto de ferro (III).

O mecanismo da reação é análogo ao mecanismo da halogenação de alcenos. A reação ocorre em duas etapas: a primeira é a adição do halogênio ao alcino, formando um intermediário de adição halogênio-alcino. Na segunda etapa, o intermediário sofre rearranjo para formar um halogeneto de alceno. Veja o mecanismo abaixo:

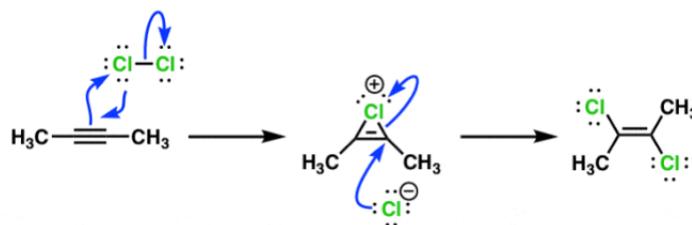
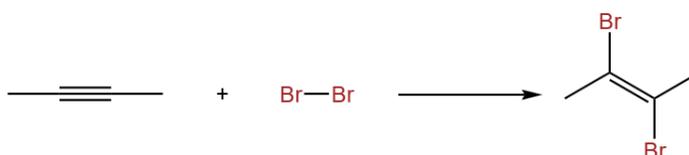


Figura 10

Uma reação simplificada de halogenação a alcinos é mostrada a seguir:



3.3 Adição de haletos de hidrogênio

Os alcinos reagem com muitos dos mesmos reagentes eletrofílicos que se adicionam à ligação dupla carbono-carbono de alcenos. Os haletos de hidrogênio, por exemplo, adicionam-se aos alcinos para formar haletos de alcenila. Observe a figura a seguir:

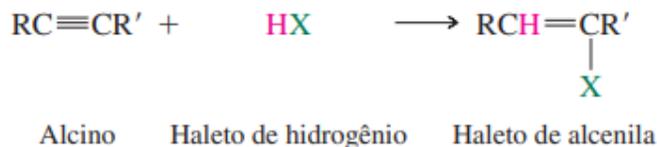


Figura 11

Veja que a regioselectividade da adição segue a regra de Markovnikov. Um próton adiciona-se ao carbono que tem o maior número de hidrogênios e o haleto adiciona-se ao carbono com o menor número de hidrogênios. A reação é uma adição eletrofílica e portanto segue o mesmo mecanismo da adição de haletos de hidrogênio a alcenos.

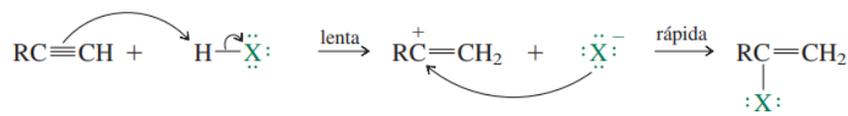
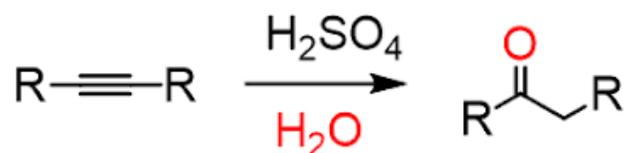


Figura 12

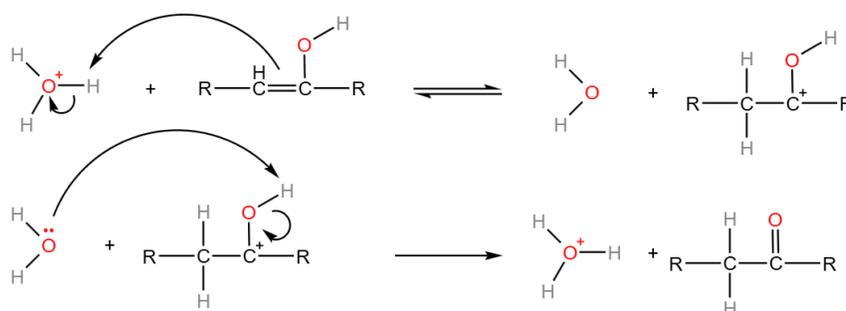
3.4 Hidratação de alcinos

A hidratação de alcinos é uma reação um pouco mais complexa do que a hidratação de alcenos, isso ocorre devido ao fato de que ao reagir uma molécula de água com um alcino, tem-se a formação de uma hidroxila ligada a uma dupla ligação carbono-carbono. Esse tipo de álcool é chamado de enol, uma propriedade importante dos enóis é sua rápida isomerização a aldeídos ou cetonas nas condições da sua formação, os principais catalisadores nessas reações são o sulfato de mercúrio (II) e o óxido de mercúrio (II). Abaixo segue um exemplo de reação de hidratação em alcinos:



Mas por que não formamos um álcool?

A explicação para essa reação se baseia no equilíbrio ceto-enólico entre a cetona e o enol. O enol é formado em solução aquosa ácida, a primeira etapa da sua transformação em uma cetona é a transferência de próton para a ligação dupla carbono-carbono. Na segunda etapa o carbocátion transfere um próton do oxigênio para uma molécula de água, produzindo uma cetona.



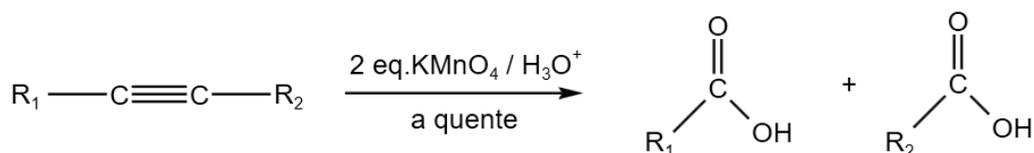
Em geral, as cetonas são mais estáveis que seus enóis precursores e são os produtos realmente isolados quando os alcinos sofrem hidratação catalisada por ácido.

Cabe destacar que, embora o teste de Bayer seja uma técnica útil para detectar a presença de alcinos, pode haver interferências na análise devido a outras substâncias presentes na amostra que possam reagir com o reagente. Portanto, é importante realizar uma análise mais detalhada para confirmar a presença de alcinos.

3.7 Oxidação enérgica

A oxidação enérgica de alcinos é uma reação que envolve a oxidação da ligação tripla a uma dupla ligação, seguida da oxidação subsequente dessa dupla ligação a um grupo funcional de carbonila. O reagente oxidante mais comumente utilizado na oxidação enérgica de alcinos é o permanganato de potássio (KMnO_4) em solução ácida. Essa solução oxidante é adicionada ao alcino e, em seguida, ocorre uma série de reações em cascata.

Ao adicionar o reagente à solução do alcino em meio ácido, ocorre a redução do reagente e a oxidação do alcino a um composto intermediário instável. Este composto intermediário sofre hidratação, produzindo um composto carbonílico com um grupo hidroxila ($-\text{OH}$) ligado ao átomo de carbono que antes estava ligado à ligação tripla. Em seguida, o grupo hidroxila é oxidado a um grupo carboxila ($-\text{COOH}$) pelo reagente oxidante. A reação é mostrada abaixo:



O número de oxidação do carbono no início da reação era 0, porém ao reagir com o oxidante em questão, seu número de oxidação vai para +3.

4 Conclusão

Em conclusão, as reações de adição em alcenos e alcinos são processos químicos importantes que envolvem a quebra de ligações duplas ou triplas para formar novas ligações químicas. Essas reações são amplamente utilizadas na síntese

orgânica para produzir compostos intermediários e produtos finais úteis. Além de serem amplamente utilizadas na síntese orgânica, as reações de adição em alcenos e alcinos também têm importantes aplicações na química industrial, como na produção de plásticos, solventes e outros produtos químicos.

Referências bibliográficas J CLAYDEN, N GREEVES, S WARREN, P WOTHERS, Organic Chemistry, Oxford University Press, 2001. FRANCIS A. CAREY and RICHARD J. SUNDBERG, Advanced Organic, Chemistry. University of Virginia