

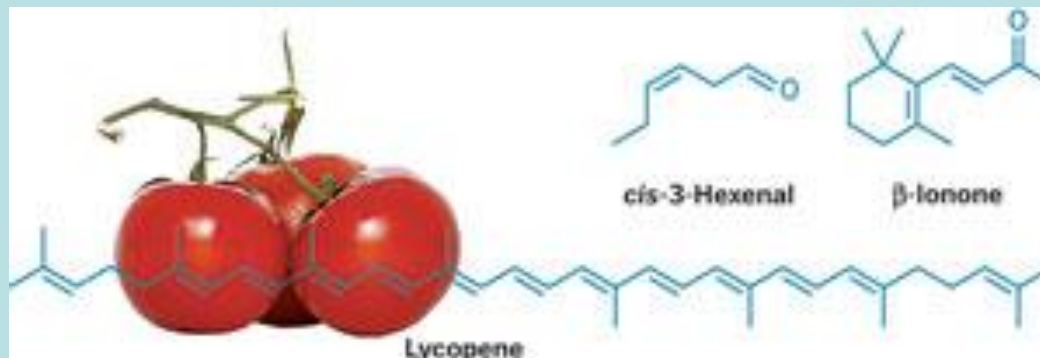
Alquenos

Alcenos ou Olefinas

Aula 5

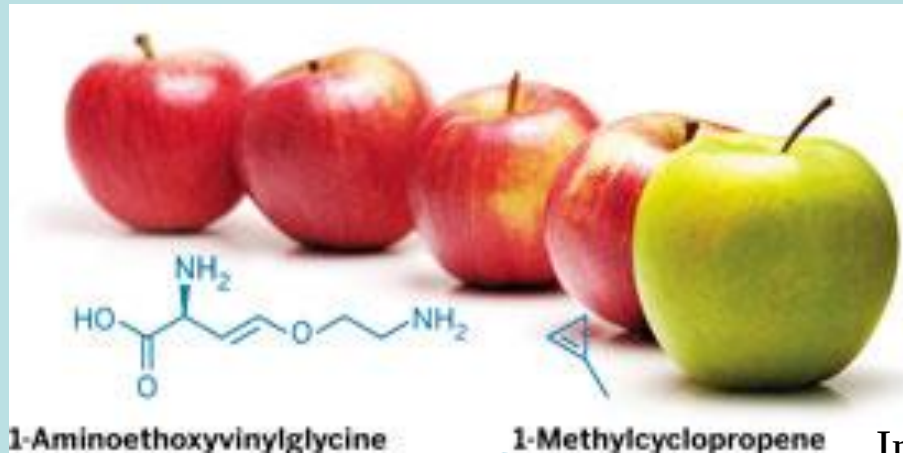
Aplicação: medicamentos, essências, feromônios

Indústria: polímeros: polietileno, polibutadieno, polipropileno, etc

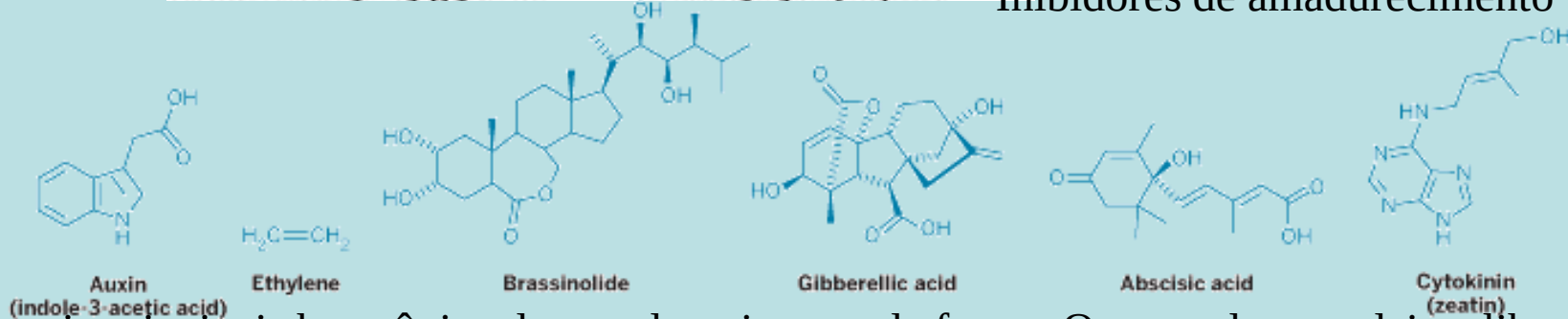


aromas

cor vermelha



Inibidores de amadurecimento

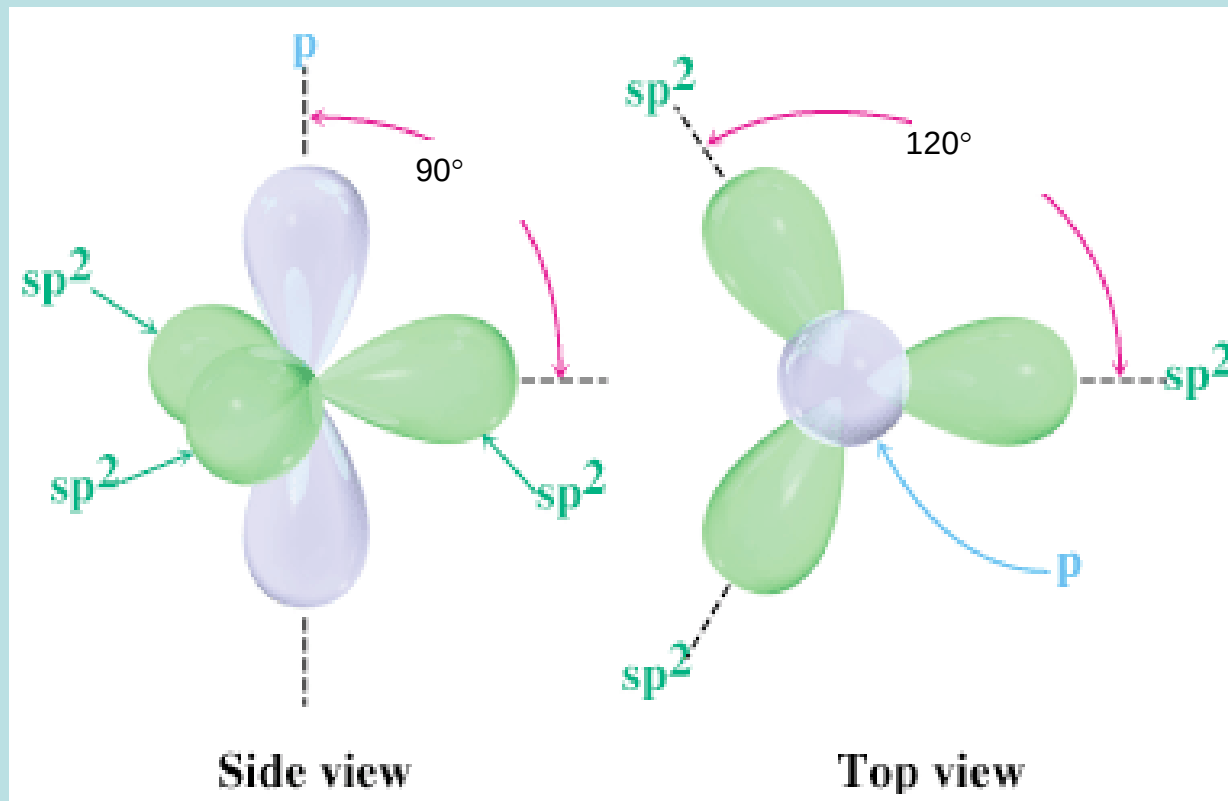


Os seis principais hormônios do amadurecimento de frutas. O eteno desencadeia a liberação dos demais hormônios. O eteno também é responsável pelo crescimento dos vegetais.

bixina

Hibridização: Orbitais sp^2 e a Estrutura do Etileno

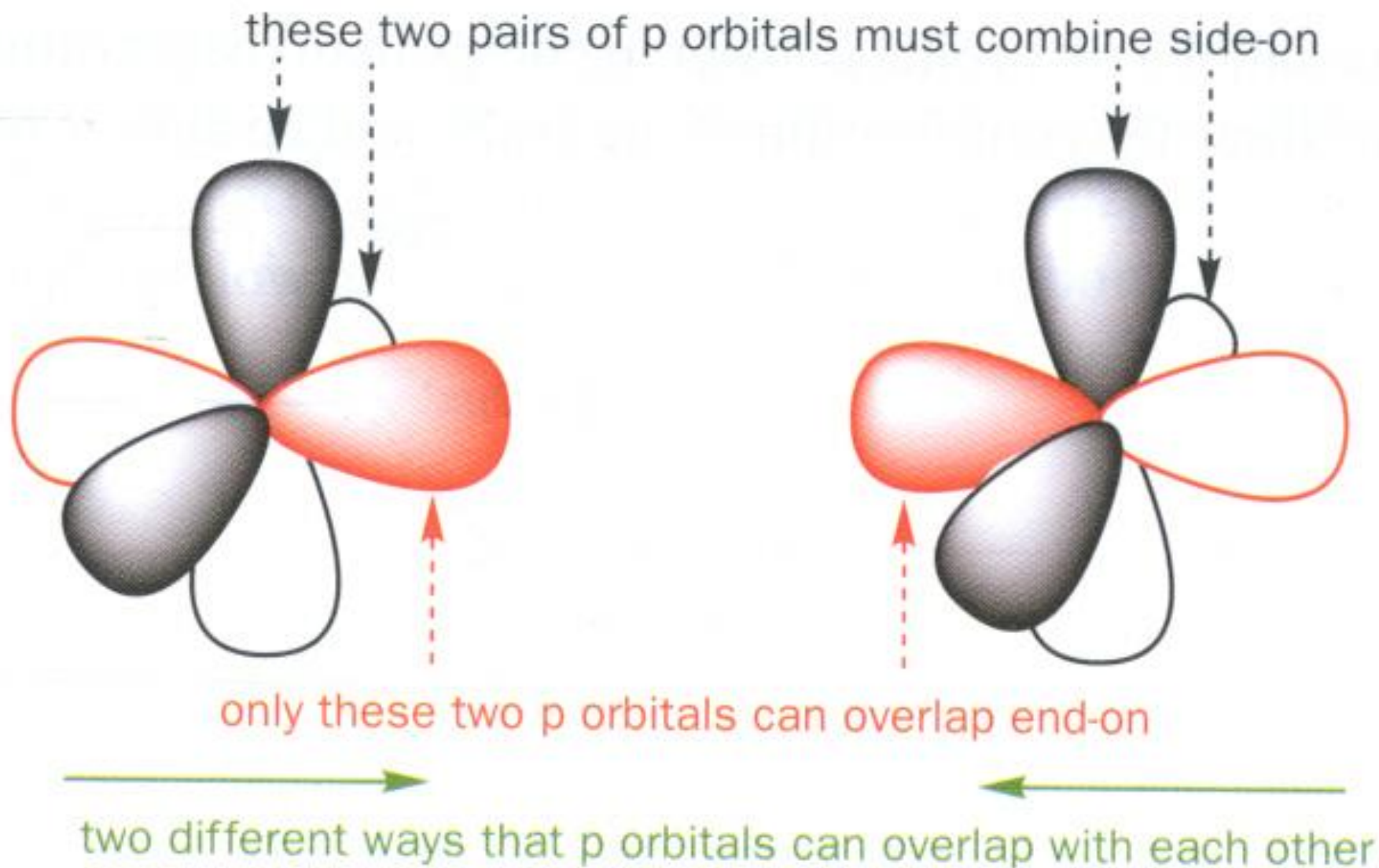
- **Orbitais híbridos sp^2 :** orbital $2s$ combina com *dois* orbitais $2p$, dando 3 orbitais ($spp = sp^2$)
- Orbitais sp^2 estão num plano com ângulos 120°
- Orbital p remanescente fica perpendicular ao plano



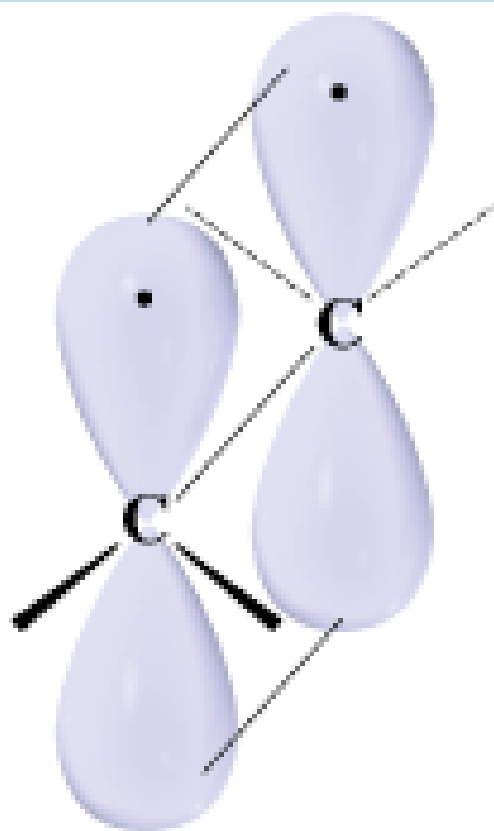
Ligações de Orbitais Híbridos sp^2

- Dois orbitais sp^2 -hibridizados se entrelaçam para formar uma ligação σ
- Orbitais p se entrelaçam *lado a lado* para formar uma ligação **pi** (π)
- Ligação σ sp^2-sp^2 e ligação π $2p-2p$ resulta compartilhando quatro elétrons e formação de ligação dupla C-C
- Elétrons na ligação σ estão centrados entre os núcleos
- Elétrons ligação π ocupam regiões em ambos os lados de uma linha entre os núcleos

Formação da ligação σ e de ligações π .

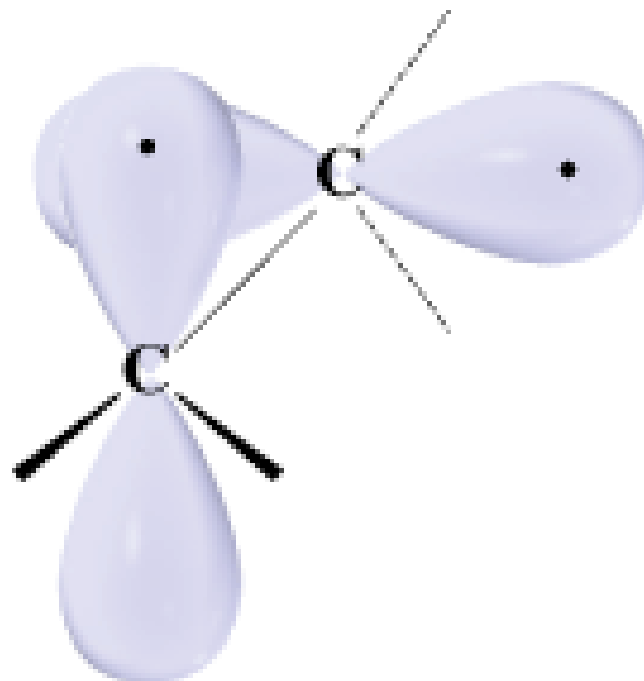


Rotação da ligação π é proibida.



π bond
(p orbitals are parallel)

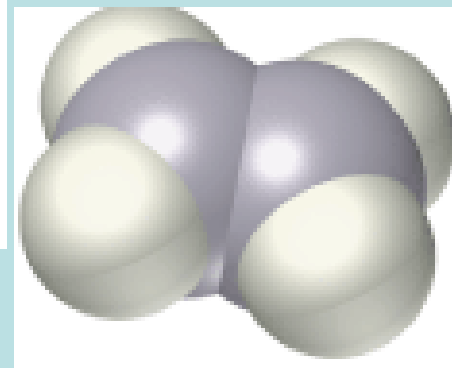
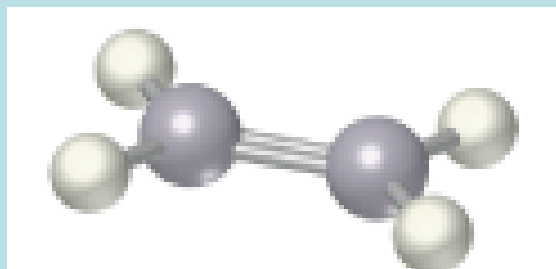
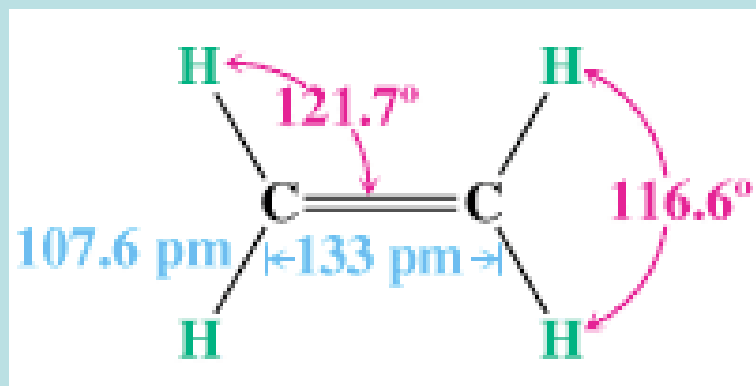
90°
rotation



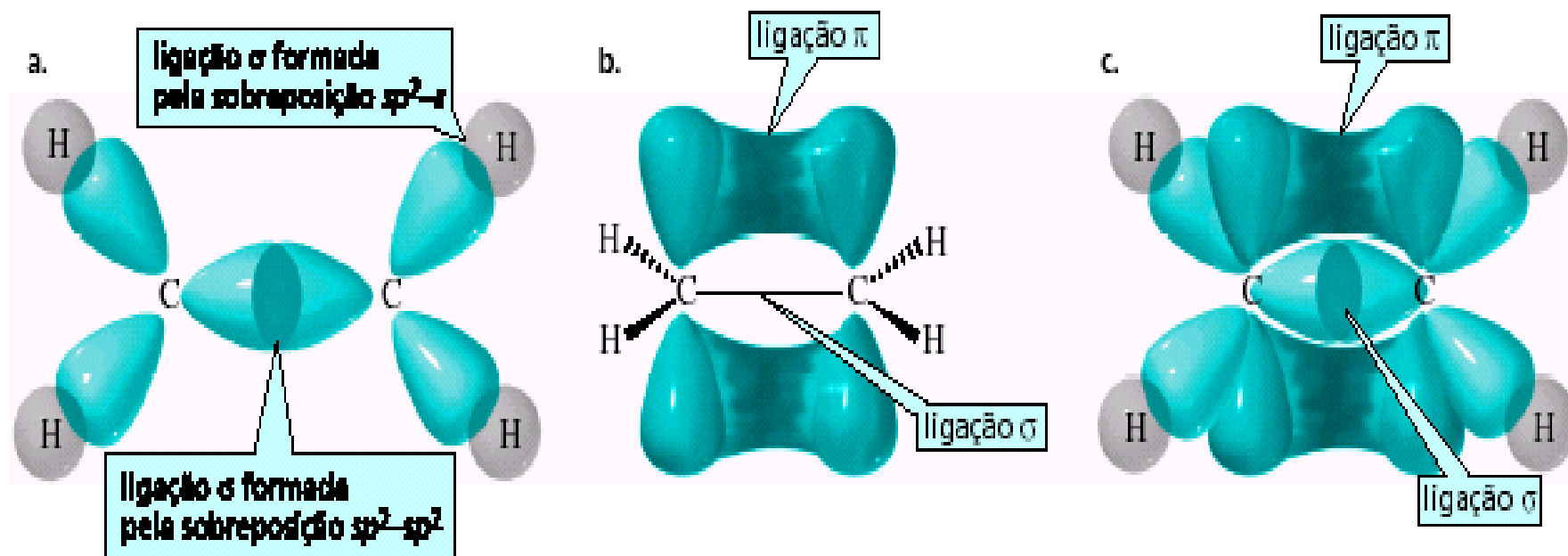
Broken π bond after rotation
(p orbitals are perpendicular)

Estrutura do Etileno

- Átomos de H formam ligações σ com quatro orbitais sp^2
- H–C–H e H–C–C formam ângulos de cerca de 120°
- Ligação dupla C–C no etileno são menores e mais fortes do que as ligações simples no etano
- Ligação etileno C=C tem comprimento de 133 pm (C–C 154 pm)



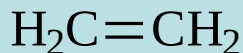
Ligação no Eteno: Uma Ligação Dupla



C_nH_{2n} fórmula geral dos alquenos

Nomenclatura

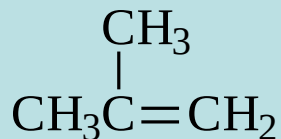
Nome trivial: Regra: substitui o “ano” de alcano por “ileno”



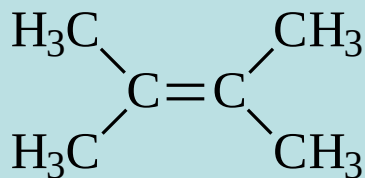
etileno



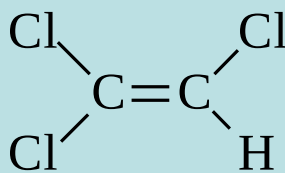
propileno



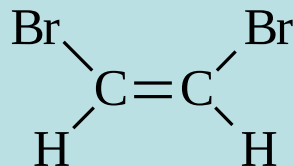
isobutileno



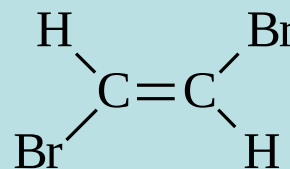
tetrametiletileno



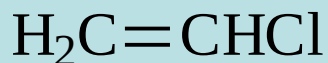
tricloroetileno



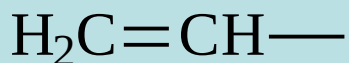
cis-dibromoetileno



trans-dibromoetileno



cloreto de vinila



vinila



éter metílico vinílico



cloreto de alila



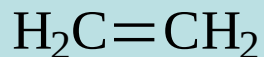
alila



éter alílico metílico

Nomenclatura IUPAC

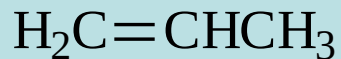
Regra: substitui “ano” do alcano por “eno”.



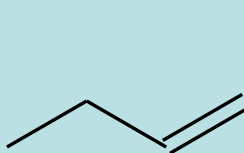
eteno



trans-2-buteno



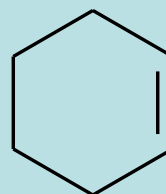
propeno



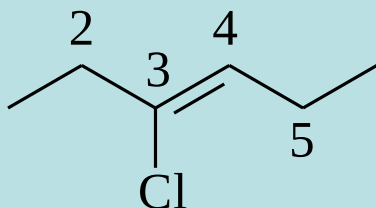
cis-2-penteno



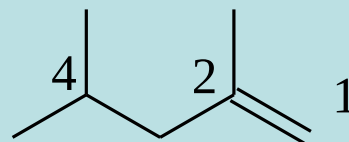
1-buteno



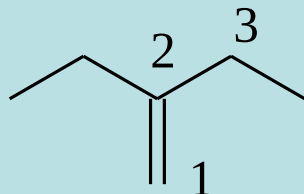
cicloexeno



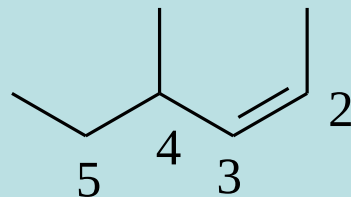
3-cloro-*trans*-3-hexeno



2,4-dimetil-1-penteno



2-etil-1-buteno

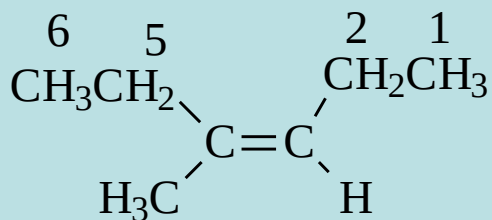


4-metil-*cis*-2-hexeno

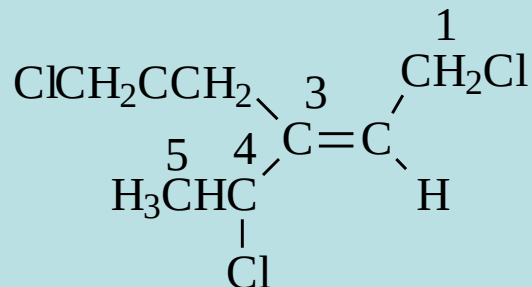
Nomenclatura *cis-trans*: regra de prioridade:

Z = mesmo lado – grupos de maior prioridade estão do mesmo lado

E = lados opostos

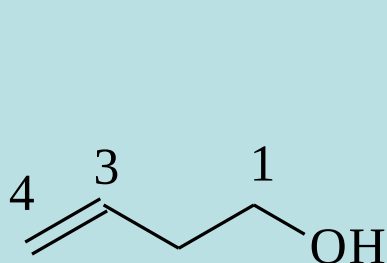


(*Z*)-4-metil-3-hexeno

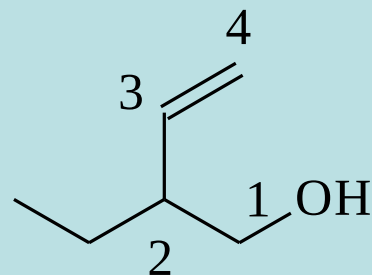


(*E*)-1,4-dicloro-3-(2-clorometil)-2-penteno

Observar a regra de senioridade: alquenos que possuem ligação dupla e grupo hidroxila, a função álcool tem prioridade como prefixo.



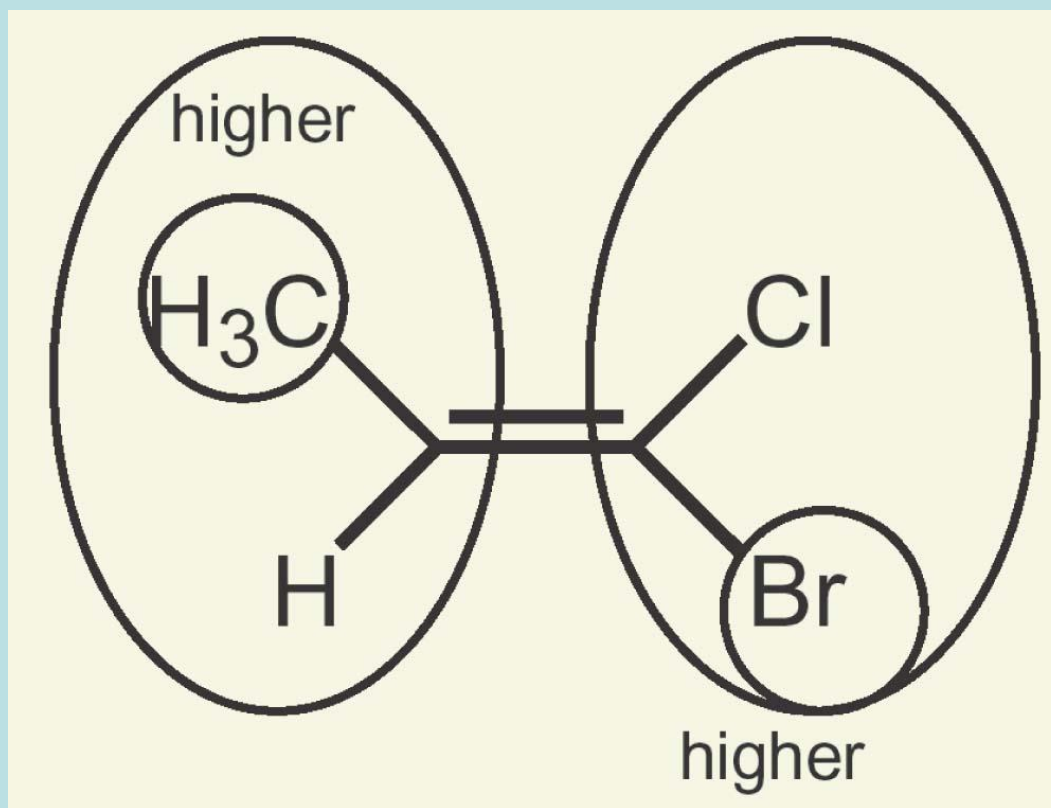
but-3-en-1-ol



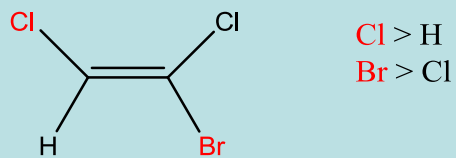
2-etilbut-3-en-1-ol

Neste caso, os grupos de maior prioridade estão de lados opostos:

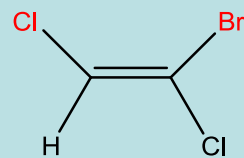
(*E*)-2-bromo-2-cloro-propeno



Praticando:

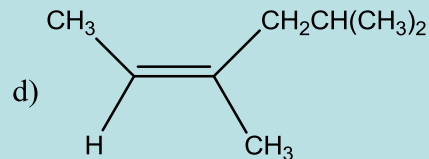
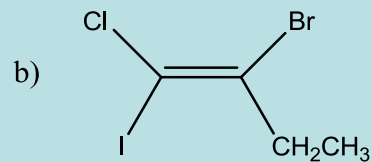
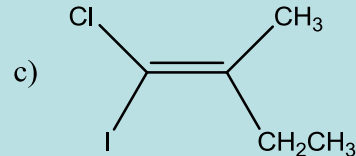
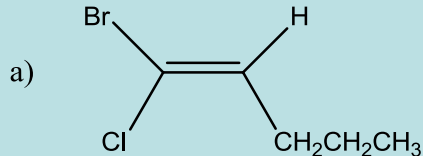


(*E*)-1-bromo-1,2-dicloroeteno



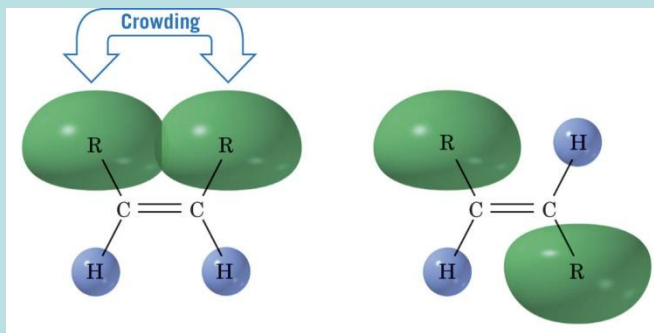
(*Z*)-1-bromo-1,2-dicloroeteno

Exercício. Usando designação (*E*) e (*Z*),
designe os nomes para os compostos



- **Estabilidade Relativa de Alquenos**

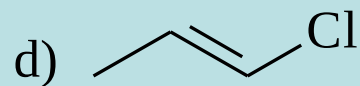
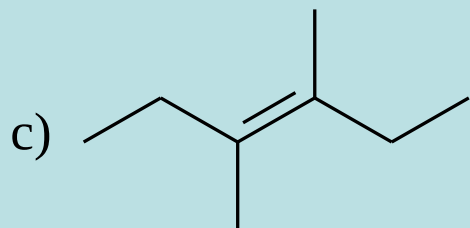
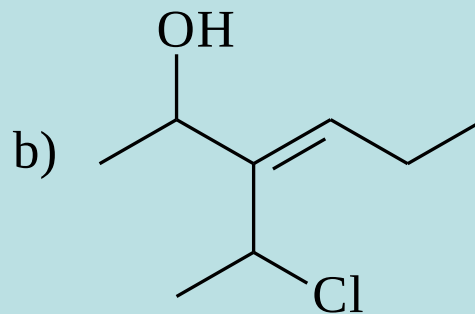
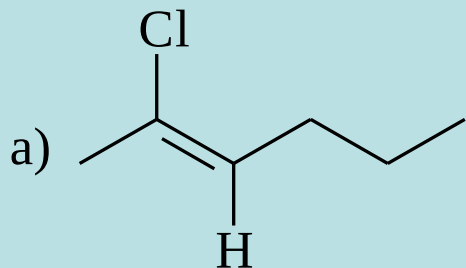
- Geralmente *cis* alquenos são menos estáveis do que *trans* alquenos devido ao efeito estérico



- **Calor de Hidrogenação**

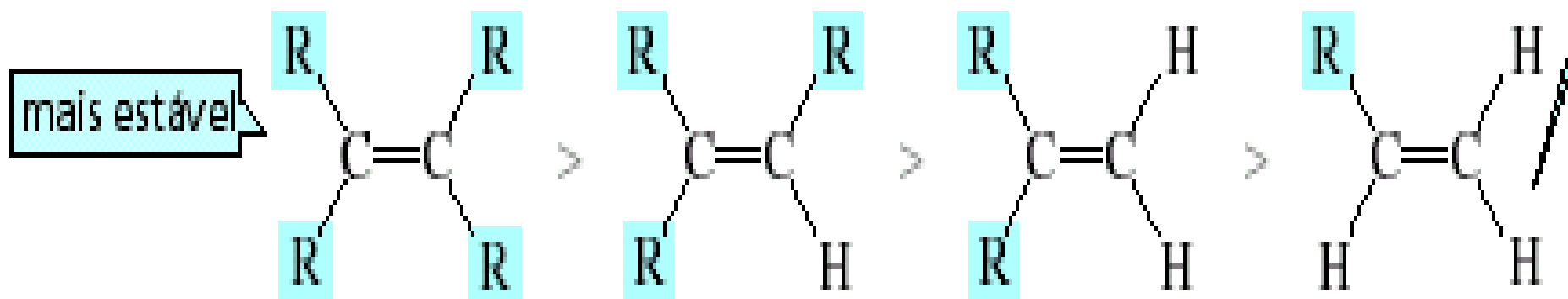
- A estabilidade relativa de alquenos pode ser medida usando calores exotérmicos de hidrogenação
 - O mesmo produto alcano deve ser obtido para obter resultados mais precisos

Exercício 11.3 Nomeie os alquenos seguintes usando a sistema *E*, *Z* para especificar a estereoestrutura.



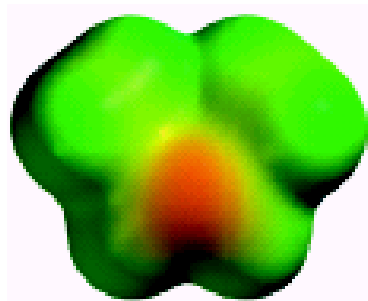
Estabilidades Relativas dos Alcenos

Estabilidades relativas dos alcenos com substituintes alquila

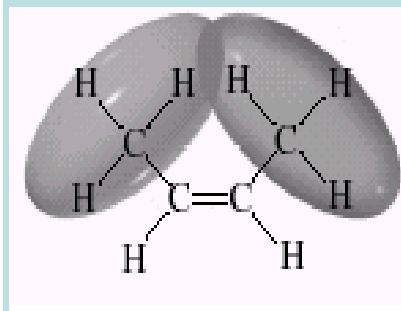


Impedimento Estérico nos Alcenos

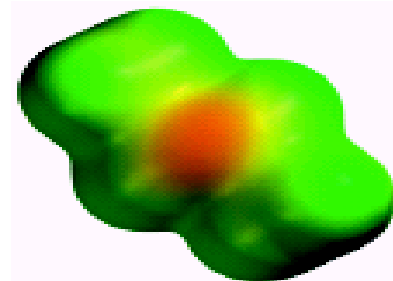
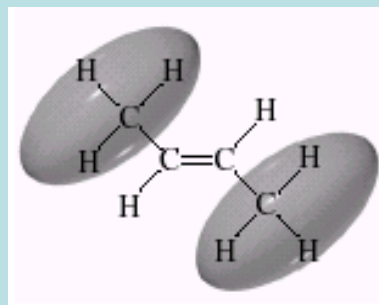
o isômero cis apresenta impedimento estérico



cis-2-buteno



o isômero trans não apresenta impedimento estérico



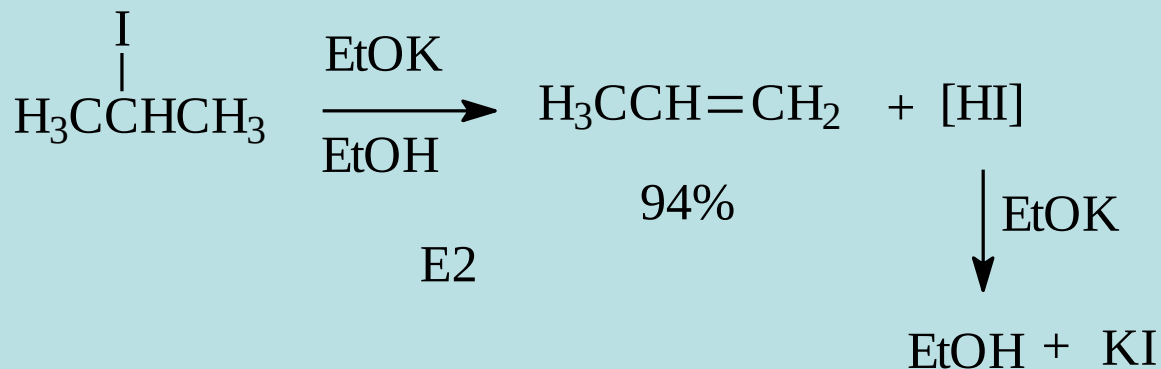
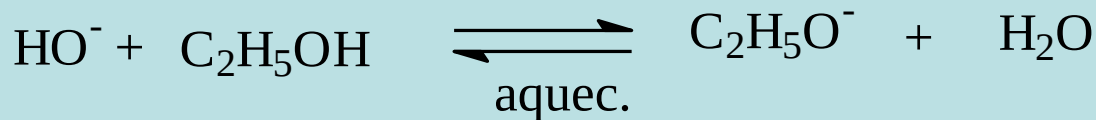
trans-2-buteno

Preparação

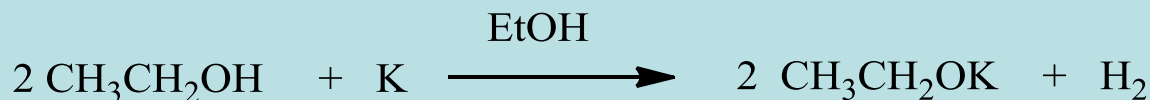
Desidrohalogenação de Haletos de Alquila

Reações de eliminação → base forte

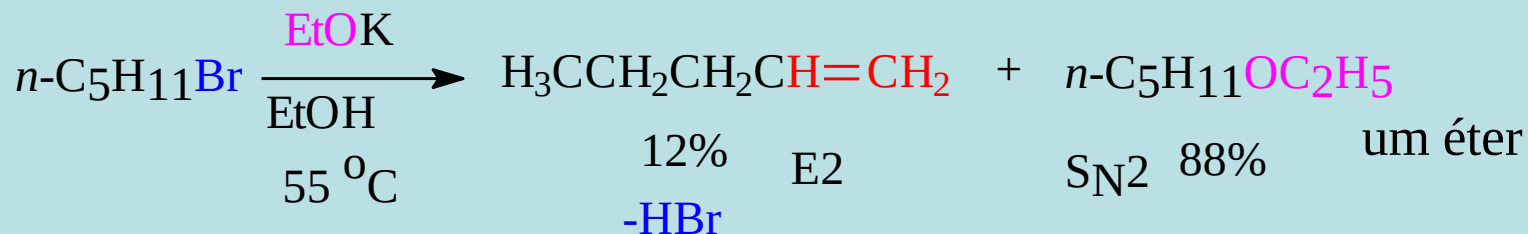
Reagente comum: KOH em refluxo de etanol (a temperatura é importante)



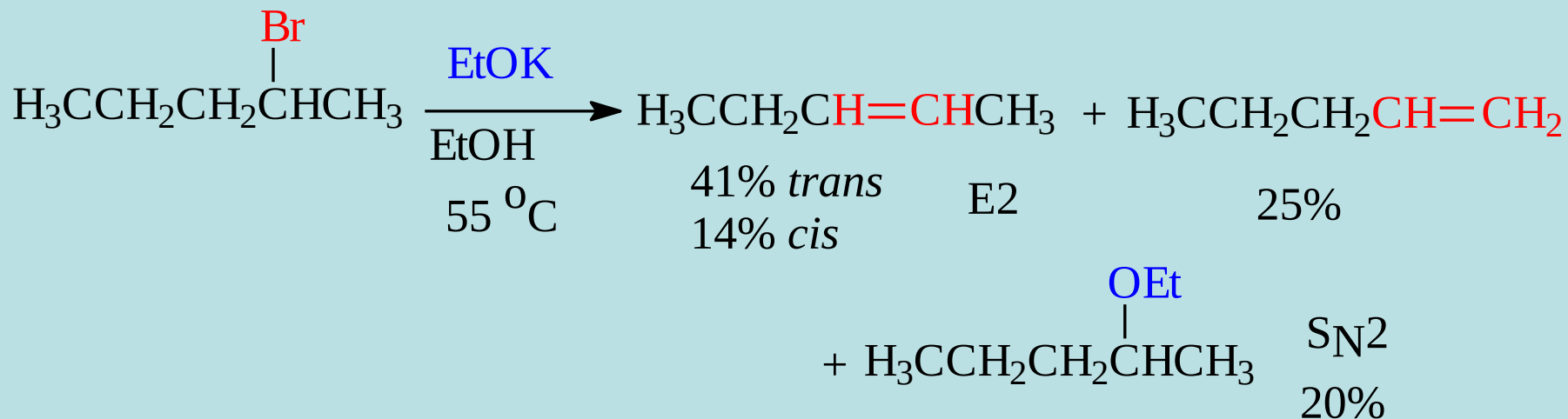
Lembrete: alcoolato de potássio é preparado pela mistura de etanol com hidróxido de potássio; etóxido de potássio é obtido pela reação de etanol com potássio. É uma base forte.



Com haletos primários sem ramificação na cadeia, a S_N2 predomina.

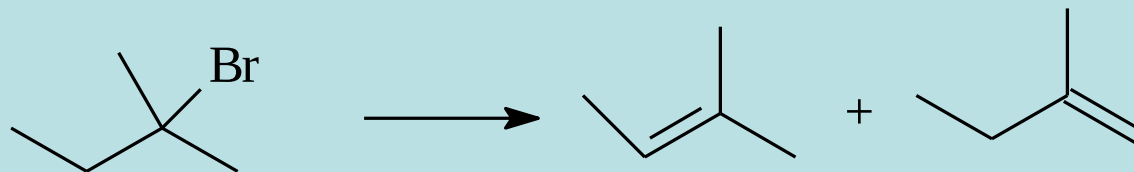


Dependendo da estrutura, a eliminação pode levar a misturas de produtos.

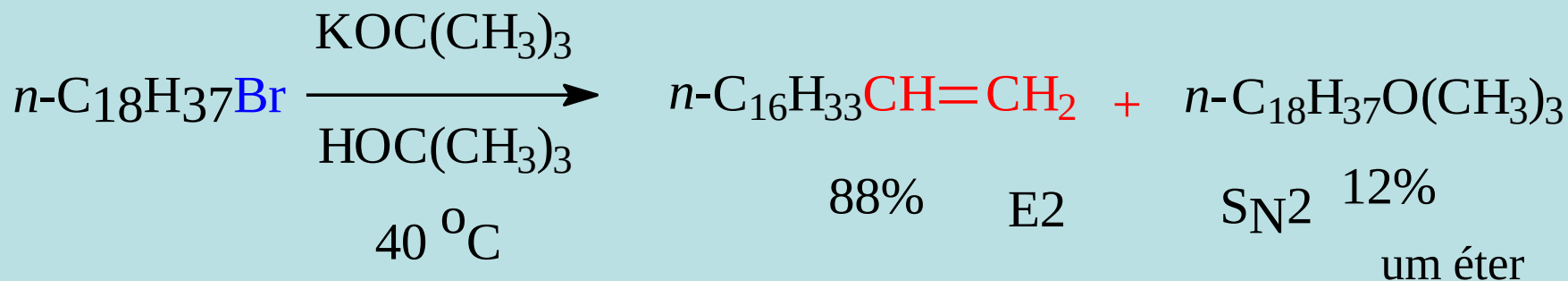


Lembrete: EtOK é preparado pela reação de etanol com potássio.

Bases volumosas (impedidas) proporcionam predominantemente alquenos terminais:



EtOK/EtOH	71%	29%
KOC(CH ₃) ₃ /HOC(CH ₃) ₃	28%	72%
KOC(C ₂ H ₅) ₃ /HOC(C ₂ H ₅) ₃	11%	89%



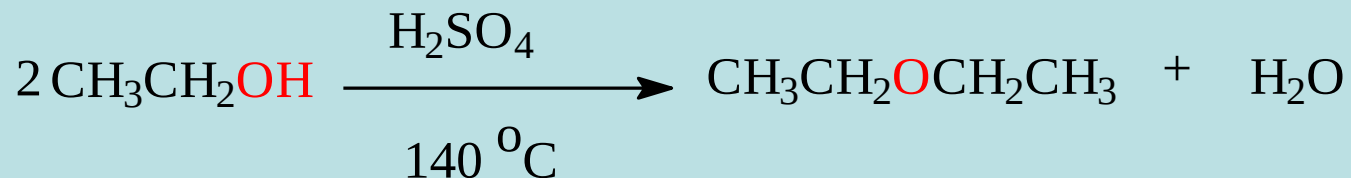
Generalizações sobre os efeitos da estrutura dos haletos de alquilas nos mecanismos de reação:

1. Reações E2 dependem da [RX] e da [base];
2. A velocidade depende do grupo abandonador: $I^- > Br^- > Cl^-$
3. A reação é estereoespecífica: o H deve ser *anti* em relação ao haleto abandonador

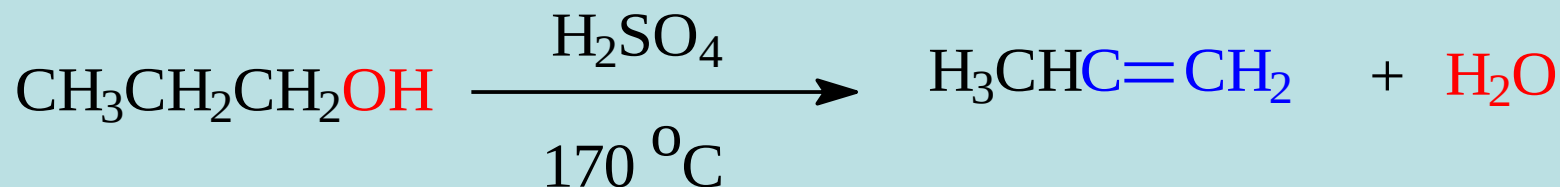
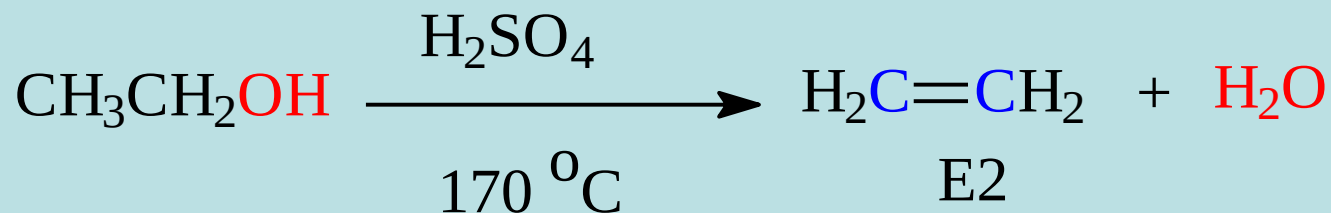
Exercício 11.8 Vimos no Cap. 8 que a eliminação é freqüentemente uma complicação nas reações de substituição nucleofílica. Para um haleto primário, como você esperaria que a razão substituição / eliminação variasse com a concentração da base?

Desidratação de álcoois

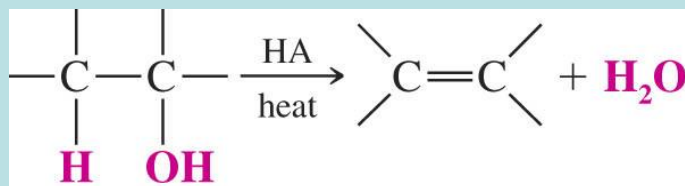
Para preparação de éteres vimos a síntese de Williansom.



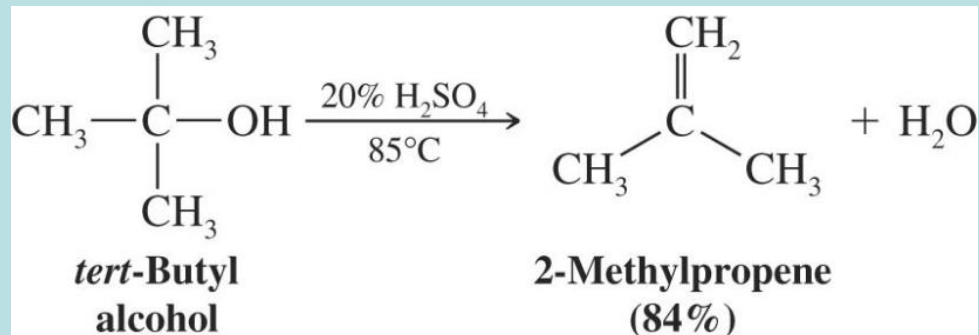
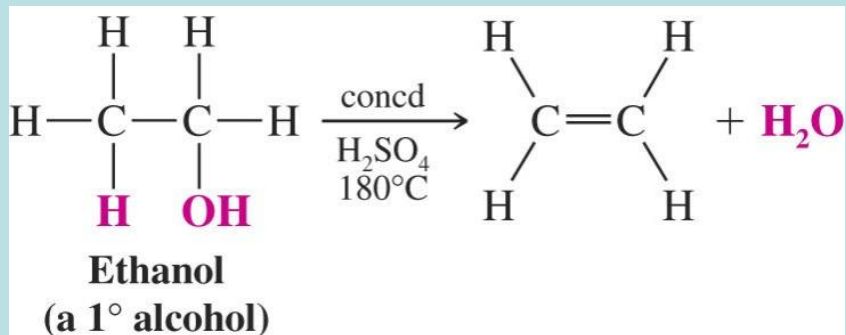
A temperaturas mais elevadas temos desidratação:



- Desidratação de Álcoois Catalisada por Ácidos



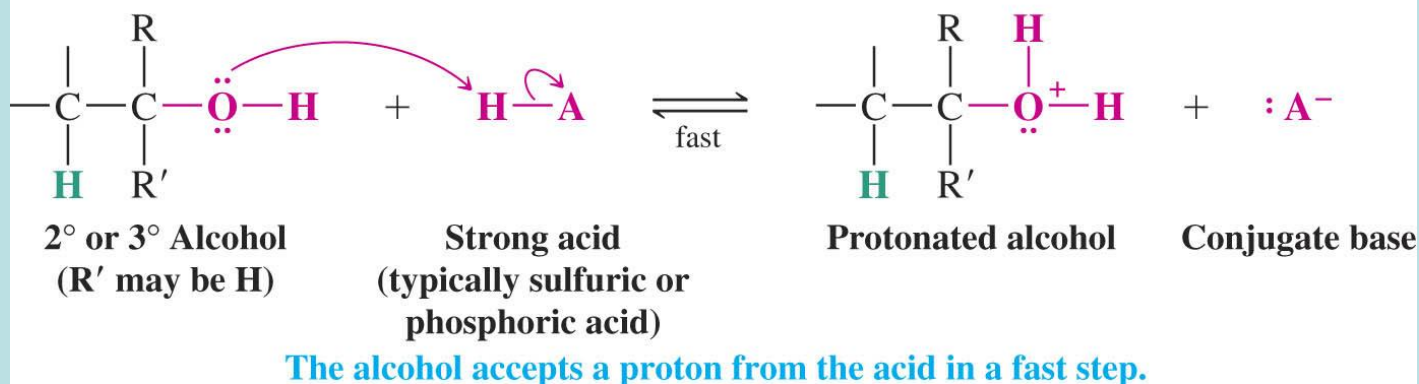
- Lembre-se de que eliminação é favorecida com prejuízo da substituição a temperaturas elevadas (eliminação x substituição)
- Ácidos típicos são usados na desidratação como ácido sulfúrico e ácido fosfórico
- A temperatura e concentração de ácido requerido para desidratar depende da estrutura do álcool
 - Álcoois primários são mais difíceis de desidratar, terciários os mais fáceis
- Podem ocorrer rearranjos do esqueleto carbônico



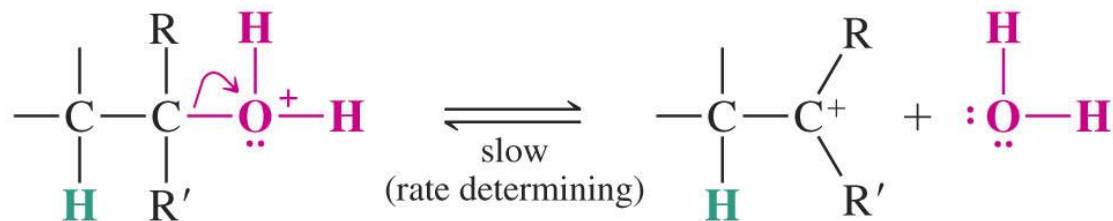
– Mecanismo para Desidratação de Álcoois secundários e Terciários: Uma Reação E1

- Apenas uma quantidade catalítica de ácido é requerida pois ele é regenerado na etapa final do sistema

Step 1

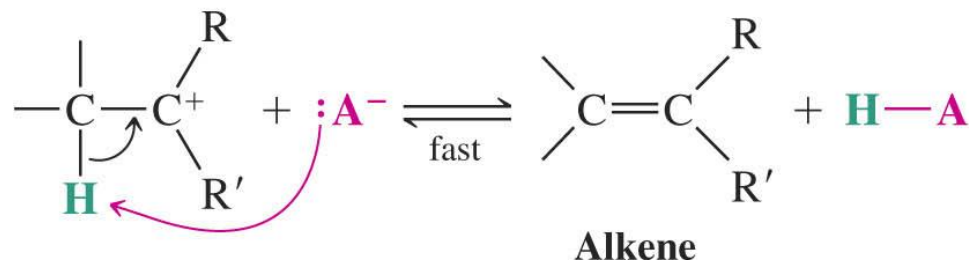


Step 2



**The protonated alcohol loses a molecule of water to become a carbocation.
This step is slow and rate determining.**

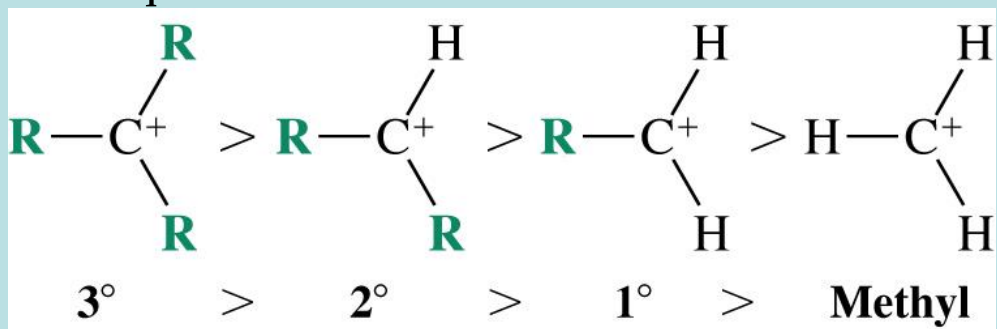
Step 3



The carbocation loses a proton to a base. In this step, the base may be another molecule of the alcohol, water, or the conjugate base of the acid. The proton transfer results in the formation of the alkene. Note that the overall role of the acid is catalytic (it is used in the reaction and regenerated).

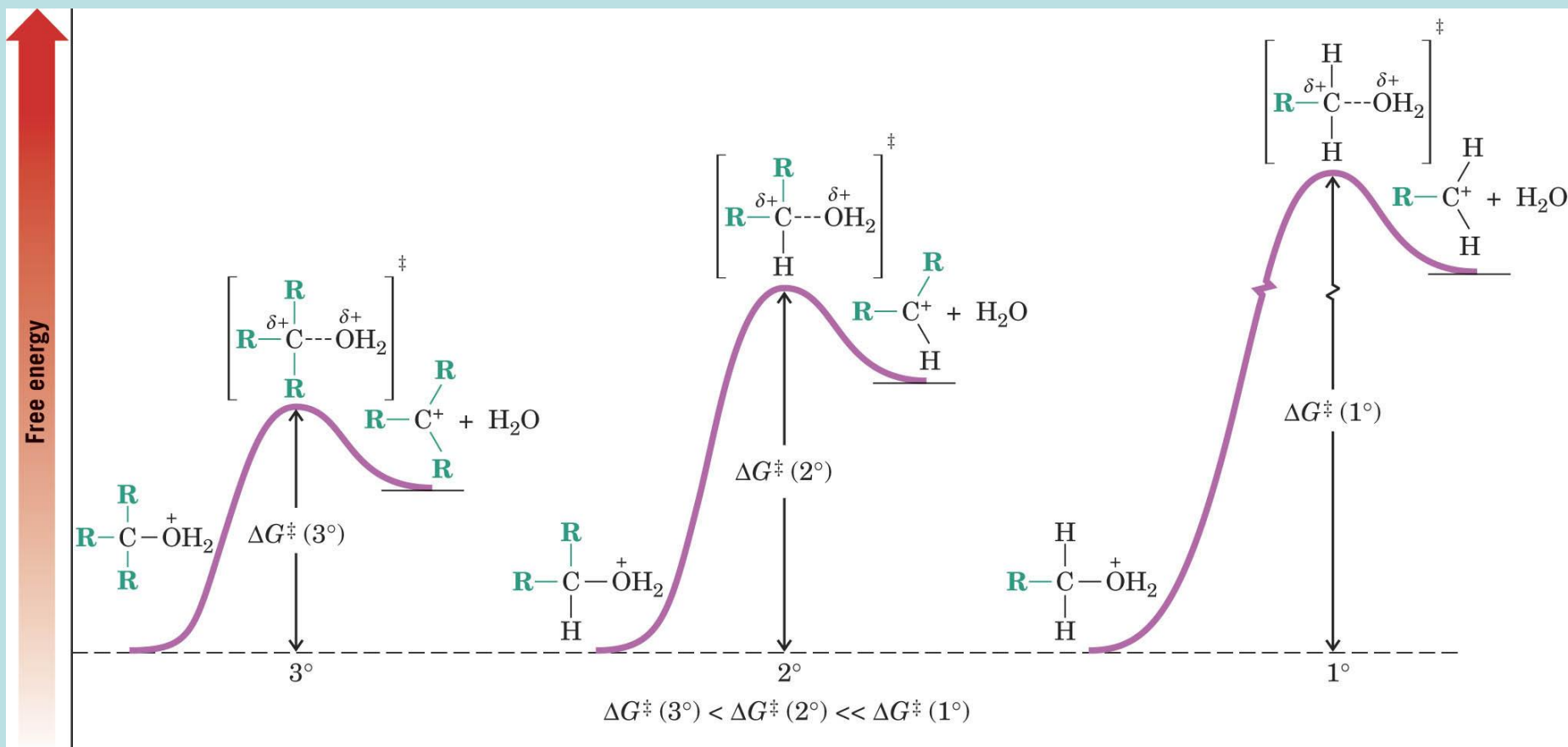
– Estabilidade do Carbocátion e o Estado de Transição

- Lembre-se que a estabilidade do carbocátion é:



- O segunda etapa do mecanismo E1 no qual o carbocátion é formado é a etapa determinante da velocidade
- O estado de transição para esta reação tem caráter carbocátion
- Álcoois terciários reagem mais rápido por que possuem o mais estável estado de transição parecido com carbocátion na segunda etapa

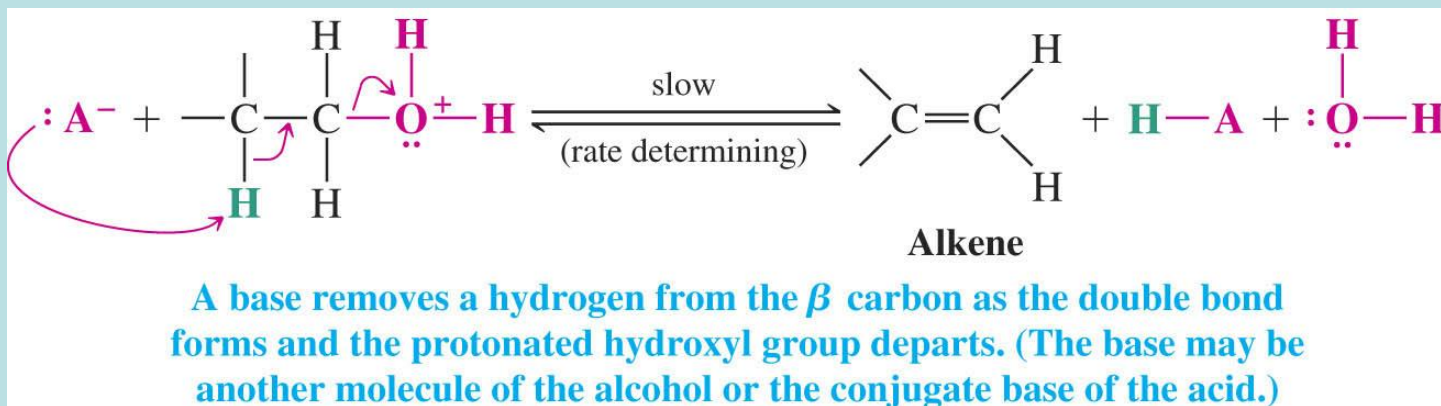
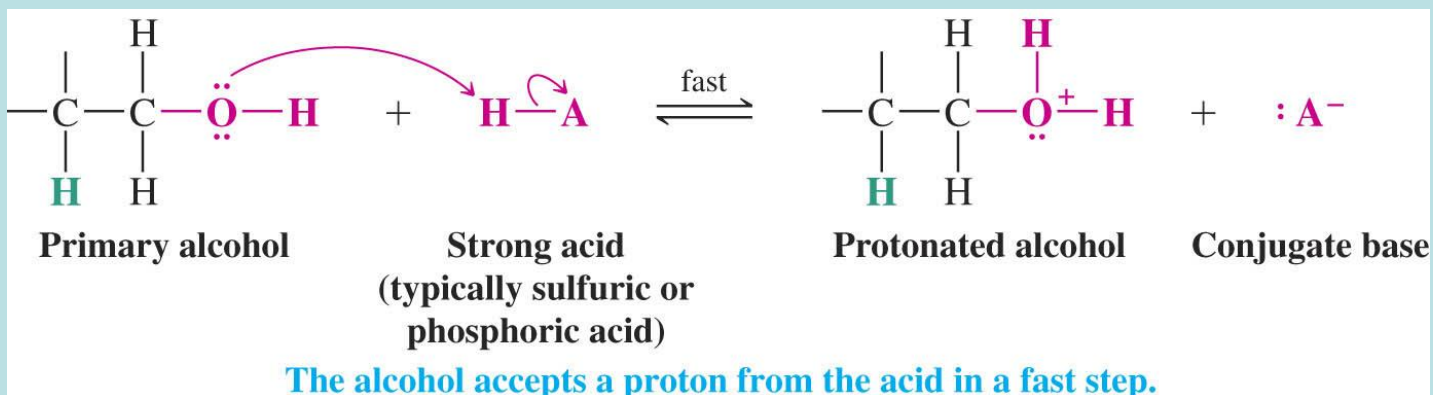
- A altura relativa do $\Delta G^\ddagger$ para a segunda etapa da desidratação E1 indica que álcoois primários tem uma barreira de energia proibidamente elevada



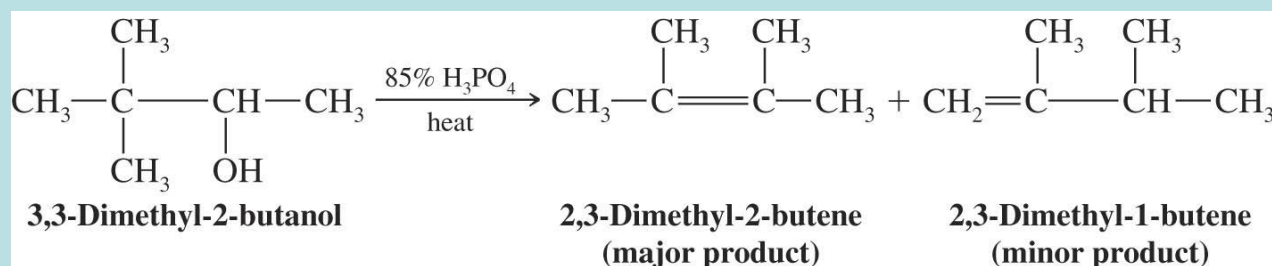
Mecanismo E1 passa pelo intermediário reativo carbocátion e prevalece com álcoois secundários e principalmente terciários.

– Um Mecanismo de Desidratação de álcoois Primários: Uma Reação E2

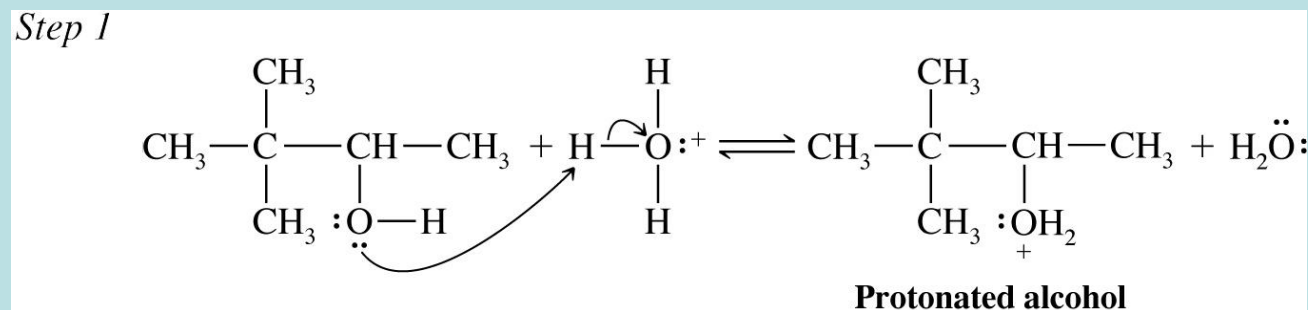
- Álcoois primários não sofrem desidratação E1 devido a instabilidade do estado de transição parecido com carbocátion na segunda etapa
- Na primeira etapa da desidratação E2 é novamente a protonação da hidroxila para dar o bom grupo abandonador que é a água



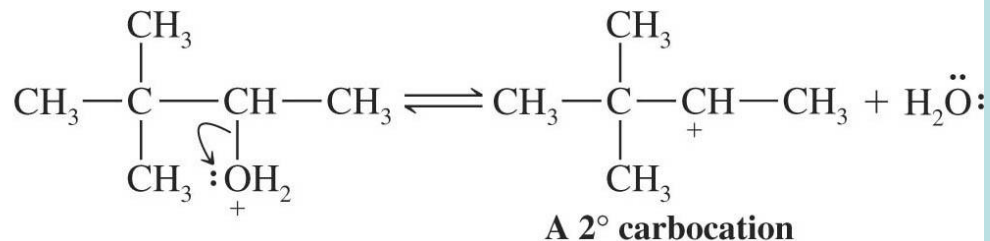
- Estabilidade do Carbocátion e a Ocorrência de Rearranjos Moleculares
 - Rearranjos Durante a Desidratação de Álcoois Secundários
 - Rearranjos de carbocátions ocorrem se um carbocátion mais estável puder ser obtido
 - Exemplo



- A primeira das duas etapas são as mesmas para qualquer desidratação E1

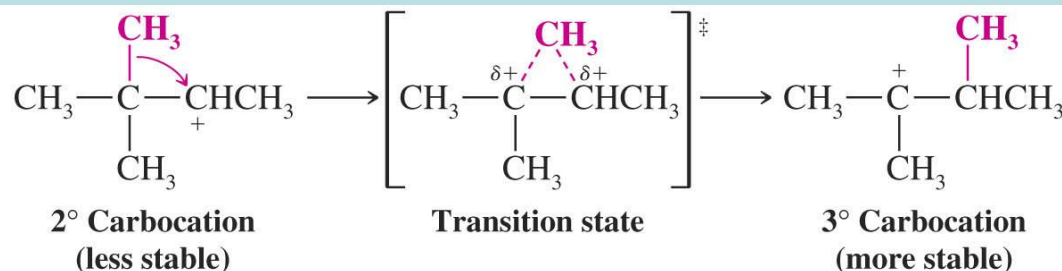


Step 2



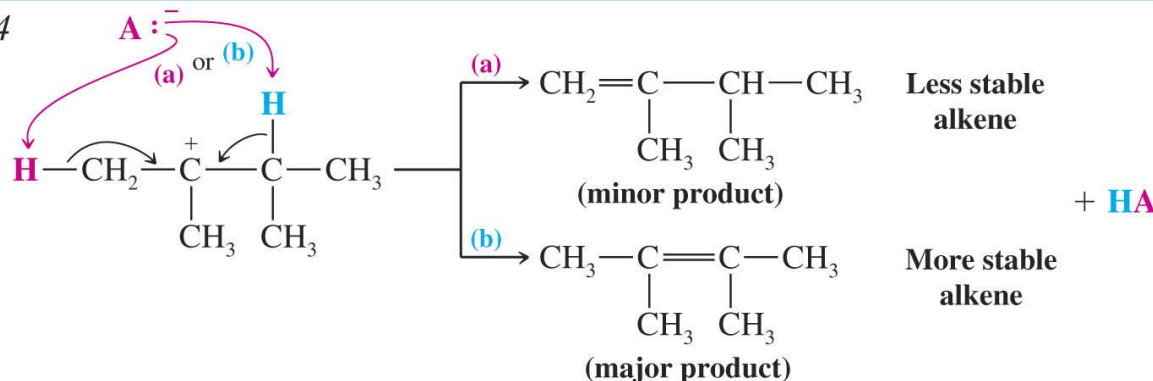
- Na terceira etapa o menos estável carbocátion 2° rearranja pelo deslocamento de um grupo metila com seu elétron (um metaneto)
 - Isto é chamado de deslocamento 1,2

Step 3

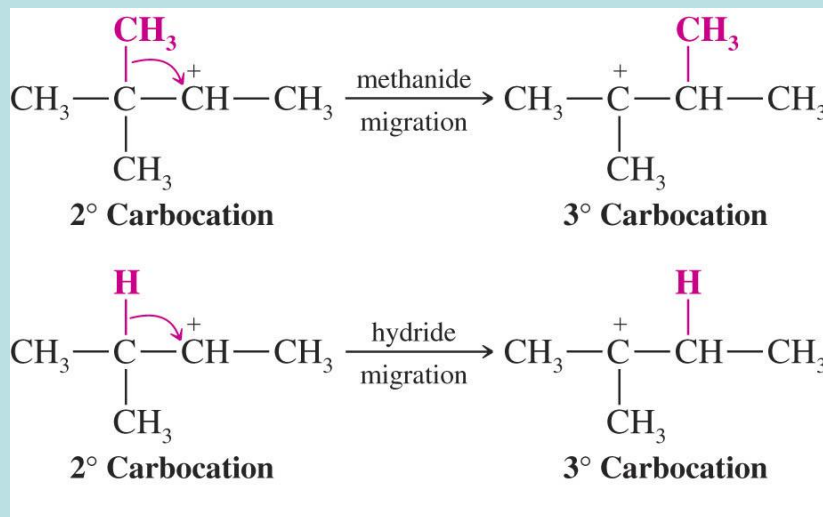


- A remoção de um próton para formar o alqueno ocorre para dar o produto Zaitzev (mais substituído) como produto majoritário

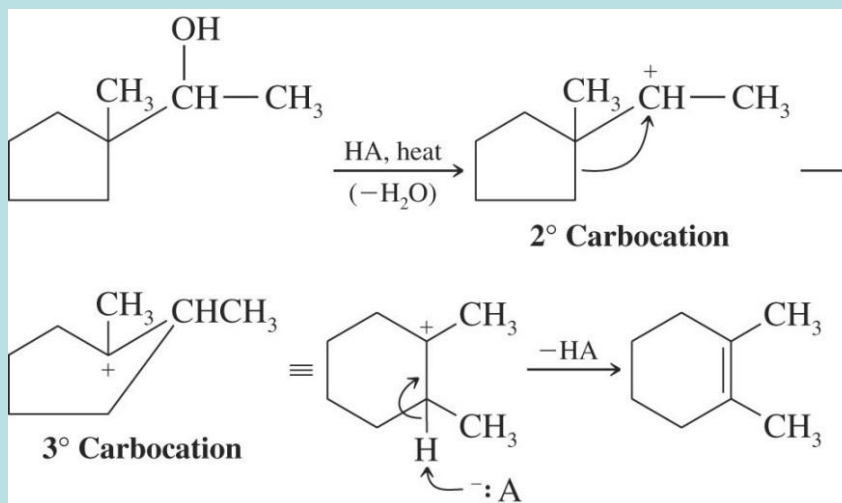
Step 4



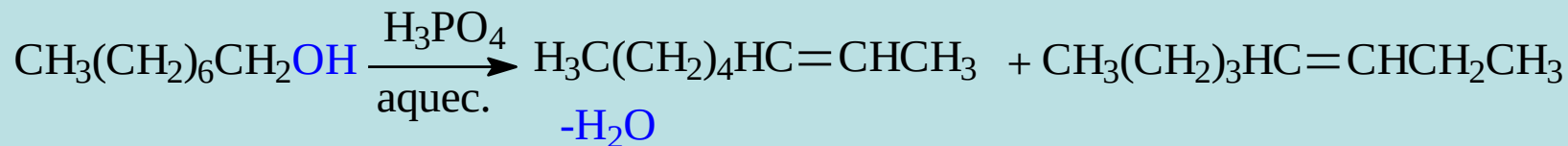
- Um deslocamento de hidreto (migração de um hidrogênio com seus elétrons) pode também ocorrer para dar o carbocátion mais estável



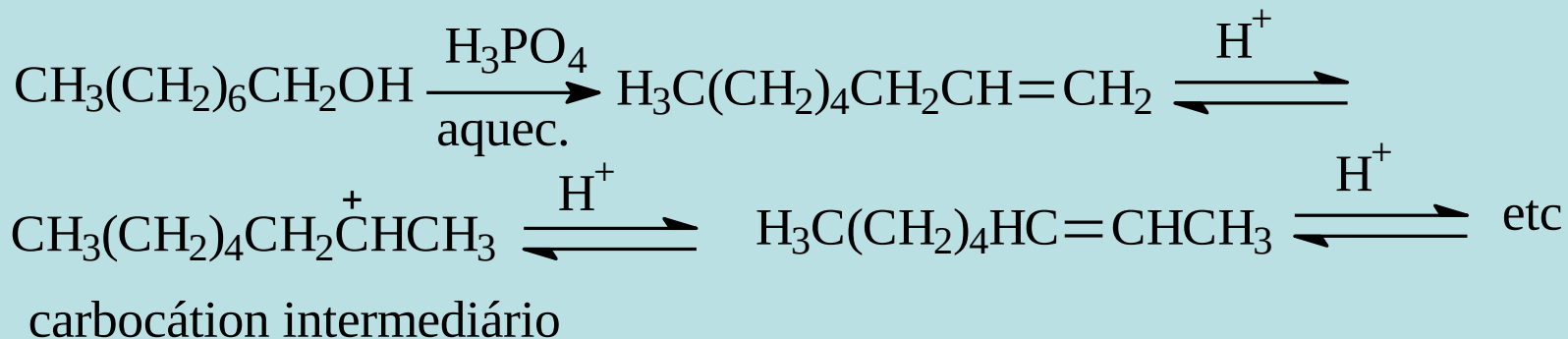
- Rearranjos de carbocátions podem levar a formação de anéis de diferentes tamanhos



Com álcoois primários superiores a propila, resultam em misturas de alquenos:

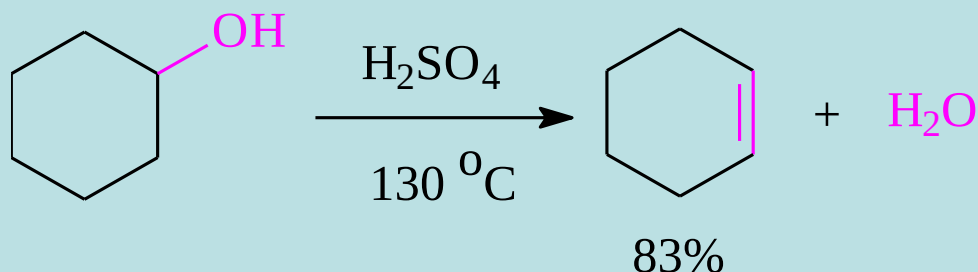


Mecanismo: a desidratação inicial forma 1-octeno, que nas condições de reação é protonado formando um carbocátion intermediário, que sofre isomerização formando os produtos observados.

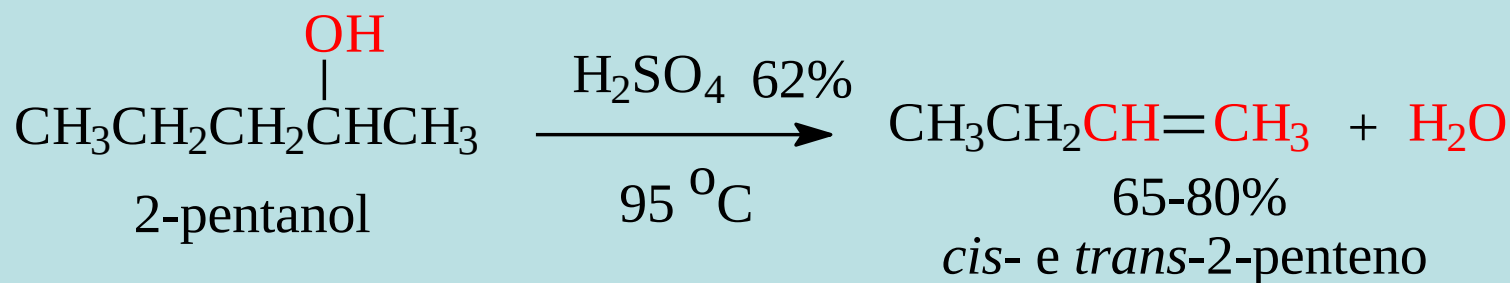
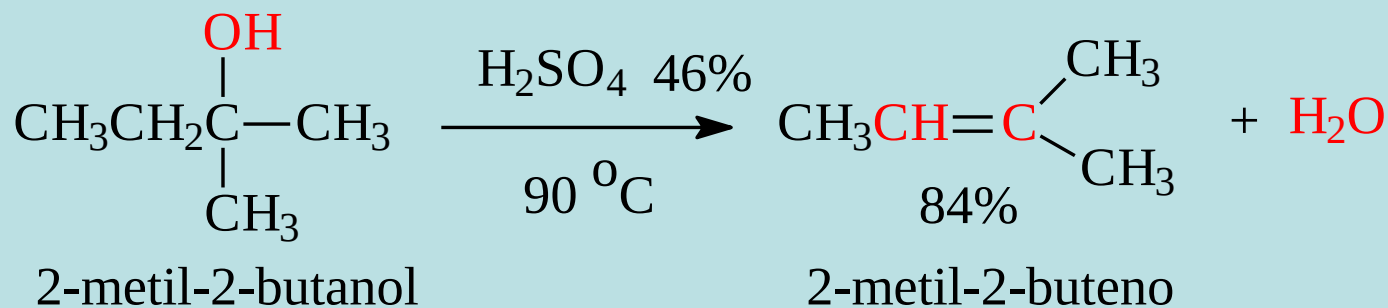


Exercício 11.12 Suponha que você tenha uma amostra de $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ e deseje convertê-la em $\text{CD}_3\text{CH}=\text{CH}_2$. Pode ser empregada desidratação com ácido sulfúrico a quente? Explique.

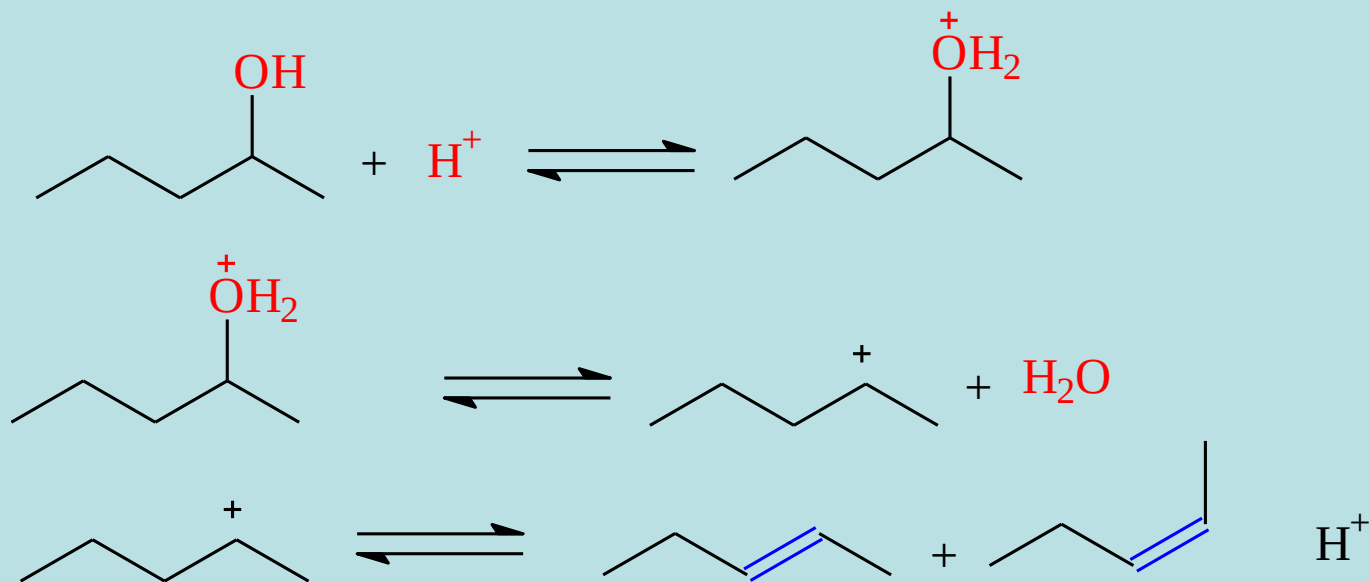
Álcoois secundários e terciários são mais facilmente desidratados.



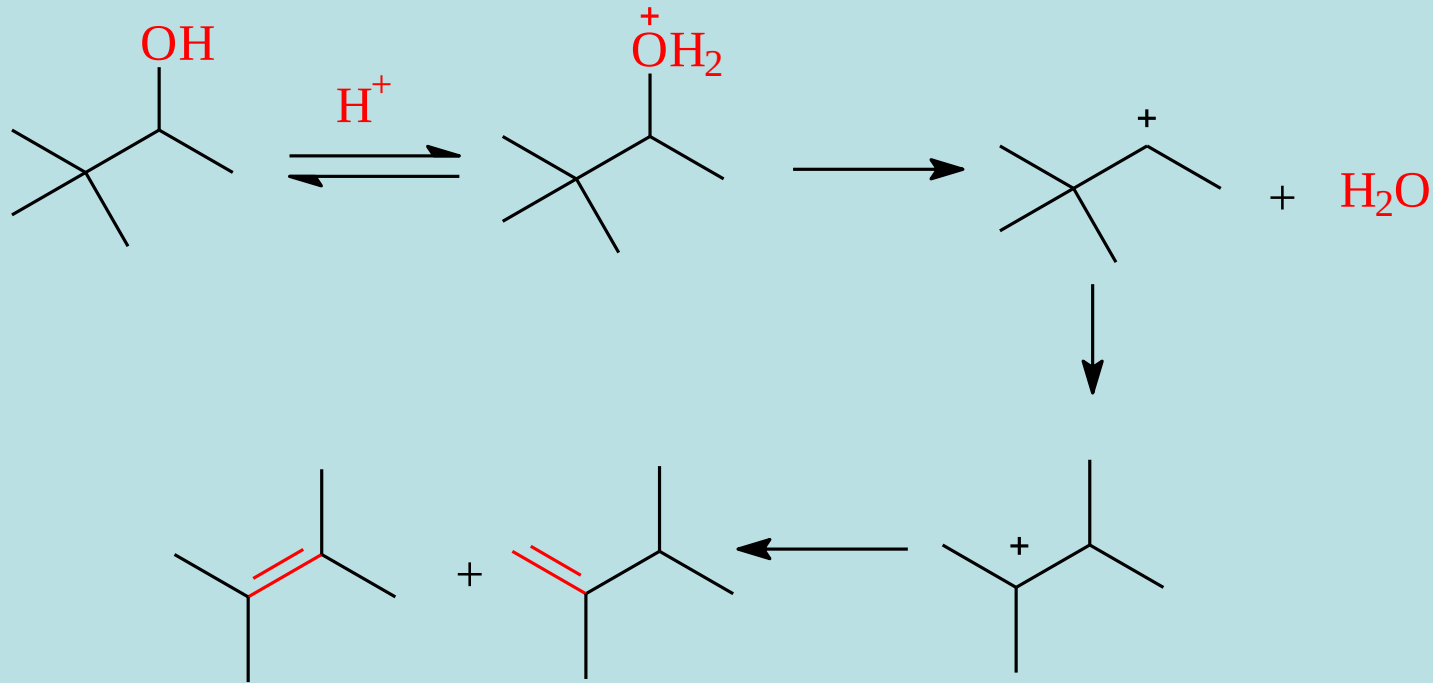
Com H_3PO_4 85% a reação ocorre a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$



Nestas desidratações (em meio ácido), o mecanismo operando deve ser o E1, via intermediários carbocátions:

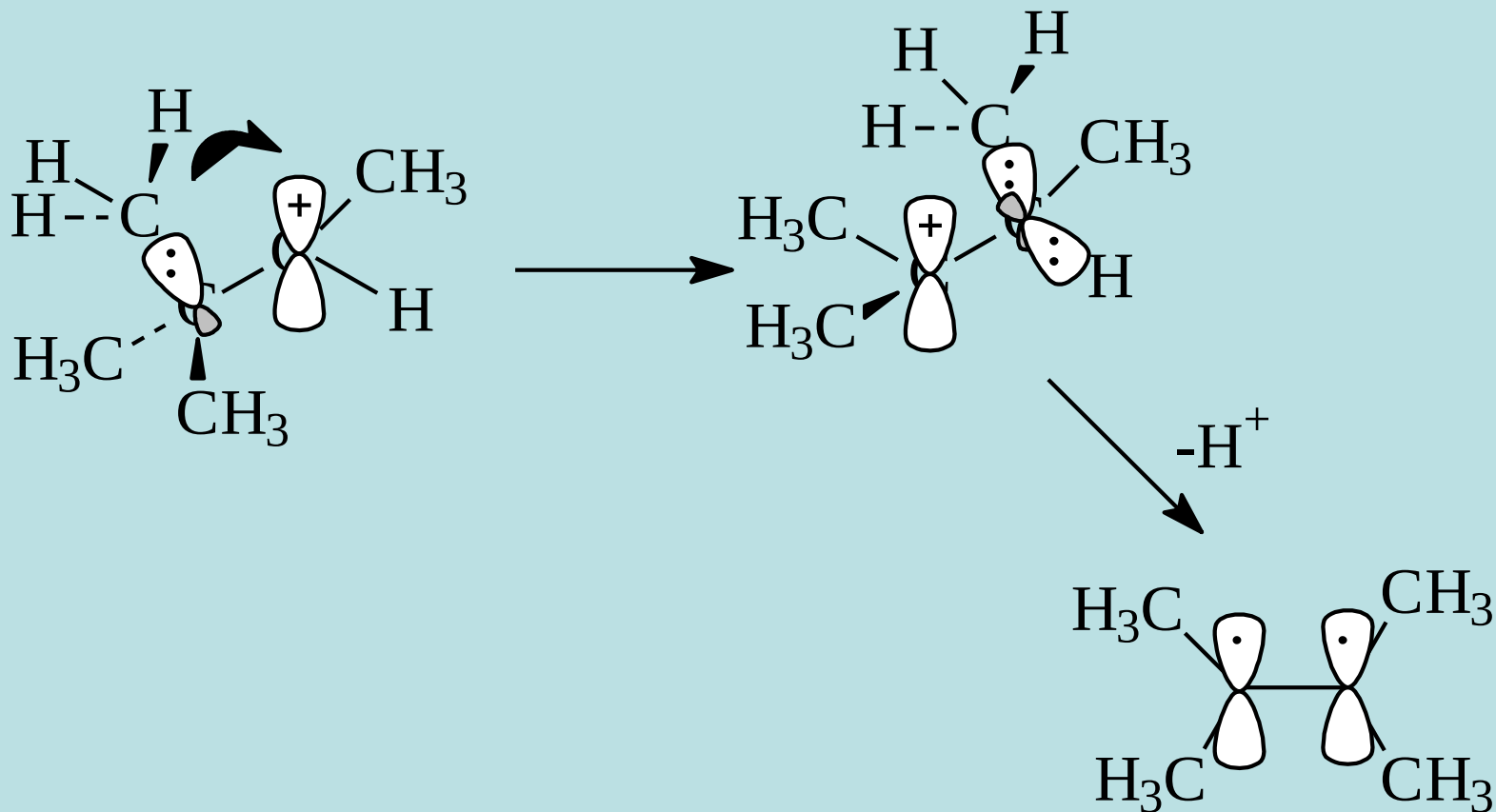


Intervenção de carbocátions intermediários pode conduzir a rearranjos:



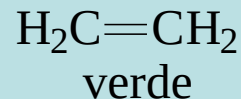
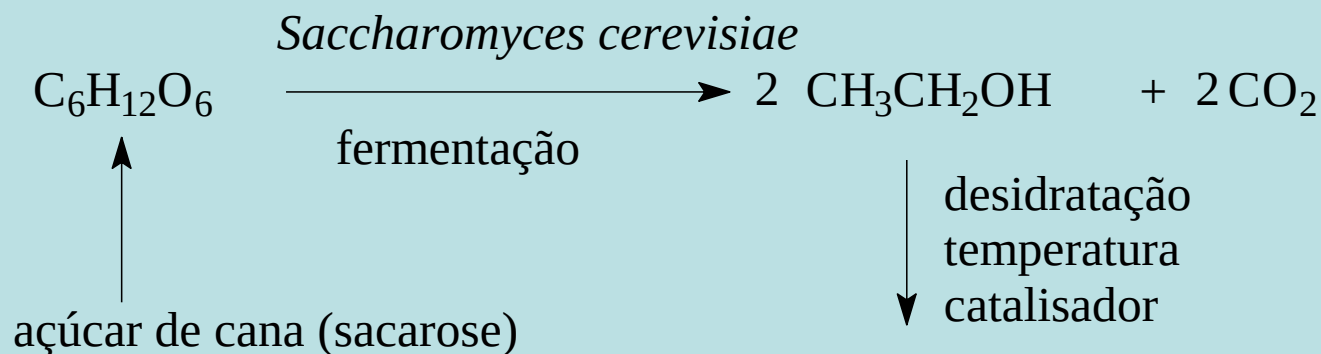
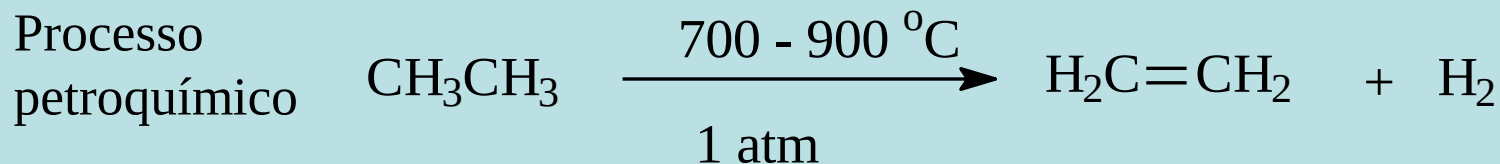
2,3-dimetil-2-buteno
majoritário

2,3-dimetil-1-buteno
minoritário



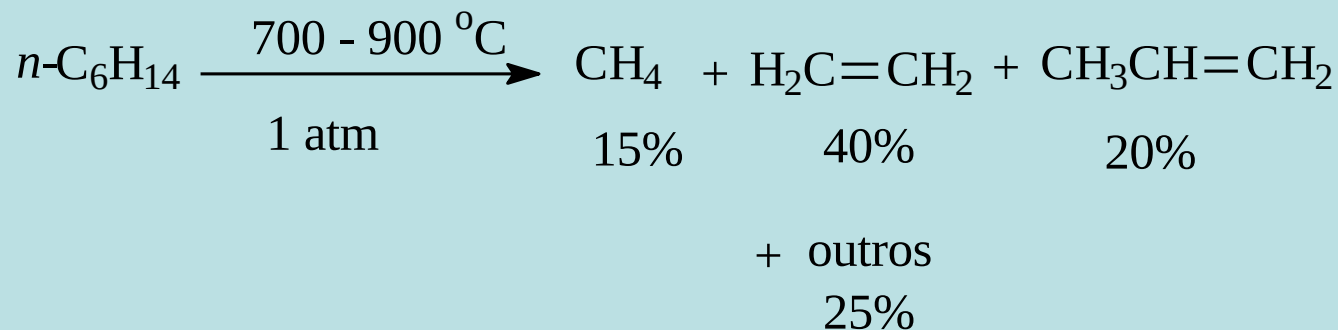
Exercício 11.13. Qual seria o produto esperado da desidratação catalisada por ácido para o 3-metilcicloexanol?

C. Preparações Industriais de Alquenos



Processo Braskem e da Dow Química
química verde
desenvolvimento sustentável

Processo de craqueamento (Industria petroquímica)





Ciclo do Polietileno Verde



De cana de açúcar a cana de açúcar



Cana de Açúcar



A cana de açúcar metaboliza o CO_2 e produz sacarose (85t/ha 14% açúcar + 28% palha seca)

Etanol
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$



Na destilaria o caldo de cana é fermentado e destilado para produzir etanol

Etileno
 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$



Por desidratação o etanol é transformado em etileno

Polietileno Verde
 $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]$



O etileno é polimerizado em unidades de produção de Polietilenos (3 t PE/ha)

Produtos

O Polietileno verde é transformado nos mesmos equipamentos de PE usados hoje



Captura de Carbono

Eco perfil muito favorável

2,5 t CO_2 / t PE

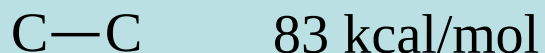
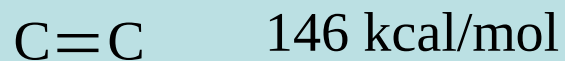
Reciclagem



O Polietileno verde é 100% reciclável (Mecânica / Incineração)

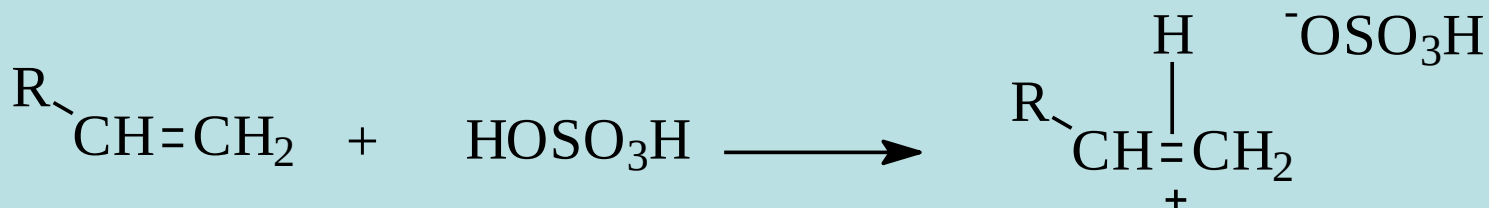
Reações

energia de ligação



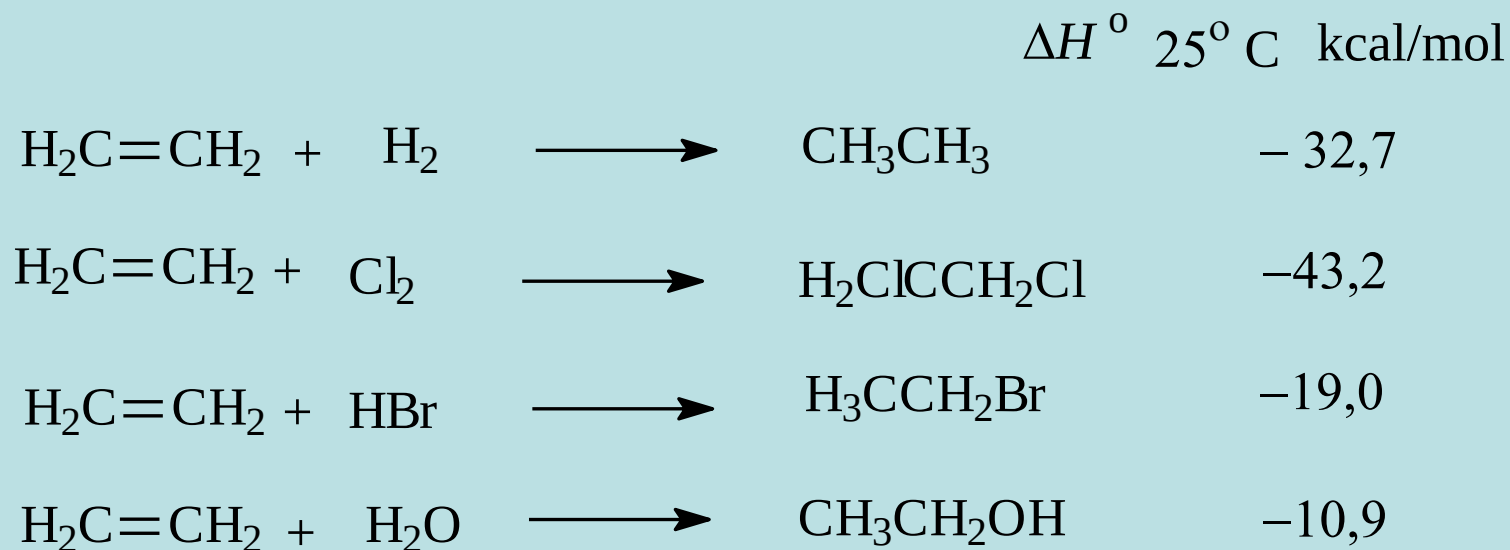
Diferença = 65 kcal/mol corresponde a energia de uma ligação π

Solubilização:



A ligação π é fraca e reage facilmente. A adição às ligações duplas de alquenos é favorecida termodinamicamente, através de **reação de adição**.

Reações na fase gasosa:

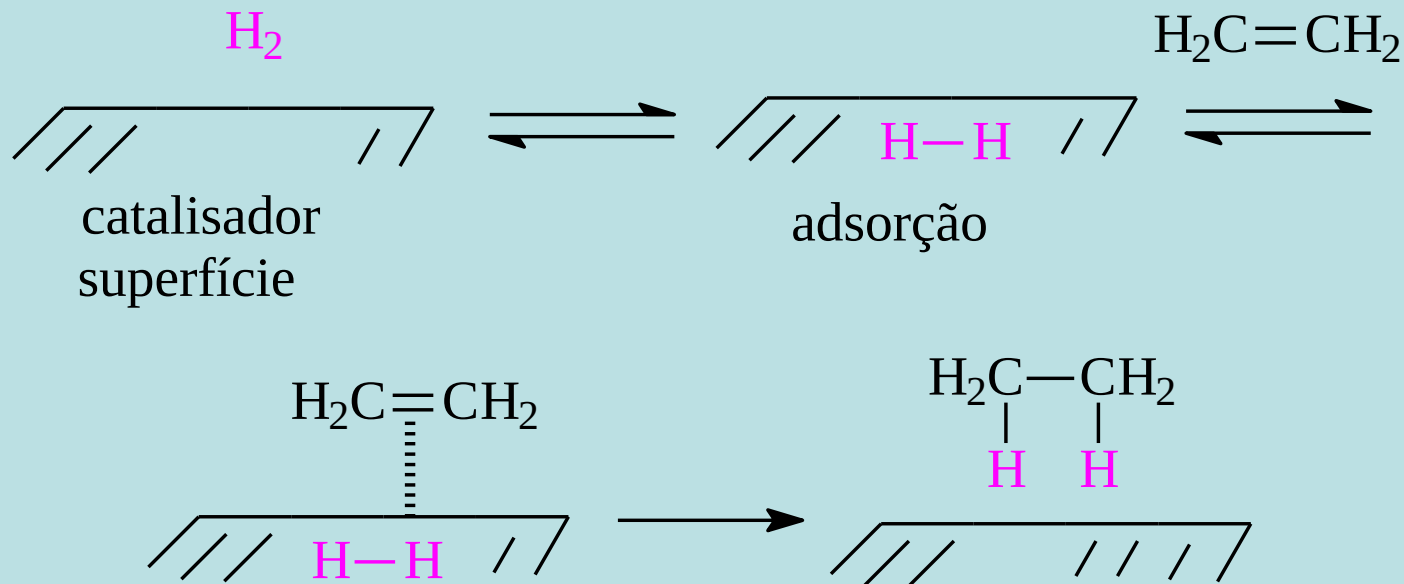


Adições a ligação C=C em geral são energeticamente favoráveis.

Hidrogenação catalítica

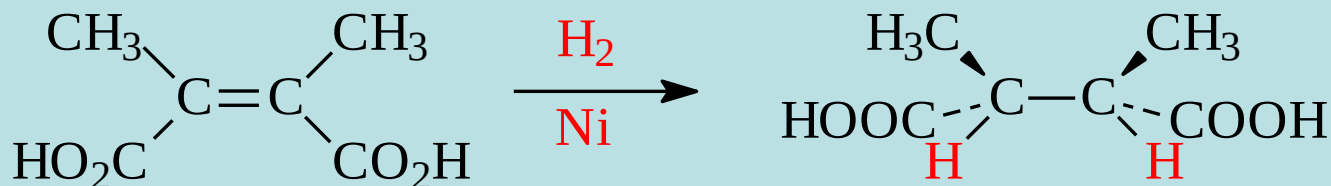


Mecanismo:



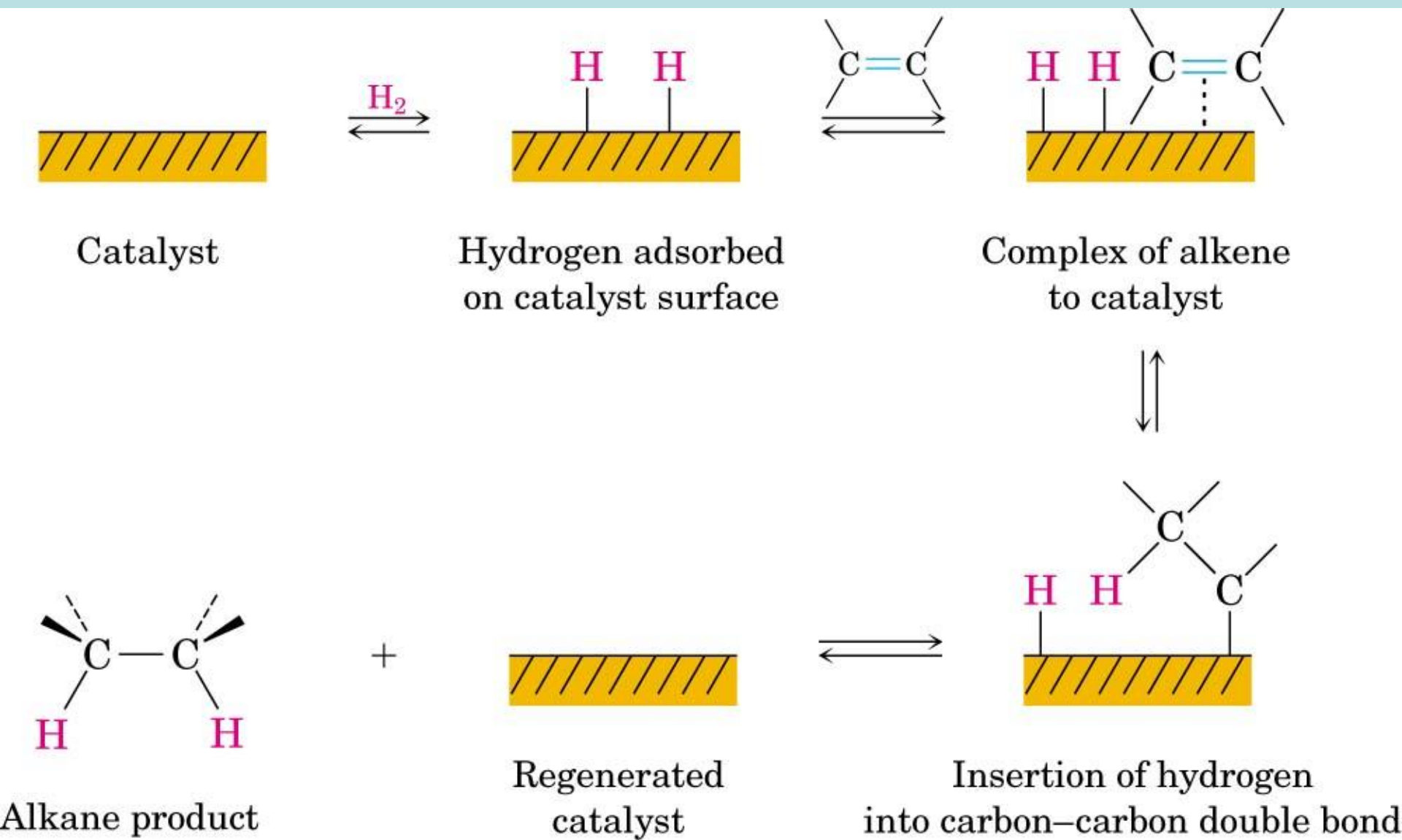
Adição acontece sobre a mesma face da ligação dupla: **adição *syn***. Adição é altamente estereosseletiva.

Catalisadores: Pd, Rh, Ru, Pt, Ni, etc.



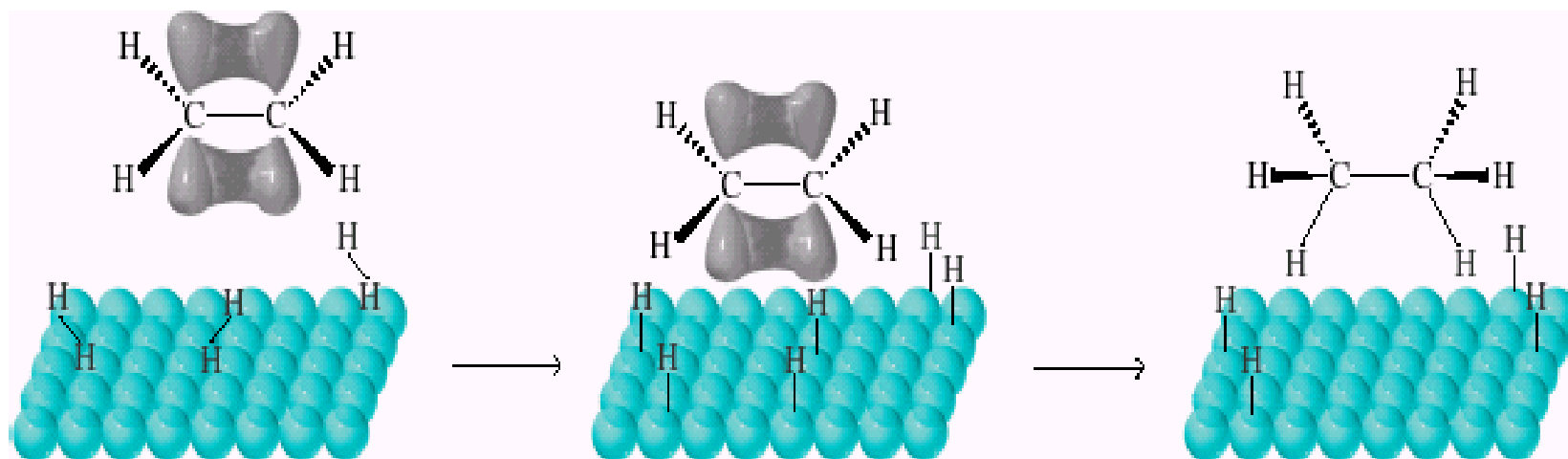
Ácido dimetilmálico

ácido *meso*-2,3-dimetilsuccínico



Adição do H-H é *syn*.

Hidrogenação Catalítica de um Alceno

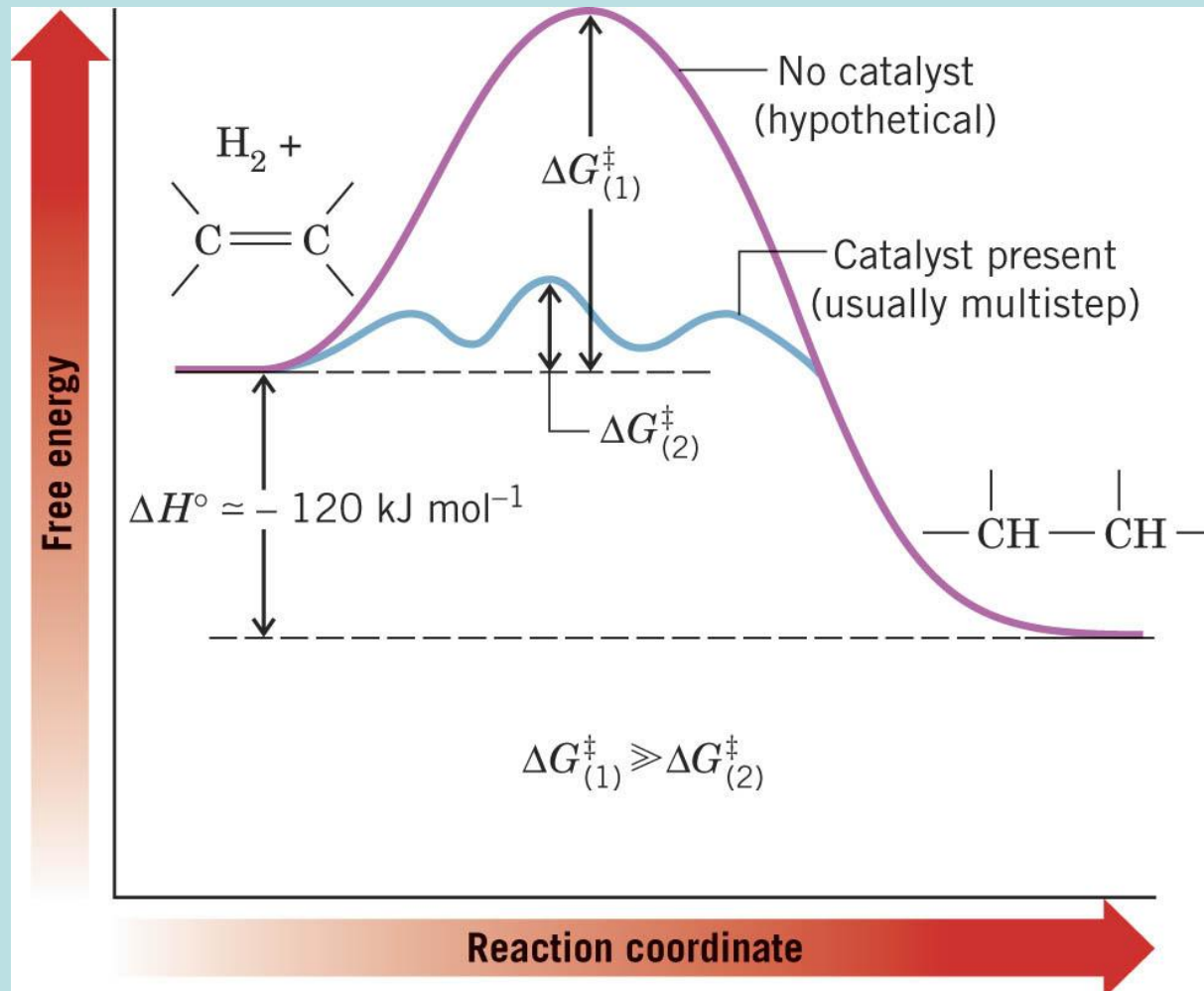


moléculas de hidrogênio se aderem à superfície do catalisador e reagem com os átomos do metal

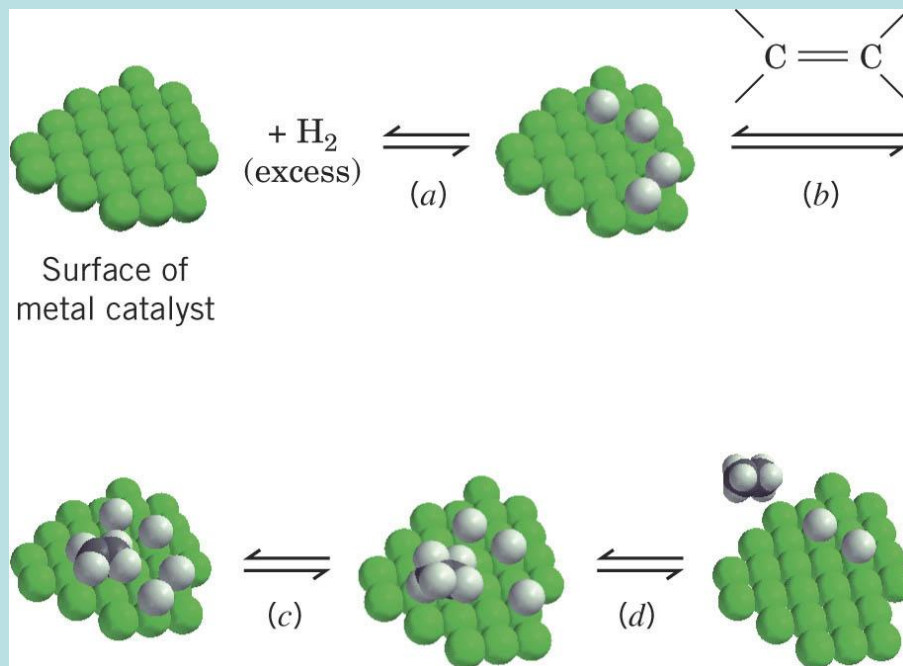
o alceno se aproxima da superfície do catalisador

a ligação π entre os dois carbonos é trocada por duas ligações σ C—H

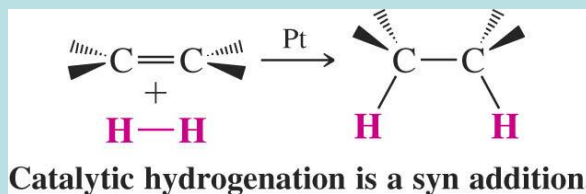
- Hidrogenação: A Função do Catalisador
 - O cartalisador fornece um novo caminho com menor valor de $\Delta G^\ddagger$



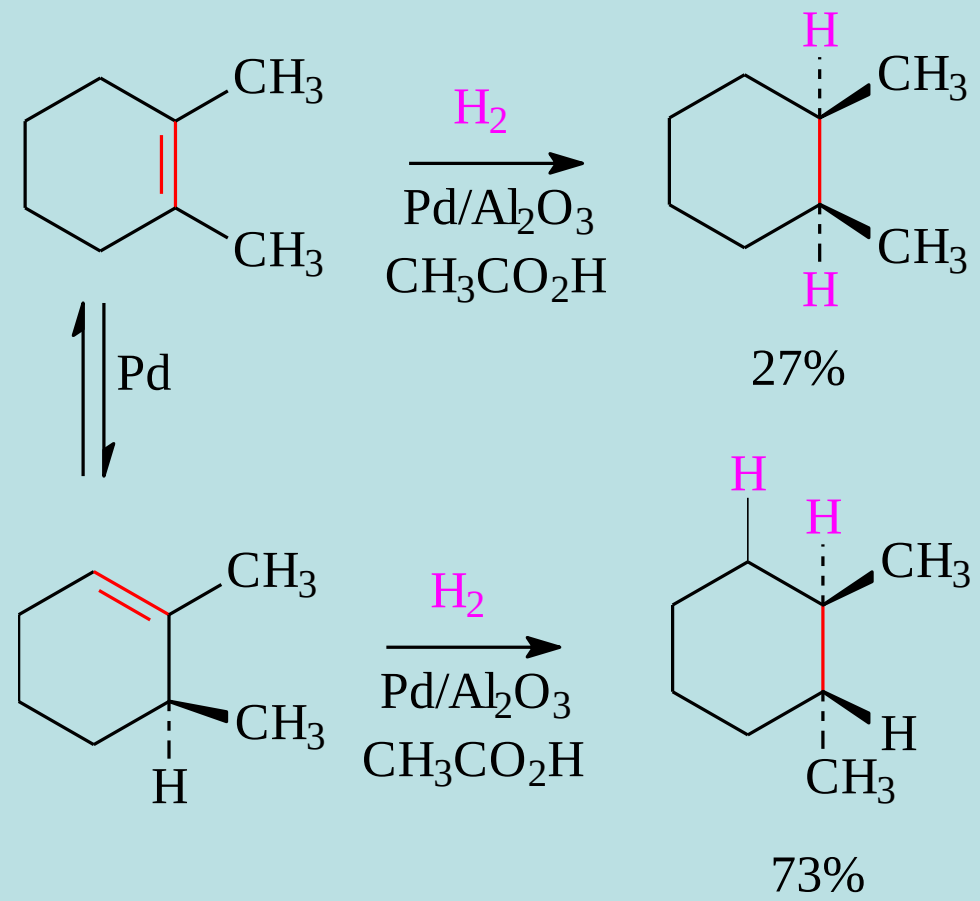
- Na catálise heterogênea o hidrogênio e o alqueno são adsorvidos na superfície do catalisador e então ocorre a formação de ligação C-H, por etapas



- Ambos hidrogênios adicionam pela mesma face do alqueno (adição syn)
 - Adição pelas faces opostas da ligação dupla é chamada de adição anti

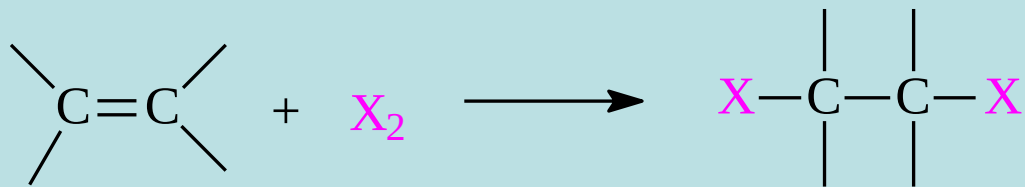


Podem ocorrer isomerizações:

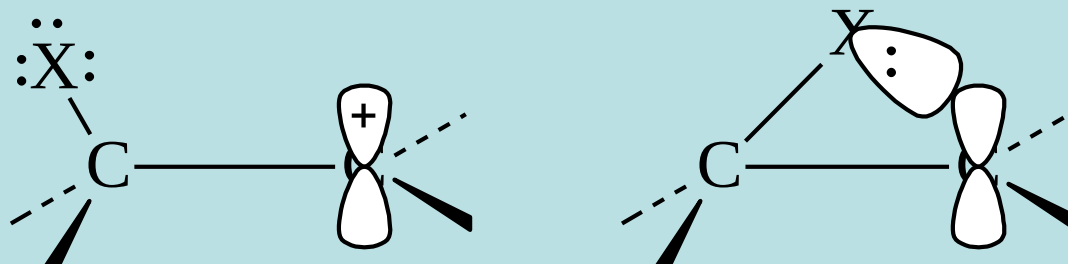
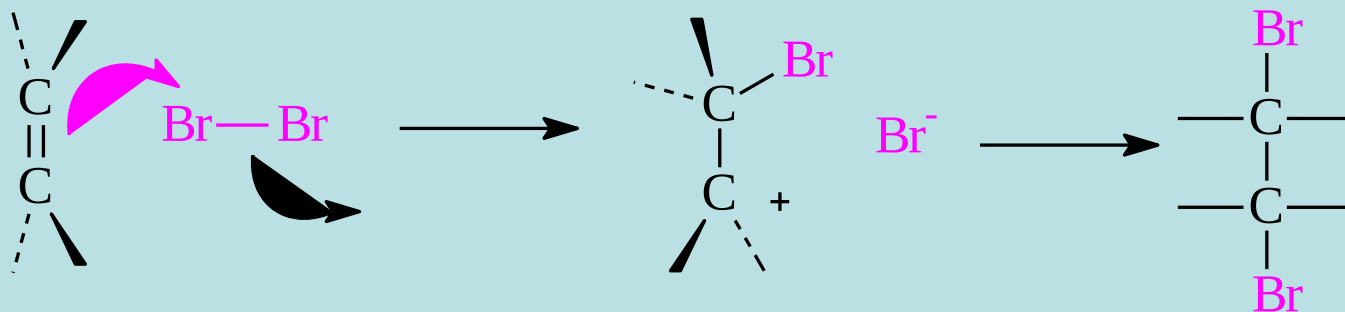


reage mais rápido

B. Adição de Halogênios

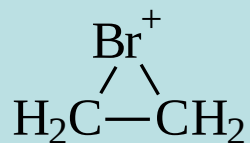


X = Cl ou Br

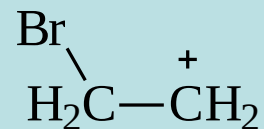


formação do íon halônio cíclico

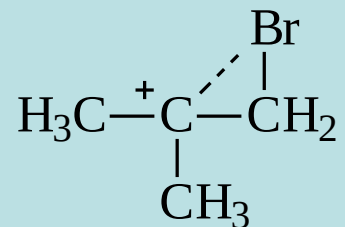
A tendência do íon halônio cíclico existir, vai depender da estabilidade do carbocátion não-cíclico.



pouco caráter de
carbocátion

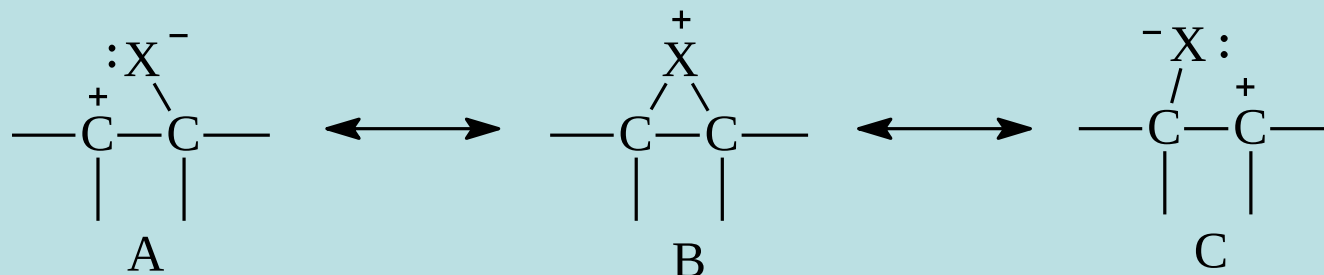


carbocátion
não-estabilizado

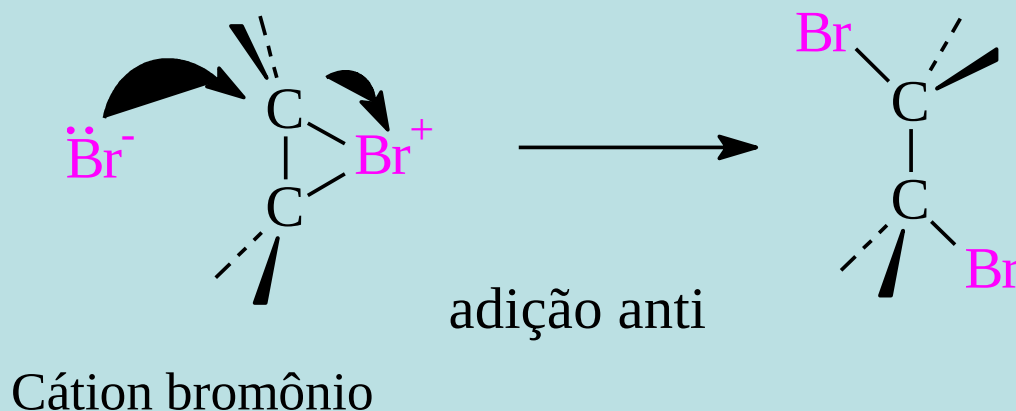


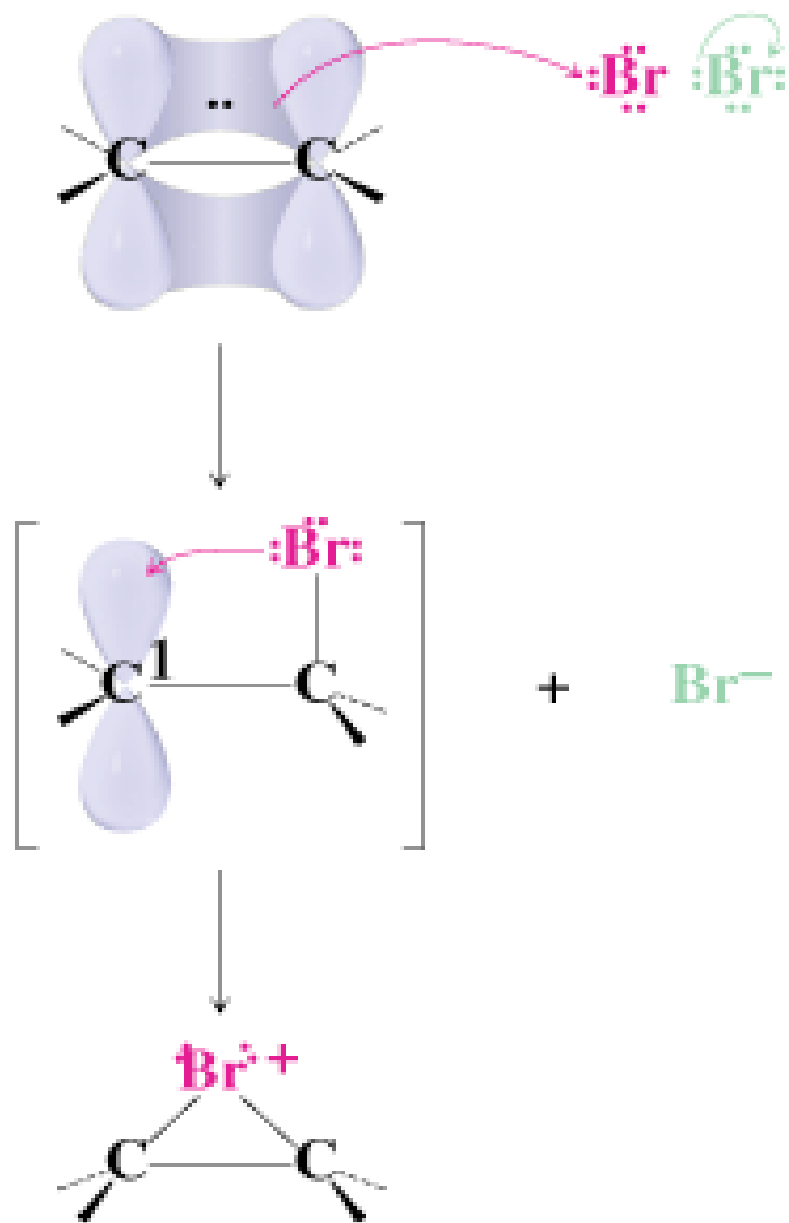
maior caráter de carbocátion
menor caráter de cátion cíclico

Estes cátions podem ser descritos em termos de estruturas de ressonância:

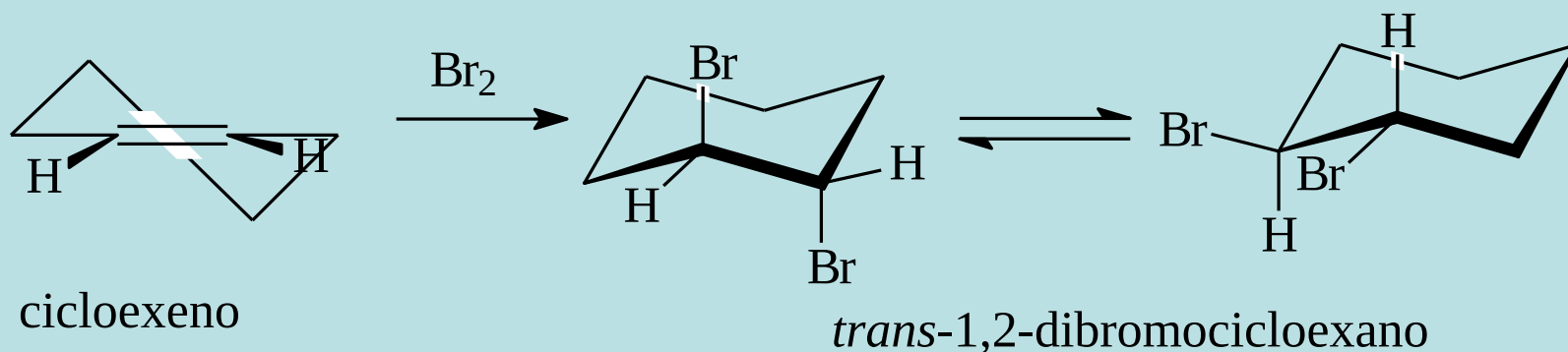
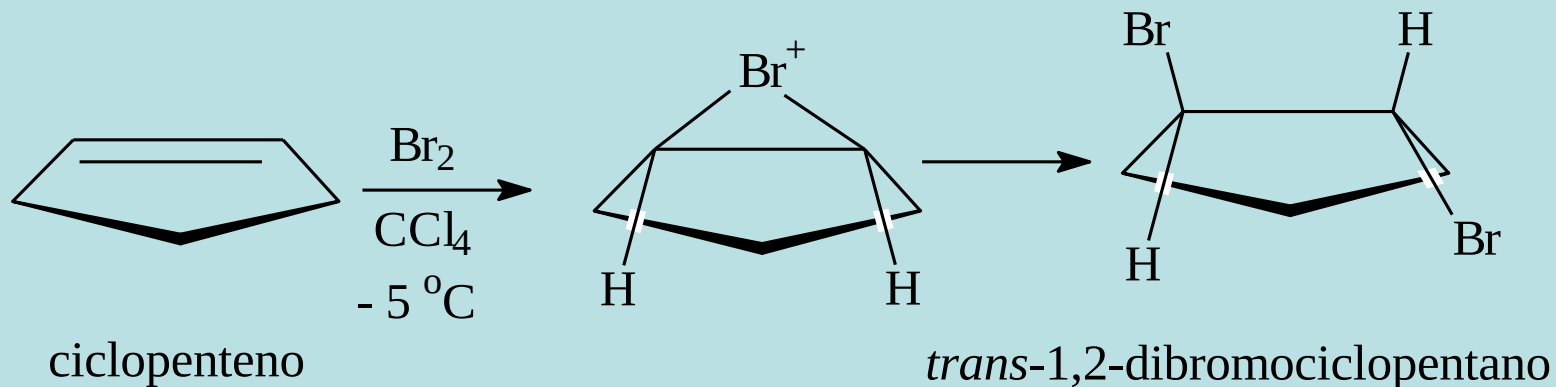


Dentre as estruturas, A, B ou C, a que mais vai contribuir para o híbrido, vai depender da estabilidade relativa de cada uma delas, ou seja, qual delas estabiliza mais a carga positiva.





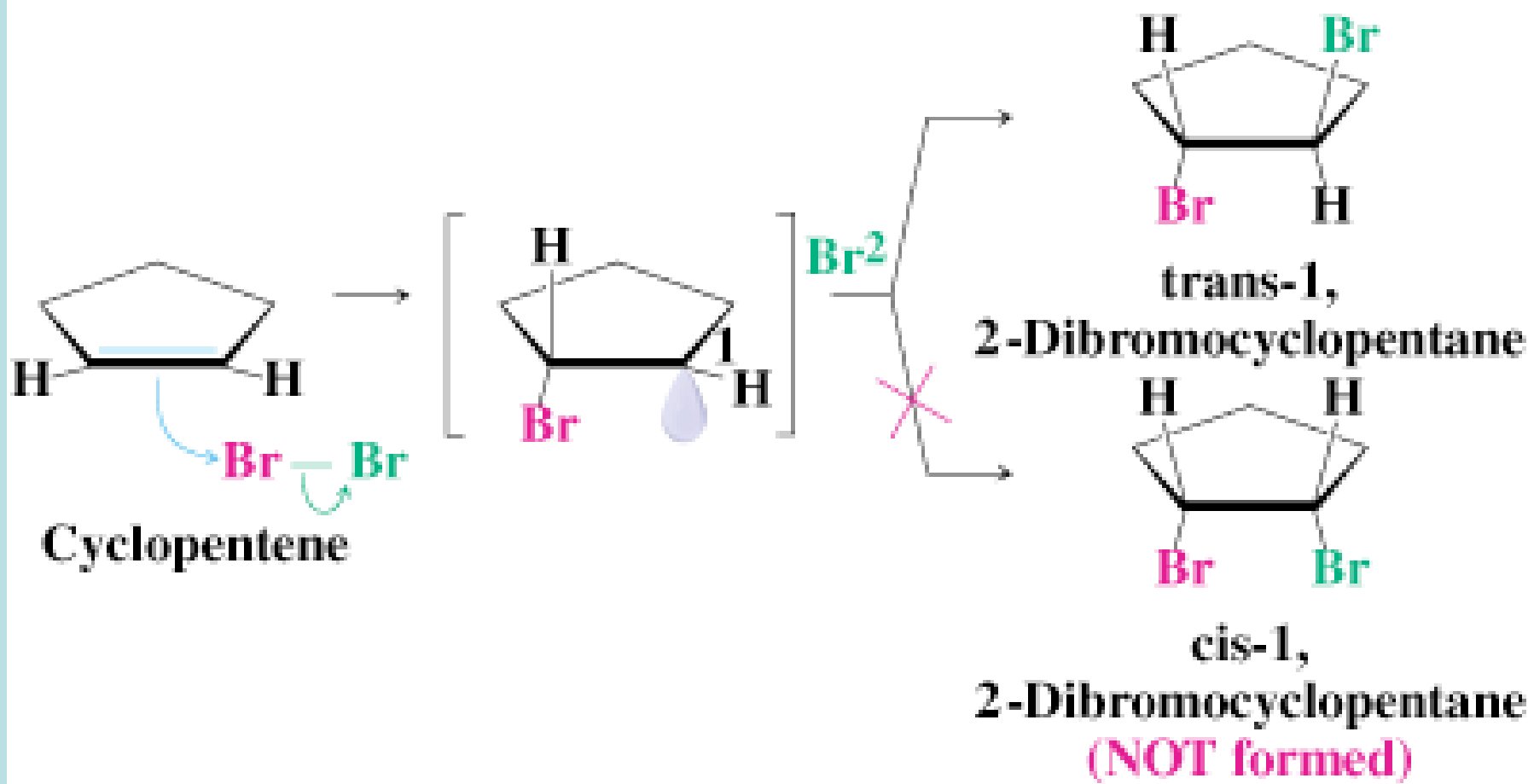
Bromonium ion



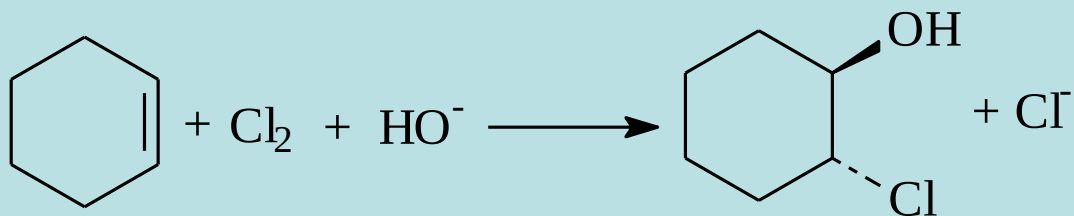
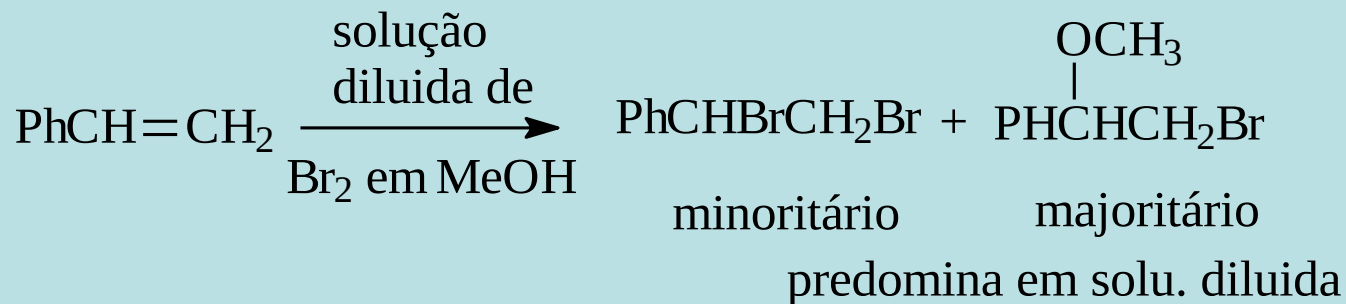
a conformação di-equatorial-dibromo
é mais estável do que a di-axial

A adição *trans* é uma evidencia inequívoca da passagem pelo intermediário cíclico.

Adição exclusivamente *trans*.

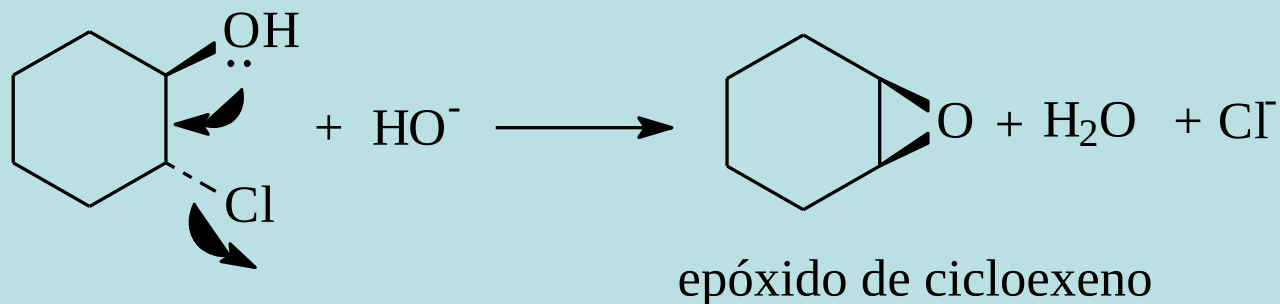


O intermediário íon halônio pode ser interceptado:



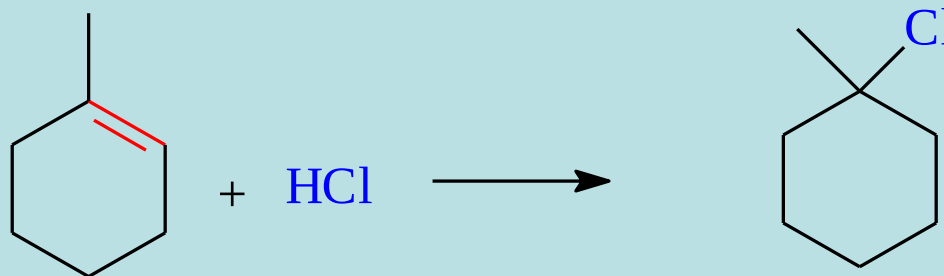
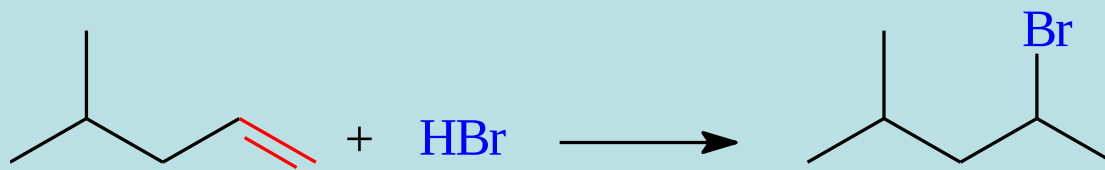
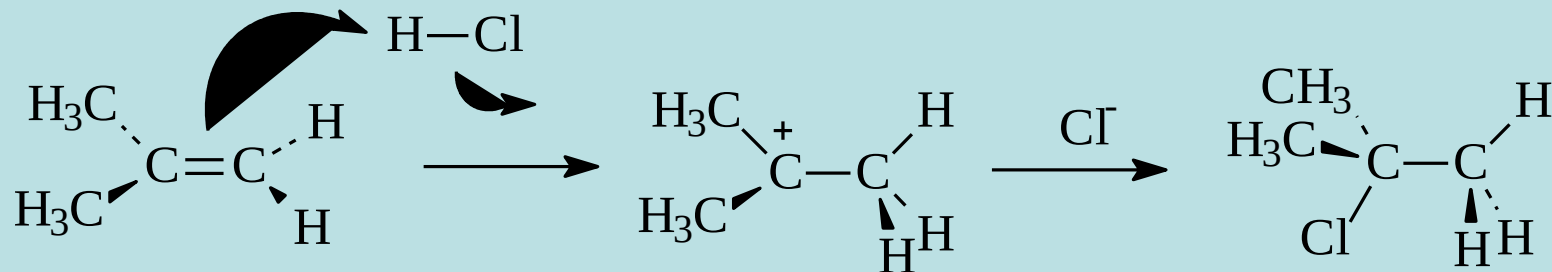
trans-2-clorocicloexanol
uma cloridrina

As cloridrinas são úteis para a formação de epóxidos:



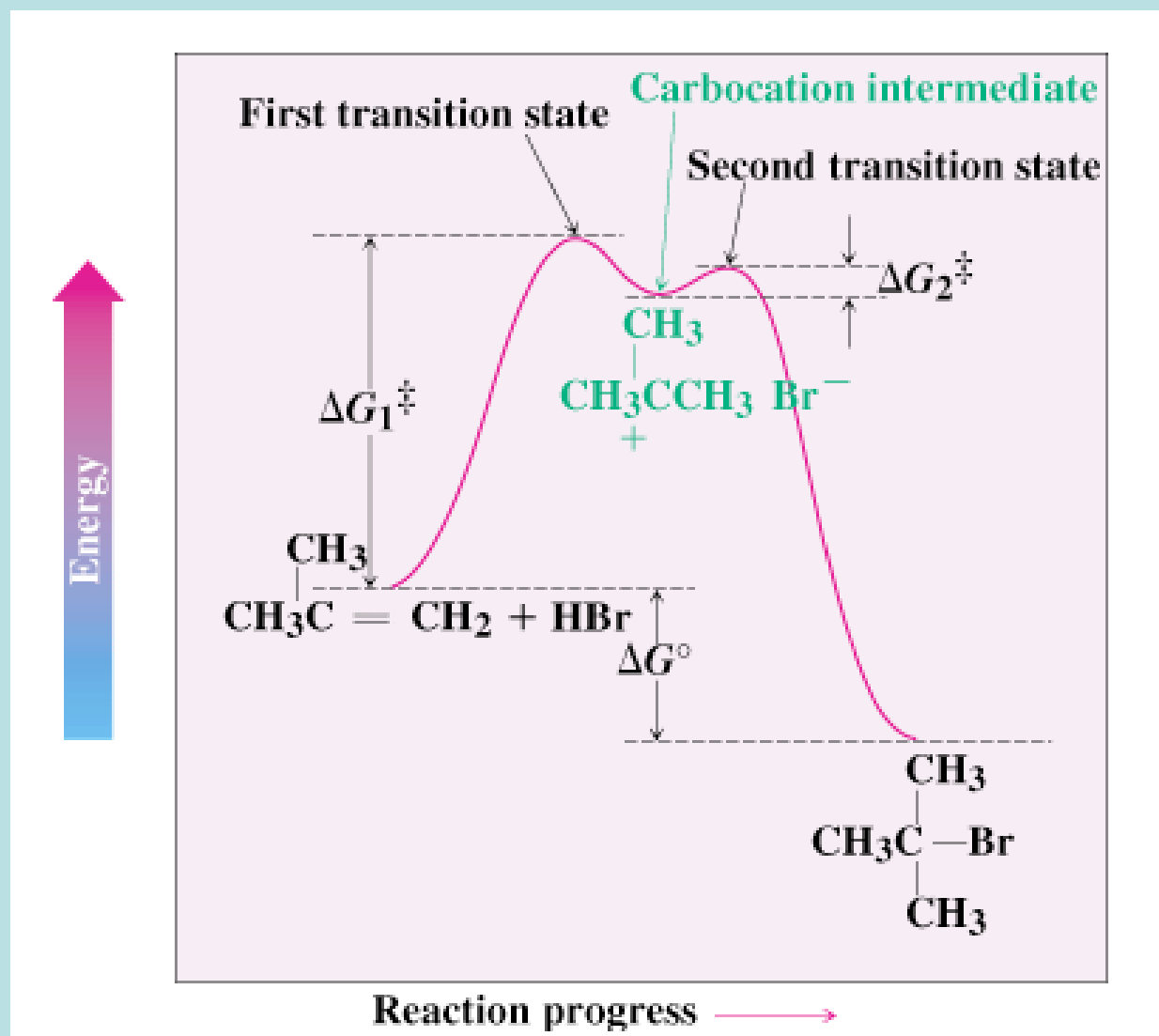
C. Adição de HX em Água

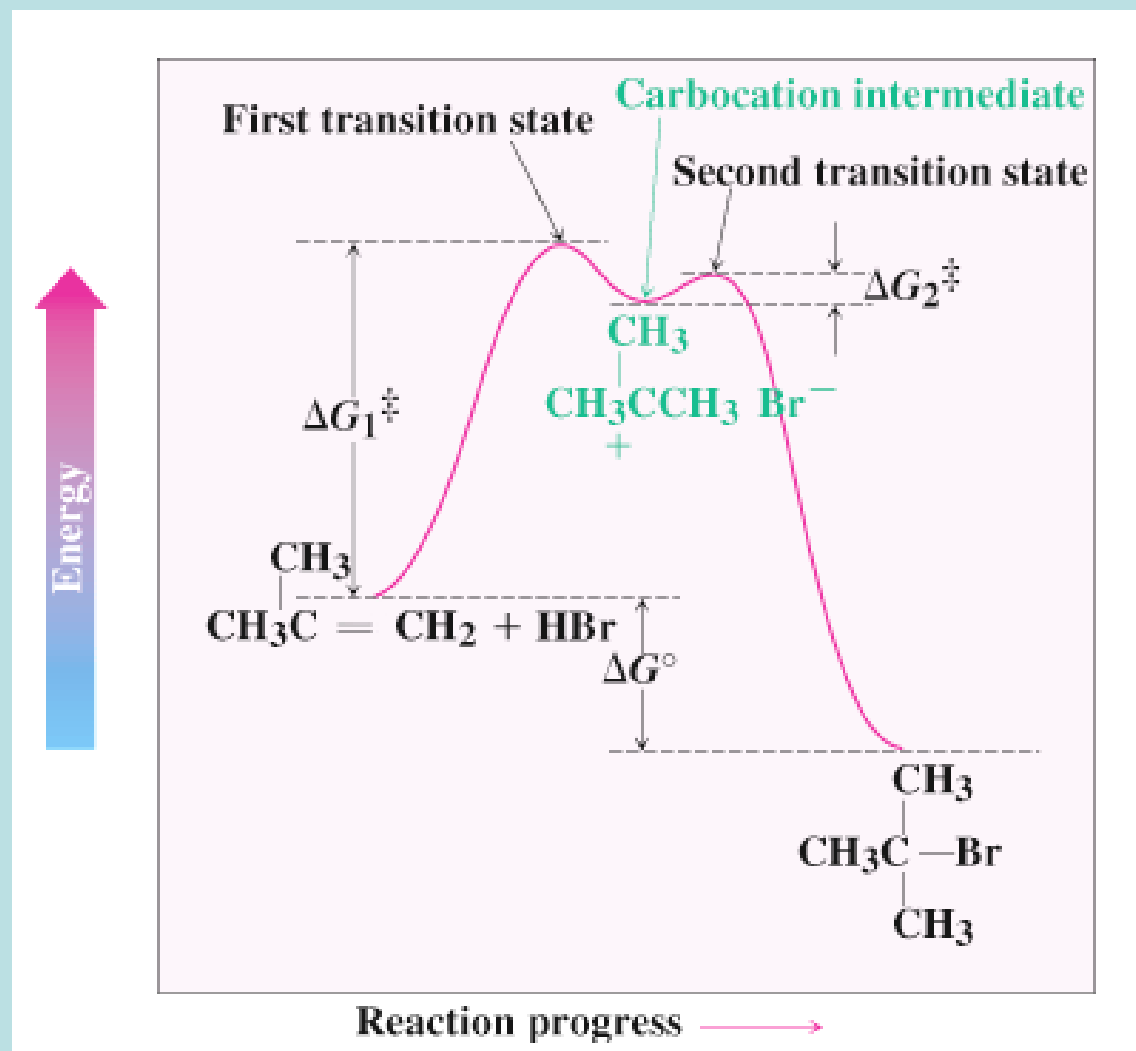
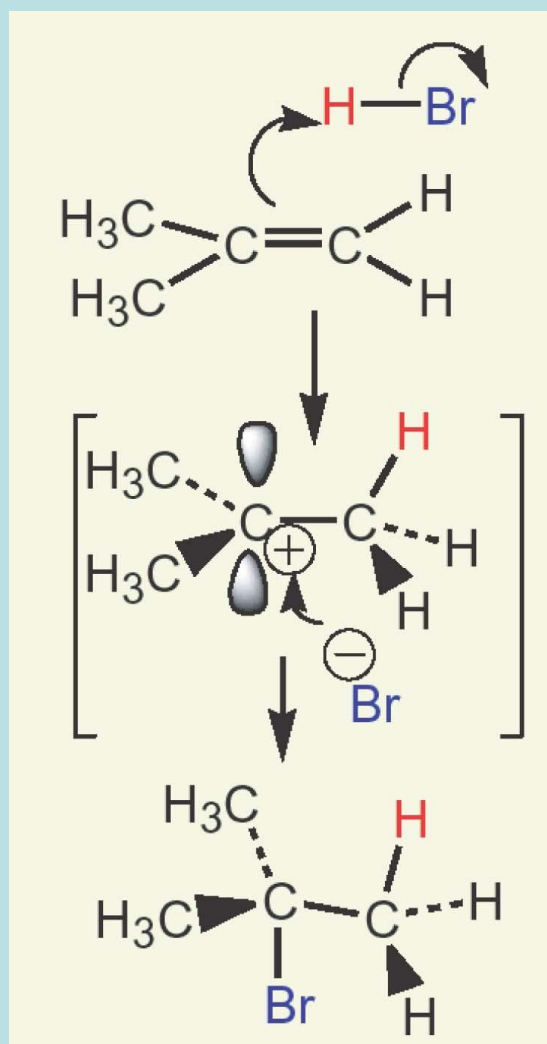
É o inverso da reação de eliminação:



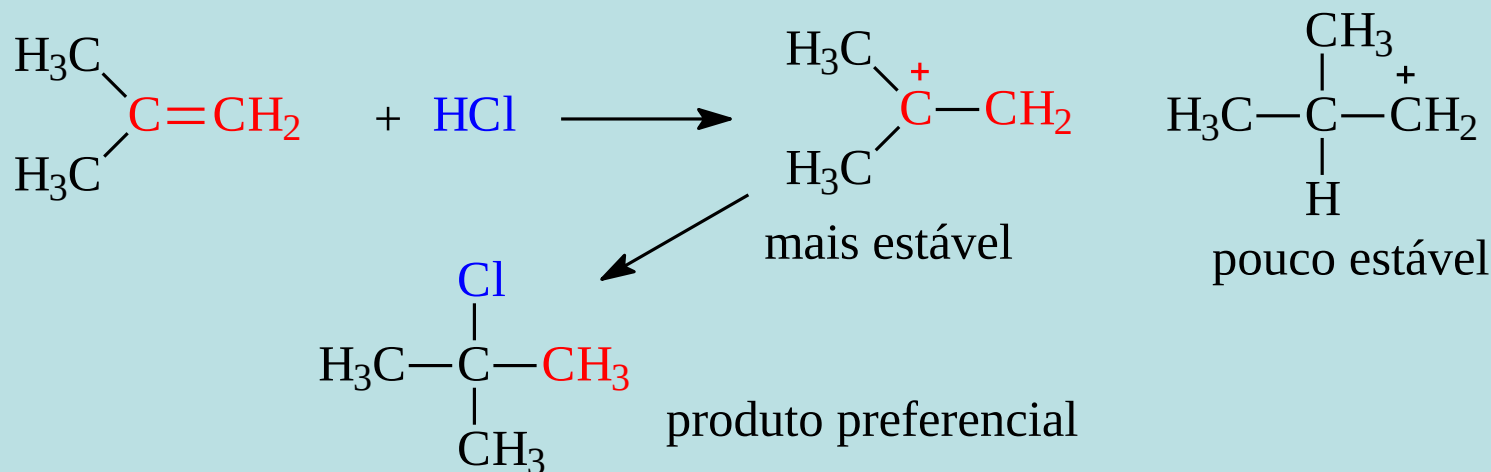
Processo em duas etapas

O primeiro estado de transição tem o mais alto ponto de energia no diagrama. Trata-se de uma adição eletrofílica à ligação dupla.

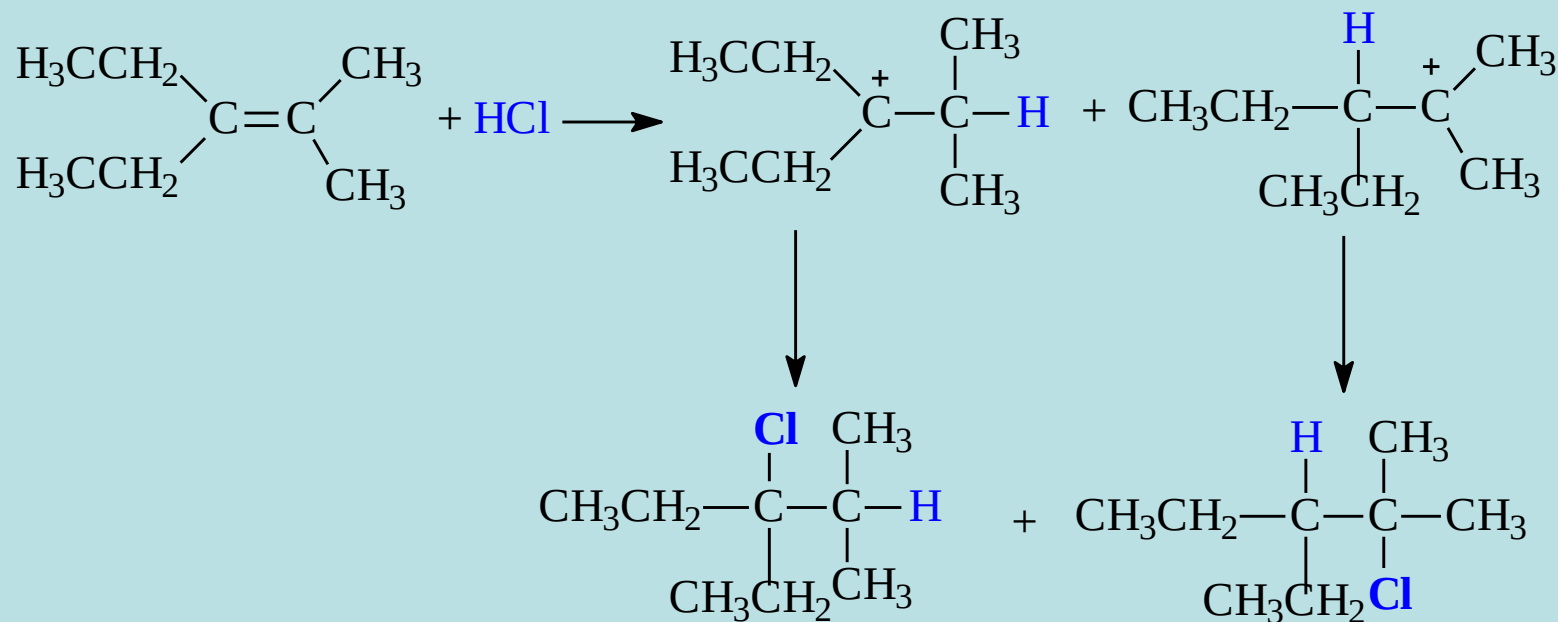




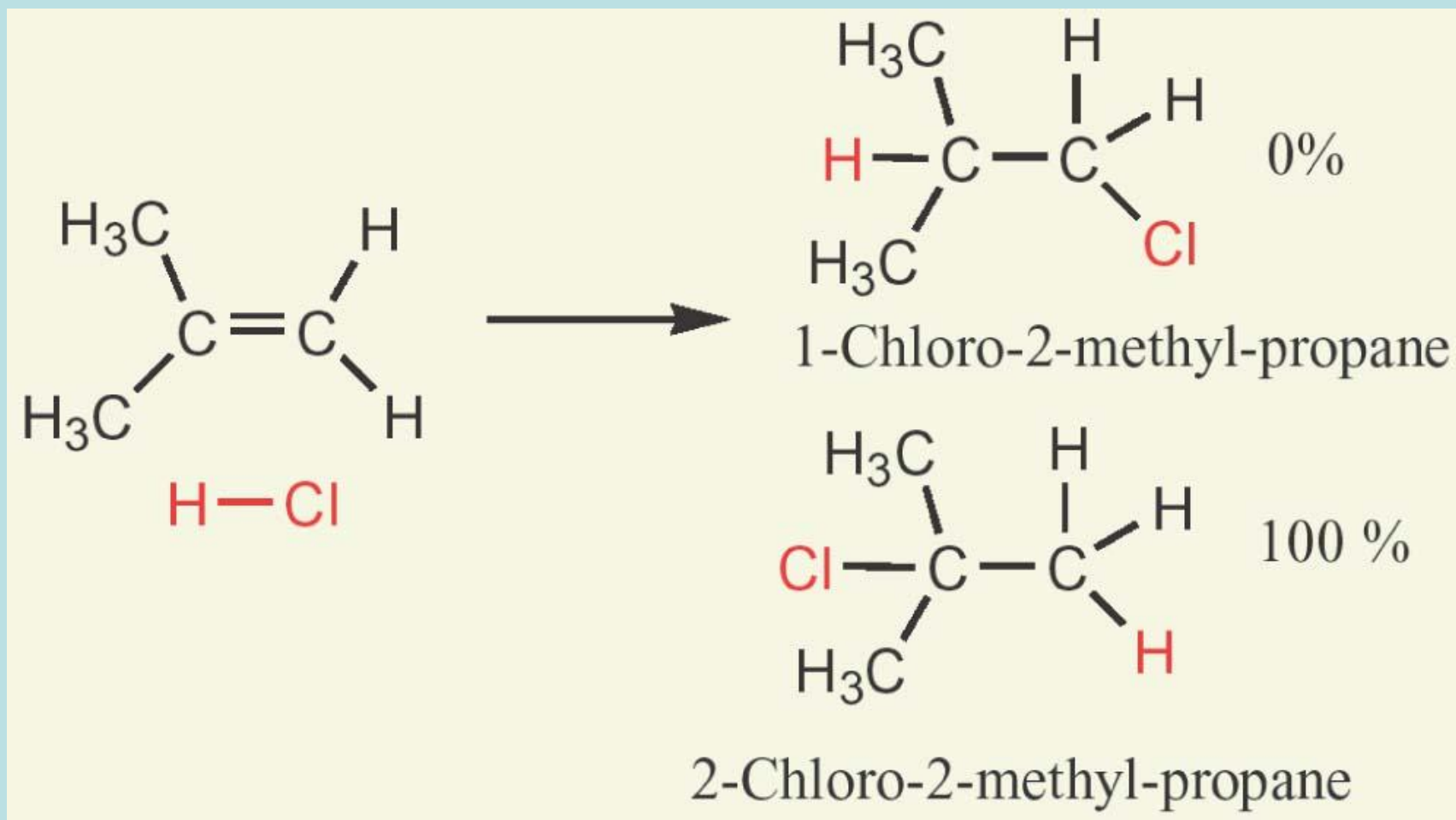
Com alquenos não-simétricos a protonação inicial ocorre para formar o *carbocátion* mais estável. **Regra de Markovnikov.**



No caso de serem formados dois intermediários carbocátions de estabilidades comparáveis, resulta uma mistura de produtos.



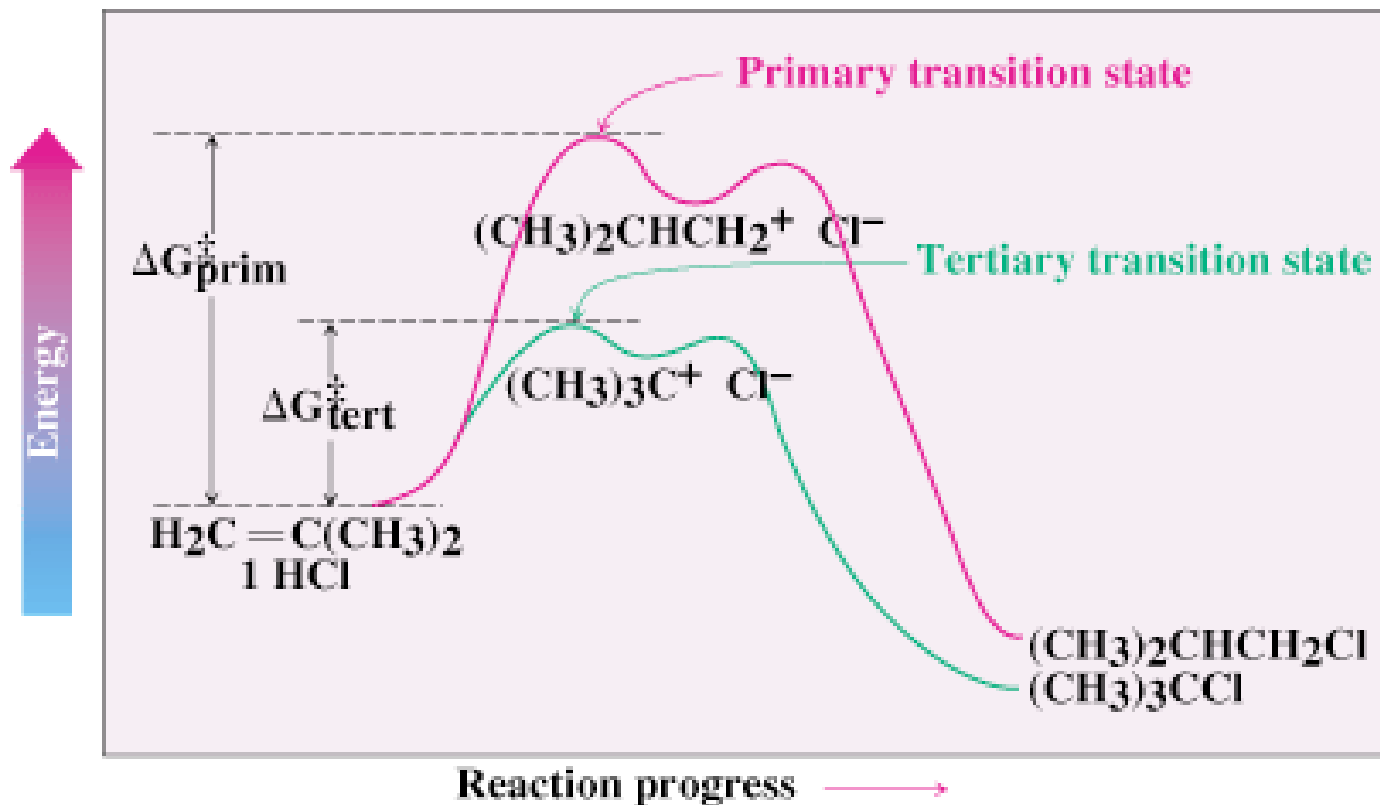
Exemplo da regra de **Markovnikov**. Trata-se de uma reação estereosseletiva e a adição é *trans*.



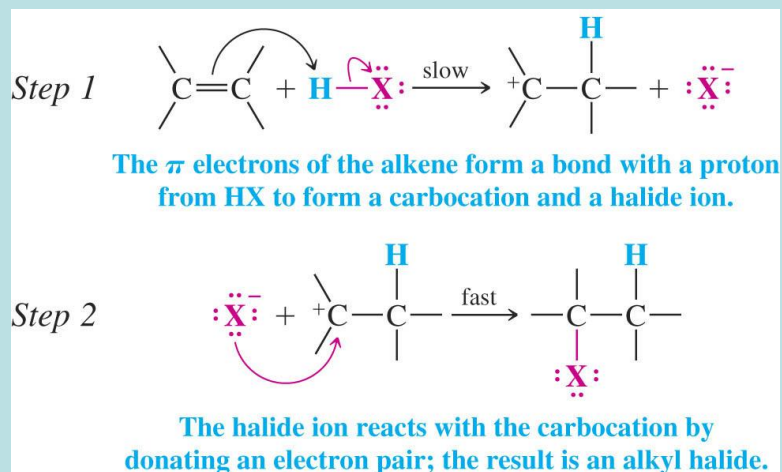
Energia de carbocátions e a Regra de Markovnikov

O carbocátion mais estável forma-se mais rapidamente.

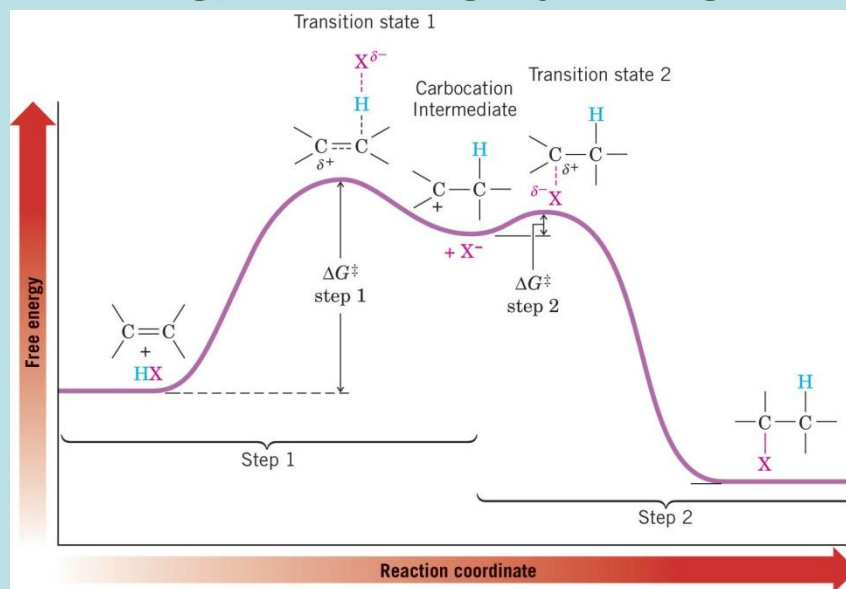
Cátions terciários e estados de transição associados são mais estáveis do que cátions primários.



- Mechanism for hydrogen halide addition to an alkene

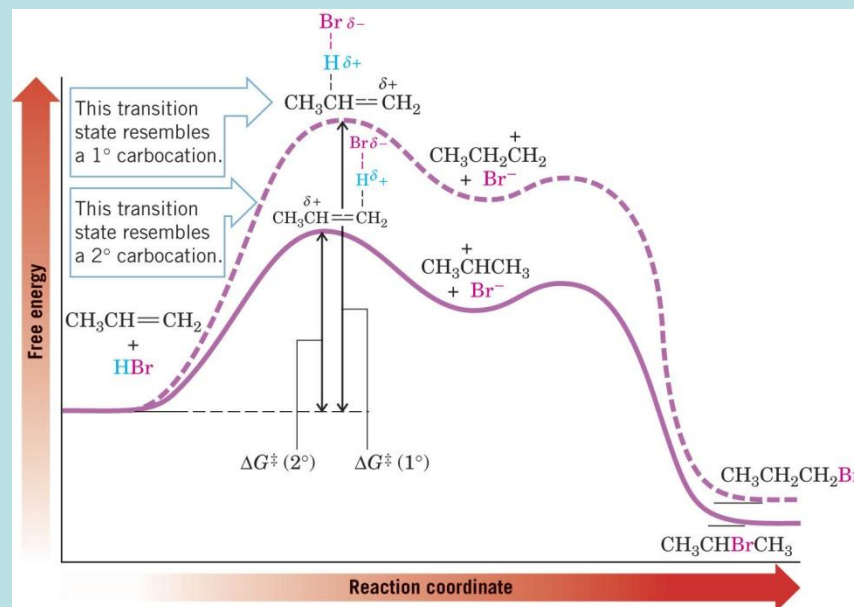
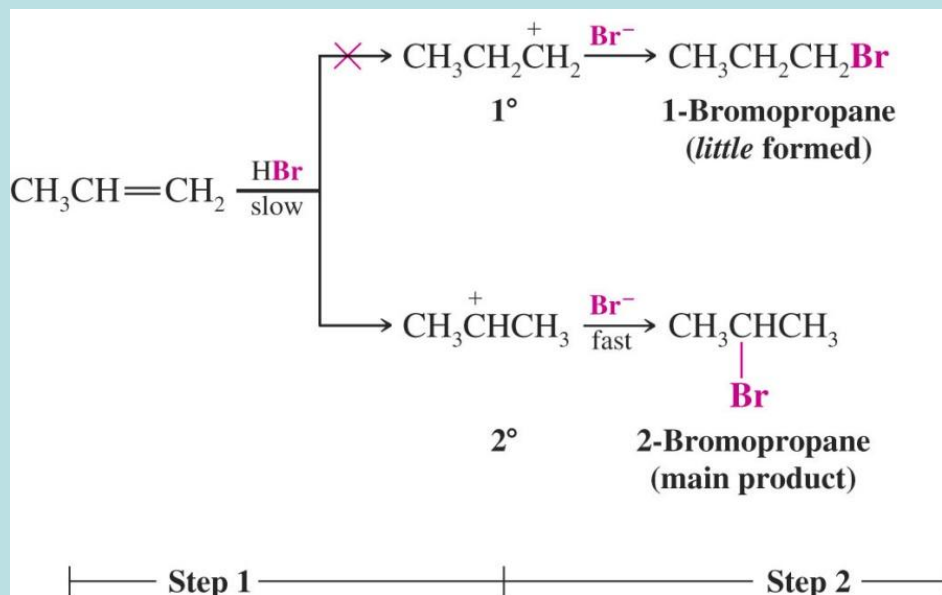


- The reaction has a highly endergonic first step (rate determining) and a highly exergonic second step

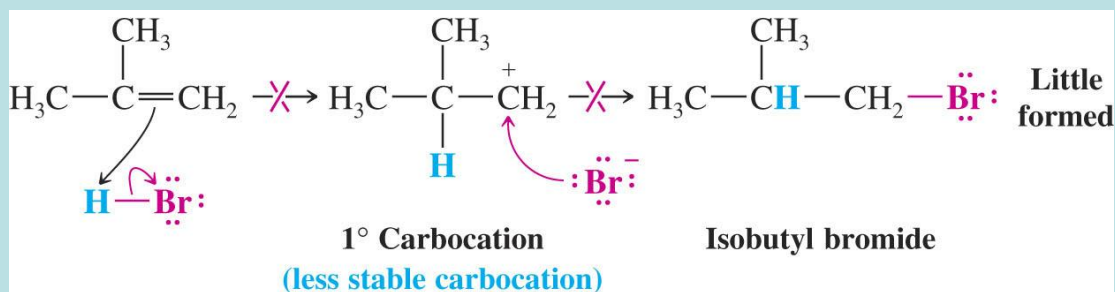
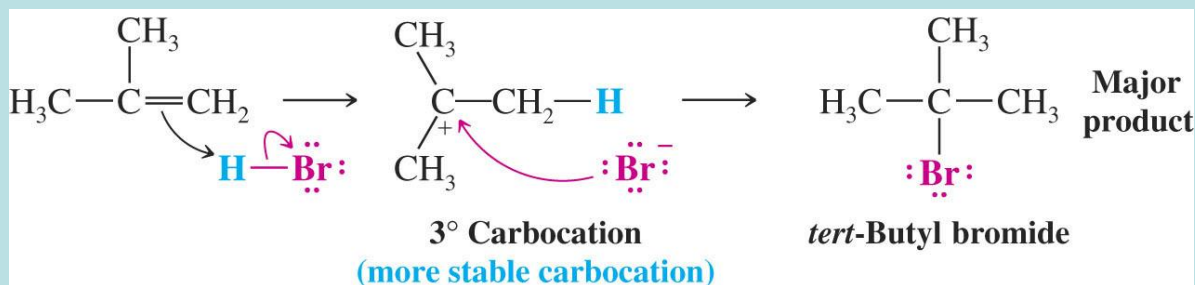


– Theoretical Explanation of Markovnikov's Rule

- The product with the more stable carbocation intermediate predominates
- The most stable carbocation is formed fastest because it has a lower $\Delta G^\ddagger$
 - The transition state for the rate determining step (first step) resembles a carbocation and is stabilized by factors which stabilize carbocations

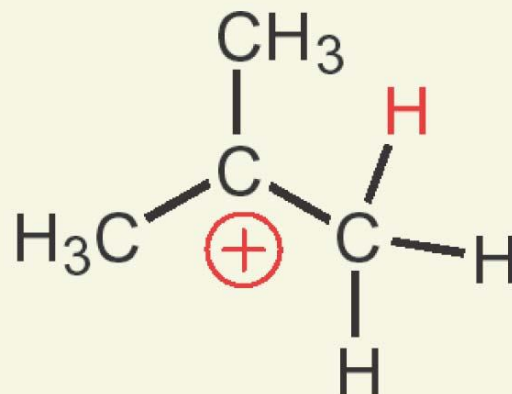


- Addition of HBr to 2-methylpropene gives only *tert*-butyl bromide

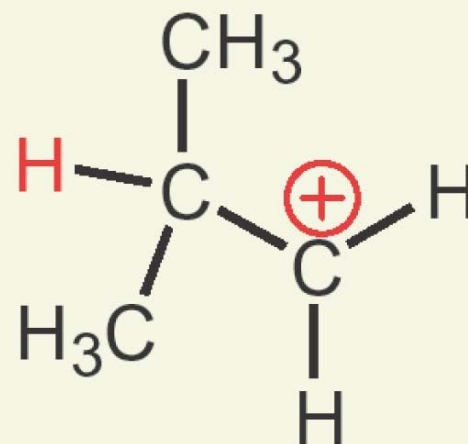


- Modern Statement of Markovnikov's Rule: In the ionic addition of an unsymmetrical reagent to a double bond, the positive portion of the adding reagent attaches itself to a carbon atom of the double bond so as to yield the more stable carbocation as an intermediate
- Regioselective Reaction: When a reaction that can potentially yield two or more constitutional isomers actually produces only one or a predominance of one isomer

Fonte da regiospecificidade nas reações de adição



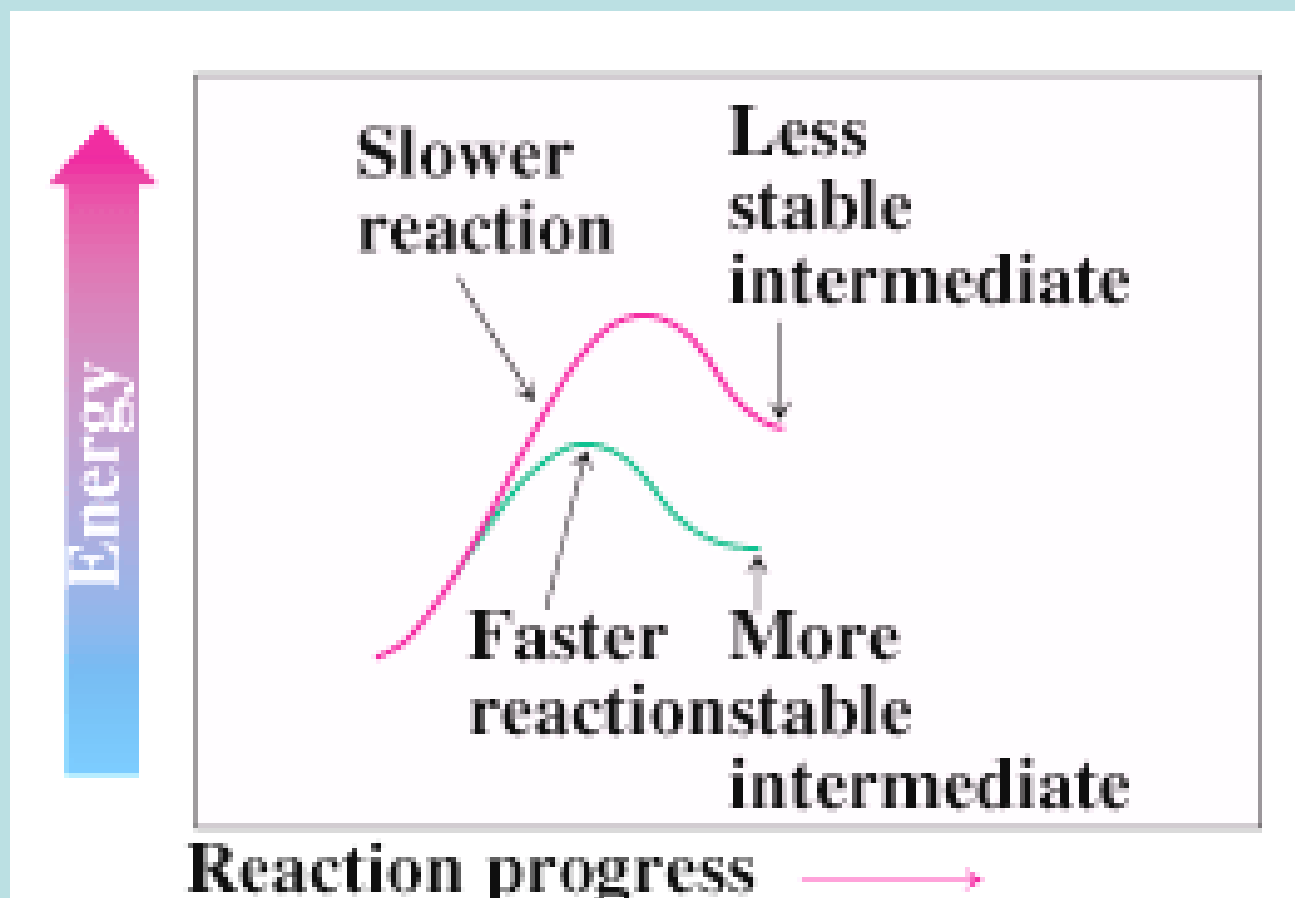
Much more stable



Reações competitivas e o Postulado de Hammond

Expectativa Normal: reação mais rápida dá o intermediário mais estável.

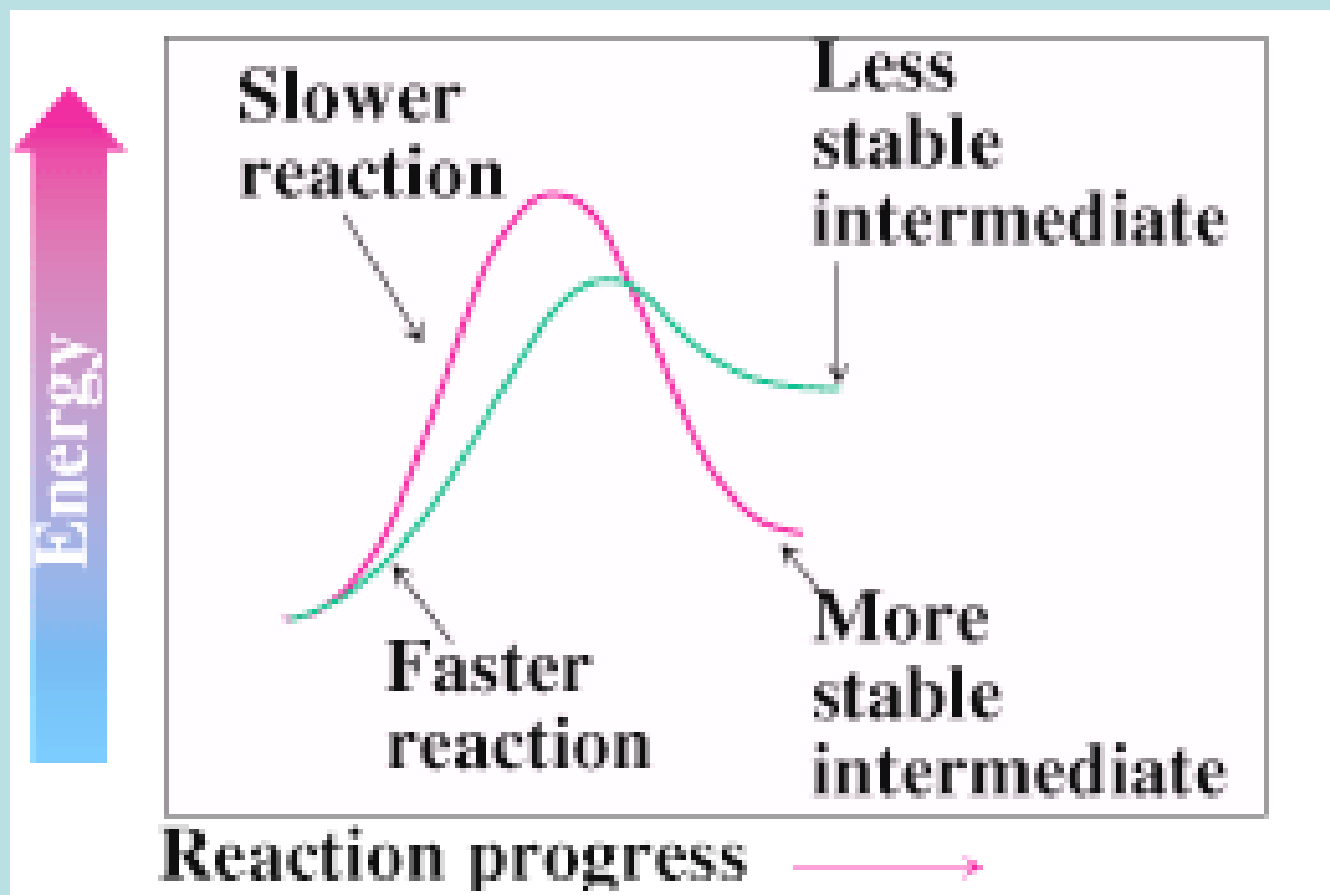
O intermediário assemelha-se ao estado de transição.



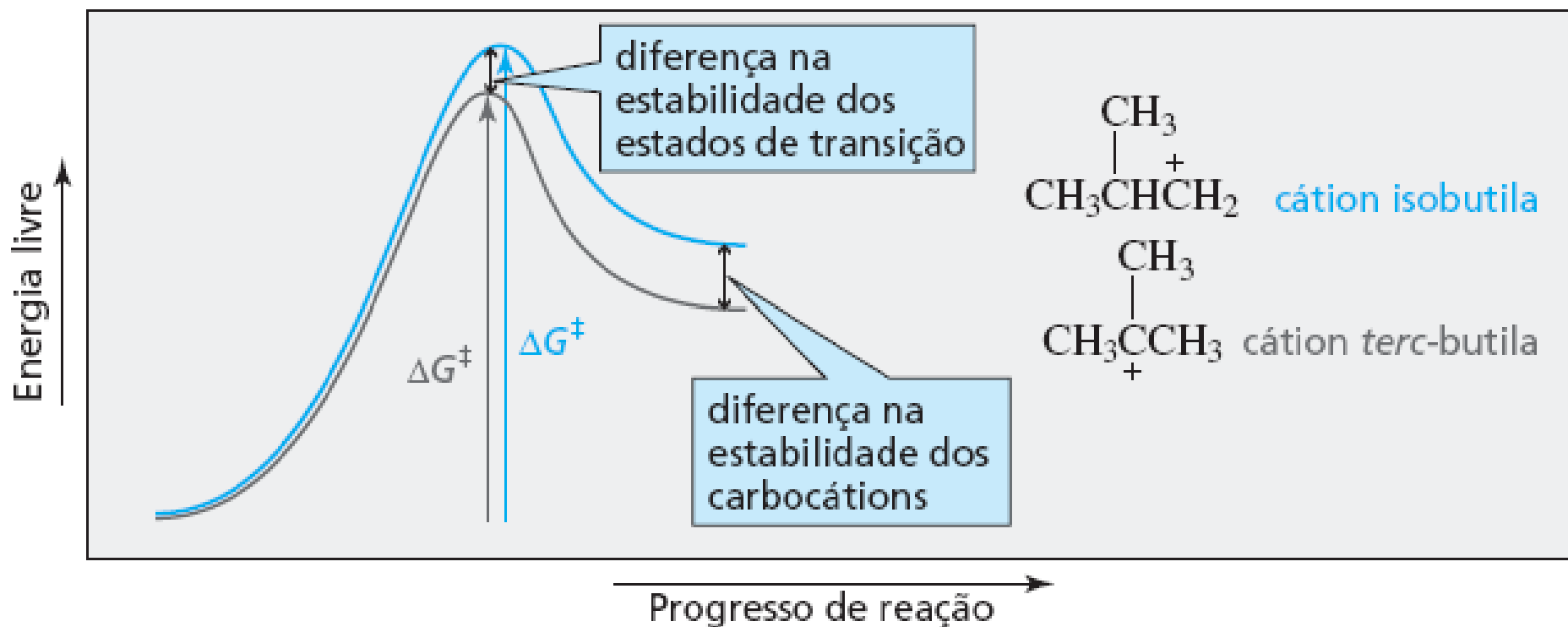
Comportamento “não-Hammond”

Intermediário mais estável provem da reação mais lenta.

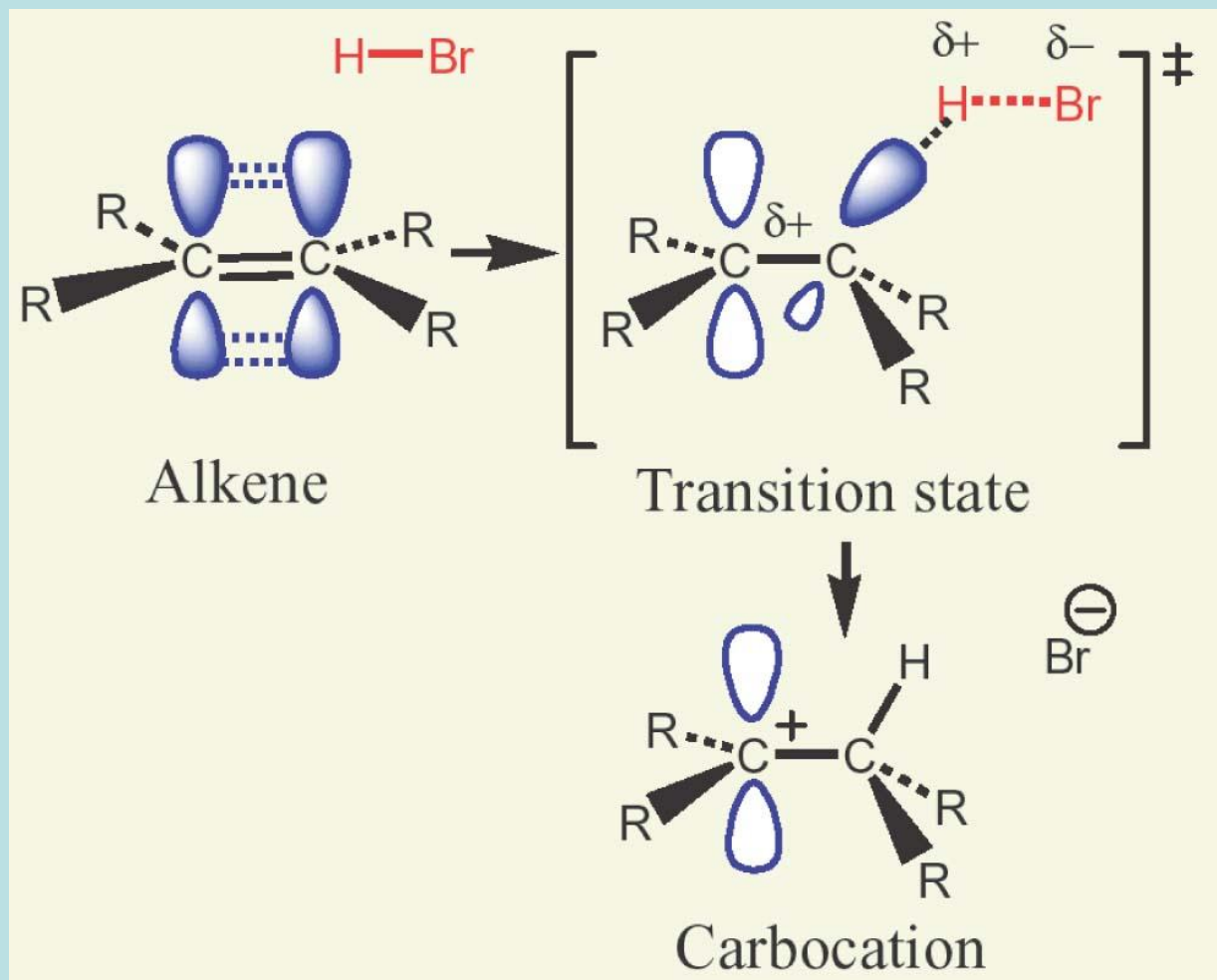
Conclui-se: estado de transição e intermediário não devem ser similares neste caso – fato pouco comum.



O cátion *terc*-butila é formado mais rápido sendo mais estável



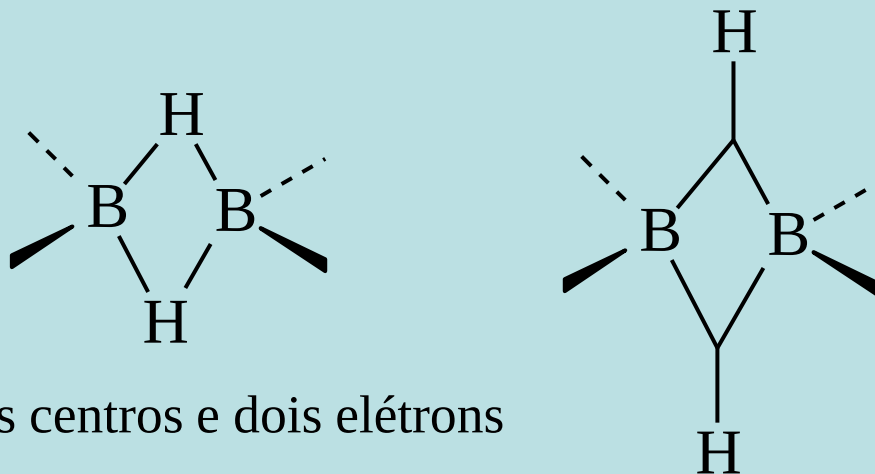
Estado de transição para a protonação de alqueno.



D. Hidroboração

H. C. Brown: prêmio Nobel 1979.

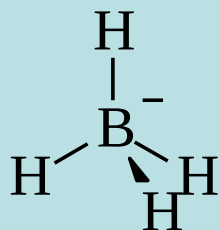
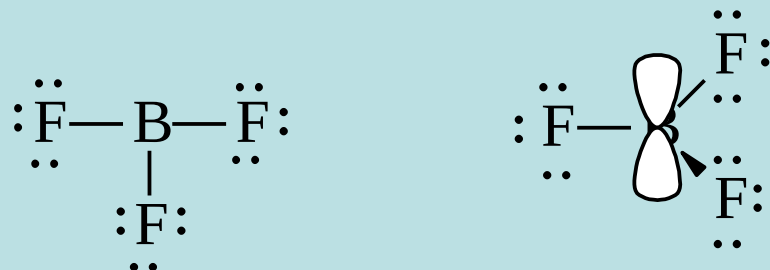
Diborano é um gás incolor, tóxico e espontaneamente inflamável ao ar.



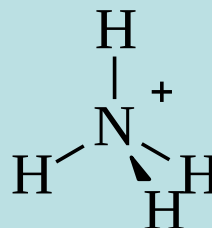
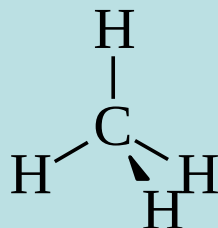
Ligação de três centros e dois elétrons

Trifluoreto de boro é um gás incolor, p.e. - 100 °C.

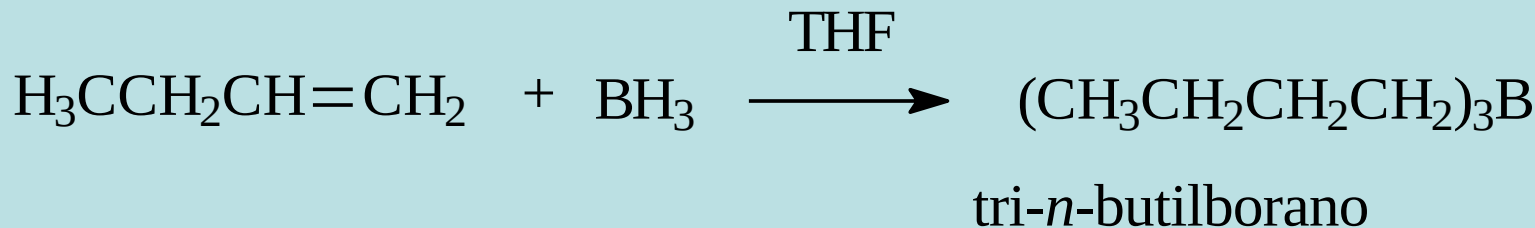
Com éter forma um complexo: eterato de trifluoreto de boro $(C_2H_5O):BF_3$, que é um líquido estável, p.e. 126 °C. É um reagente comercial usado como fonte de BF_3 .



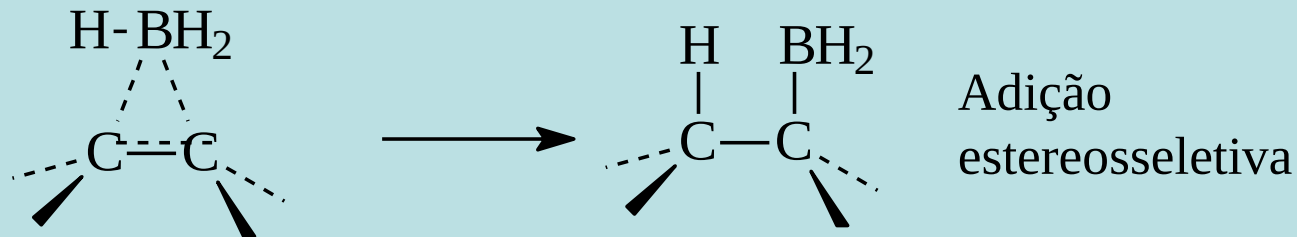
ânion borohidreto



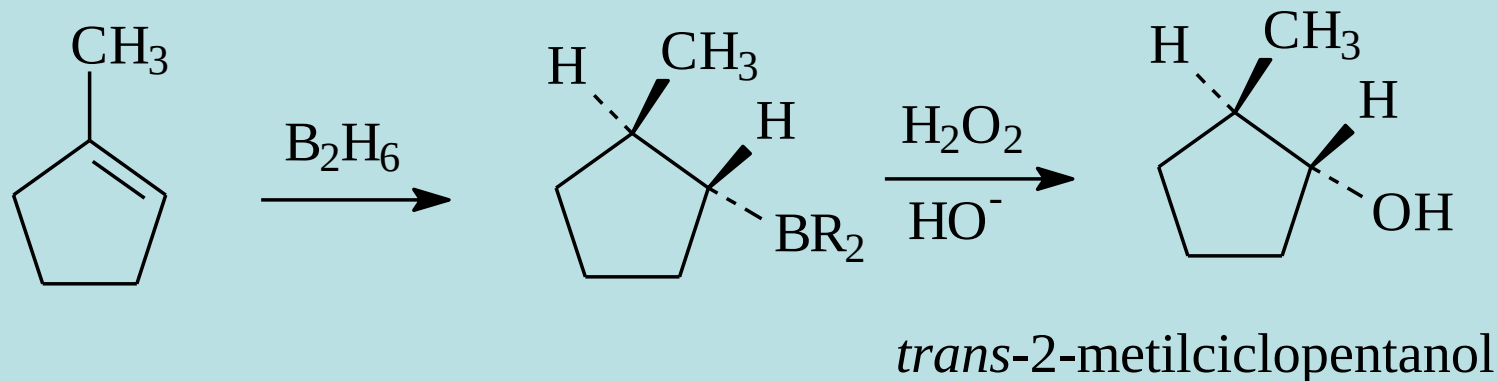
cátion amônio



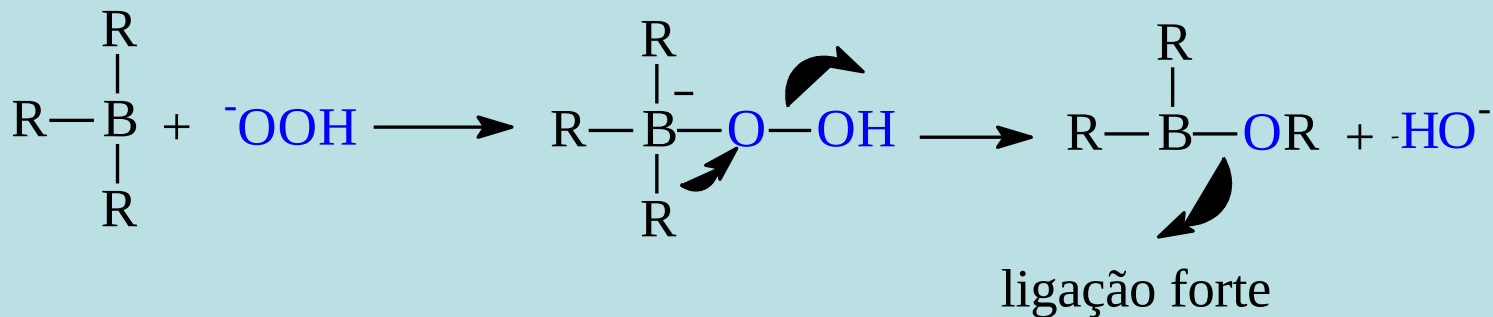
Inicialmente temos a coordenação dos elétrons π com o BH_3 :



Estereoquímica: adição syn



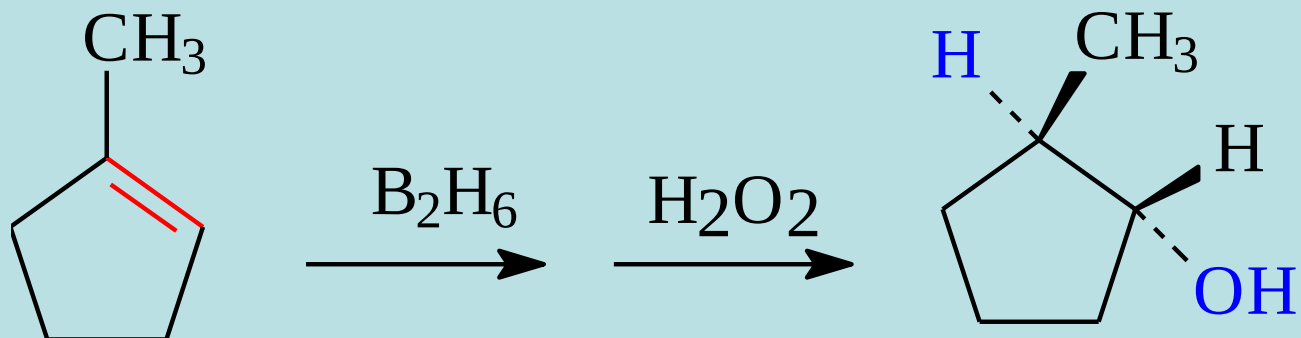
A força motriz da reação é a formação do íon HO^- e da forte ligação B-O .



A reação de boranos com peróxido de hidrogênio alcalino é rápida e exotérmica. A reação continua até a formação de trialquilboranos.



O resultado da hidroboração e da oxidação-hidrólise é uma **hidratação anti-Markovnikov pela face menos impedida**. O hidrogênio vai para o carbono menos hydrogenado.



*Adição anti-Markovnikov
pela face mais livre*

Exercício 11.23 Escreva a estrutura, prestando atenção à estereoquímica quando for o caso, para o álcool produzido oxidação-hidroboração para cada um dos seguintes alquenos.

a) 4-metil-1-penteno

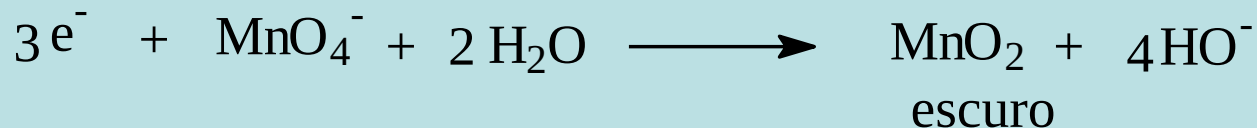
b) (*E*)-3-metil-2-penteno

c) 1,2-dideuteriocicloexeno

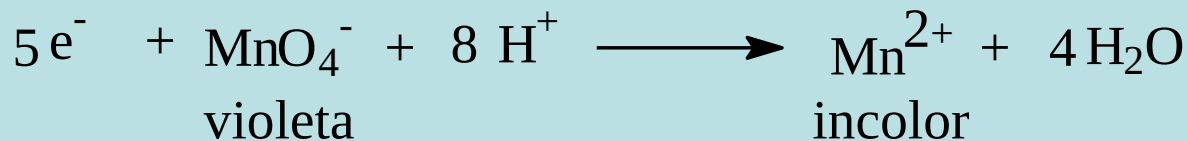
Oxidação

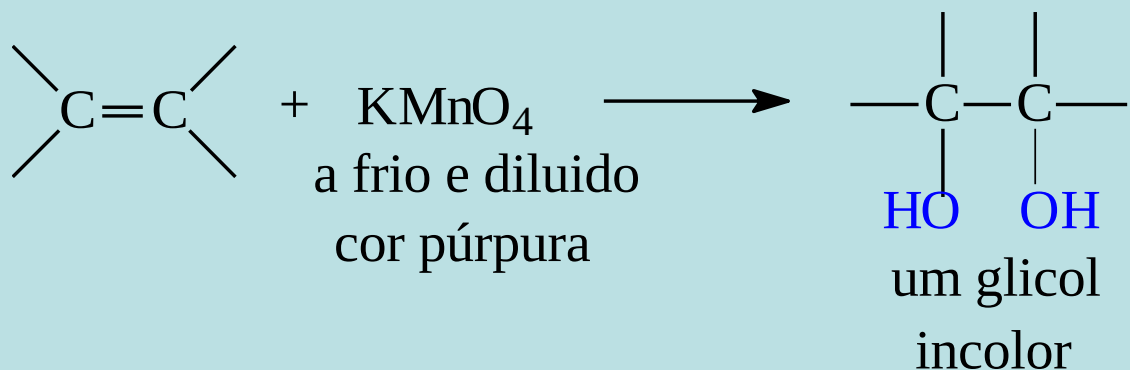
A oxidação de alquenos com permanganato depende do meio reacional:

meio básico:

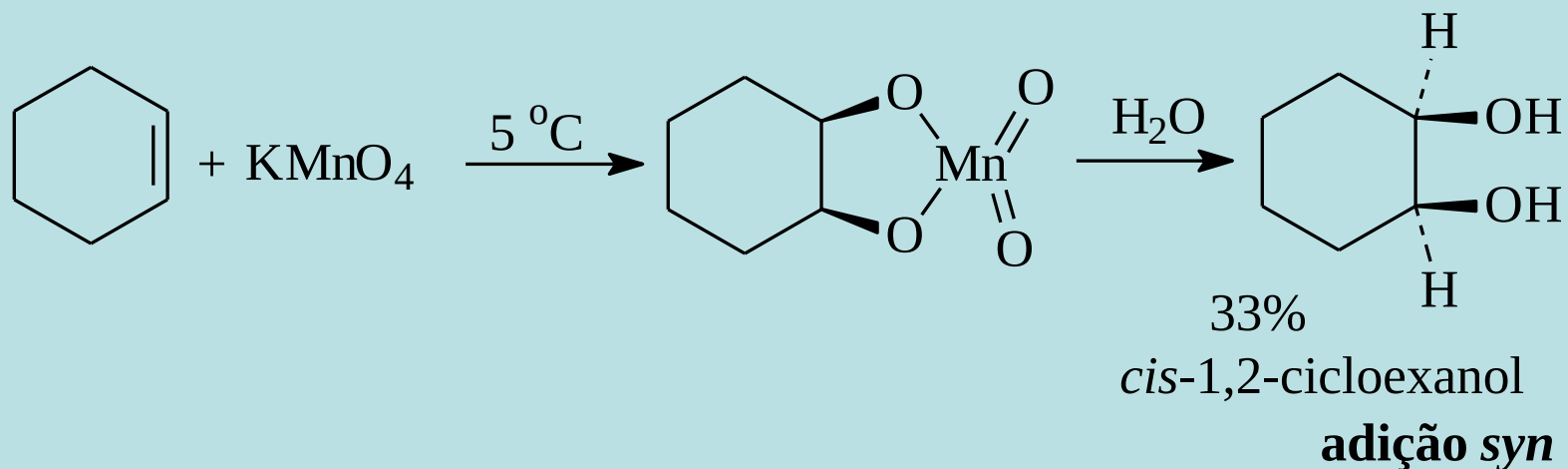


meio ácido:

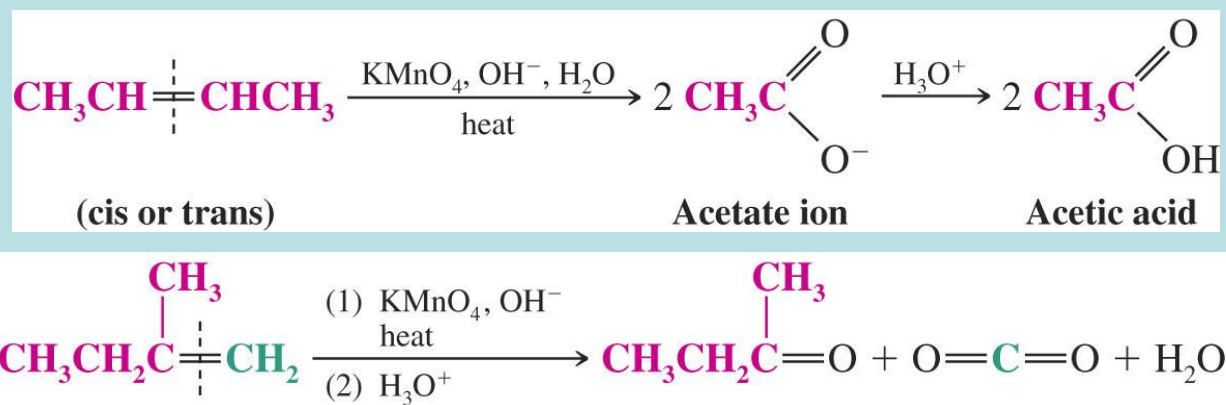




A reação é estereosseletiva, forma *cis*-diol (**adição *syn***), mas em geral os rendimentos são baixos, o que limita seu uso sintético.



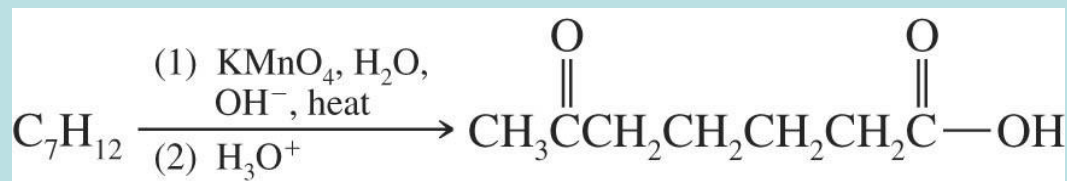
- Cleavagem Oxidativa de Alquenos
 - Reação de um alqueno com KMnO_4 quente resulta na quebra da ligação dupla e formação de carbono altamente oxidados
 - Carbono não substituídos torna-se CO_2 , carbonos monosubstituídos torna-se carboxilatos e carbonos dissustituídos viram cetonas



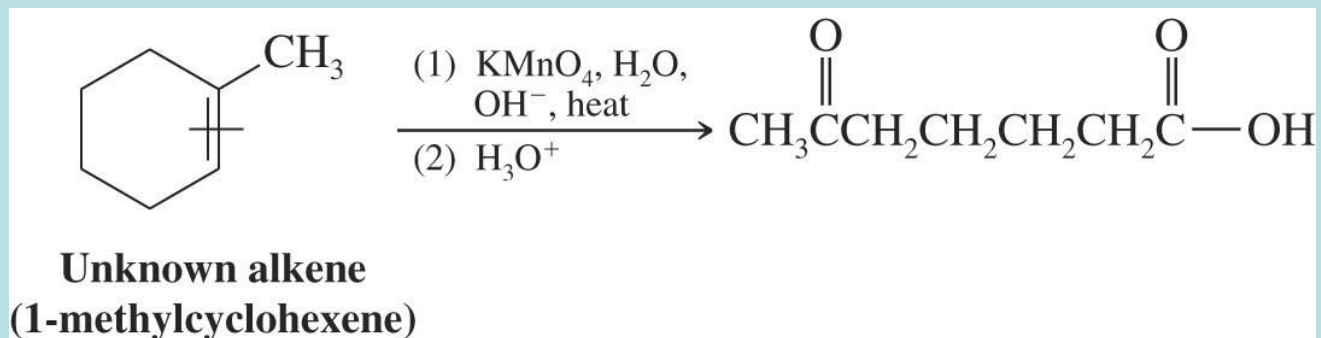
- Isto pode ser usado com um teste químico para alquenos nos quais a cor púrpura do KMnO_4 desaparece e forma um resíduo de MnO_2 marron, caso alqueno (ou alquino) esteja presente

– Problema Resolvido

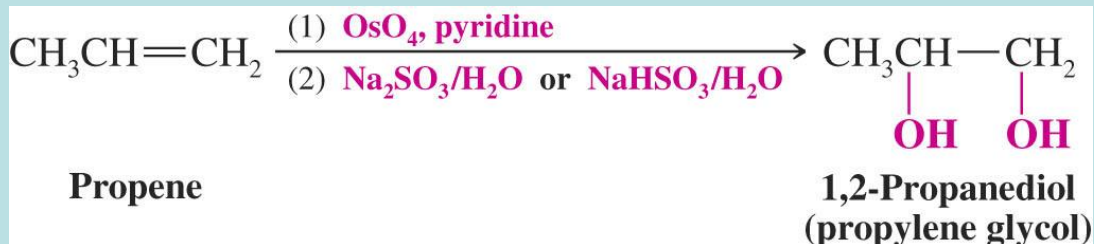
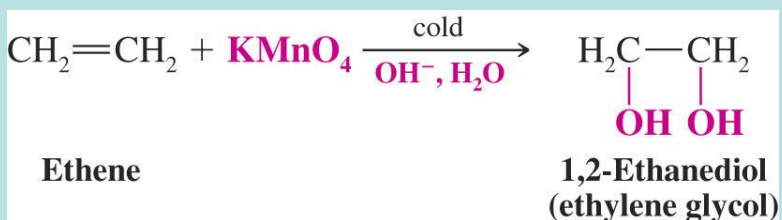
- Um alqueno desconhecido com fórmula C_7H_{12} dá apenas o produto seguinte na oxidação com $KMnO_4$ quente



- Resposta: Desde que nenhum carbono desapareceu no produto, o alqueno deve fazer parte do anel na molécula original

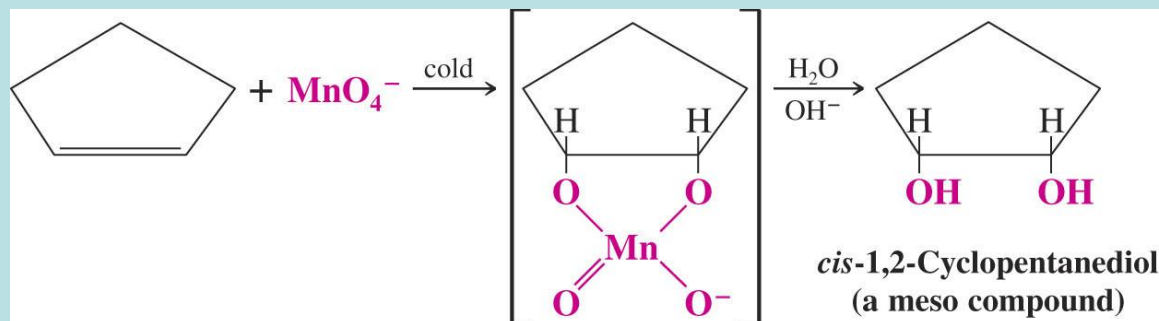


- Oxidações de Alquenos: Syn 1,2-Di-hidroxiilação
 - Tanto OsO_4 ou KMnO_4 darão 1,2 diols (glicóis)



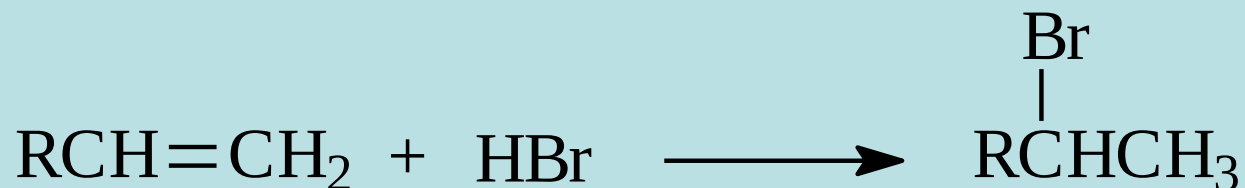
– Mecanismo para Syn Hidroxilação de Alquenos

- Intermediários cíclicos resultam da reação dos metais oxidados
- A The syn adição de oxigênios é preservada quando ligações oxigênio-metal são quebradas e os produtos são syn dióis

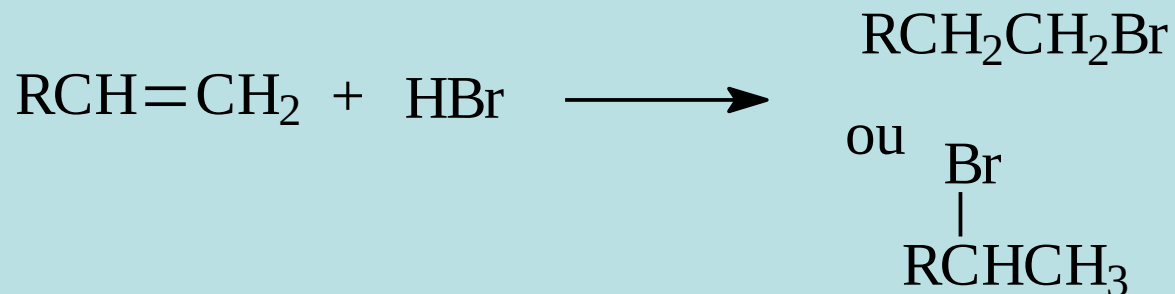


Adições de Radicais Livres

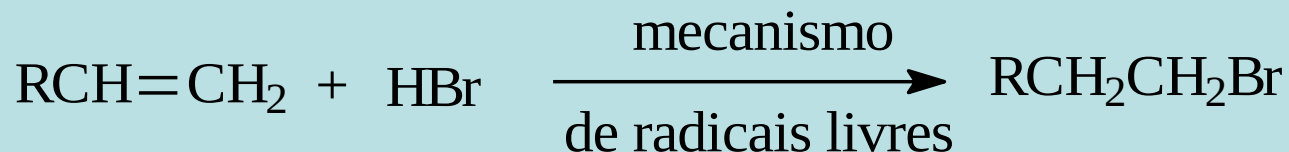
Vimos que a adição de HBr segue o mecanismo iônico segundo a regra de Markovnikov.



Entretanto, em alguns exemplos, temos uma reatividade invertida a esta regra. Qual é causa desta contradição?



Mecanismo radicalar:



1. Iniciação



O hidroperóxido pode estar presente no éter usado como solvente.

2. Propagação

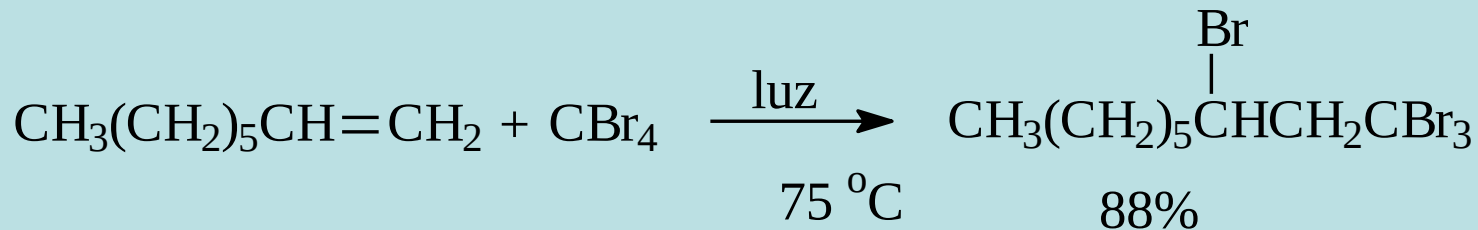
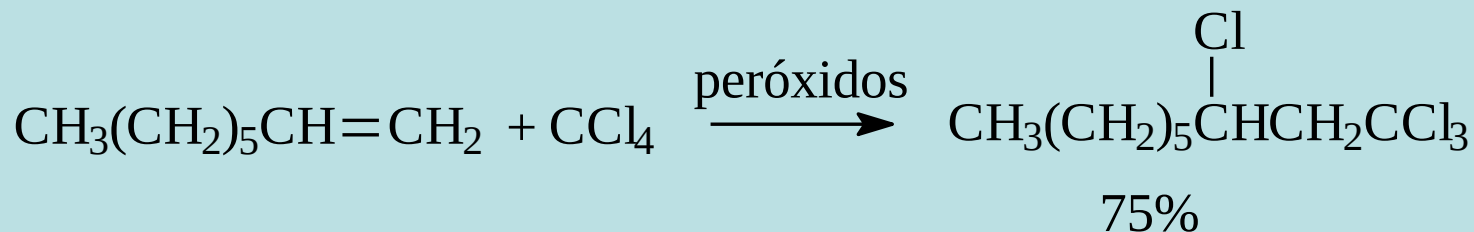
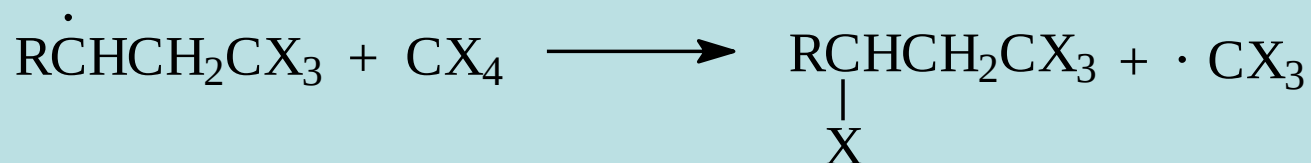
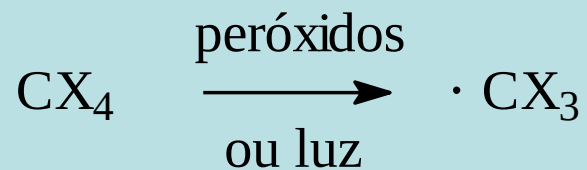


Esta adição não-normal, é útil com HBr, mas não com HCl ou HI.

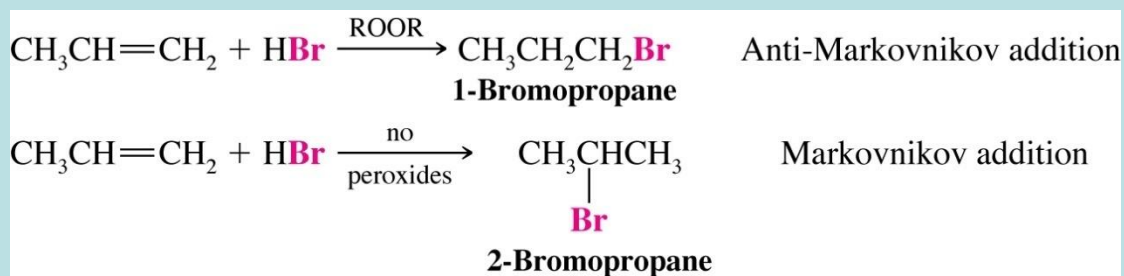


As reações de radicais livres, funcionam melhor quando ambas as etapas de propagação são exotérmicas.

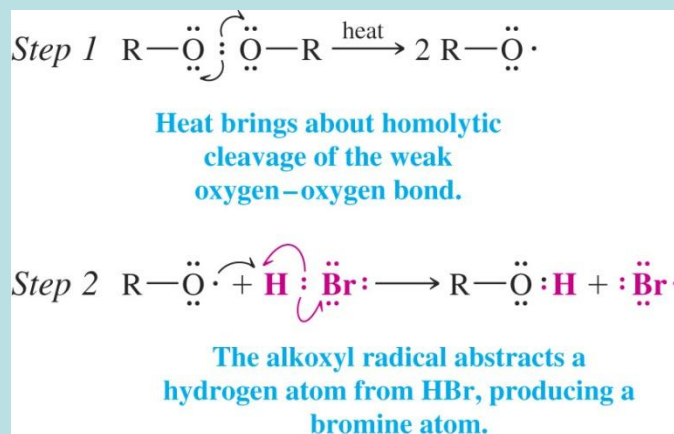
CCl_4 e CBr_4 formam radicais facilmente na presença de luz, aquecimento ou presença de peróxidos.



- Adição Radicalar a Alquenos: A adição anti-Markovnikov de Brometo de Hidrogênio
 - Adição de brometo de hidrogênio na presença de peróxidos dá adição anti-Markovnikov
 - Os outros haletos de hidrogênio não dão este tipo de adição anti-Markovnikov



- Etapas 1 e 2 do mecanismo são etapas de iniciação em cadeia que produzem um radical bromo



- Na etapa 3, o primeiro passo da propagação, um radical bromo adiciona na ligação dupla para dar o mais estável dos dois possíveis carbonos radicalares (neste caso, um radical 2º)
 - Ataque no carbono 1º é também menos impedido espacialmente
- Etapa 4 regenera um radical bromo
 - Radical bromo reage com outro equivalente do alqueno



2º Radical

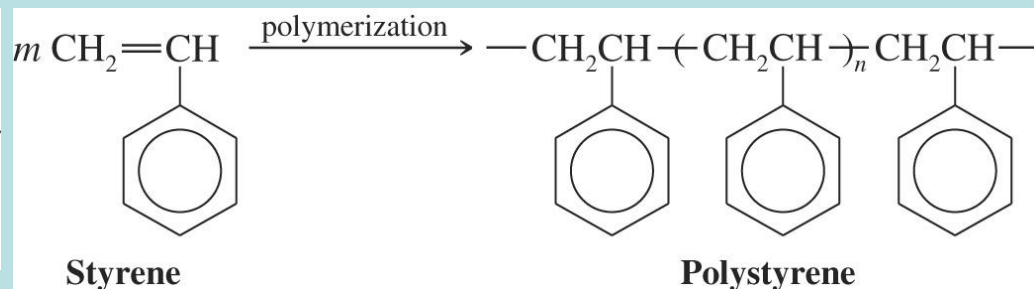
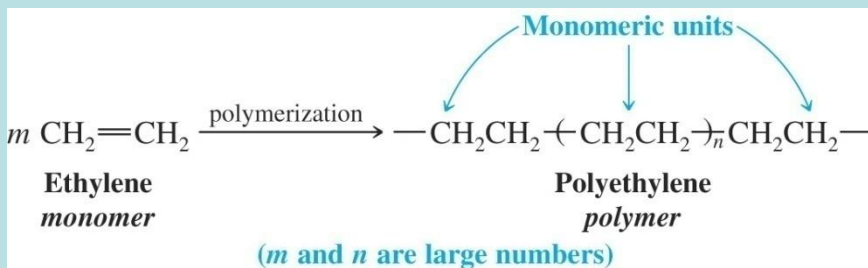
A bromine atom adds to the double bond to produce the more stable 2º radical.



1-Bromopropane

The 2º radical abstracts a hydrogen atom from HBr. This leads to the product and regenerates a bromine atom. Then repetitions of steps 3 and 4 lead to a chain reaction.

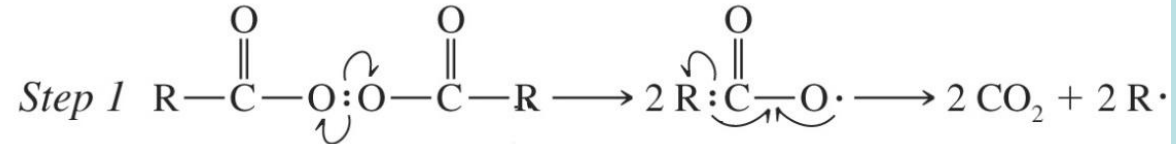
- Polimerização Radicalar de Alquenos: Crescimento da Cadeia de Polímeros
 - Polímeros são macromoléculas construídas pela repetição de subunidades
 - As subunidades usadas para sintetizar polímeros são chamadas monômeros
 - Polietileno é feito por subunidades repetitivas derivadas de etileno
 - Polietileno é chamado de polímero de crescimento de cadeia ou polímero de adição



- Poliestireno é feito por uma reação análoga usando estireno como monômero

- Um quantidade muito pequena de peróxido de diacila é adicionado para iniciar a reação de modo que poucas mas muito longas cadeias sejam obtidas

Chain Initiation



Diacyl peroxide



**The diacyl peroxide dissociates and releases carbon dioxide gas.
Alkyl radicals are produced, which in turn initiate chains.**

- Uma etapa de propagação simplesmente adiciona mais moléculas de etileno para crescer a cadeia

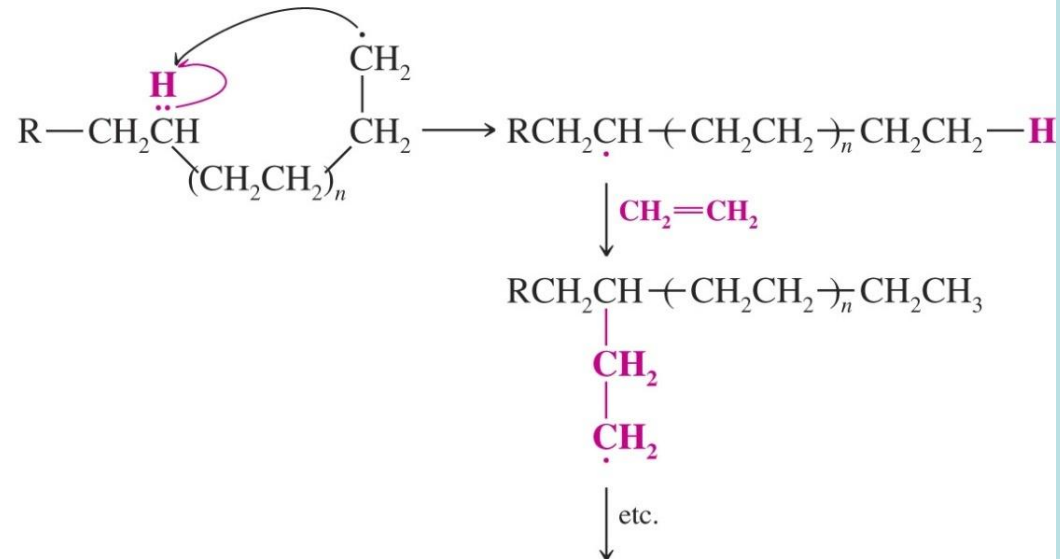
Chain Propagation



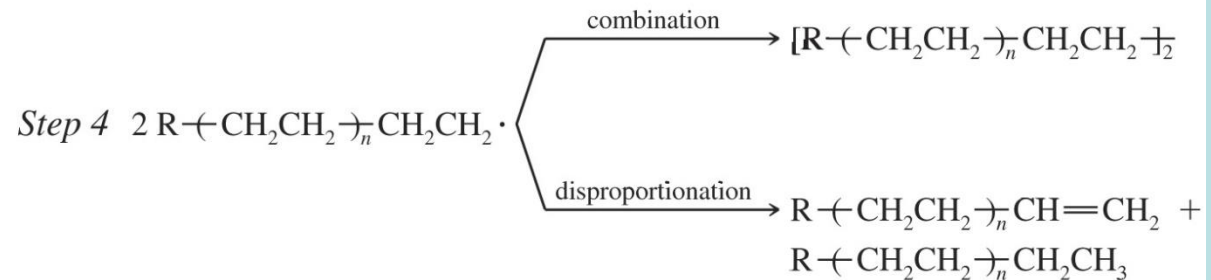
Chains propagate by adding successive ethylene units, until their growth is stopped by combination or disproportionation.

- Ramificação da cadeia ocorre pela abstração de um átomo de hidrogênio da mesma cadeia e continuação do crescimento da cadeia principal

Chain Branching



Chain Termination



The radical at the end of the growing polymer chain can also abstract a hydrogen atom from itself by what is called “back biting.” This leads to chain branching.

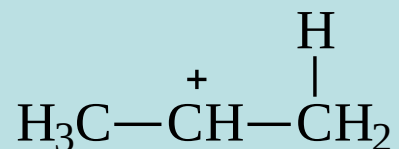
Monomer	Polymer	Names
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	$\text{-(CH}_2-\text{CH)}_n$ CH_3	Polypropylene
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{-(CH}_2-\text{CH)}_n$ Cl	Poly(vinyl chloride), PVC
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$\text{-(CH}_2-\text{CH)}_n$ CN	Polyacrylonitrile, Orlon
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\text{-(CF}_2-\text{CF}_2)_n$	Polytetrafluoroethene, Teflon
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3$	$\text{-(CH}_2-\text{C)}_n$ CH_3 CO_2CH_3	Poly(methyl methacrylate), Lucite, Plexiglas, Perspex

Resumo reações de adição:

Adição Markonikov: mecanismo iônico



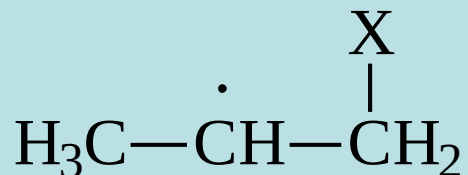
Adição sobre o carbocátion intermediário mais estável:



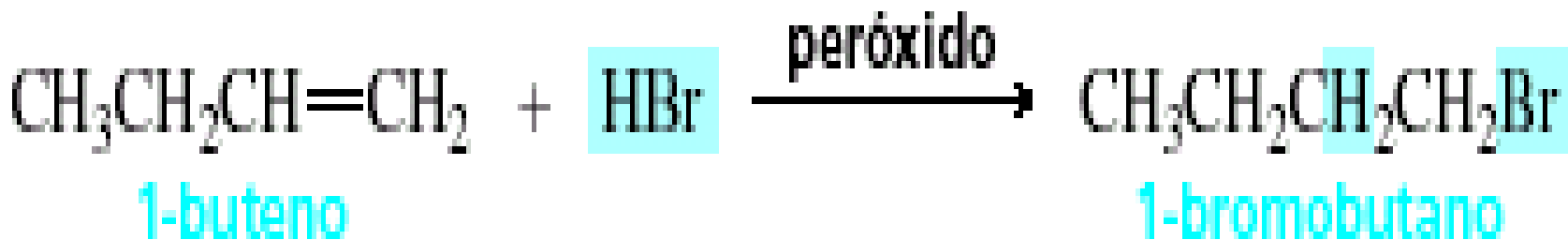
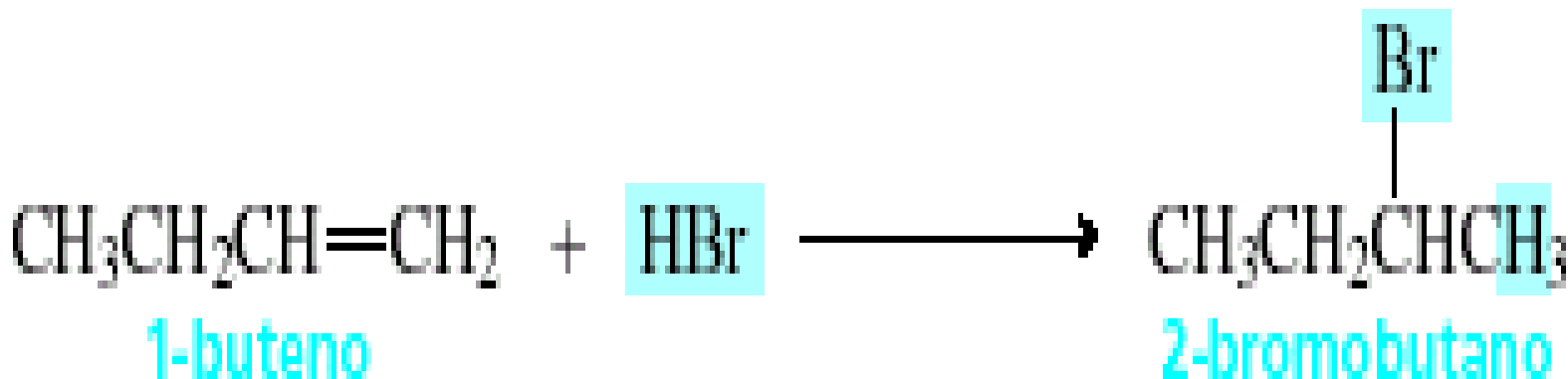
Adição anti-Markovnikov: mecanismo radicalar



Adição sobre o radical intermediário mais estável:



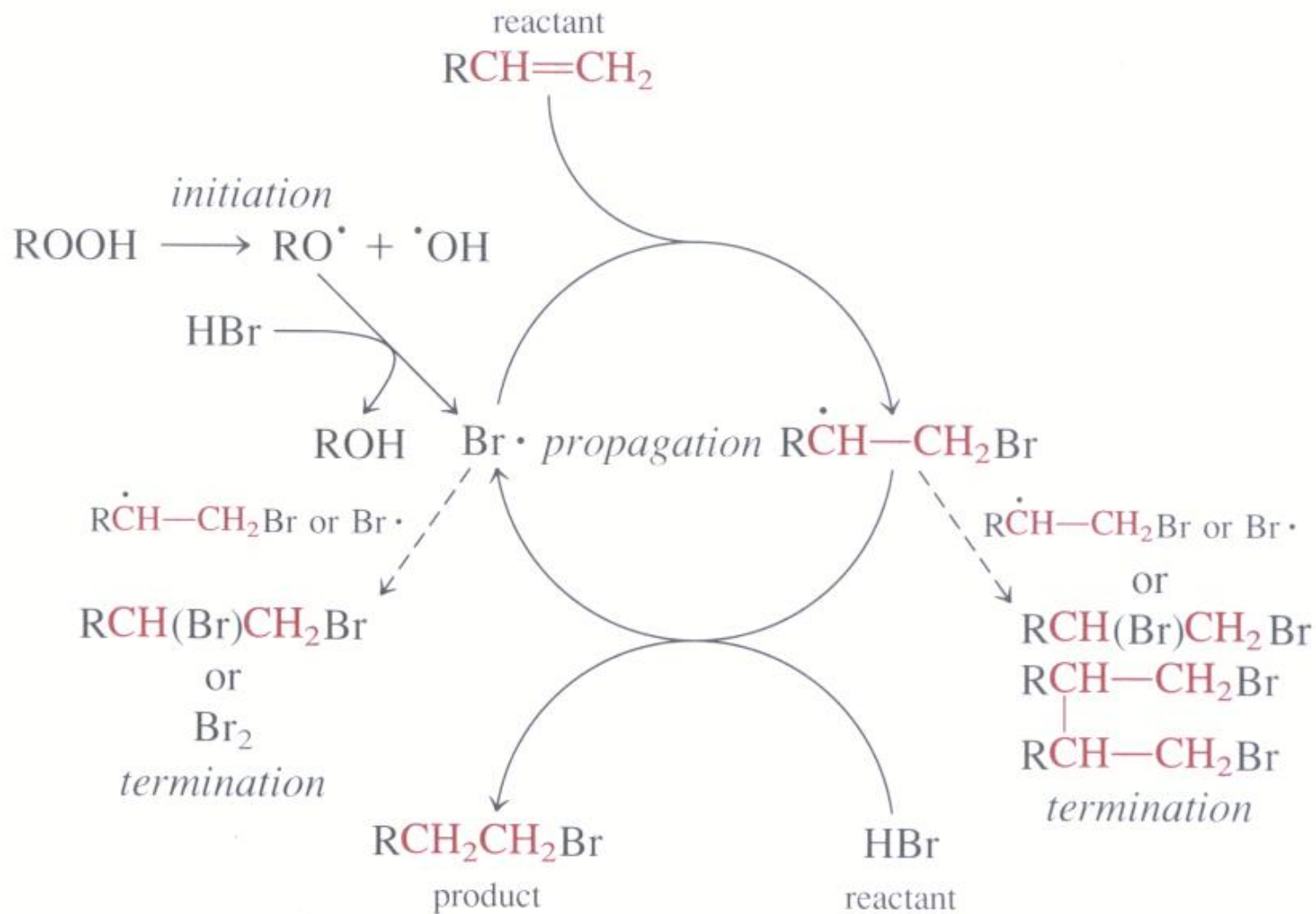
Síntese do bromo-butano





Highlight 11.5

CHAIN REACTION SUMMARY





Highlight 11.6

