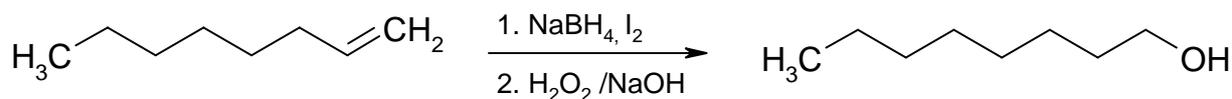


3001 Hidroboração/oxidação de 1-octeno a 1-octanol



C_8H_{16}
(112.2)

NaBH_4
(37.8)

H_2O_2
(34.0)

I_2
(253.8)

NaOH
(40.0)

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$
(130.2)

Referência Bibliográfica

A.S. Bhanu Prasad, J.V. Bhaskar Kanth, M. Periasamy, *Tetrahedron* **1992**, 48, 4623

Classificação

Tipos de reações e classes das substâncias

adição a alcenos, hidroboração, oxidação

álcool, alceno

Técnicas de trabalho

procedimento com exclusão de umidade, agitação com barra de agitação magnética, adição gota a gota com funil de adição, agitação, extração, filtração, evaporação com rotaevaporador, destilação sob pressão reduzida, uso de banho de resfriamento, aquecimento com banho de óleo

Instruções (escala em batelada de 100 mmol)

Materiais

frasco de 500 mL com três bocas, tubo secante, agitador magnético com aquecimento, barra de agitação magnética, termômetro interno, funil de adição com equalização de pressão, funil de separação, rotaevaporador, equipamento para destilação, bomba de vácuo, banho de gelo, banho de gelo/cloreto de sódio para resfriamento

Substâncias de Partida

1-Octeno (pe 121 °C)	11,2 g (15,6 mL, 100 mmol)
Tetrahidroborato de sódio (NaBH_4)	1,77 g (46,8 mmol)
Tetrahidrofurano (seco) (pe 66 °C)	260 mL
Iodo	4,72 g (18,6 mmol)
Peróxido de hidrogênio (30%) (pe 107 °C)	20,4 mL (22,6 g, 200 mmol)
Solução aquosa de hidróxido de sódio (3 M)	200 mL
Éter metil <i>terc</i> -butílico (pe 55 °C)	150 mL
Cloreto de sódio	aproximadamente 100 g
Carbonato de potássio, anidro, para secagem	

Reação

A reação é feita em um frasco de 500 mL com três bocas, seco, equipado com funil de adição de 50 mL, termômetro interno, barra de agitação magnética e tubo de secagem. Coloca-se no interior do frasco, 1,77 g (46,8 mmol) de tetrahidroborato de sódio finamente pulverizado, após são adicionados 80 mL de tetrahidrofurano seco e a mistura é agitada até a formação de uma fina suspensão. A mistura é resfriada em banho de gelo/cloreto de sódio até temperatura de -5 a 0 °C. À mistura resfriada é adicionada gota a gota, com um funil de adição, uma solução de 4,72 g (18,6 mmol) de iodo dissolvido em 50 mL de tetrahidrofurano seco. A velocidade da adição é controlada de modo que uma nova gota de solução de iodo é adicionada quando a coloração do iodo da gota precedente desaparece (aproximadamente 30 minutos). Após, uma solução de 11,2 g (15,6 mL, 100 mmol) de 1-octeno dissolvida em 50 mL de tetrahidrofurano seco, é adicionada gota a gota com um funil de adição, durante 10 min, sendo que durante a adição, a temperatura não deve ultrapassar 30 °C. A mistura é agitada por 2 horas, a aproximadamente 25 °C, a seguir a mistura é resfriada em banho de gelo até temperatura de 0 a 5 °C e após, 14 mL de água são adicionados cuidadosamente, sob agitação. Após, 80 mL de tetrahidrofurano são adicionados seguido da adição de 200 mL de hidróxido de sódio 3 M, de uma vez. Finalmente, 20,4 mL (22,6 g, 200 mmol) de peróxido de hidrogênio (30%) são adicionados, gota a gota, com funil de adição, de forma que a temperatura fique abaixo de 30°C. Após, a mistura é agitada por 20 minutos adicionais.

Etapa final

A mistura reacional é transferida para um funil de separação e a fase aquosa é saturada com cloreto de sódio. Após a separação das fases, a fase aquosa é extraída três vezes com 50 mL de éter metil *terc*-butílico cada. As fases orgânicas combinadas são lavadas duas vezes com 50 mL de solução saturada de cloreto de sódio cada e secas com uma pequena quantidade de carbonato de potássio. O agente secante é filtrado e o solvente é evaporado em rotaevaporador sob pressão reduzida. Rendimento do produto bruto: 13,3 g.

O produto bruto é submetido à destilação fracionada sob pressão reduzida.

Rendimento: 11,6 g (89,1 mmol, 89%); pe 88 °C (12 hPa); líquido incolor

Comentários

O diborano (B_2H_6) é altamente tóxico. Aqui, ele é gerado *in-situ* e reage instantaneamente com o alceno.

Subprodutos: 2-octanol, 2-octanona, 2-etil-1-hexanol (ver Caracterização)

Gerenciamento dos resíduos**Disposição dos resíduos**

Resíduo	Disposição
fase aquosa da extração	mistura de solvente aquoso, contendo halogênios
mistura de solventes evaporados (tetrahydrofurano, éter metil <i>terc</i> -butílico)	solvente orgânico, livre de halogênios
resíduo de destilação	solvente orgânico, contendo halogênios
carbonato de potássio	resíduo sólido, livre de mercúrio

Tempo

4 a 5 horas

Possível Intervalo

Antes da extração

Grau de dificuldade

Médio

Instruções (escala em batelada de 10 mmol)**Materiais**

frasco de 50 mL com três bocas, tubo de secagem, agitador magnético com aquecimento, termômetro interno, funil de adição com equalização de pressão, funil de separação, rotaevaporador, equipamento de destilação, bomba de vácuo, banho de gelo, banho de gelo/cloreto de sódio, banho de óleo

Reagentes

1-Octeno (pe 121 °C)	1,12 g (1,56 mL, 10.0 mmol)
Tetrahydroborato de sódio (NaBH ₄)	177 mg (4,68 mmol)
Tetrahydrofurano (seco) (pe 66 °C)	26 mL
Iodo	472 mg (1,86 mmol)
Peróxido de hidrogênio (30%) (pe 107 °C)	2,1 mL (2,3 g, 20 mmol)
Solução aquosa de hidróxido de sódio (3 M)	20 mL
Éter metil <i>terc</i> -butílico (pe 55 °C)	18 mL
Cloreto de sódio	aproximadamente 10 g
Carbonato de potássio, para secagem	

Reação

A reação é executada em um frasco de 50 mL com três bocas, seco, equipado com um funil de adição de 50 mL, termômetro interno, barra de agitação magnética e tubo de secagem. São colocados no frasco, 177 mg (4,68 mmol) de tetrahydroborato de sódio finamente pulverizado, são adicionados 8 mL de tetrahydrofurano seco e a mistura é agitada até a formação de uma

fina suspensão. A mistura é resfriada com um banho de gelo/cloreto de sódio até temperatura de -5 a 0 °C. À mistura resfriada é adicionada uma solução de 472 mg (1,86 mmol) de iodo dissolvido em 5 mL de tetrahidrofurano seco, gota a gota, com um funil de adição. A velocidade de adição é controlada de modo que uma nova gota de solução de iodo é adicionada quando a coloração de iodo da gota precedente desaparece. Depois, uma solução de 1,12 g (1,56 mL, 10,0 mmol) de 1-octeno dissolvido em 5 mL de tetrahidrofurano seco é adicionada gota a gota, com funil de adição, por um tempo de 10 min, sendo que a temperatura durante a adição não deve ser superior a 30 °C. A seguir, a mistura é agitada por 2 horas, a 25 °C e, após, a mistura é resfriada em banho de gelo até temperatura entre 0 e 5 °C e 1,5 mL de água são adicionados cuidadosamente sob agitação. Após, são adicionados 8 mL de tetrahidrofurano e 20 mL de solução de hidróxido de sódio 3 M é adicionado de uma só vez. Finalmente, 2,1 mL (2,3 g, 20 mmol) de peróxido de hidrogênio (30%) são adicionados gota a gota, com funil de adição, de modo que a temperatura fique abaixo de 30 °C. Após, a mistura é agitada adicionalmente por 20 minutos.

Etapa final

A mistura reacional é transferida para um funil de separação e a fase aquosa é saturada com cloreto de sódio. Após separação das fases, a fase aquosa é extraída três vezes com 6 mL de éter metil *terc*-butílico cada. As fases orgânicas são lavadas duas vezes com 5 mL de solução saturada de cloreto de sódio cada e secos com uma pequena quantidade de carbonato de potássio. O agente secante é filtrado e o solvente é evaporado em rotaevaporador, sob pressão reduzida. Rendimento do produto bruto: 1,40 g

O produto bruto é destilado por fracionamento sob pressão reduzida.

Rendimento: 1,21 g (9,29 mmol, 93%); pe 88 °C (12 hPa); líquido incolor

Comentários

O diborano (B_2H_6) é altamente tóxico. Aqui ele é gerado *in-situ* e reage instantaneamente com o alceno.

Subprodutos: 2-octanol, 2-octanona, 2-etil-1-hexanol (ver *Caracterização*)

Gerenciamento dos resíduos

Disposição dos resíduos

Resíduo	Disposição
fase aquosa da extração	misturas de solvente e água, contendo halogênios
mistura de solventes evaporados (tetrahidrofurano, éter metil <i>terc</i> -butílico)	solvente orgânico, livre de halogênios
resíduo de destilação	solvente orgânico, contendo halogênios
carbonato de potássio	resíduo sólido, livre de mercúrio

Tempo

4 a 5 horas

Possível Intervalo

Antes da extração

Grau de dificuldade

Médio

Caracterização**CG**

Preparo da amostra:

Uma gota de substância é dissolvida em 1 mL de éter metil *terc*-butílico, 1 μ L dessa solução é injetado.

Condições (CG):

Coluna: Macherey und Nagel, SE-54, 326-MN-30705-9, comprimento 25 m, di 0,32 mm, filme 0,25 μ mInjeção: Gerstel KAS, injetor 270 °C;
injeção split 1:20, volume injetado 1 μ L

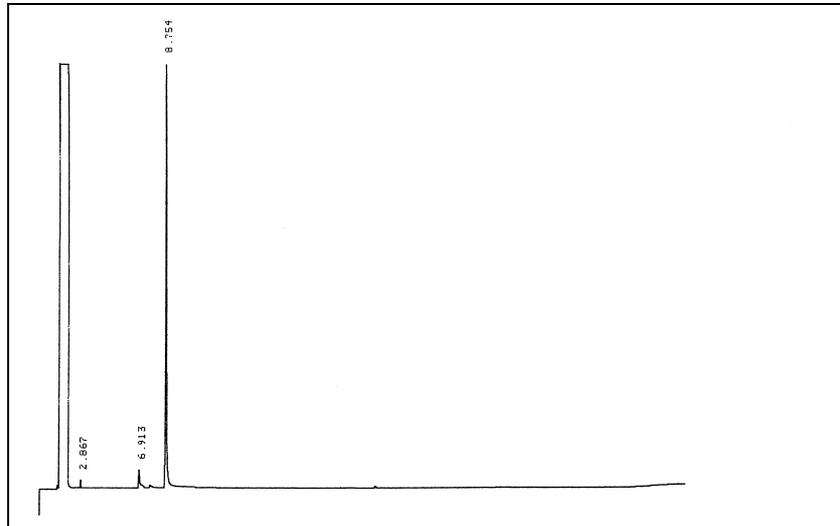
Gás de arraste: nitrogênio, pressão pré-coluna 62 kPa, fluxo 1,04 mL/min

Forno da 80 °C (1 min), 5 °C/min, 250 °C (30 min)

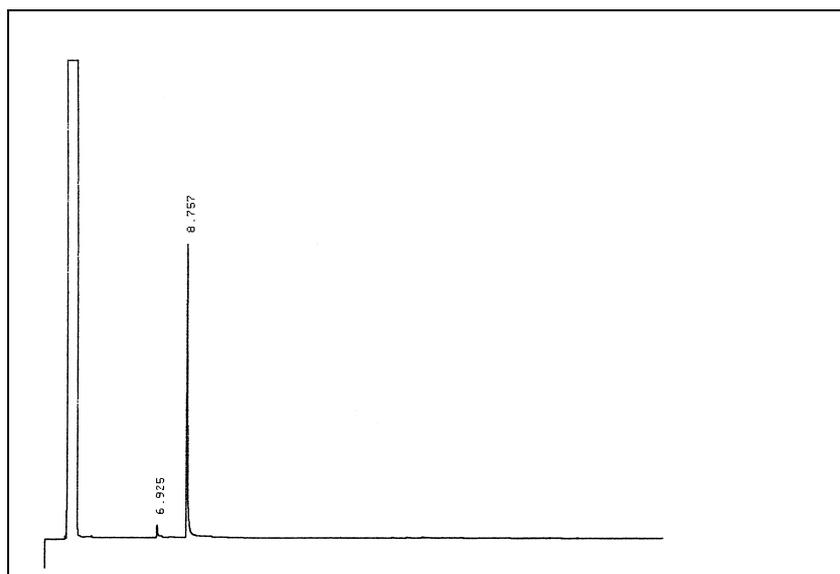
coluna:

Detector: FID, 275 °C

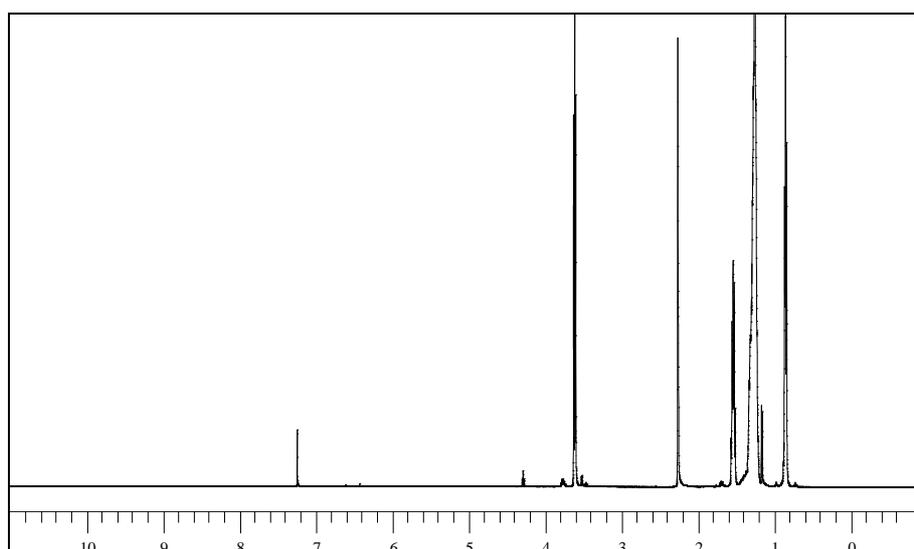
A concentração percentual foi calculada a partir das áreas de pico.

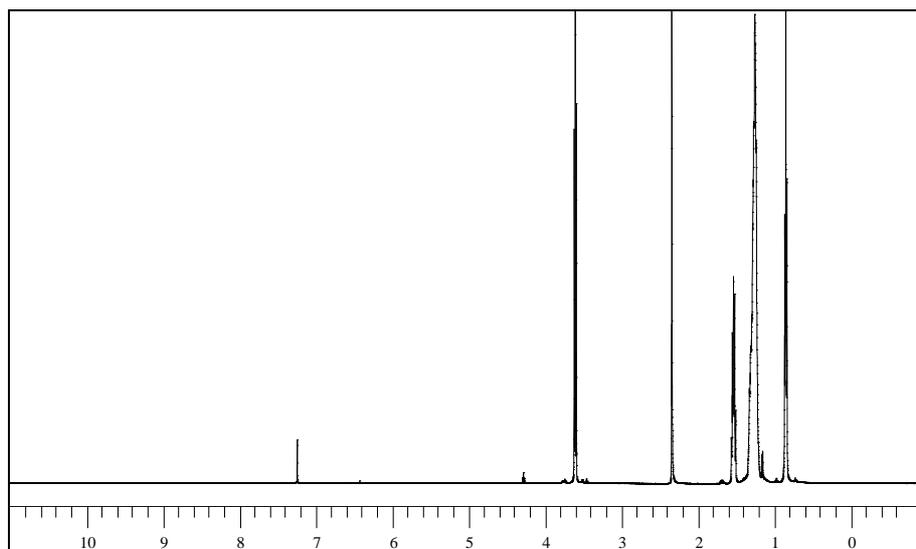
CG do produto bruto

Tempo de retenção (min)	Substância	Área de pico %
8,7	produto (1-octanol)	95
6,9	subprodutos (2-octanol e 2-octanona, identificado por GC-MS)	4
2,9	não identificado	1

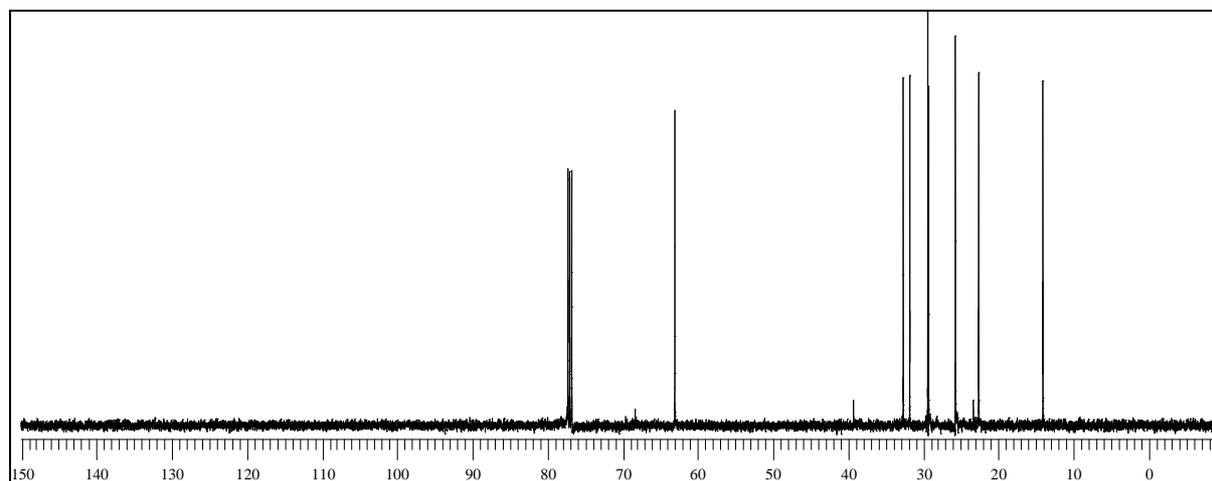
CG do produto bruto

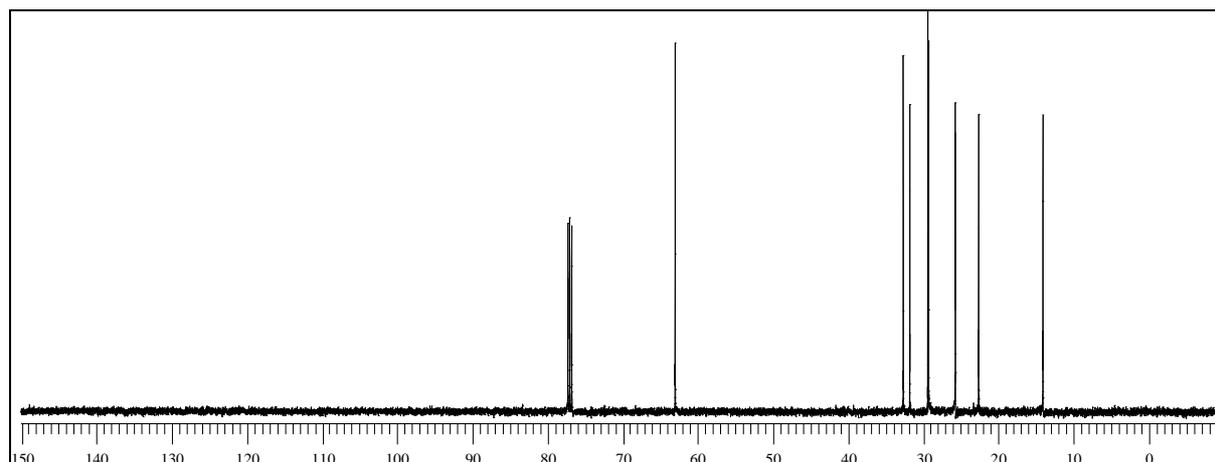
Tempo de retenção (min)	Substância	Área de pico %
8,87	produto (1-octanol)	96
6,9	subprodutos (2-octanol e 2-octanona, identificados por GC-MS)	4

Espectro de RMN ^1H do produto bruto (500 MHz, CDCl_3)

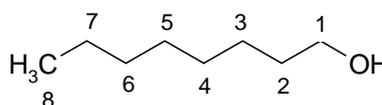
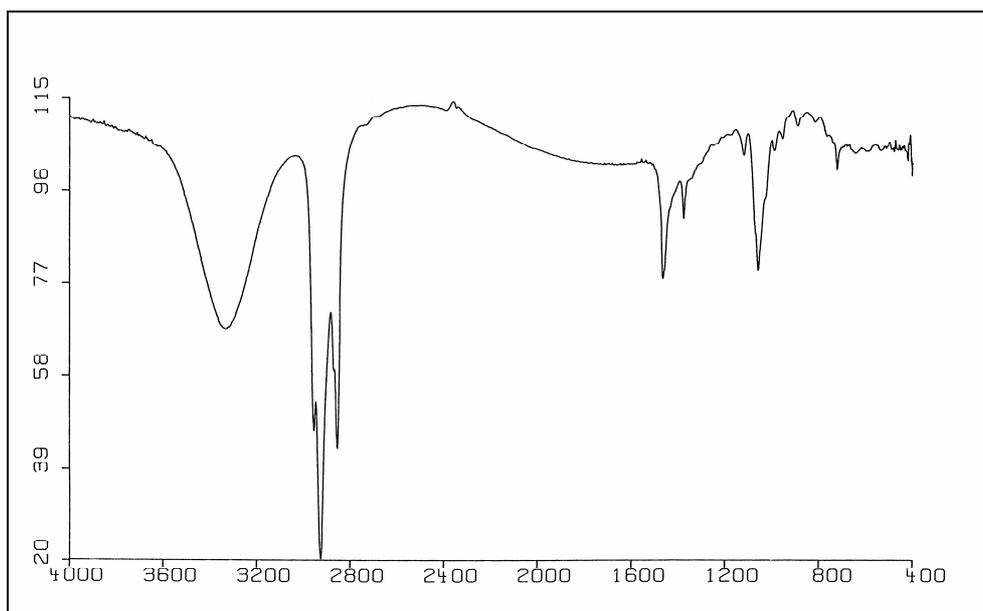
Espectro de RMN ^1H do produto puro (500 MHz, CDCl_3)

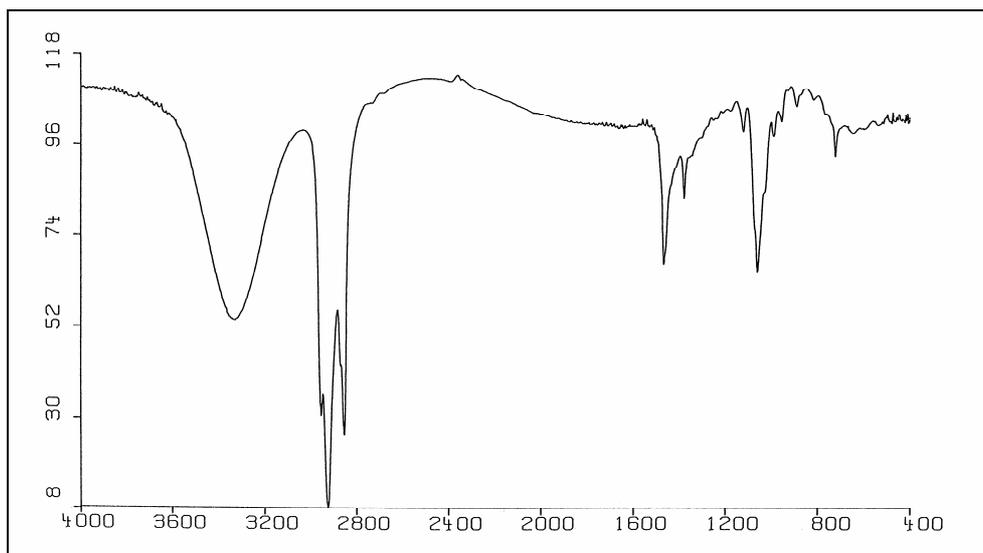
δ (ppm)	Multiplicidade	Número de H	Atribuição
0,85	t, $^3J = 6,7$ Hz	3	CH_3
1,19 – 1,34	m	10	CH_2
1,49 – 1,57	m	2	CH_2
2,34	bs	1	OH
3,60	t, $^3J = 6,7$ Hz	2	$\text{CH}_2\text{-OH}$
7,26			Solvente

Espectro de RMN ^{13}C do produto bruto (125 MHz, CDCl_3)

Espectro de RMN ^{13}C do produto puro (125 MHz, CDCl_3)

δ (ppm)	Atribuição
14,0	C-8
22,6	C-7
25,7	C-6
29,2	C-5
29,4	C-4
31,8	C-3
32,6	C-2
63,0	C-1
76,5-77,5	Solvente

**Espectro de Infravermelho do produto bruto (filme)**

Espectro de Infravermelho do produto puro (filme)

(cm ⁻¹)	Atribuição
3332	estiramento O-H
2927	estiramento C-H, alcano
2856	estiramento C-H, alcano
1379	deformação O-H
1058	estiramento C-O