

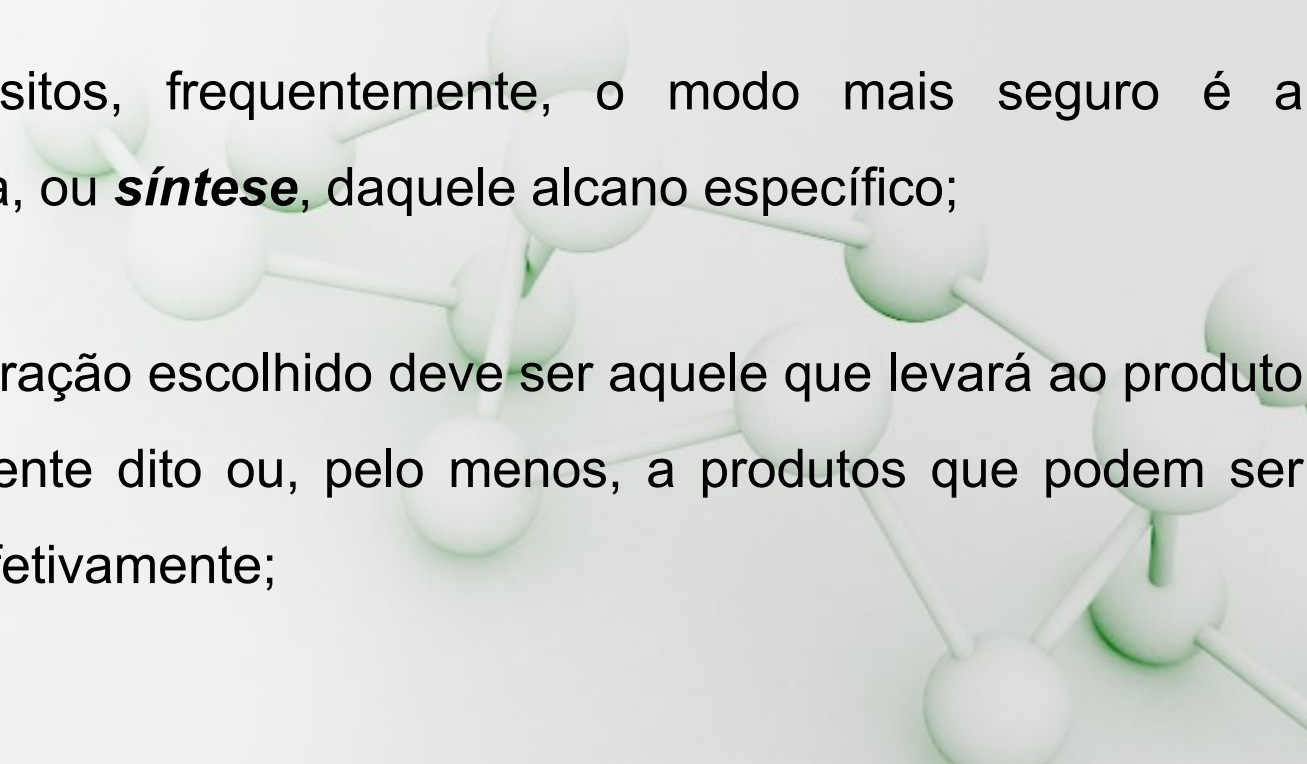
Química Orgânica para Ciência e Tecnologia de Alimentos

Aula 5

Alcanos – uma introdução à síntese

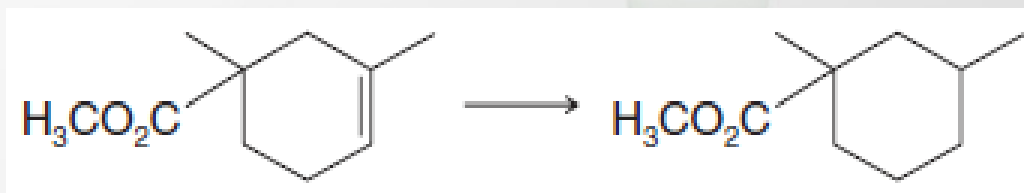
Alcenos – propriedades e síntese

1. Introdução

- As misturas dos alcanos obtidas pelo **petróleo** são adequadas como combustível. Contudo, as vezes necessitamos de uma amostra de um alcano específico;
 - Para estes propósitos, frequentemente, o modo mais seguro é a preparação química, ou **síntese**, daquele alcano específico;
 - O método de preparação escolhido deve ser aquele que levará ao produto desejado propriamente dito ou, pelo menos, a produtos que podem ser separados fácil e efetivamente;
- 

1.1. Síntese de Alcanos e Cicloalcanos

- Uma síntese pode requerer, em algum momento, a conversão de uma ligação **carbono-carbono dupla ou tripla em uma ligação simples**;
- A síntese dos seguintes compostos, usados como ingredientes em alguns perfumes, é um exemplo:



- Esta conversão é facilmente acompanhada de uma reação chamada **hidrogenação**.
- A reação é conduzida usando hidrogênio gasoso (**H_{2(g)}**) e um catalisador metálico sólido como platina (**Pt**), paládio (**Pd**) o níquel (**Ni**).

1.2. Hidrogenação de alcenos e alcinos

- **Alcenos** e **alcinos** reagem com hidrogênio na presença de um catalisador metálico como **Ni**, **Pd** e **Pt** para produzir alcanos:
- A reação geral é:

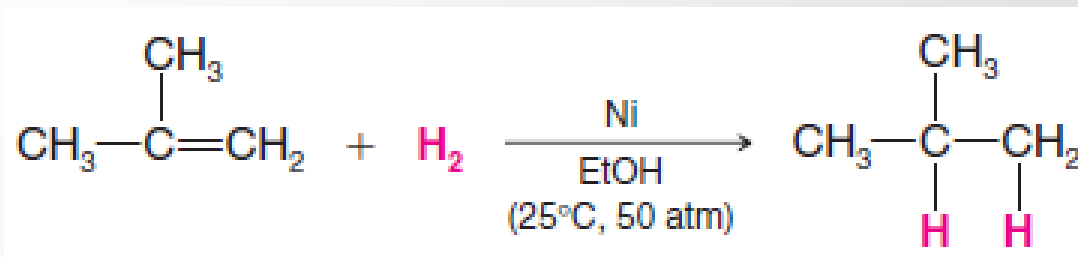
General Reaction



- A reação é feita normalmente dissolvendo um **alceno** ou **alcino** em um solvente como **etanol (CH₃CH₂OH)**, adicionando o catalisador metálico, e então expondo a mistura ao **hidrogênio gasoso** sob pressão em um aparato especial.

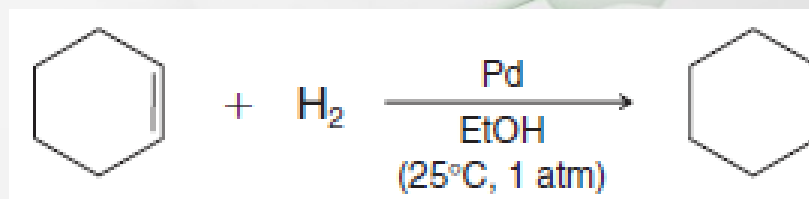
1.2. Hidrogenação de alcenos e alcinos - Exemplos

- Exemplos específicos de hidrogenação de alcenos e alcinos:



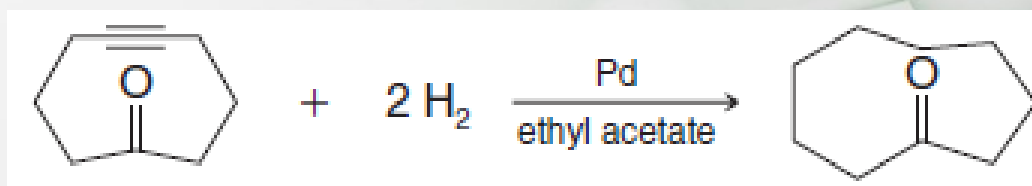
2-Metilpropeno

Isobutano



Cicloexeno

Cicloexano

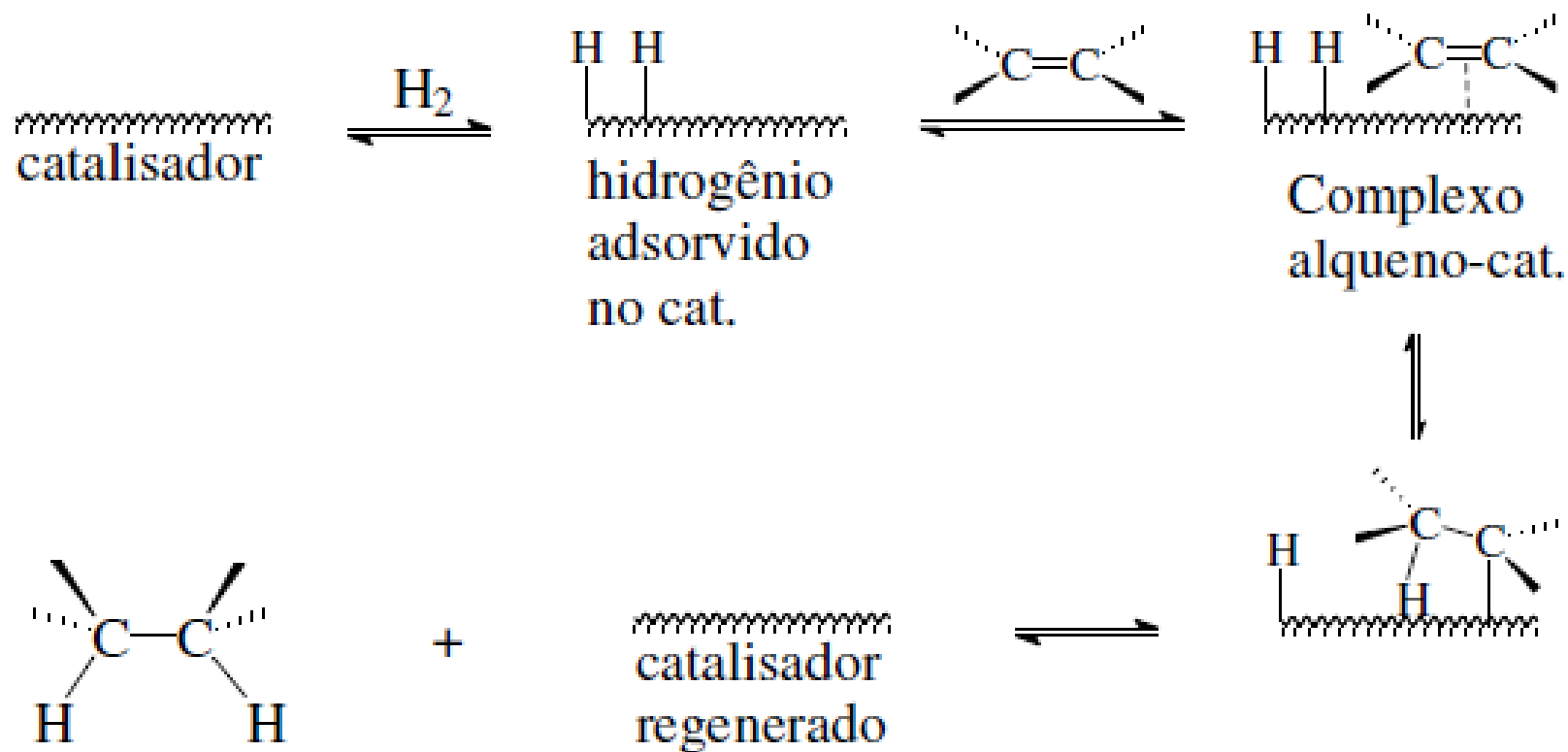


5-Ciclononinona

Ciclononanona

1.2. Hidrogenação de alcenos e alcinos – mecanismo:

- Mecanismo de hidrogenação:

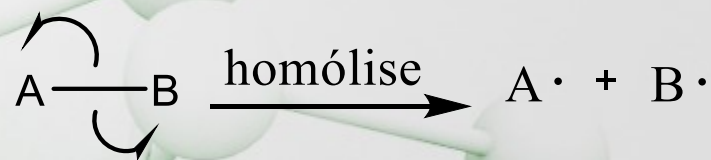


1.4. Reações

- Alcanos são conhecidos como parafinas, do latim *parum affinis*, 'pouca afinidade';
- Os alcanos são pouco reativos pelo fato das ligações C-C e C-H serem bastante fortes;
- **As energias de dissociação** das ligações C-C e C-H situa-se em torno de 350-380 kJ/mol, respectivamente, e, por consequência são difíceis de quebrar;
- Como **as eletronegatividades** dos átomos de carbono e hidrogênio são iguais a 2,5 e 2,1, respectivamente, as ligações C-H são pouco polarizadas, o que facilita a sua cisão homolítica;
- Assim as reações dos alcanos normalmente ocorrem por meio de mecanismos envolvendo intermediários radicalares formados em altas temperaturas ou na presença de radiação ultravioleta.

1.4.1. Reações radicalares

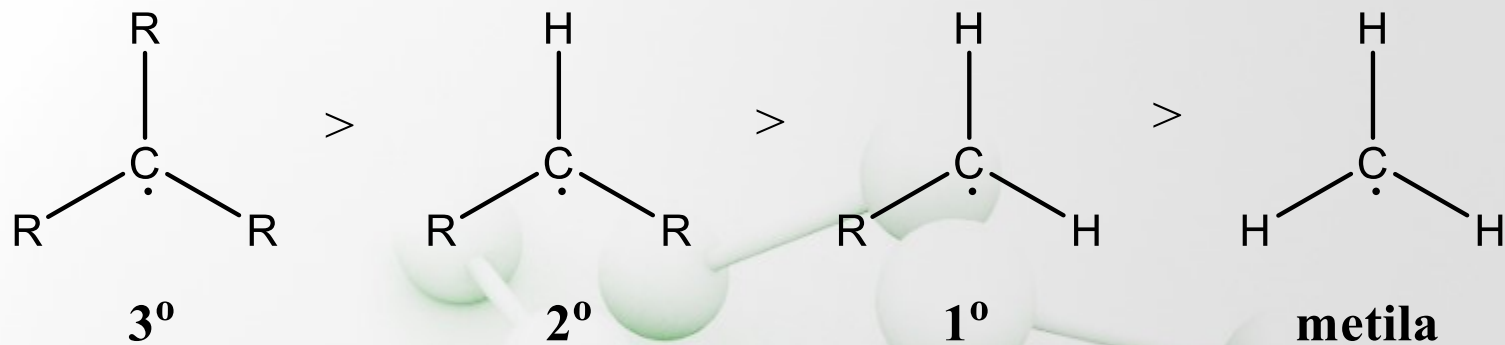
- A cisão homolítica ou homólise de uma ligação covalente é um processo que resulta na formação de duas espécies que possuem um elétron desemparelhado e são denominados **radicais**;
- A equação a seguir representa a homólise da ligação A-B, que resulta na formação dos radicais A· e B· :



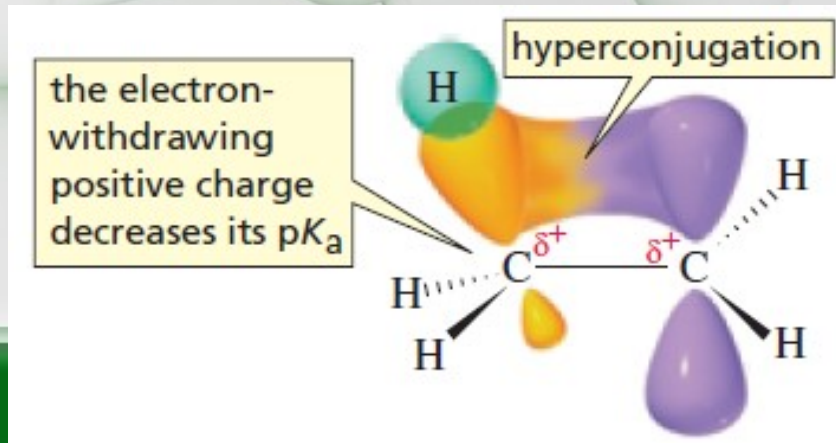
- Diferentemente dos intermediários iônicos (carbocátions e carbânions), os radicais reagem entre si, formando novas ligações;
- Os radicais são classificados em primário, secundário e terciário quando o elétron desemparelhado se encontra em carbono primário, secundário e terciário, respectivamente.

1.4.1. Reações radicalares

- A estabilidade relativa dos radicais alquila simples decresce na seguinte sequência: radical terciário > secundário > primário > radical metila:

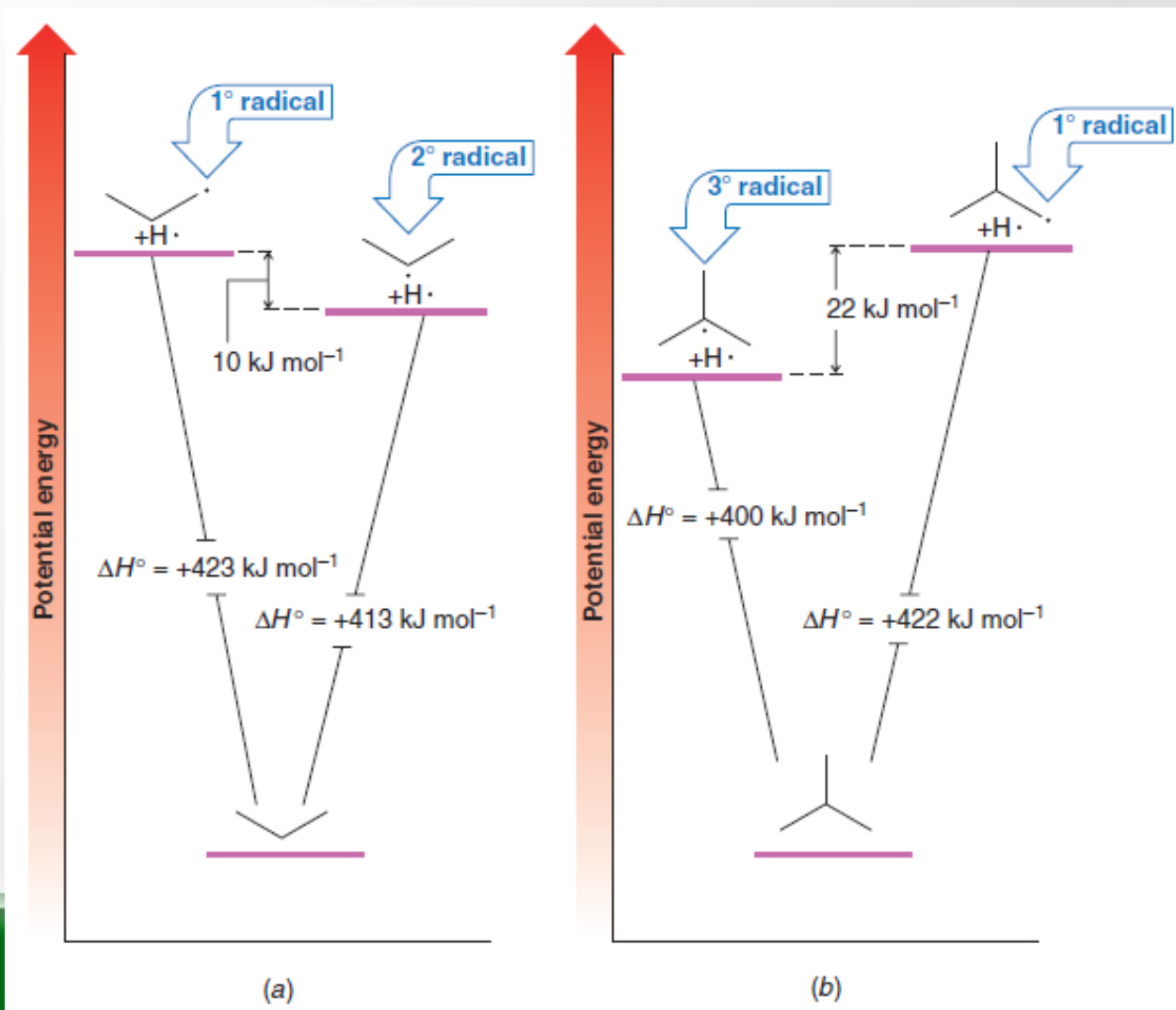


- Essa ordem de estabilidade é um reflexo da facilidade relativa com que a ligação C-H do alcano precursor sofre uma cisão homolítica;
- Estabilização ocorre por efeito indutivo e hiperconjugação:



1.4.1. Reações radicalares

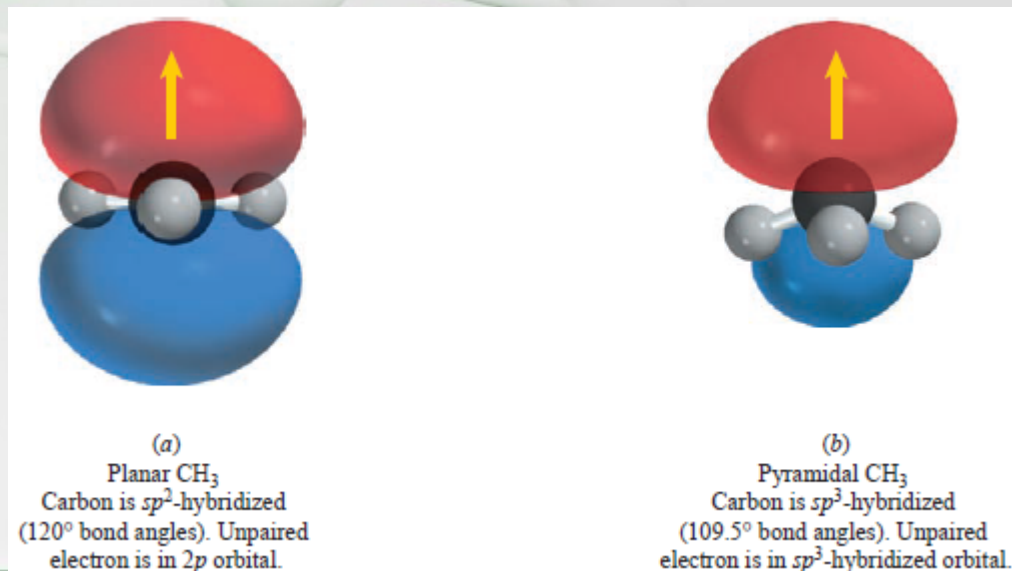
- (a) comparação das energias potenciais do radical propila (1°) e do radical isopropila (2°) relativo ao propano e (b) comparação das energias potenciais do radical *t*-butila (3°) e do radical isobutila (1°):



1.4.1. Reações radicalares

- A ordem de estabilidade dos radicais alquila é em parte explicada considerando-se o **efeito indutivo doador de elétrons** dos grupos alquila ligados ao carbono que contém o elétron desemparelhado;
- Uma consequência importante da ordem de estabilidade dos radicais é que, durante uma reação química, os mais estáveis (que possuem menor conteúdo energético) tendem a ser formados em maior quantidade;

- A densidade de spin do radical metila está localizada no carbono
hibridização sp^2 :



1.4.2. Reações radicalares: halogenação

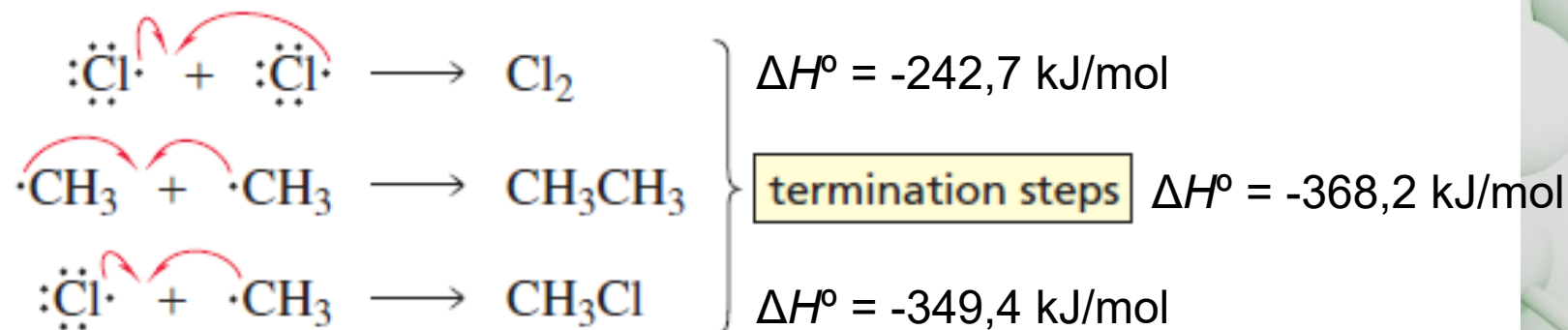
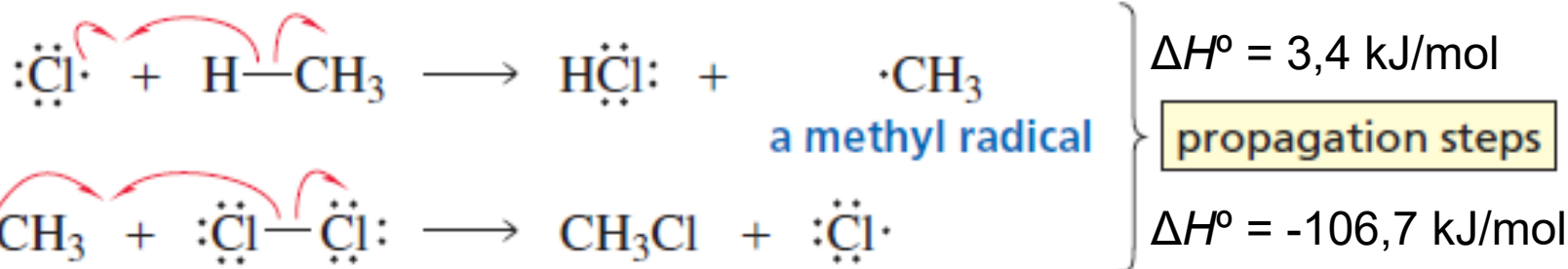
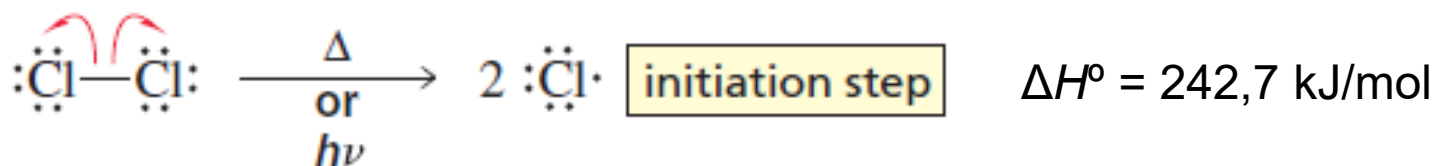
- Nas reações de halogenação dos alcanos, um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de halogênios;
- Quando uma mistura de metano e cloro é aquecida a 120°C ou irradiada com luz ultravioleta ($h\nu$), observa-se a formação de diversos compostos clorados e ácido clorídrico. Essa reação é acompanhada de liberação de energia:



- Essa reação é a base de um processo industrial para a obtenção do clorometano;
- O mecanismo da reação envolve três etapas fundamentais: 1) iniciação, 2) propagação e 3) término.

1.4.2. Reações radicalares: halogenação

- As etapas envolvidas na formação do clorometano são ilustradas a seguir:



1.4.2. Reações radicalares: halogenação

- Mecanismo:

Cloração por radicais livres do metano

(a) Iniciação

ETAPA 1: Dissociação de uma molécula de cloro em dois átomos de cloro:



(b) Propagação em cadeia

ETAPA 2: Retirada de um átomo de hidrogênio do metano por um átomo de cloro:



ETAPA 3: Reação do radical metila com cloro molecular:



Depois, as etapas 2 e 3 são repetidas muitas vezes.

(c) Soma das etapas 2 e 3



1.4.2. Reações radicalares: halogenação

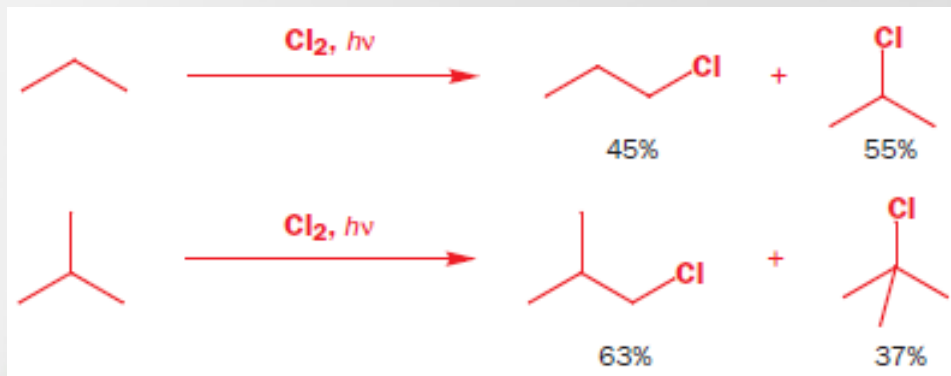
- O metano reage com o bromo de forma análoga à sua reação com o cloro, já o iodo é muito menos reativo que o cloro e o bromo;
- Ordem de reatividade relativa na halogenação: $F > Cl > Br > I$;
- O bromo é o mais seletivo dentre os halogênios;
- A ordem de reatividade observada nas reações de halogenação tem sua origem na diminuição da força de ligação dos haletos de hidrogênio na série do fluoreto para o iodeto;

Entalpias das etapas de propagação na halogenação do metano (kcal/mol)

Reação	F	Cl	Br	I
$X\cdot + CH_4 \rightarrow \cdot CH_3 + HX$	-30	+2	+18	+34
$\cdot CH_3 + X_2 \rightarrow CH_3X + X\cdot$	-73	-27	-25	-21
$CH_4 + X_2 \rightarrow CH_3X + HX$	-103	-25	-7	+13

1.4.3. Reações radicalares: cloração

- O flúor é muito reativo, enquanto cloro não é seletivo quanto o bromo e o iodo é dito não reativo;
- Exemplo: cloração do propano e do isobutano:



abstraction of primary hydrogen



$\Delta H, \text{kJ mol}^{-1}$

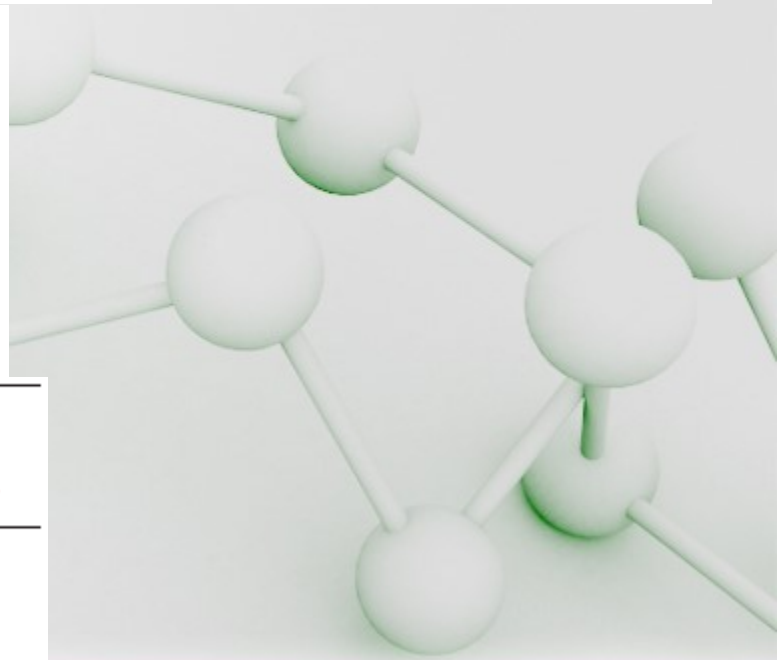
one H-Cl bond formed	-431
one primary C-H bond broken	+423
total	-8

Second process:



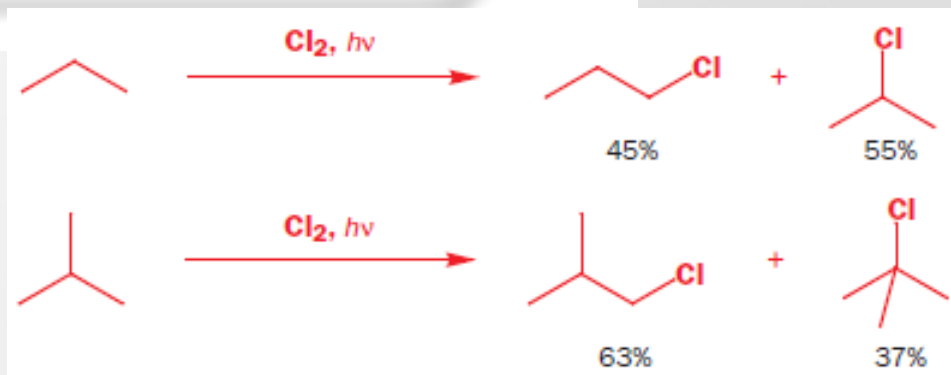
$\Delta H, \text{kJ mol}^{-1}$

one H-Cl bond formed	-431
one secondary C-H bond broken	+410
total	-21



1.4.3. Reações radicalares: cloração

- Propano: 6 H_{1°s} e 2 H_{2°s}
- Isobutano: 9 H_{1°s} e 1 H_{2°s}



First process:

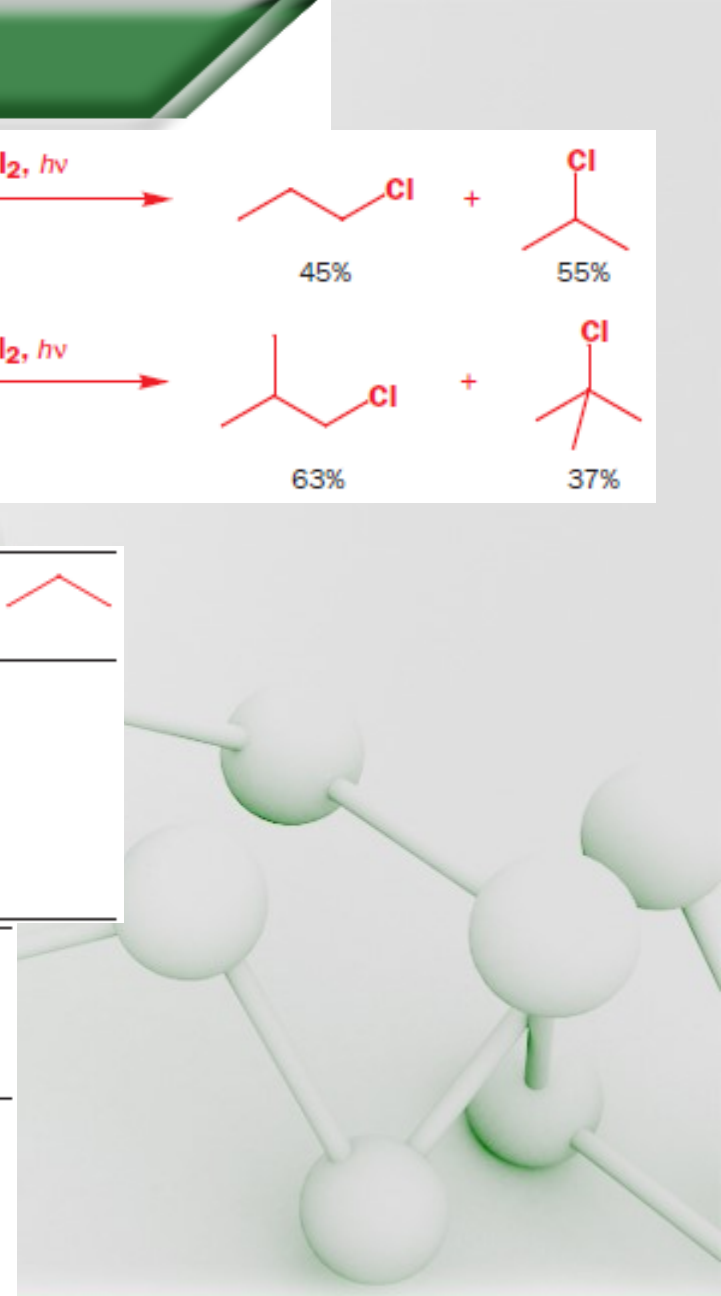


	$\Delta H, \text{kJ mol}^{-1}$
one H-Cl bond formed	-431
one primary C-H bond broken	+423
total	-8

abstraction of tertiary hydrogen

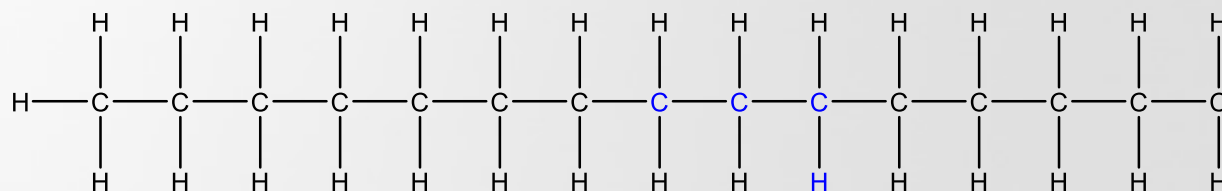


	$\Delta H, \text{kJ mol}^{-1}$
one H-Cl bond formed	-431
one tertiary C-H bond broken	+397
total	-34

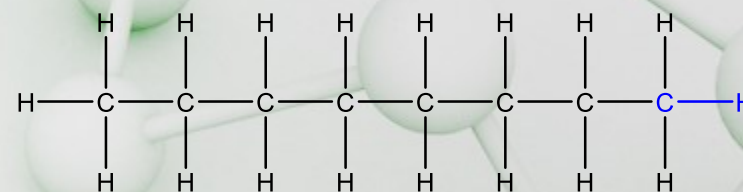
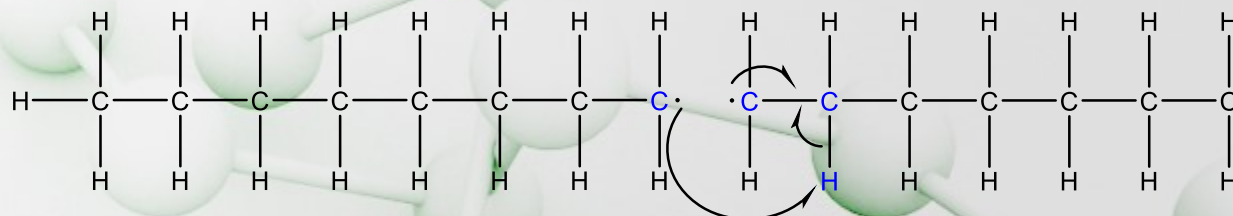


1.4.3. Reações radicalares: pirólise

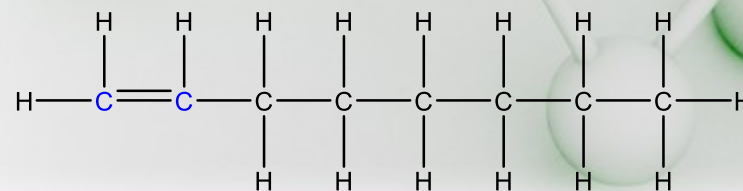
- Reforma catalítica do petróleo: pirólise do hexadecano com formação de octano e 1-octeno



Aquecimento
↓

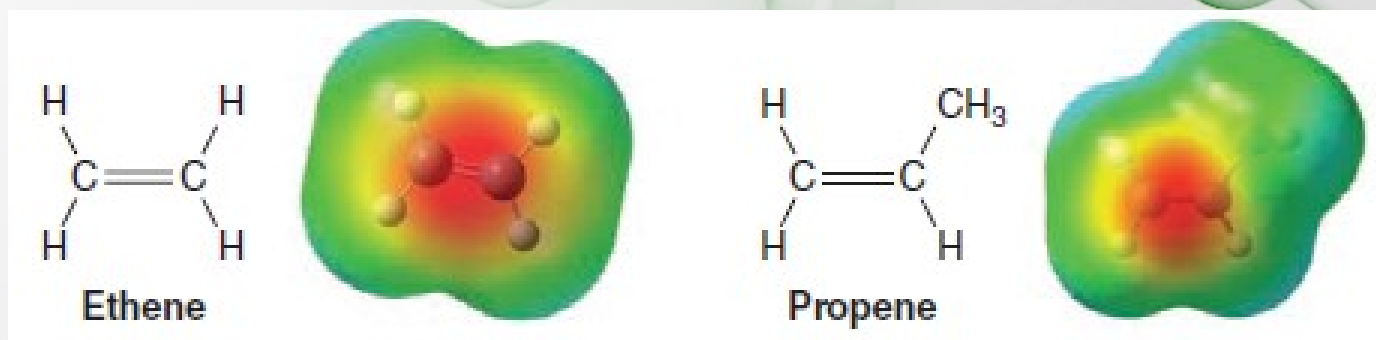


+



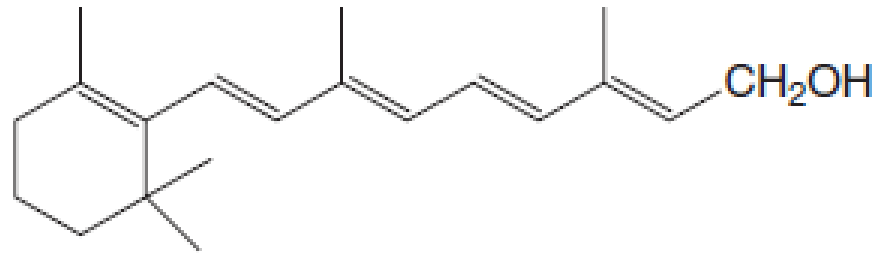
2. Alcenos - Introdução

- São hidrocarbonetos que apresentam uma ou mais ligações π . São, às vezes, denominados olefinas;
- São substâncias de grande importância industrial e também são largamente encontrados em diversos organismos animais e vegetais, ressaltando-se que muitos deles apresentam importante atividades biológicas;

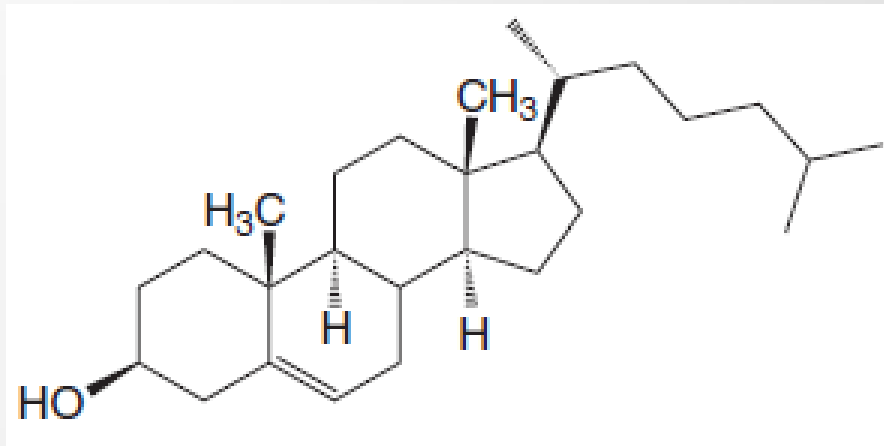


2. Alcenos - Introdução

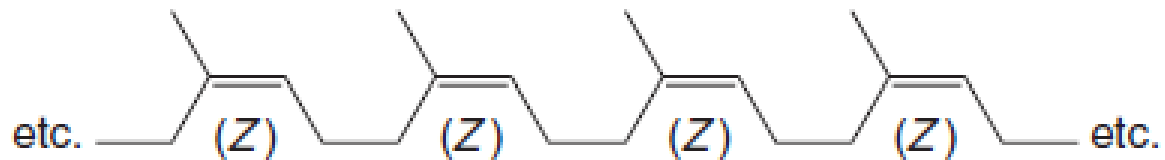
- Vitamina A:



- Colesterol

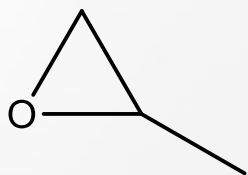


- Borracha:

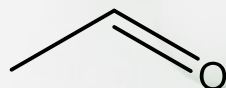


2.1. Importância Industrial

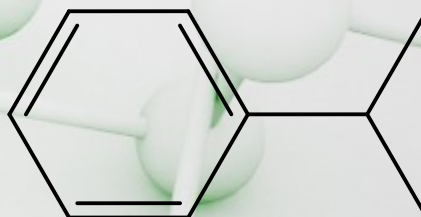
- O **eteno** ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) e o **propeno** ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$), os dois alcenos mais simples, são de grande importância industrial, pois são matéria-prima para a síntese de vários produtos industrializados;
- O **eteno** é usado para produzir o **etanol**, **óxido de etileno**, **etanal** e o **polímero polietileno**;



Óxido de Propileno



etanal



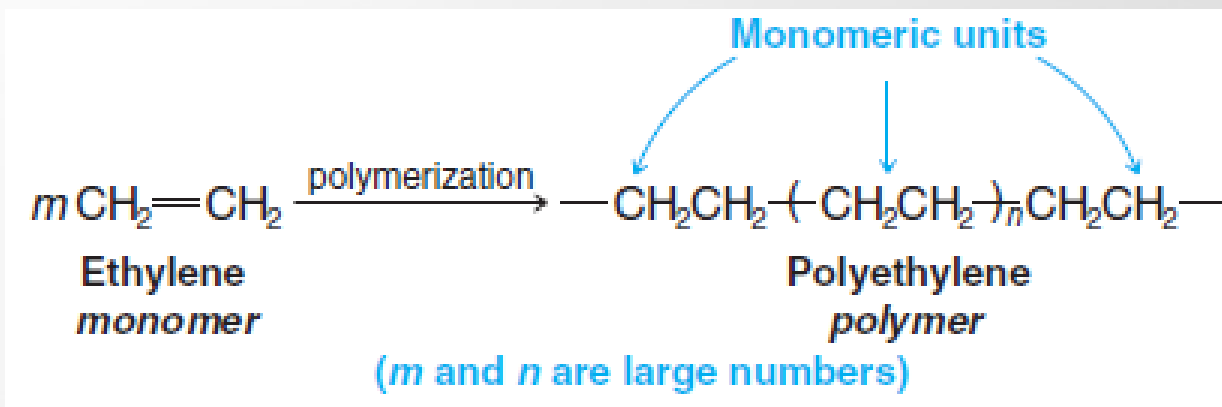
Isopropilbenzeno



- O **propeno** é usado para produzir o **polímero polipropileno**, e além de outros usos, o **propeno** é matéria-prima para a síntese da acetona e **cumeno (Isopropilbenzeno)**

2.1. Importância Industrial

- Reação de polimerização do **eteno** para produção do **polímero polietileno**:


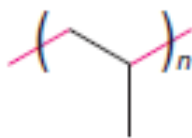

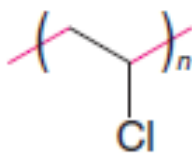

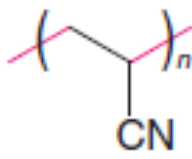
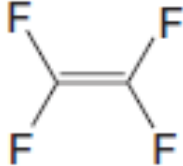
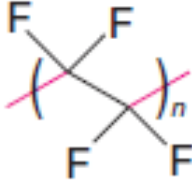


a section of the structure of polythene

2.1. Importância Industrial

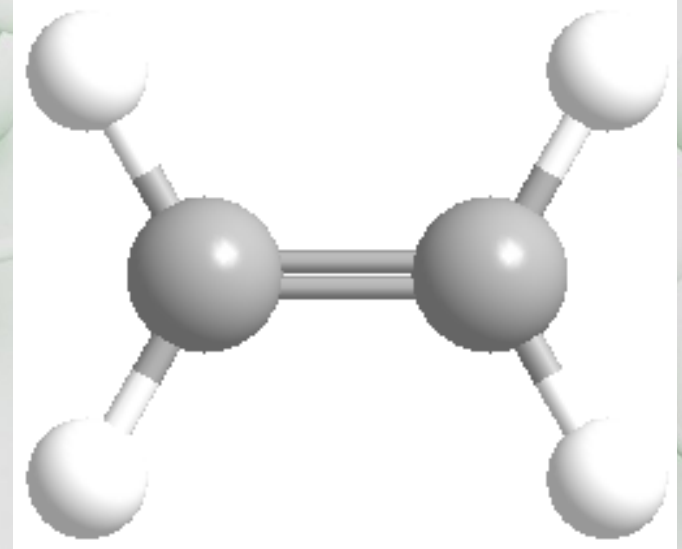
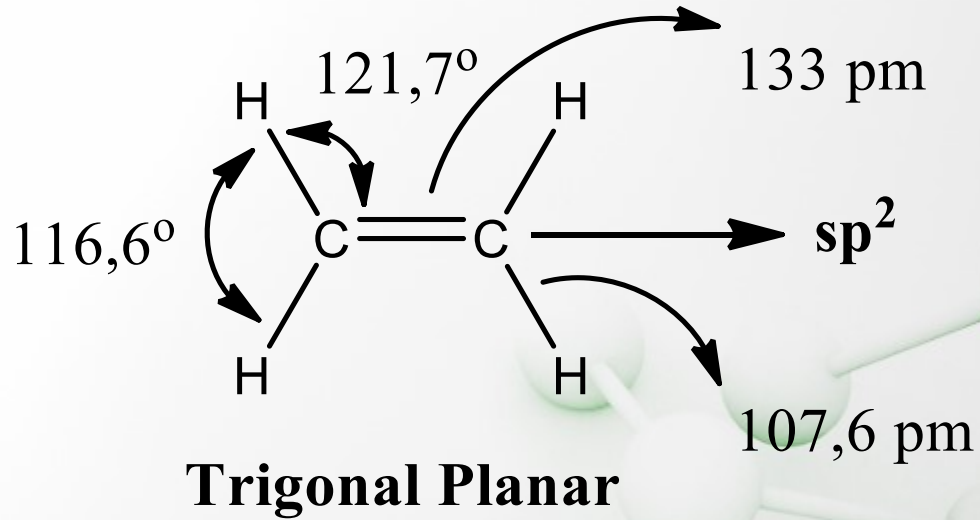
- Outros alcenos de importância industrial na produção de polímeros presentes em nosso dia-a-dia:

TABLE 10.2 Other Common Chain-Growth Polymers

Monomer	Polymer	Names
		Polypropylene
		Poly(vinyl chloride), PVC
		Polyacrylonitrile, Orlon
		Poly(tetrafluoroethene), Teflon

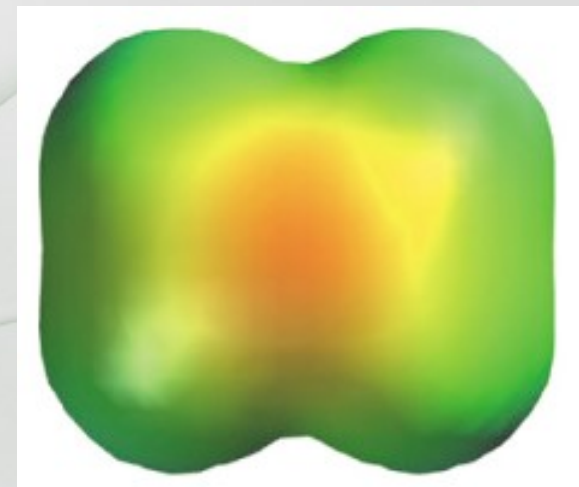
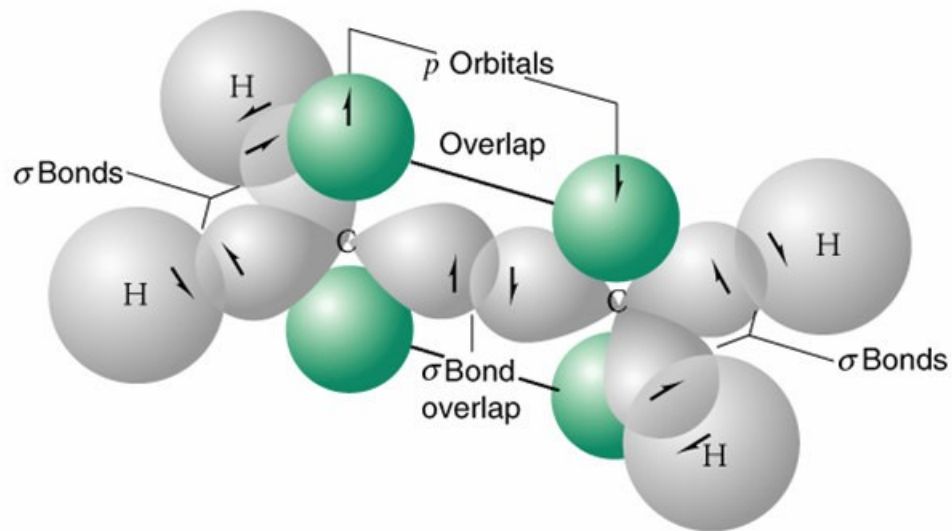
2. Geometria

- **Eteno:**



2.1. Tipos de ligações envolvidas e mapa de potencial

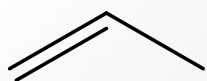
- **Eteno:**



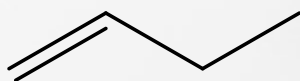
Mapa de potencial eletrostático

2.2. Nomenclatura

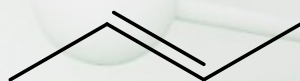
- Os alcenos não ramificados são nomeados de forma similar aos alcanos, substituindo a terminação ano por eno, e a esta terminação é adicionado o prefixo numeral correspondente quando houver mais de uma ligação dupla;
- No caso dos alcenos ramificados, a regra de numeração segue os mesmos critérios dos alcanos, porém a menor numeração é atribuída ao carbono da função;



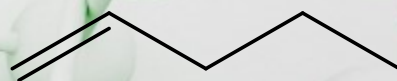
1-propeno



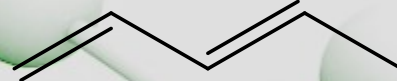
1-buteno



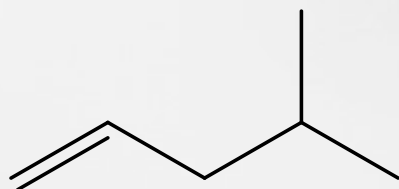
2-buteno



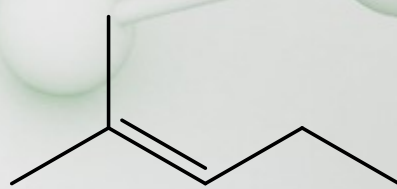
1-penteno



1,3-pentadieno



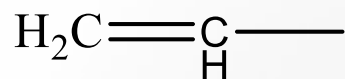
4-metil-1-penteno



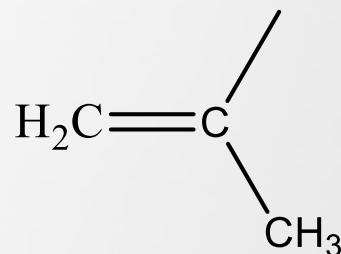
2-metil-2-penteno

2.2. Nomenclatura

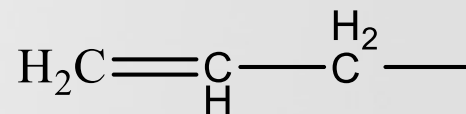
- Grupos:



Vinil(a)

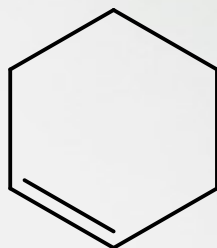


Isopropenil(a)



Alil(a)

- A nomenclatura dos alcenos cíclicos baseia-se nos alcanos e nos critérios anteriores;



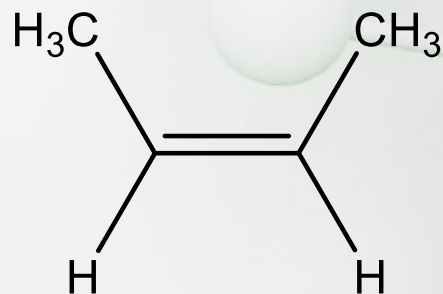
Cicloexeno



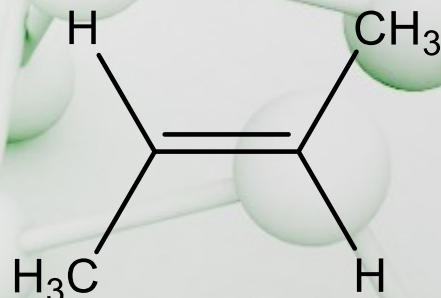
Ciclobuteno

2.3. Isomeria *cis-trans* e o sistema (E)-(Z)

- Como praticamente não há rotação em torno da ligação C=C, há a possibilidade da existência de estereoisômeros;
- Por exemplo, o 2-buteno pode existir em duas formas diferentes:



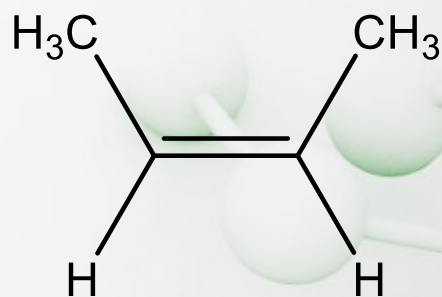
cis-2-buteno



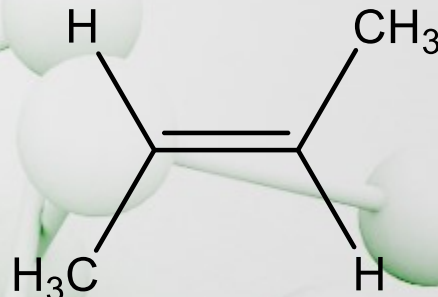
trans-2-buteno

2.3. Isomeria *cis-trans* e o sistema (E)-(Z)

- Os termos *cis* e *trans* só devem ser usados para a designação da estereoquímica de **alcenos dissustituídos**.



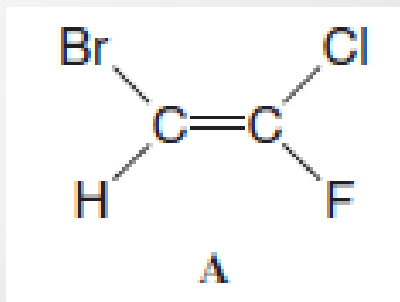
cis-2-buteno



trans-2-buteno

2.3. Isomeria *cis-trans* e o sistema (E)-(Z)

- No caso dos alcenos **tri** e **tetrassubstituídos**, a utilização da nomenclatura *cis* e *trans* pode ser ambígua;



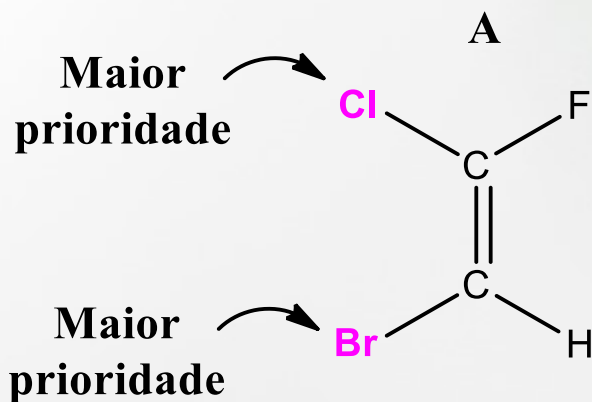
- É impossível decidir se **A** é *cis* ou *trans* desde que nenhum dos dois grupos é o mesmo;
- Um sistema que funciona para todos os casos é baseado nas prioridades dos grupos. Este sistema é chamado de sistema (E)-(Z), e aplica-se a diastereômeros de alcenos.

2.3. Isomeria *cis-trans* e o sistema (E)-(Z)

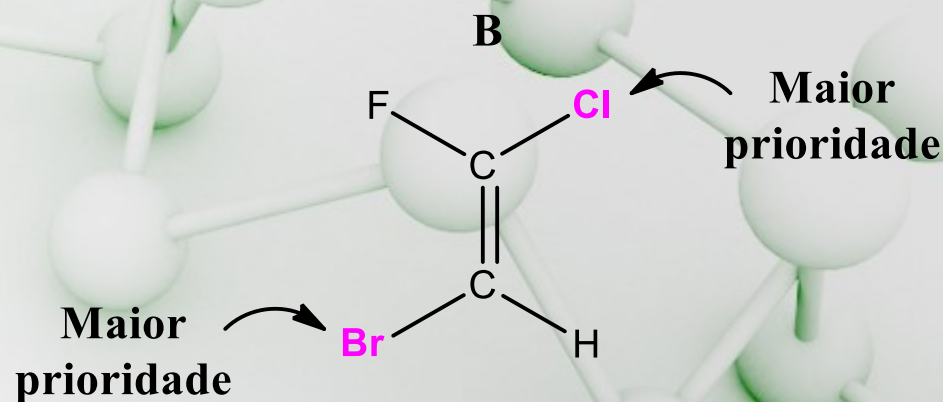
- **Os átomos de maior número atômico** têm maior prioridade:
- Ex.: $I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H$
- Em caso de empate entre os grupos pela análise na primeira ligação, os mesmos critérios são aplicados na ligação subsequente;
- Quando os dois grupos de maior prioridade estiverem do **mesmo lado do plano** que passa pelos carbonos da dupla ligação, o estereoisômero será **Z** (da palavra alemã *zusammen* = juntos);
- Quando os dois grupos de maior prioridade estiverem em **lados opostos do plano** que passa pelos carbonos da dupla ligação, o estereoisômero será **E** (da palavra alemã *engegen* = opostos)

2.3. Isomeria *cis-trans* e o sistema (E)-(Z)

- Os grupos de maior prioridade ligados ao átomo de carbono 1 (Cl) e 2 (Br) se encontram do mesmo lado de um plano que passa por esses carbonos na estrutura **A**, portanto, esse isômero recebe a denominação (**Z**);
- Já na estrutura **B**, os grupos de maior prioridade estão em lados opostos de um plano que passa por esses carbonos, portanto, esse isômero recebe a denominação (**E**).



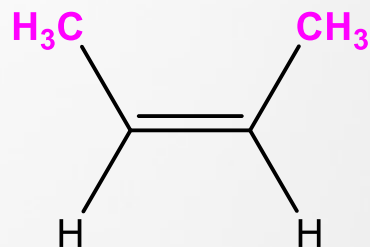
(Z)-2-Bromo-1-cloro-1-fluoreteno



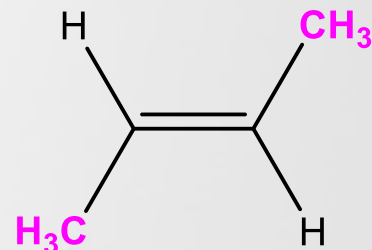
(E)-2-Bromo-1-cloro-1-fluoreteno

2.3. Isomeria *cis-trans* e o sistema (E)-(Z)

- A nomenclatura (E)-(Z) não é restritiva:

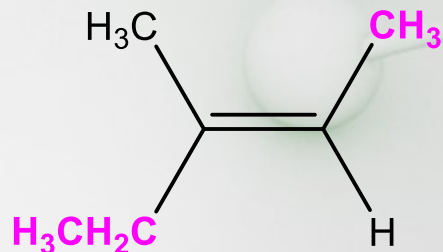


(Z)-2-buteno



(E)-2-buteno

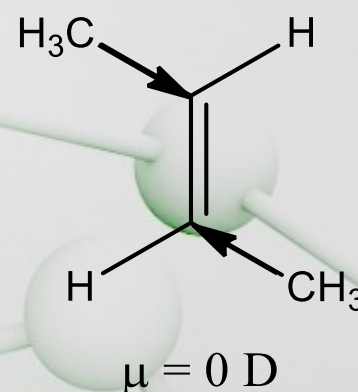
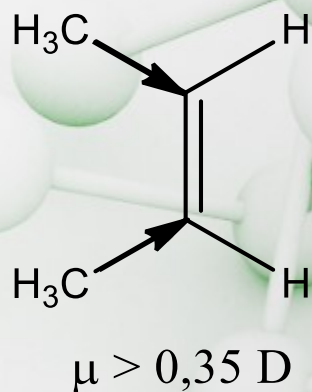
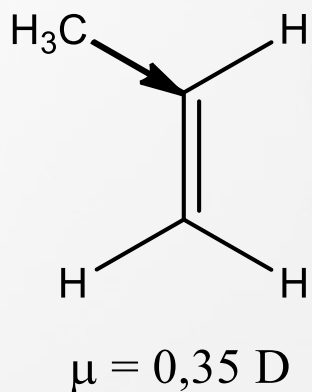
- Quando os átomos ligados aos carbonos da ligação dupla forem iguais, os números e massas atômicas dos elementos ligados a esses átomos são utilizados para realizar o desempate.



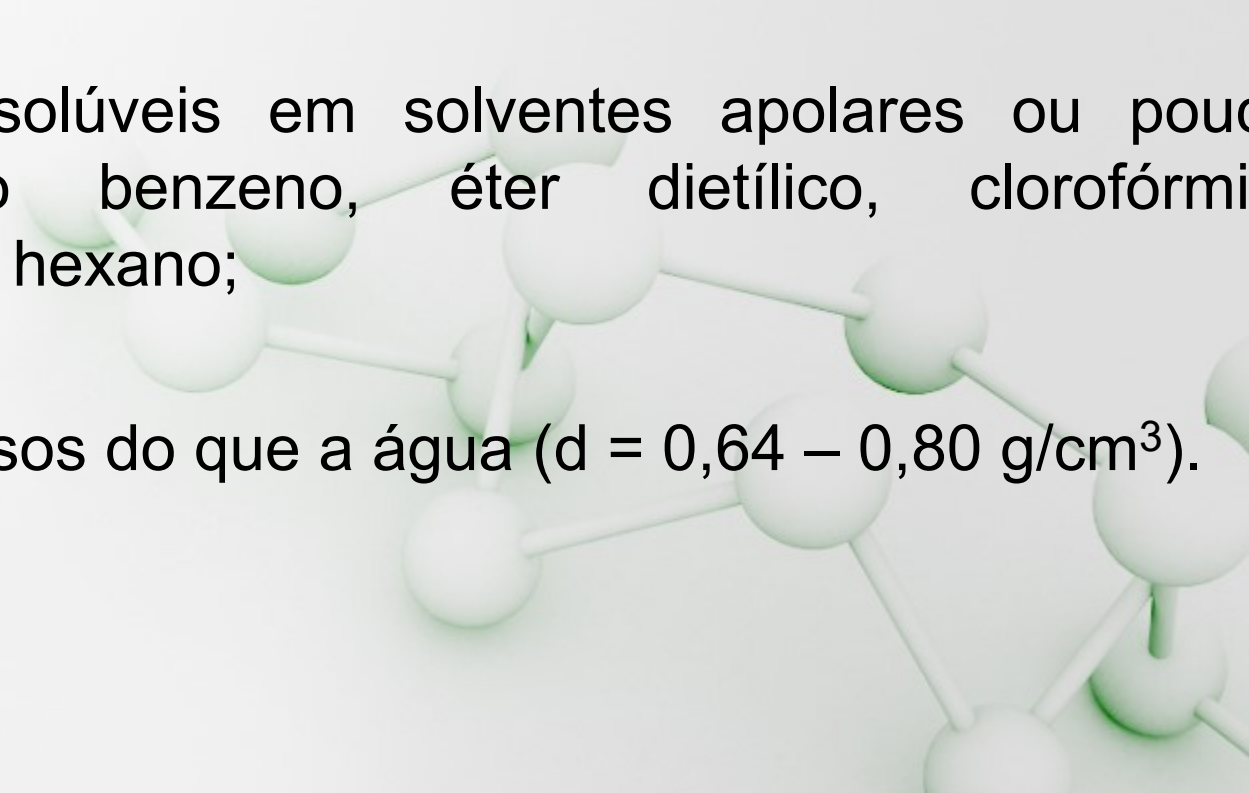
(E)-3-metil-2-penteno

3. Propriedades Físicas

- As propriedades físicas dos alcenos são similares às dos alcanos, porém ao contrário destes, alguns alcenos são fracamente polares devido a presença de carbonos com hidridação sp^3 e sp^2 .

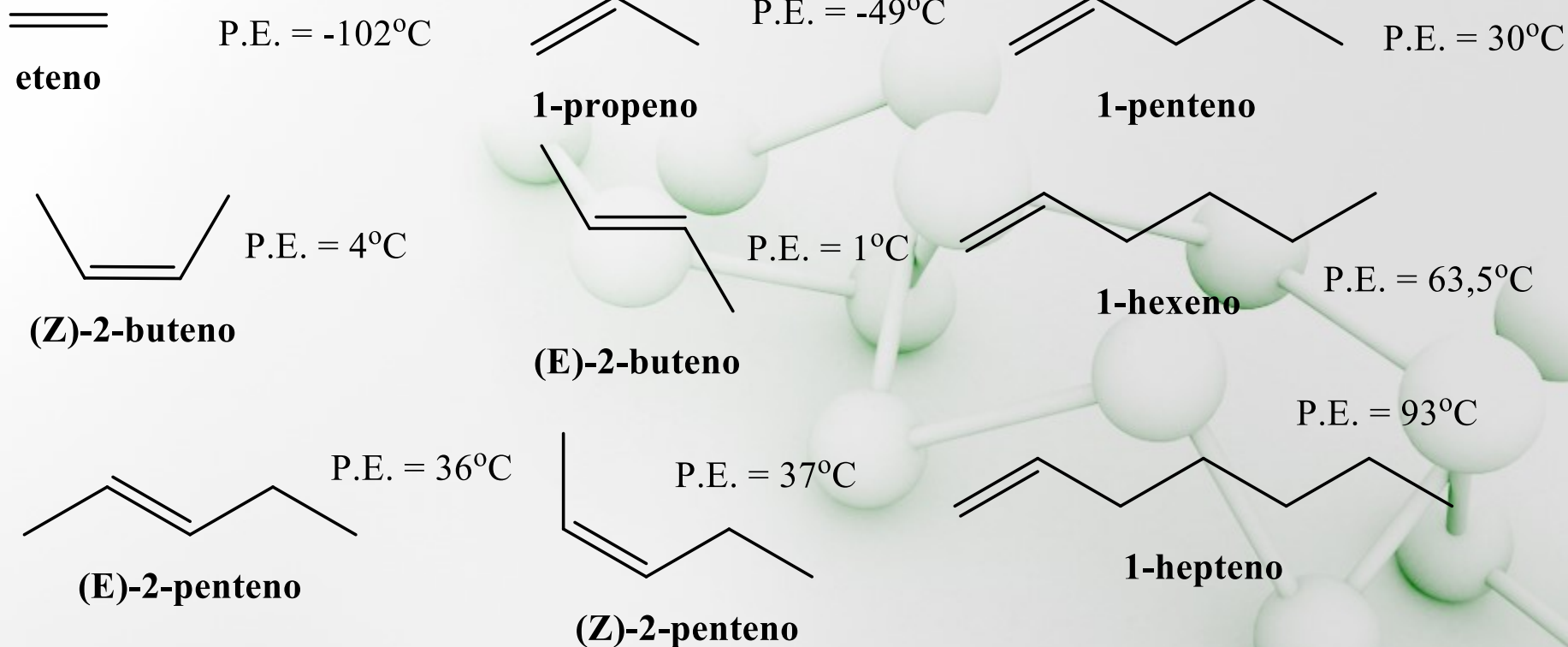


3.1. Solubilidade

- Os alcenos são insolúveis em água, e em outros solventes polares práticos, bastante solúveis em solvente apolares ou pouco polares;
 - São bastante solúveis em solventes apolares ou pouco polares, como benzeno, éter dietílico, clorofórmio, diclorometano e hexano;
 - São menos densos do que a água ($d = 0,64 - 0,80 \text{ g/cm}^3$).
- 

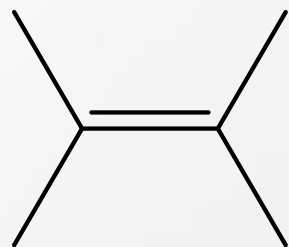
3.2. Temperatura de ebulição e densidade

- As temperaturas de ebulição também aumentam com o aumento da cadeia e apresentam os mesmos resultados com relação às interações polares.



5. Reações de adição aos alcenos

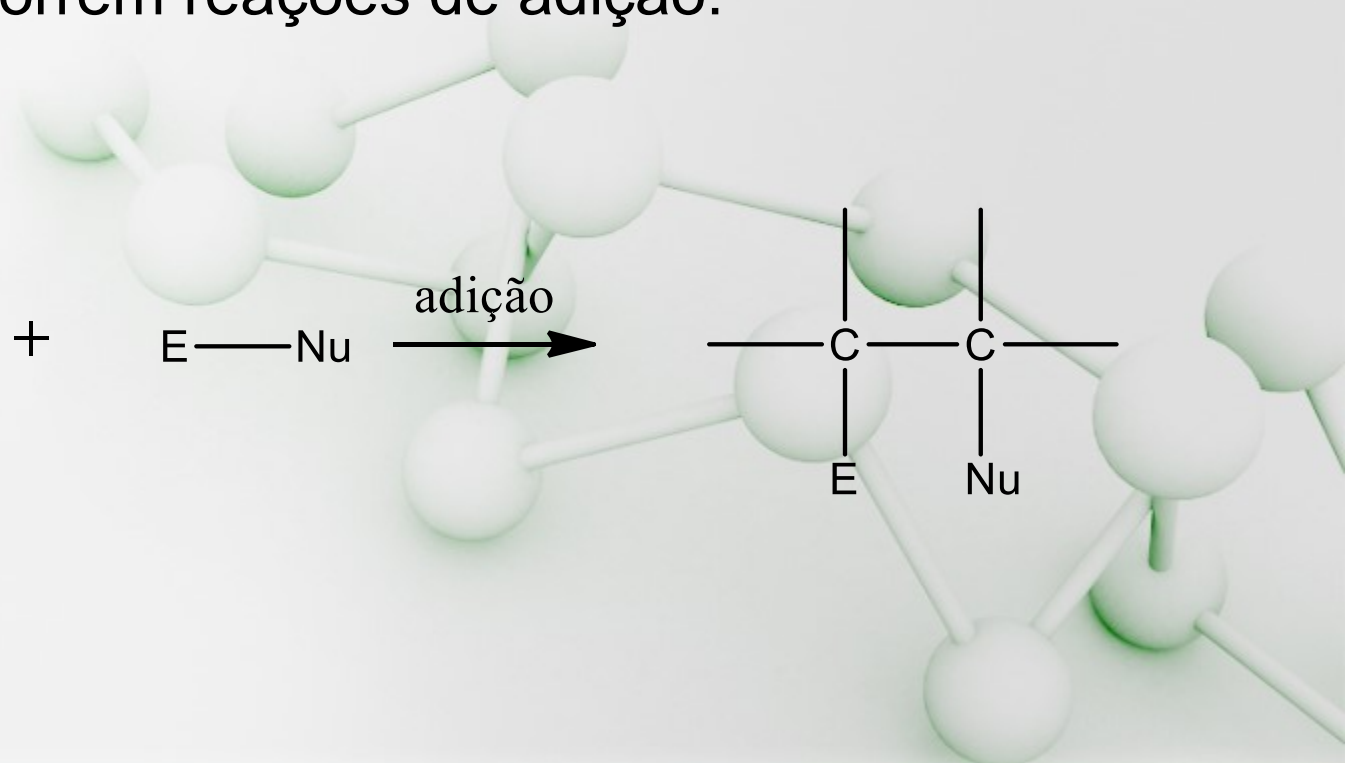
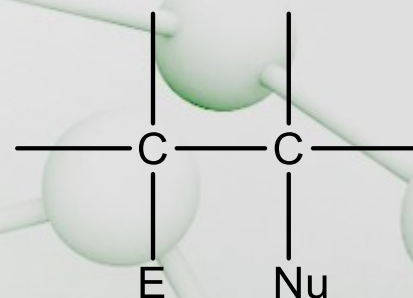
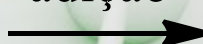
- A quantidade de energia necessária para quebrar uma ligação π C-C é da ordem de 260 kJ/mol. Como está é bem menor do que a quantidade de energia necessária para quebrar uma ligação σ C-C, 350 kJ/mol, nos alcenos normalmente ocorrem reações de adição:



+

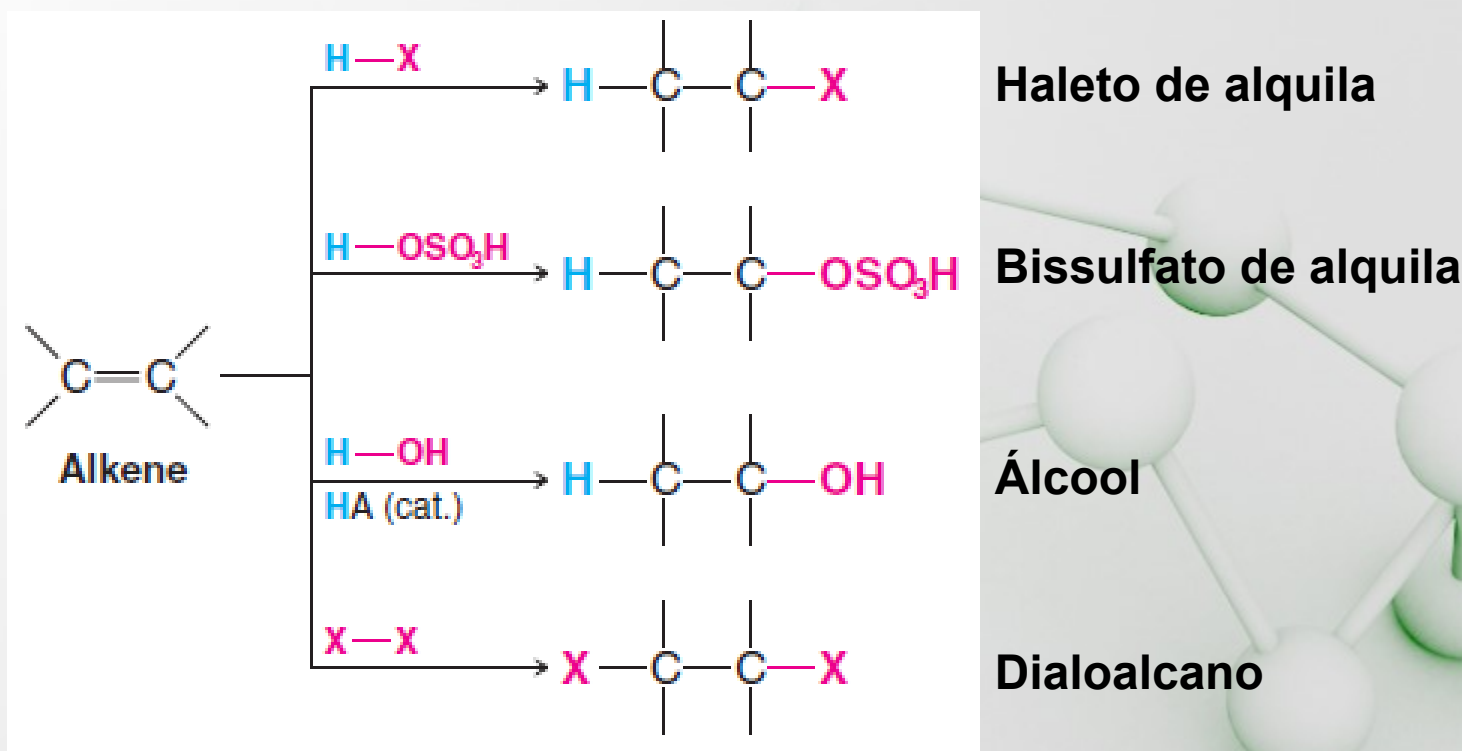


adição



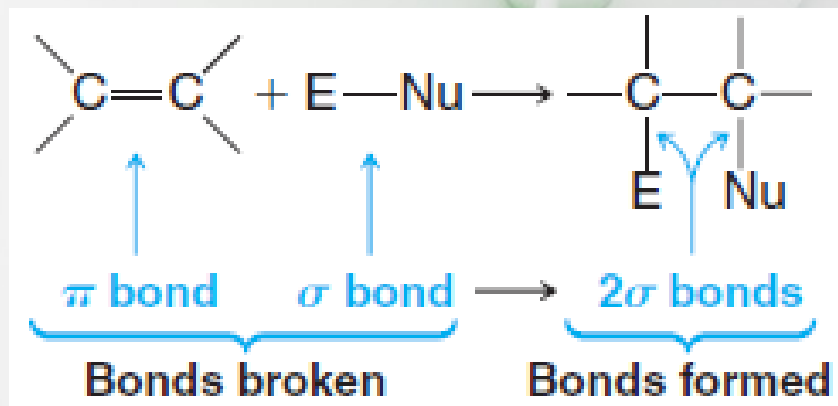
5. Reações de adição aos alcenos

- Algumas reações específicas deste tipo incluem a adição de haletos de hidrogênio (H-X), ácido sulfúrico (H₂SO₄), água (H₂O) (na presença de um catalisador ácido), e halogênios (X₂).



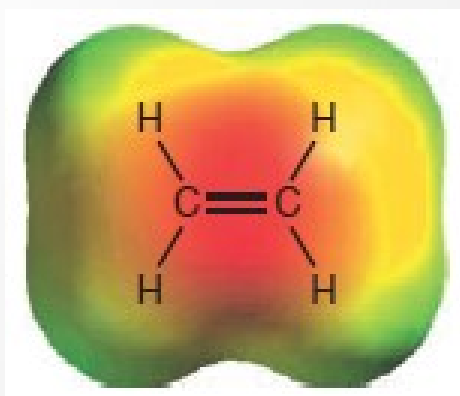
5. Reações de adição aos alcenos

- Duas características da dupla ligação nos ajudam a entender porque estas reações de adição ocorrem:
- 1) Uma reação de adição resulta na conversão de uma ligação π em uma ligação σ ; O resultado desta mudança é energeticamente favorável. A energia liberada na quebra de 2 ligações π excede aquela necessária na quebra de uma ligação σ e uma π (porque as ligações π são mais fracas), e portanto, as reações de adição são exotérmicas:

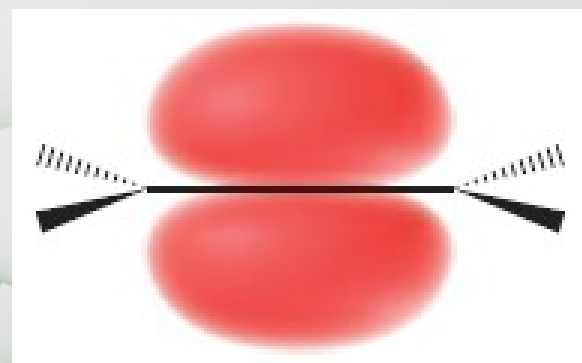


5. Reações de adição aos alcenos

- 2) Os elétrons da ligação π são expostos. Porque as ligações π resultam da superposição de orbitais p , os elétrons se localizam acima e abaixo do plano da ligação dupla:



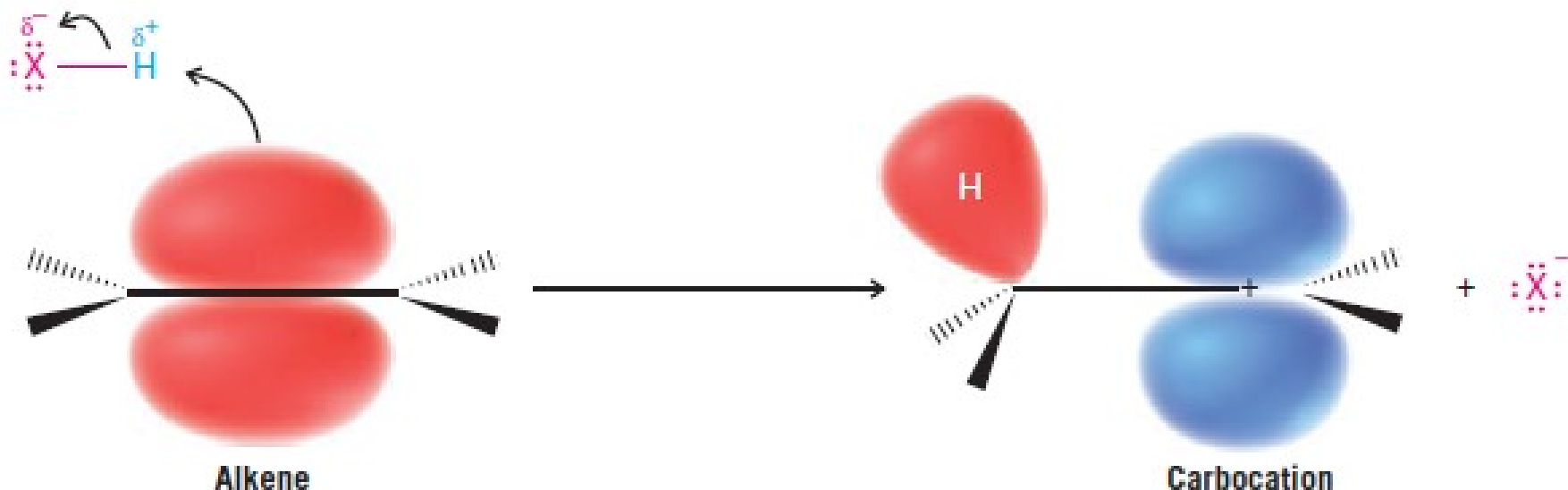
Uma mapa de potencial eletrostático para o eteno mostra a maior densidade de carga negativa na região da ligação π .



O par de elétrons da ligação π está distribuído entre ambos os lobos do orbital molecular π .

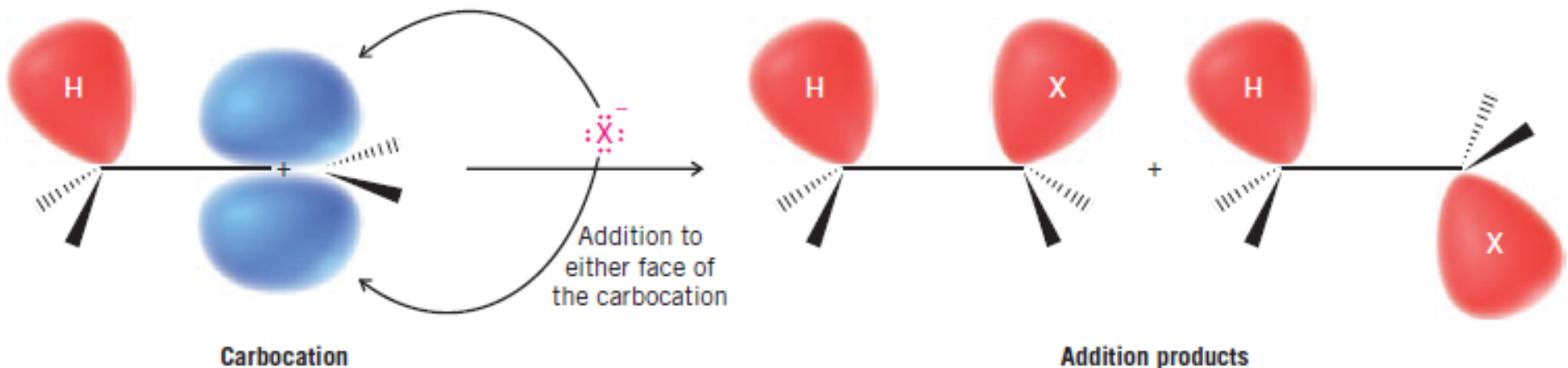
5. Reações de adição aos alcenos

- Adição eletrofílica:
- Os Elétrons da ligação π dos alcenos reagem com **eletrófilos**;
- Haletos de hidrogênio, por exemplo, reagem com os alcenos doando um próton para a ligação π . O resultado global é a formação de um carbocátion e um íon haleto, a partir do alceno e de H-X:

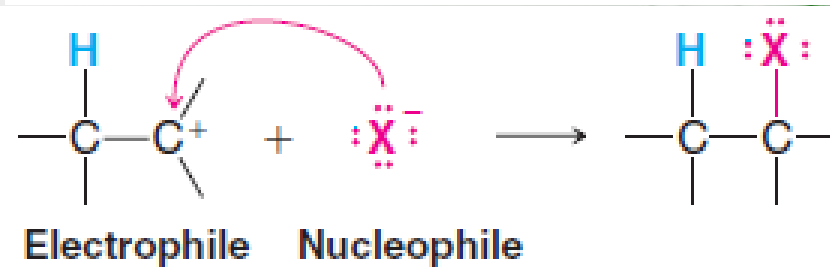
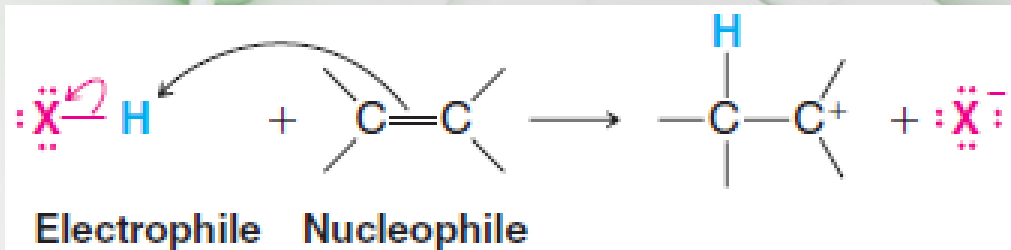


5. Reações de adição aos alcenos

- Sendo altamente reativo, o carbocátion pode então combinar com o íon haleto aceitando um de seus pares de elétrons:

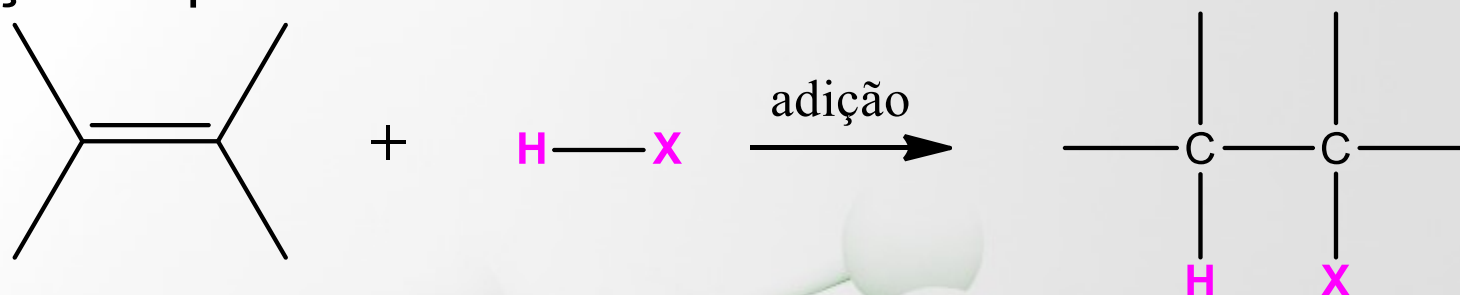


- Eletrófilos são ácidos de Lewis.
- Etapa 1: lenta (formação do carbocátion):
- Etapa 2: rápida

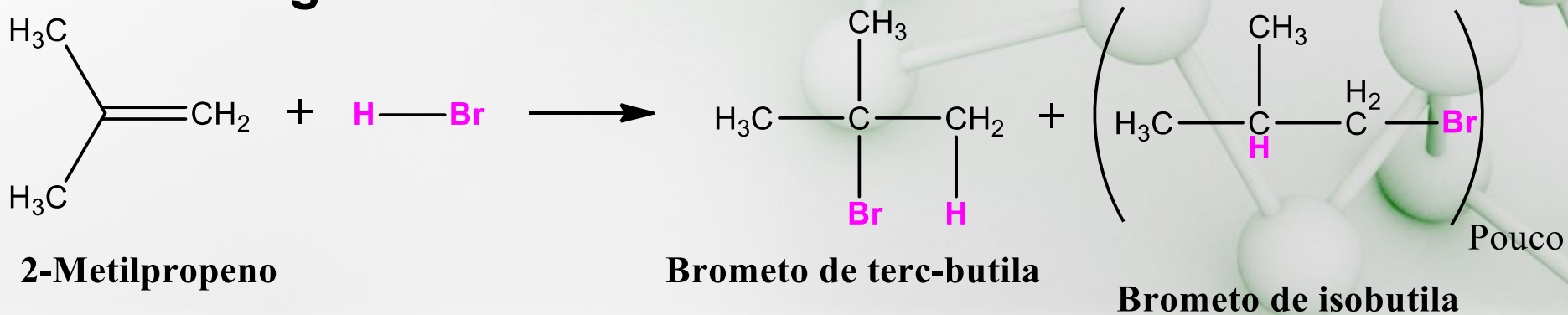


5.1. A Regra de Markovnikov

- Os haletos de hidrogênio (HI, HBr, HCl e HF) se adicionam à ligação dupla dos alcenos:

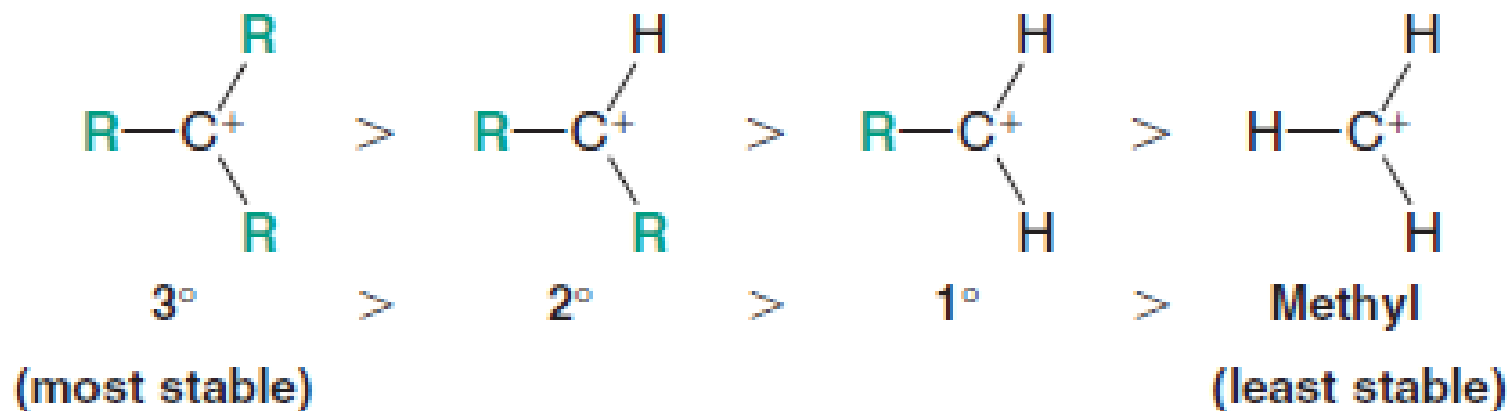


- Regra de Markovnikov:** na adição de H-X a um alceno, o **átomo de hidrogênio** vai para o **átomo de carbono da ligação dupla que já possui o maior número de átomos de hidrogênio**.



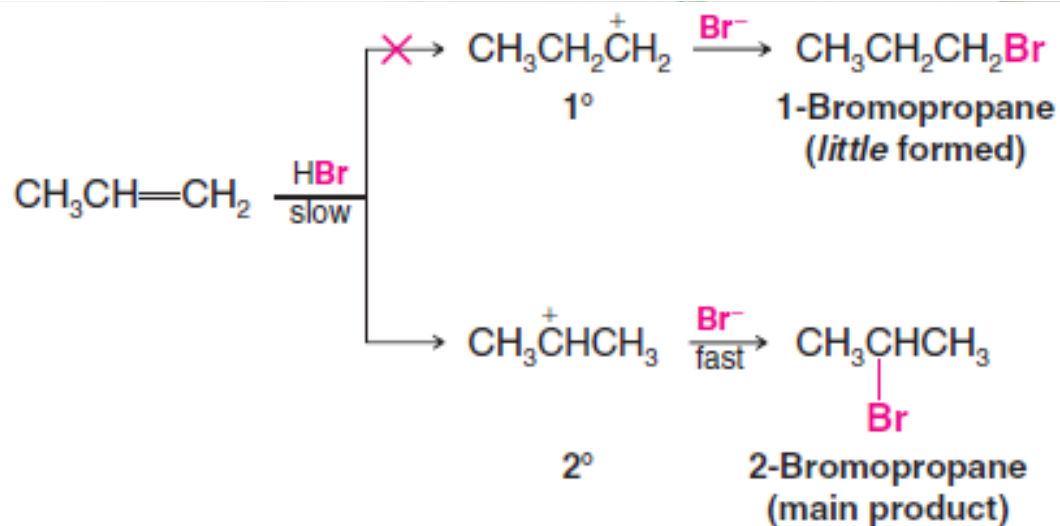
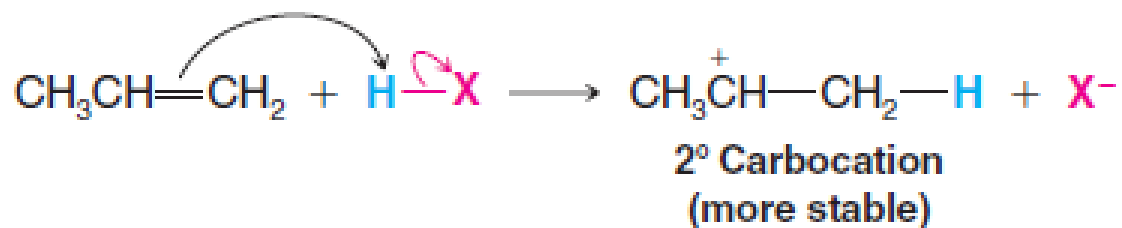
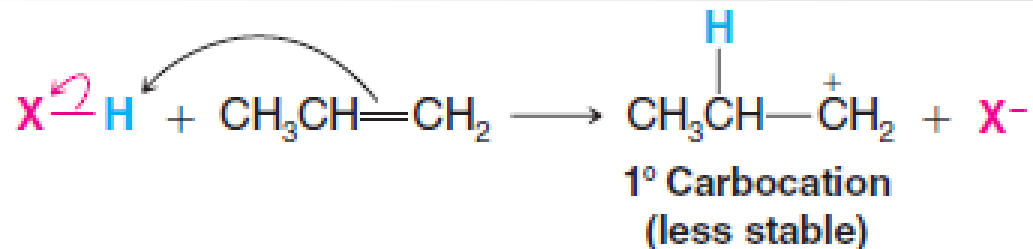
5.1. A Regra de Markovnikov – Estabilidade do carbocátion

- A ordem de estabilidade dos carbocátions é: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ >$ Metila;
- Efeito doador de elétrons dos grupos alquila em relação ao átomo de hidrogênio;



5.1. A Regra de Markovnikov - Explicação

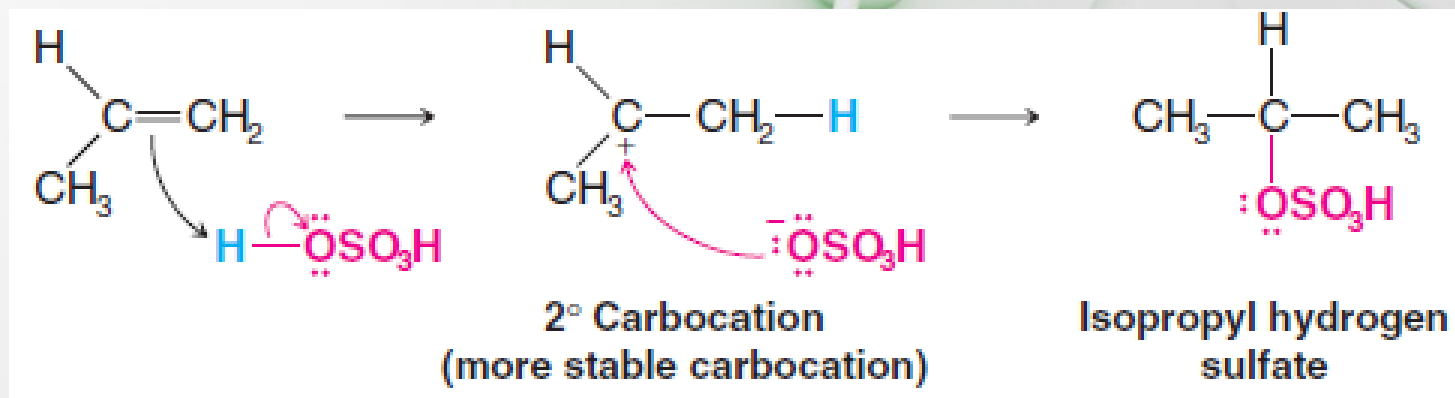
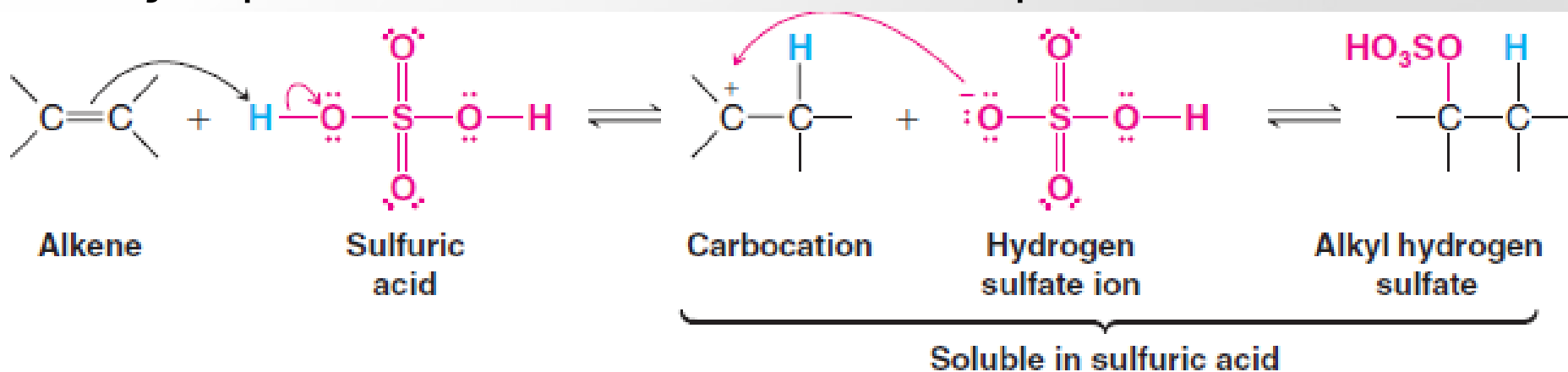
- Formação do **carbocátion** mais estável:



Step 1 | Step 2

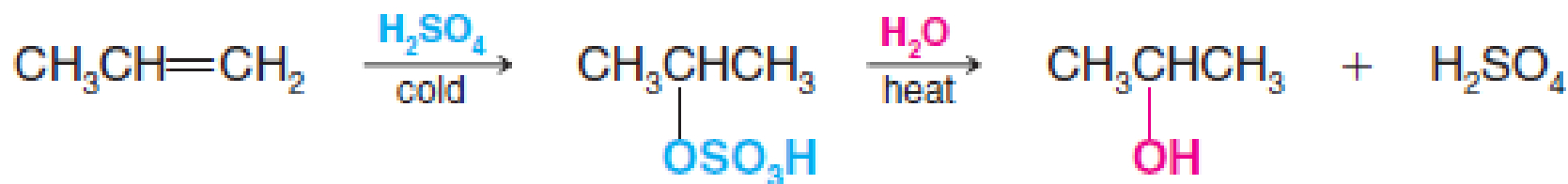
5.2. Adição de ácido sulfúrico aos alcenos

- Quando os alcenos são tratados com ácido sulfúrico concentrado a frio, eles dissolvem porque eles reagem por adição para formar os bissulfatos de alquila:



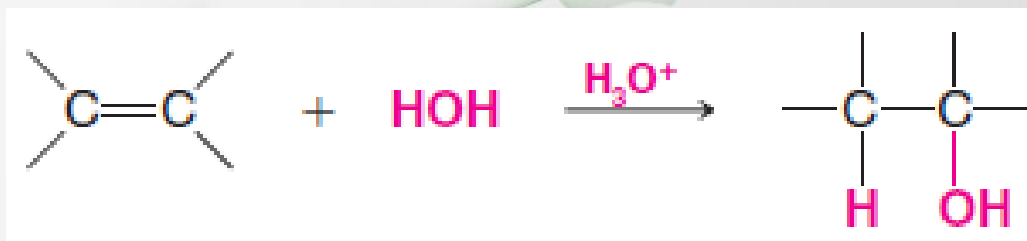
5.3. Alcoóis a partir de Bissulfatos de alquila

- Bissulfatos de alquila podem ser facilmente hidrolisados a alcoóis aquecendo-os com água.
- O resultado final da adição de ácido sulfúrico a um alceno, seguido de hidrólise, é a adição de Markovnikov de H– e –OH.

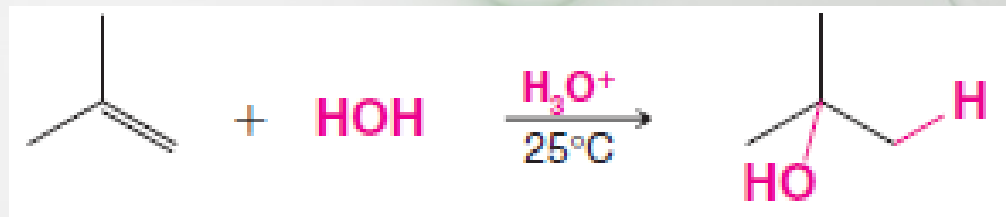


5.4. Adição de água aos alcenos

- A adição ácido-catalisada de água a dupla ligação de um alceno (hidratação de um alceno) é um método para a preparação de alcoóis de baixa massa molar;
- Esta reação tem sua grande utilidade em processos industriais de larga escala;

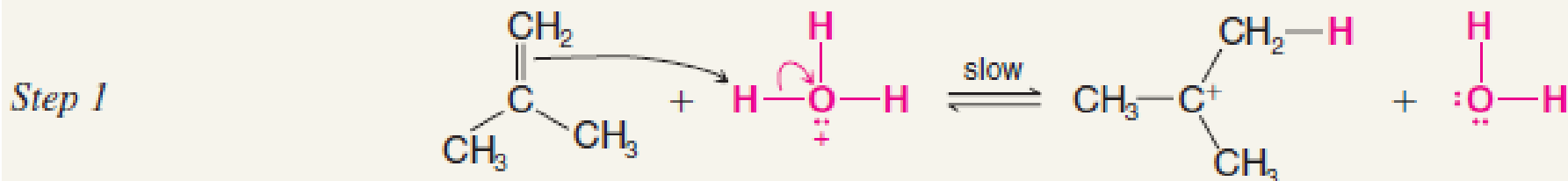


- Um exemplo é a hidratação do 2-Metilpropeno para obter o 2-Metil-2-propanol:

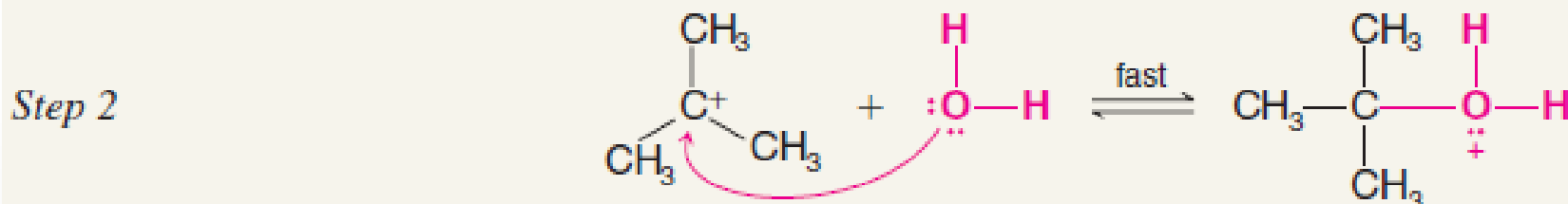


5.4. Adição de água aos alcenos - Mecanismo

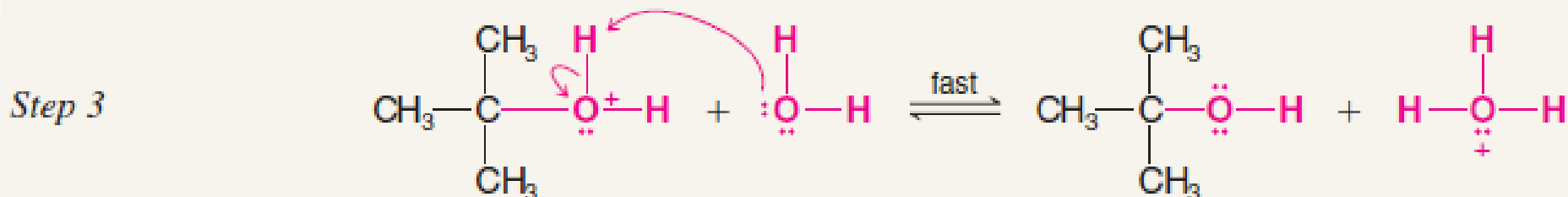
- Hidratação ácido-catalisada de um alceno:



The alkene donates an electron pair to a proton to form the more stable 3° carbocation.



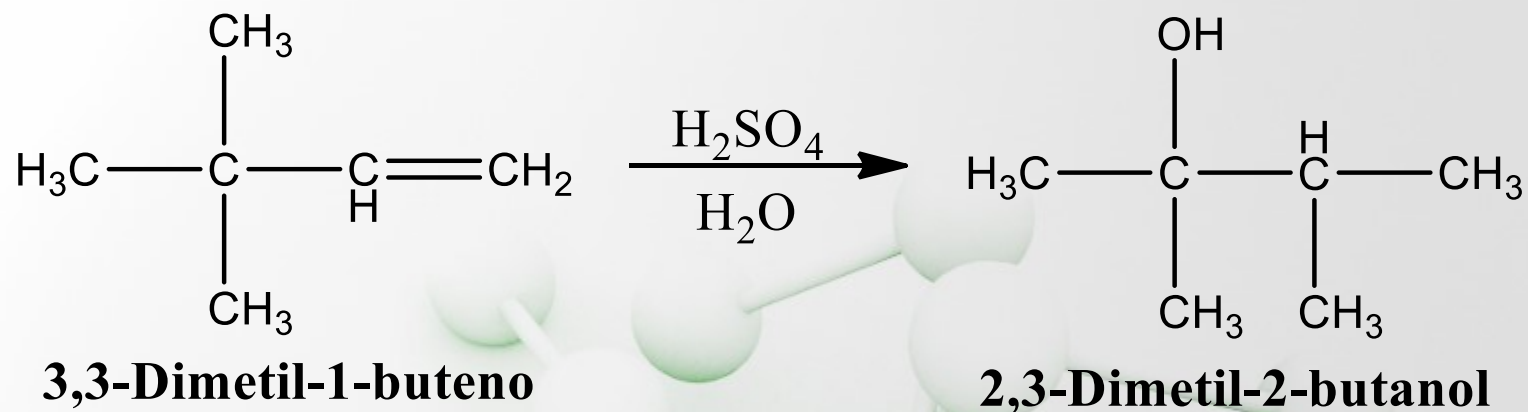
The carbocation reacts with a molecule of water to form a protonated alcohol.



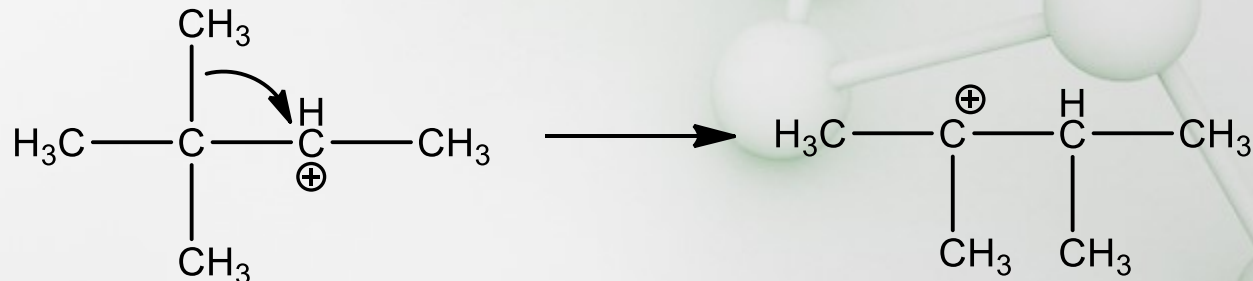
A transfer of a proton to a molecule of water leads to the product.

5.5. Ocorrência de rearranjos

- Exemplo: Formação de 2,3-Dimetil-2-butanol a partir de 3,3-Dimetil-1-buteno:



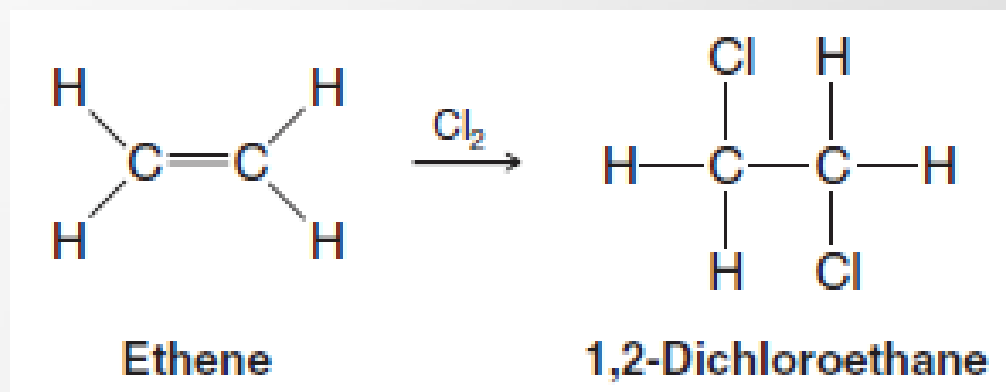
- Rearranjo para formar o carbocátion mais estável:



Rearranjo para formar o carbocátion 3° mais estável do que o carbocátion 2°

5.6. Adição Eletrofílica de Br₂ e Cl₂ aos alcenos

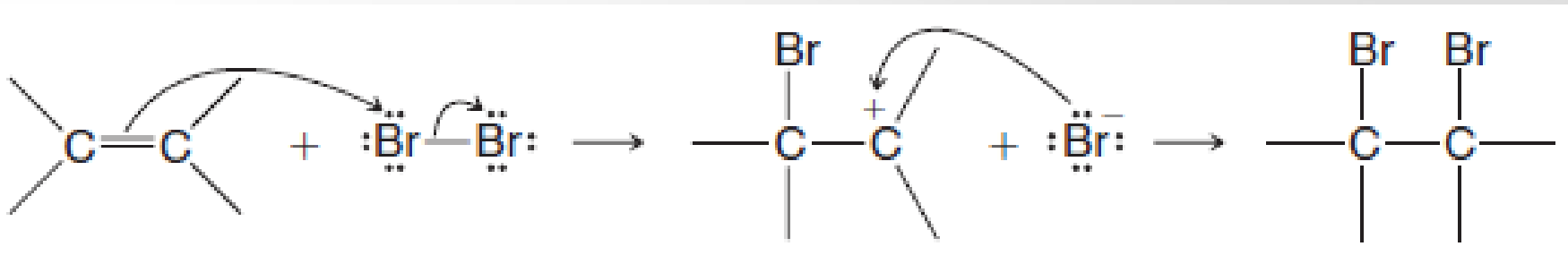
- Os alcenos reagem rapidamente com bromo e cloro em solventes não nucleofílicos para formar dialetos vicinais;
- Um exemplo é a adição de cloro ao eteno:



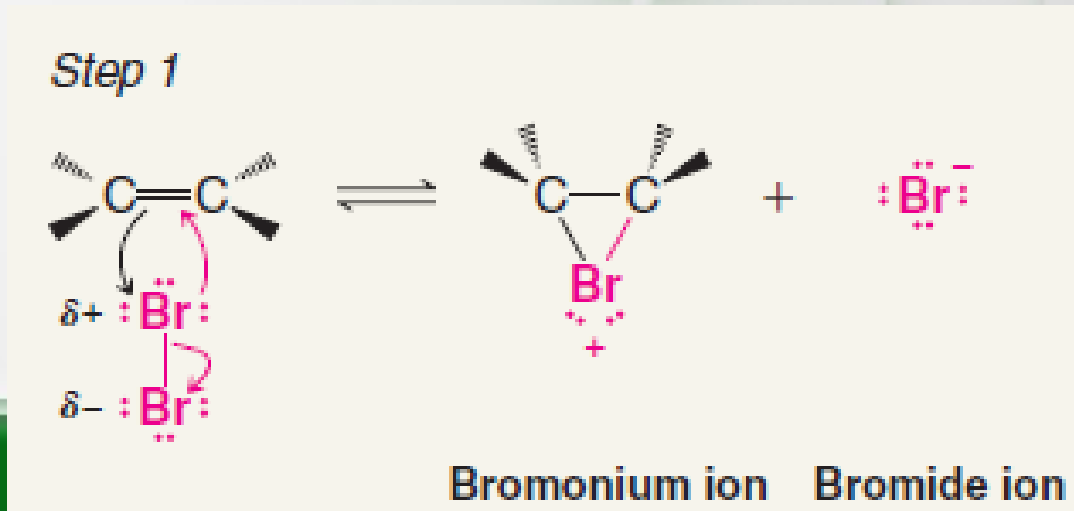
- Quando Br₂ é usado para esta reação, ela pode servir como um teste para a presença de ligações múltiplas C-C.
- É importante observar que nesta reação sempre ocorre adição **anti**.

5.6. Adição Eletrofílica de Br₂ e Cl₂ aos alcenos

- Um possível mecanismo para a adição de Br₂ ou Cl₂ a um alceno é aquele que envolve a formação de um carbocátion:

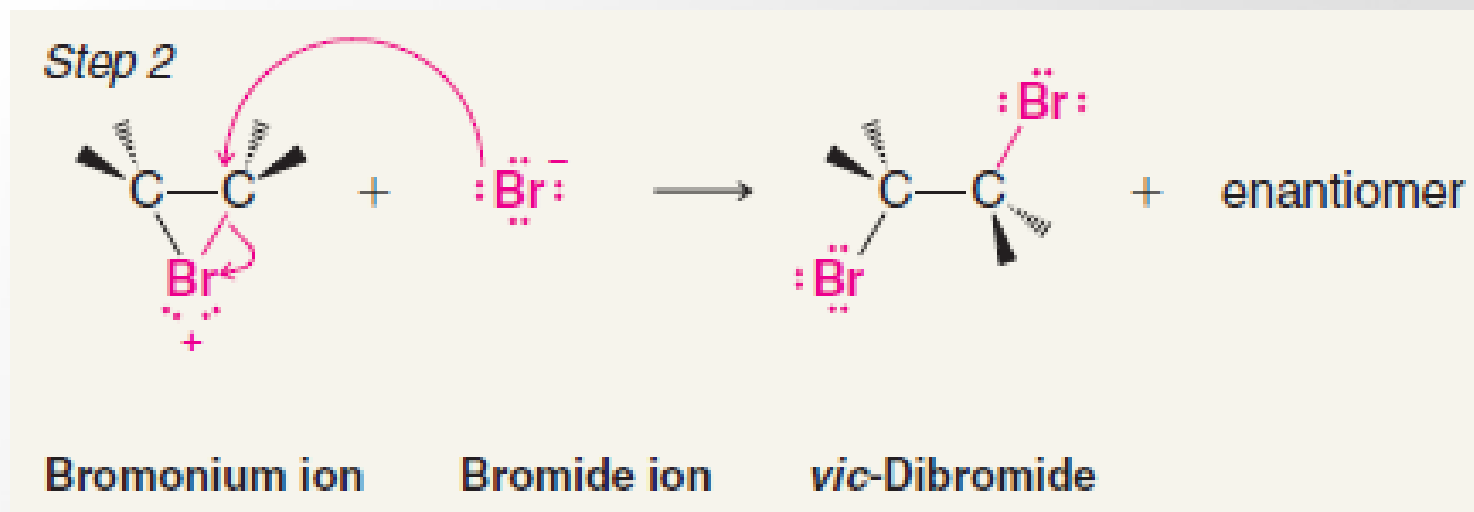


- Mecanismo para a reação:
- Etapa 1: formação do íon bromônio:



5.6. Adição Eletrofílica de Br₂ e Cl₂ aos alcenos

- Etapa 2: ataque por trás do íon brometo a um carbono do íon bromônio:



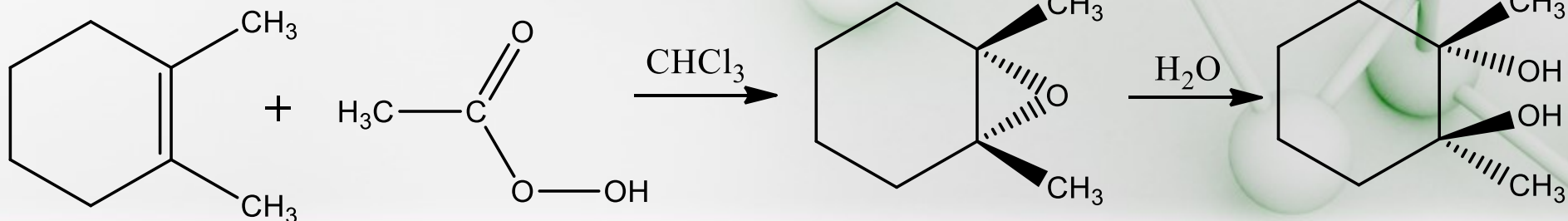
5.7. Reações de oxidação de alcenos

- Nas reações de oxidação de alcenos são obtidos dióis, e esses podem ser *cis* ou *trans*, dependendo do método de oxidação utilizado.

- 5.7.1. Formação de dióis trans – Oxidação com perácido:**

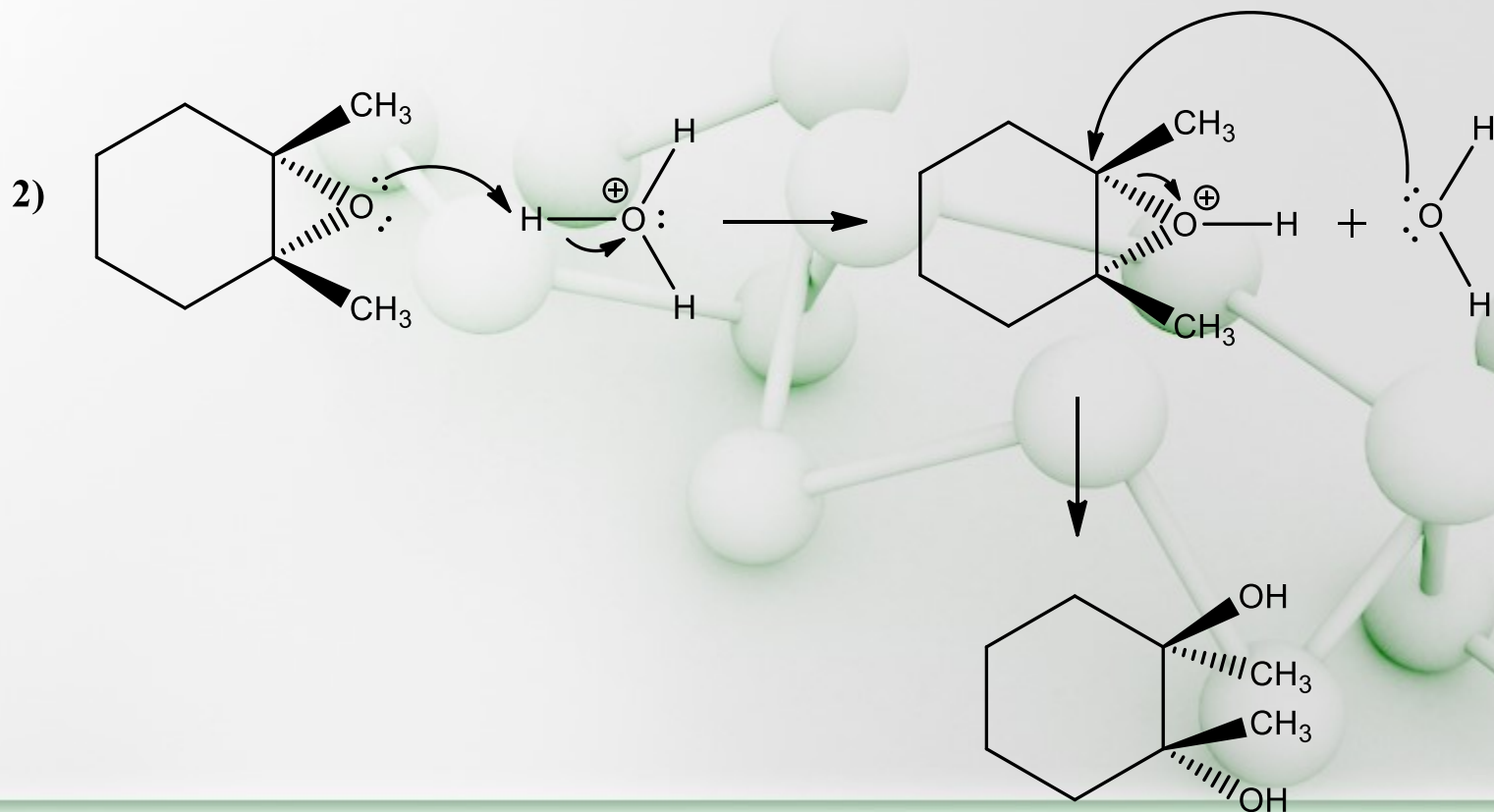
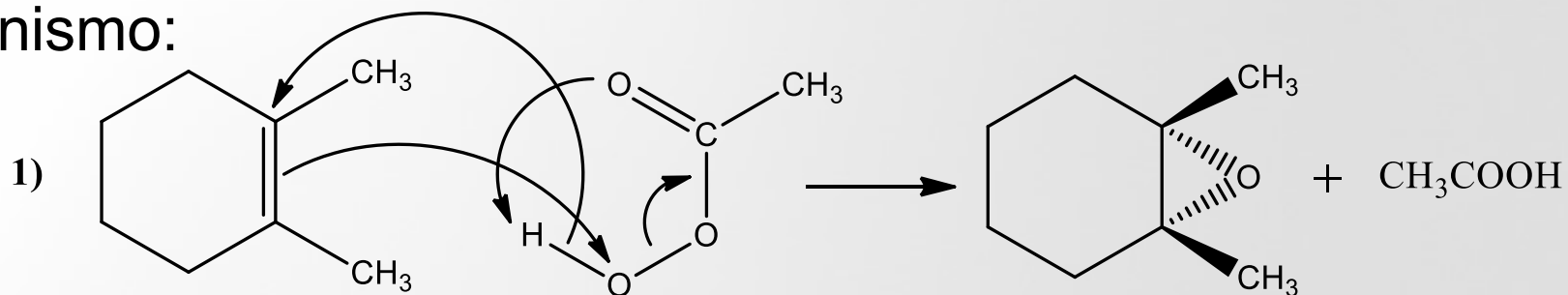
- Nas reações de oxidação com perácidos, inicialmente é formado um epóxido, e este, através de hidrólise forma um diálcool.

- Exemplo:



5.7.1. Formação de dióis trans – Oxidação com perácido

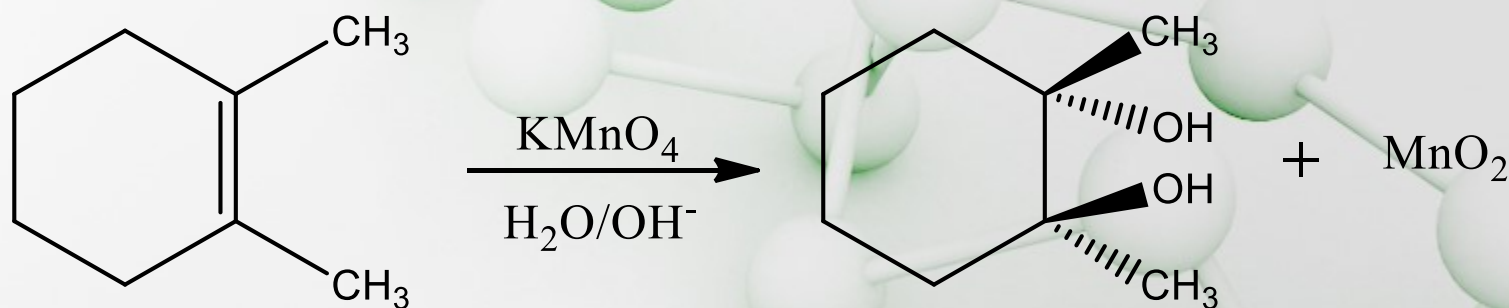
- Mecanismo:



5.7.1. Formação de dióis cis – Oxidação com OsO₄ ou KMnO₄

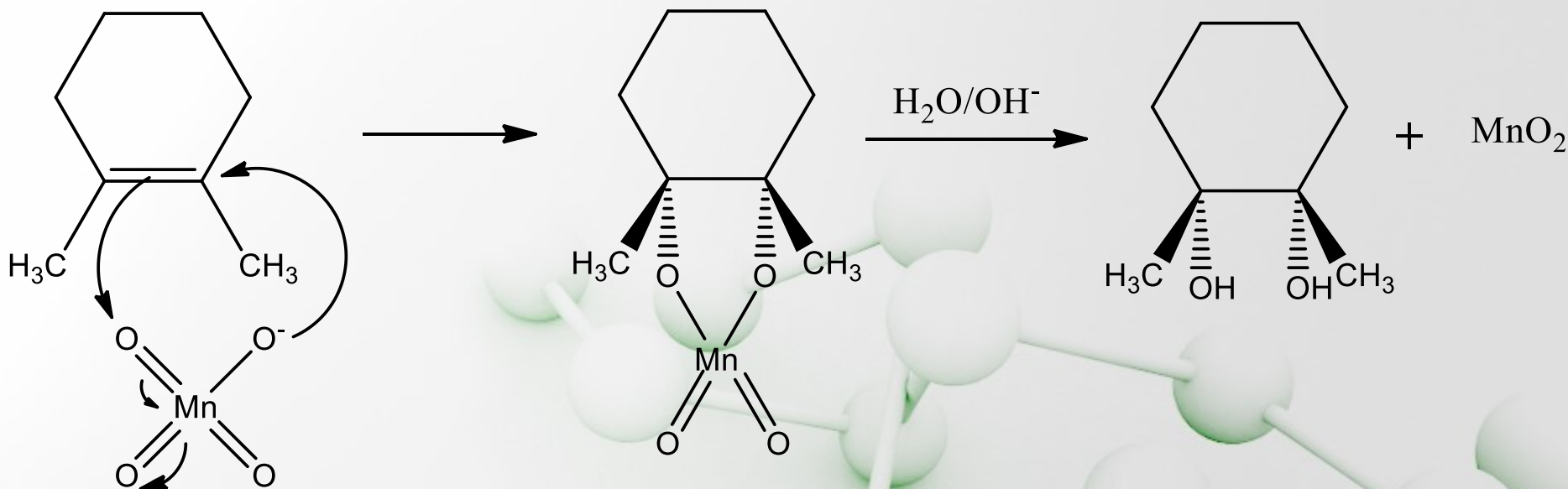
- A oxidação de alceno com OsO₄ ou KMnO₄ leva a formação de diol *cis*, e nesta reação são formados intermediários cíclicos.

- Exemplo:



5.7.1. Formação de dióis cis – Oxidação com OsO_4 ou KMnO_4

- Mecanismo provável:



- Quando o oxidante for o OsO_4 , o intermediário cíclico é formado devido a interação dos elétrons π do alceno com o Ósmio.