

# Química Orgânica Aplicada a Engenharia Geológica

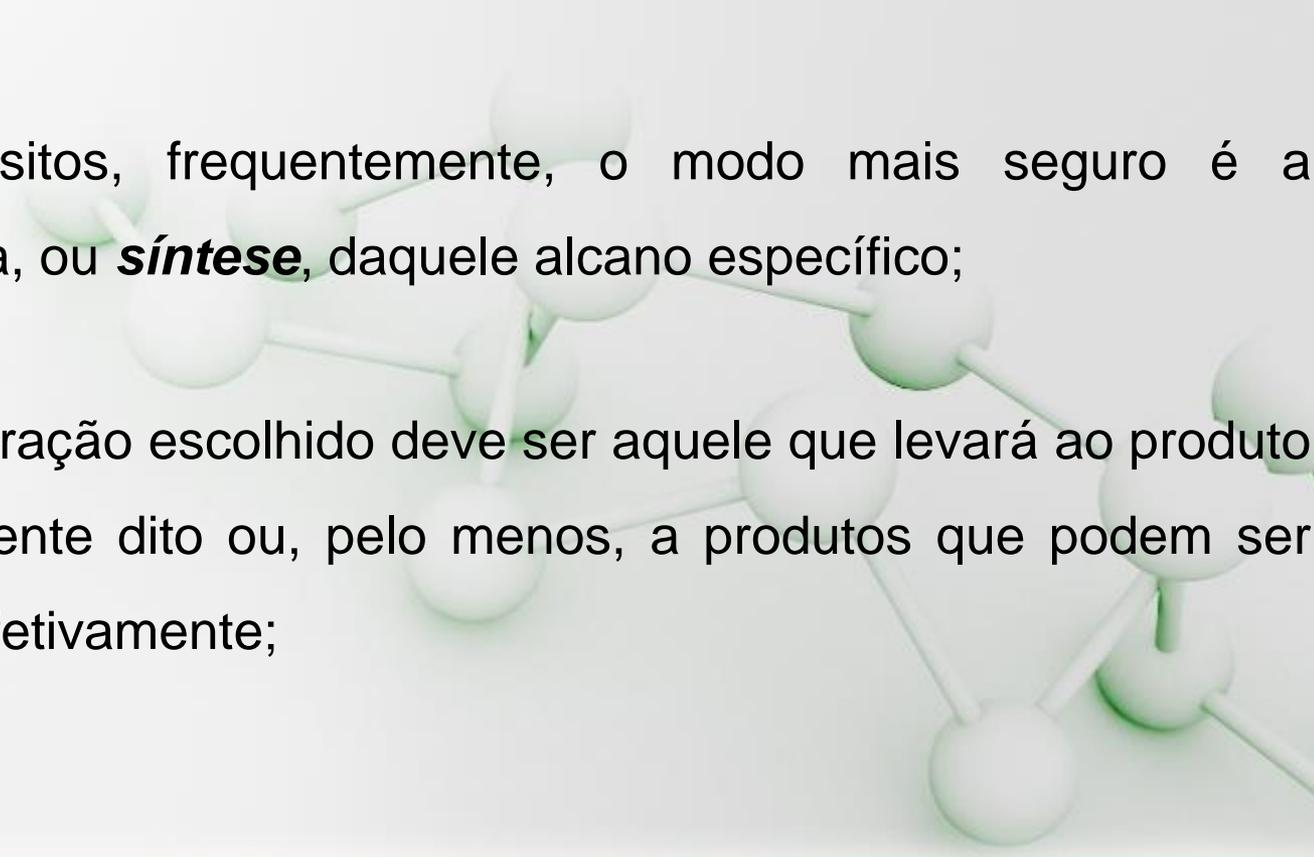
## Aula 5

---

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<sub>2(g)</sub>**) 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:

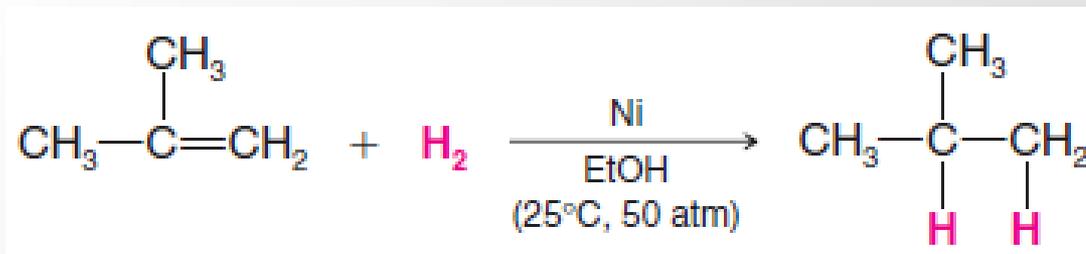
### General Reaction



- A reação é feita normalmente dissolvendo um **alceno** ou **alcino** em um solvente como **etanol** ( $CH_3CH_2OH$ ), adicionando o catalisador metálico, e então expondo a mistura ao **hidrogênio gasoso** sob pressão em um aparato especial.

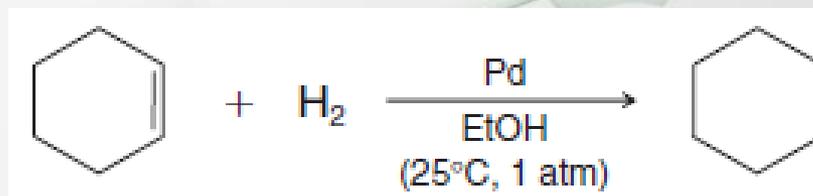
## 1.2. Hidrogenação de alcenos e alcinos - Exemplos

- Exemplos específicos de hidrogenação de alcenos e alcinos:



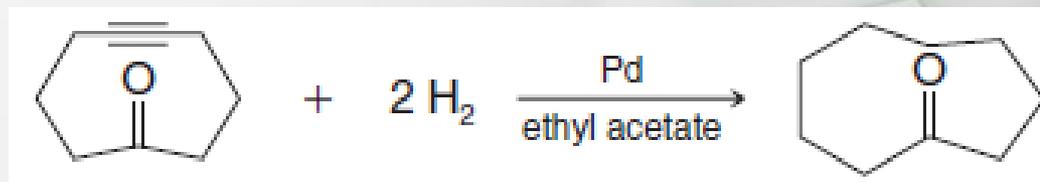
**2-Metilpropeno**

**Isobutano**



**Cicloexeno**

**Cicloexano**

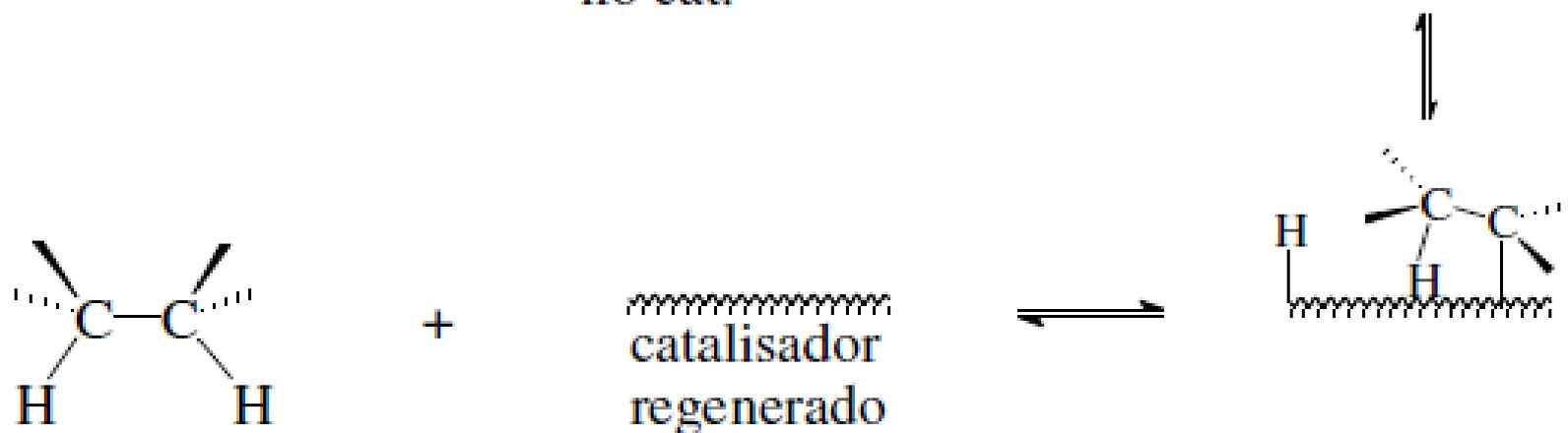
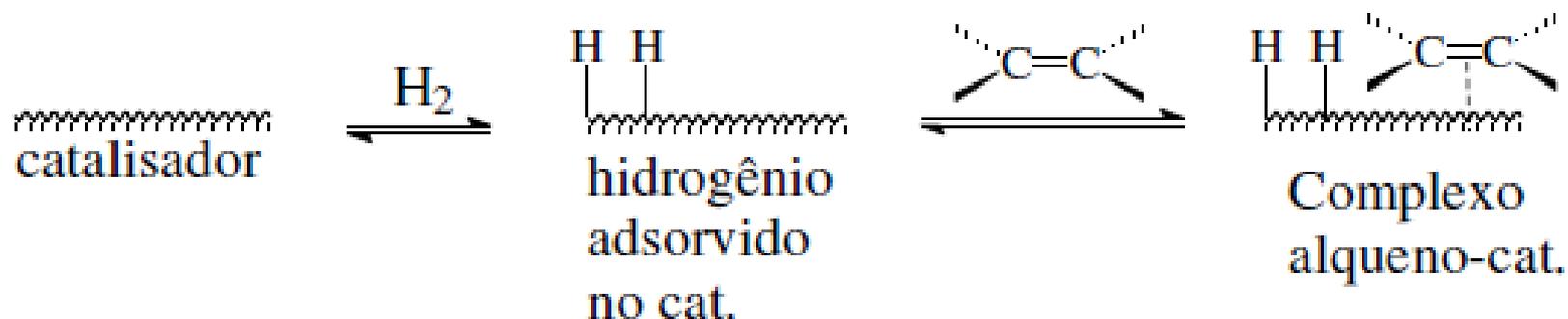


**5-Ciclononinona**

**Ciclononanona**

## 1.2. Hidrogenação de alcenos e alcinos – mecanismo:

- Mecanismo de hidrogenação:

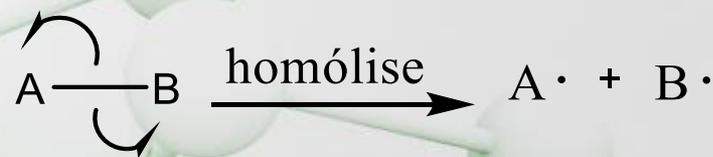


## 1.4. Reações

- 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.

## 1.4.2. Reações radicalares: halogenação

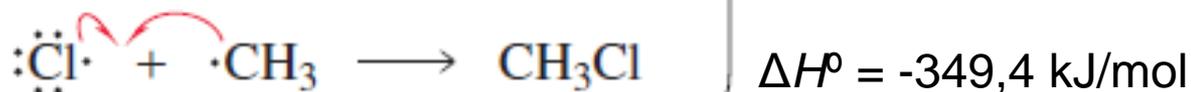
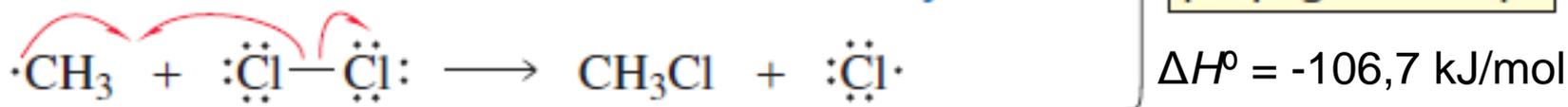
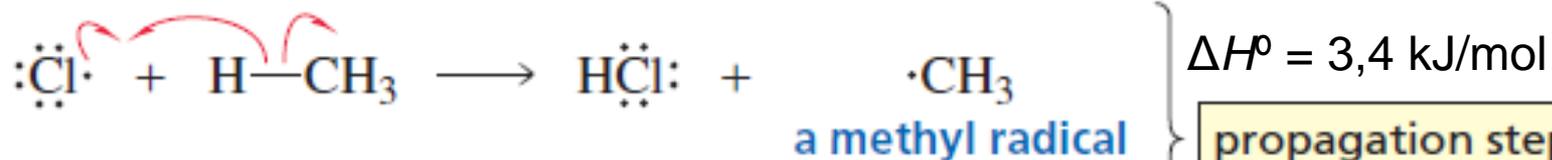
- Nas reações de halogenação dos alcanos, um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de halogênios;
- Quando uma mistura de metano e cloro é aquecida a 120°C ou irradiada com luz ultravioleta ( $h\nu$ ), observa-se a formação de diversos compostos clorados e ácido clorídrico. Essa reação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

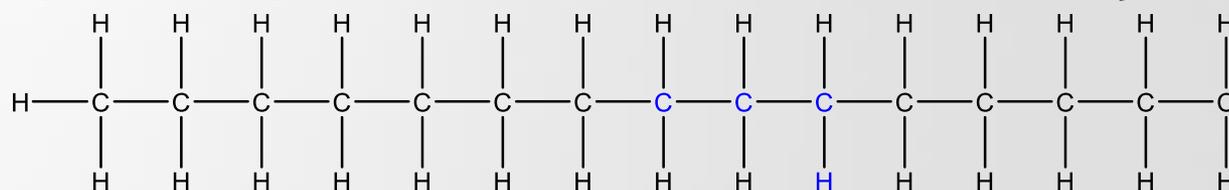
## 1.4.2. Reações radicalares: halogenação

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

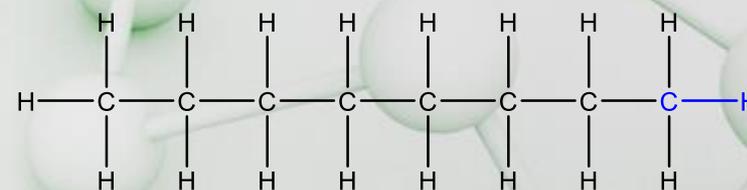
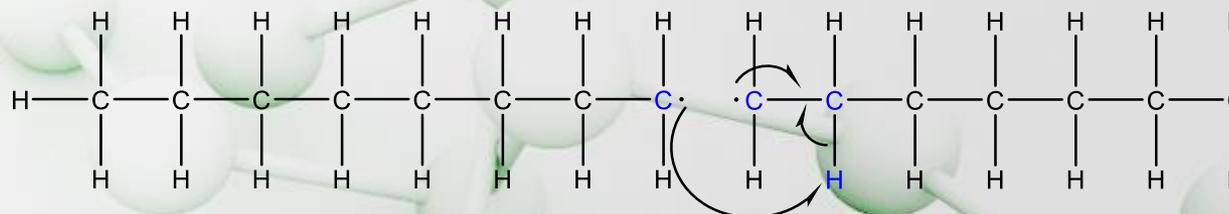


## 1.4.3. Reações radicalares: pirólise

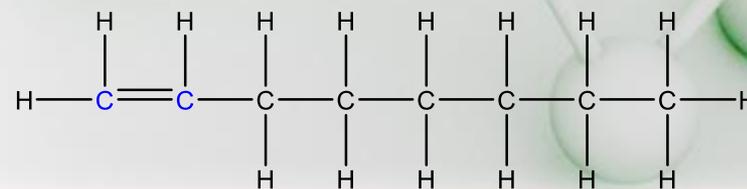
- Reforma catalítica do petróleo: pirólise do hexadecano com formação de octano e 1-octeno



Aquecimento  
↓

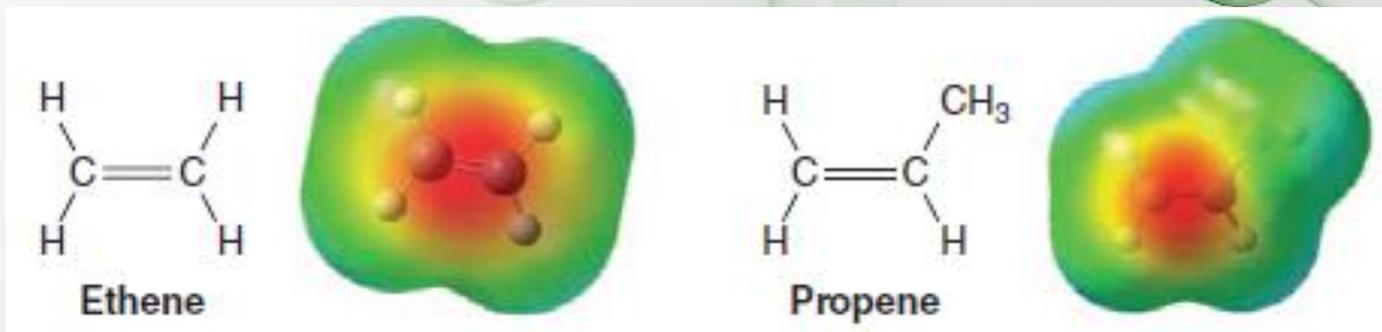


+



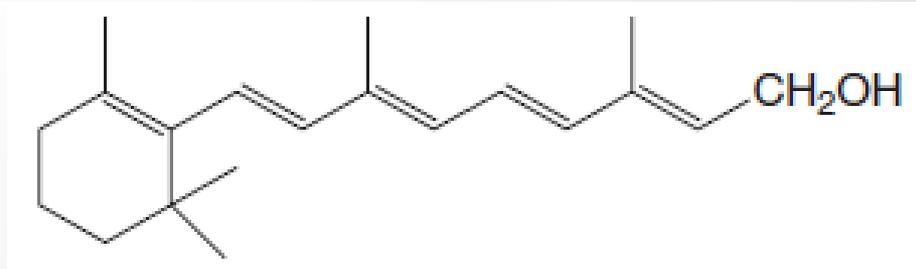
## 2. Alcenos - Introdução

- São hidrocarbonetos que apresentam uma ou mais ligações  $\pi$ . 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;

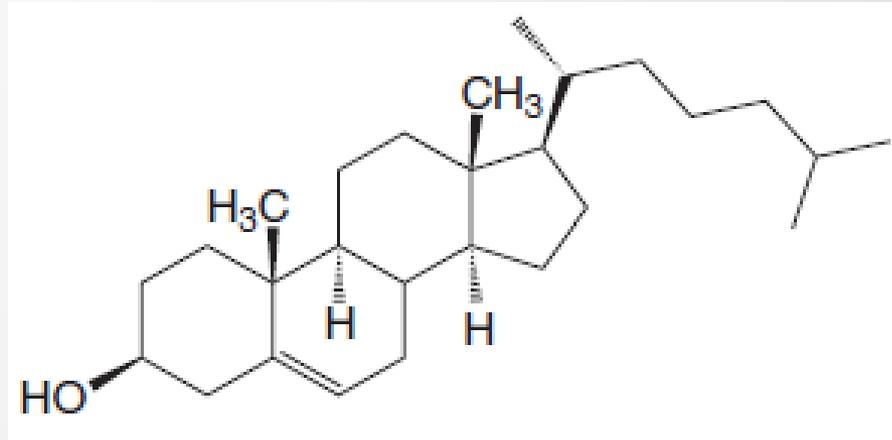


## 2. Alcenos - Introdução

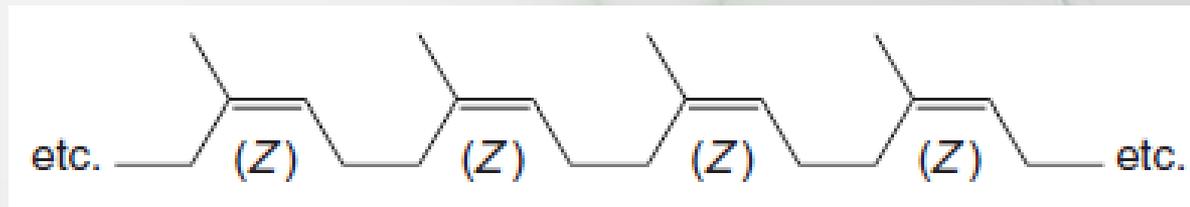
- Vitamina A:



- Colesterol

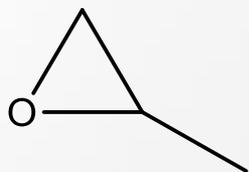


- Borracha:

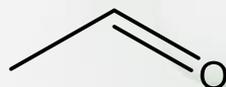


## 2.1. Importância Industrial

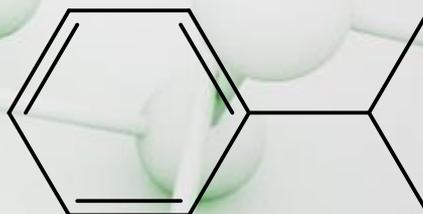
- O **eteno** ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ) e o **propeno** ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ), os dois alcenos mais simples, são de grande importância industrial, pois são matéria-prima para a síntese de vários produtos industrializados;
- O **eteno** é usado para produzir o **etanol**,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



Óxido de Propileno



etanal



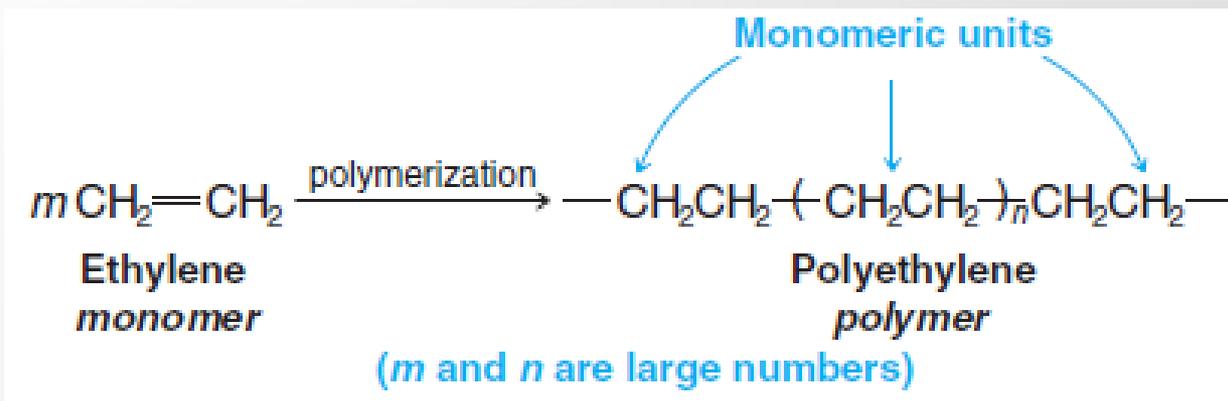
Isopropilbenzeno



- 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**:

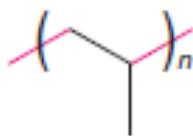
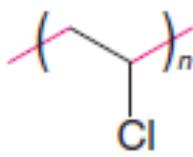
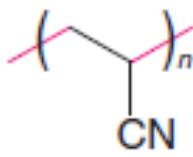
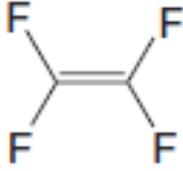
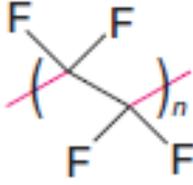


a section of the structure of polythene

## 2.1. Importância Industrial

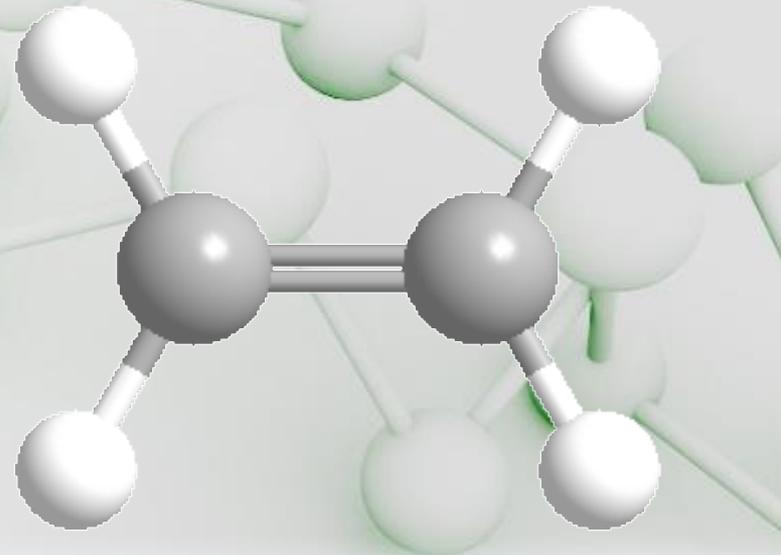
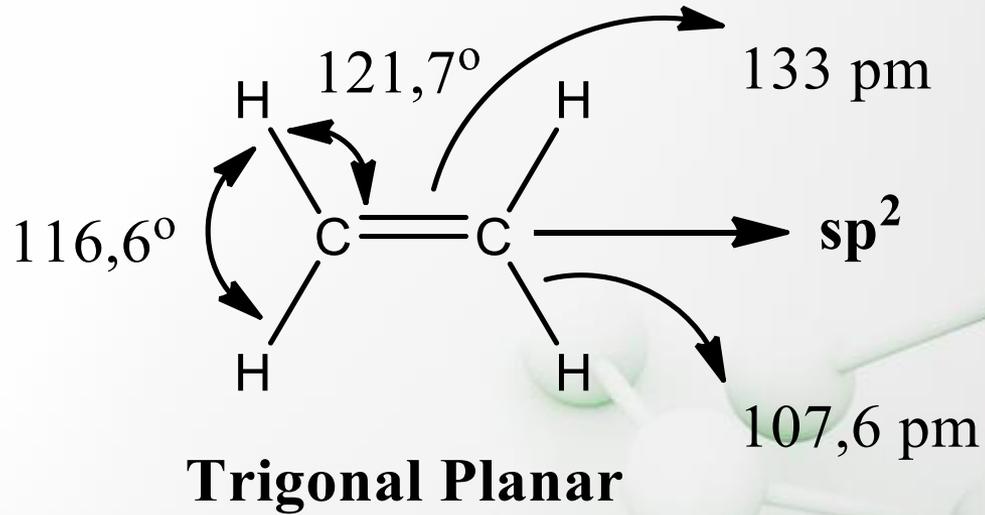
- Outros alcenos de importância industrial na produção de polímeros presentes em nosso dia-a-dia:

TABLE 10.2 Other Common Chain-Growth Polymers

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

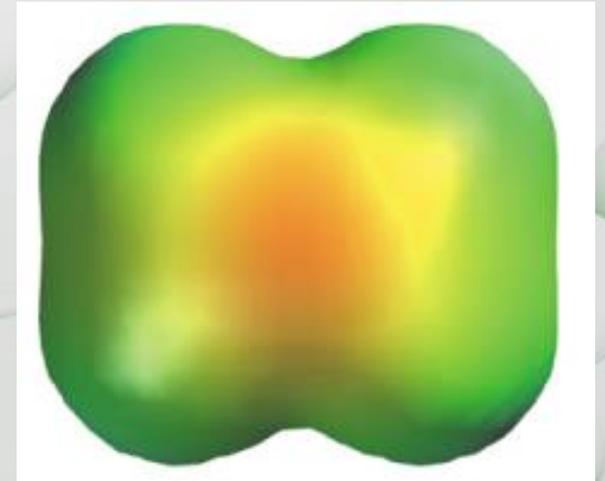
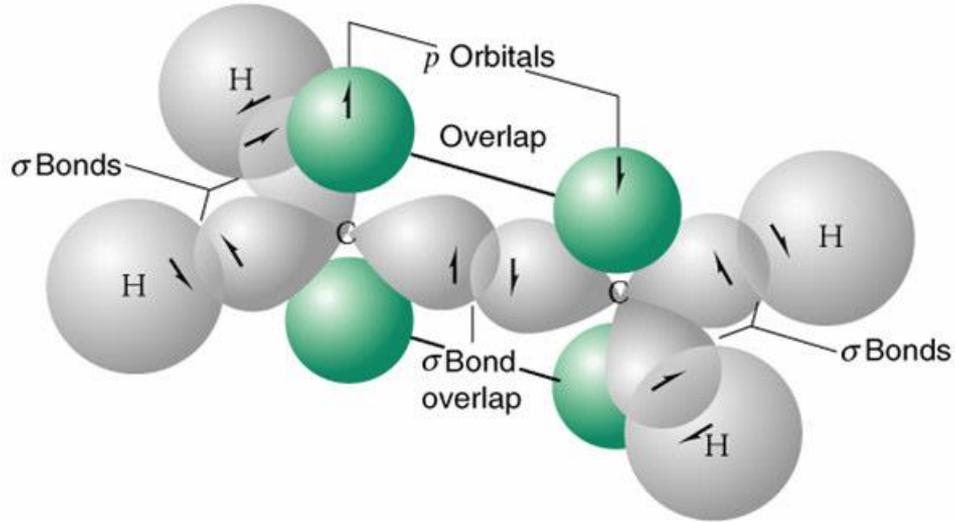
## 2. Geometria

- **Eteno:**



## 2.1. Tipos de ligações envolvidas e mapa de potencial

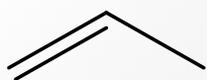
- **Eteno:**



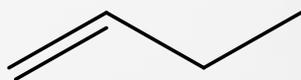
**Mapa de potencial eletrostático**

## 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**



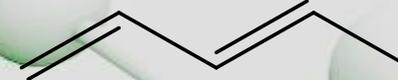
**1-buteno**



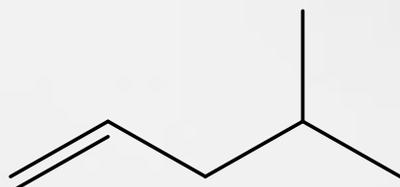
**2-buteno**



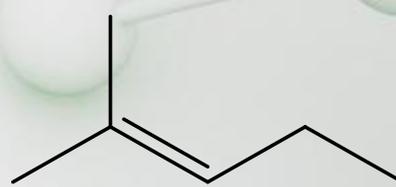
**1-penteno**



**1,3-pentadieno**



**4-metil-1-penteno**



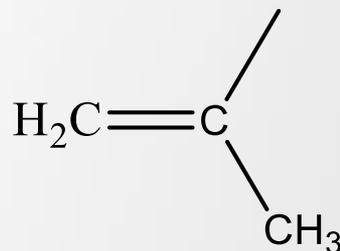
**2-metil-2-penteno**

## 2.2. Nomenclatura

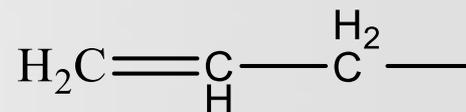
- Grupos:



**Vinil(a)**

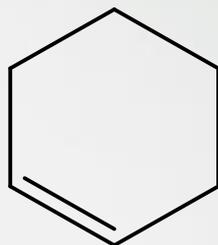


**Isopropenil(a)**



**Alil(a)**

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



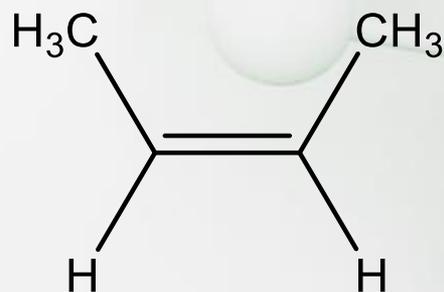
**Cicloexeno**



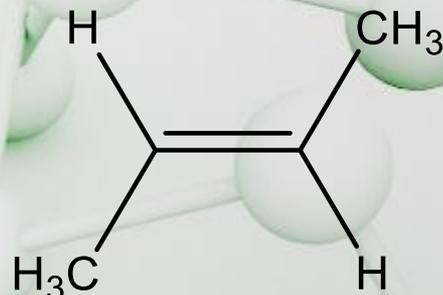
**Ciclobuteno**

## 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:



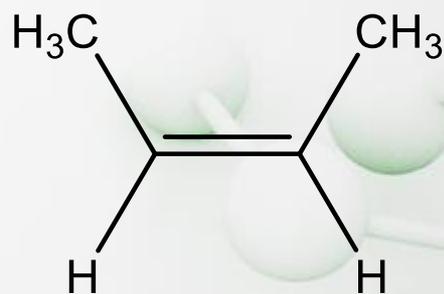
**cis-2-buteno**



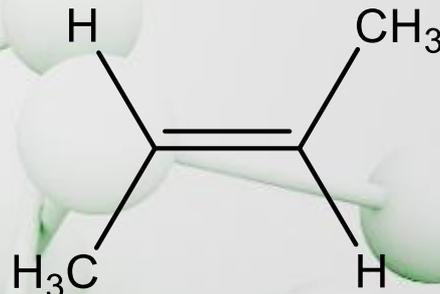
**trans-2-buteno**

## 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**.



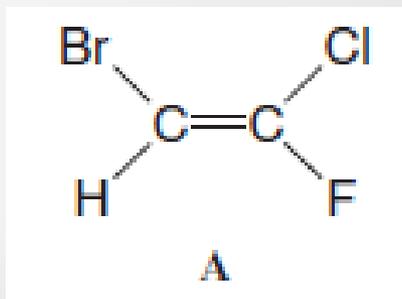
**cis-2-buteno**



**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;



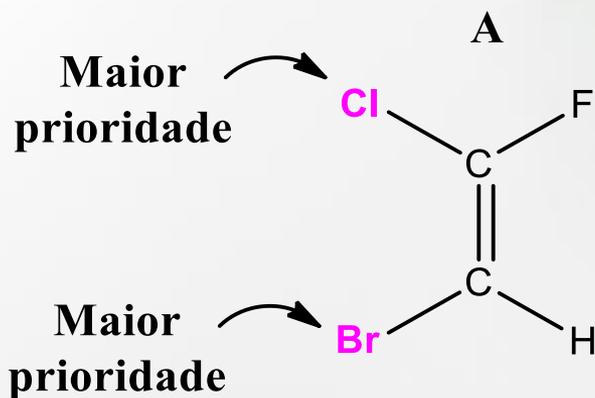
- É impossível decidir se **A** é *cis* ou *trans* desde que nenhum dos dois grupos é o mesmo;
- Um sistema que funciona para todos os casos é baseado nas prioridades dos grupos. Este sistema é chamado de sistema (E)-(Z), e aplica-se a diastereômeros de alcenos.

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

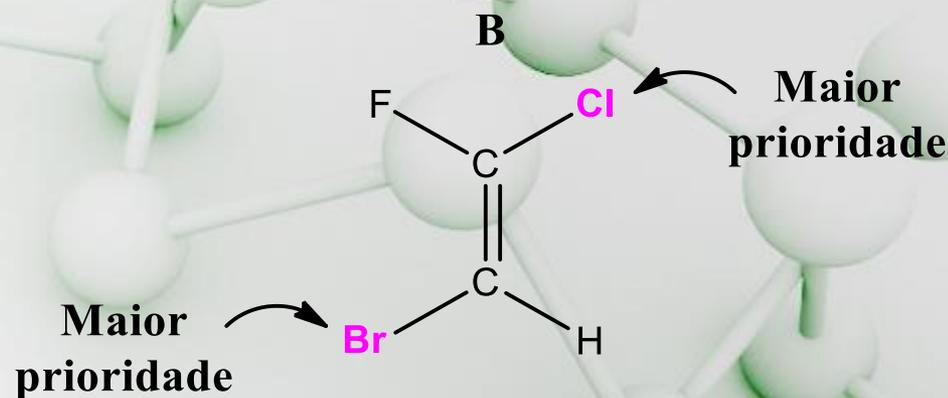
- **Os átomos de maior número atômico** têm maior prioridade:
- Ex.:  $I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H$
- Em caso de empate entre os grupos pela análise na primeira ligação, os mesmos critérios são aplicados na ligação subsequente;
- Quando os dois grupos de maior prioridade estiverem do **mesmo 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**).



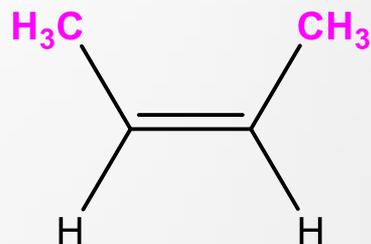
(Z)-2-Bromo-1-cloro-1-fluoreteno



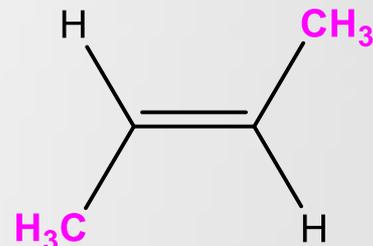
(E)-2-Bromo-1-cloro-1-fluoreteno

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

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

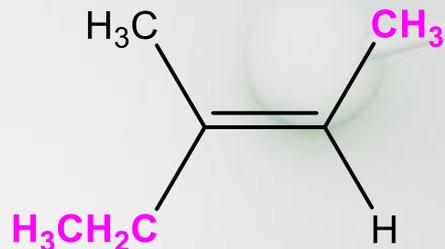


**(Z)-2-buteno**



**(E)-2-buteno**

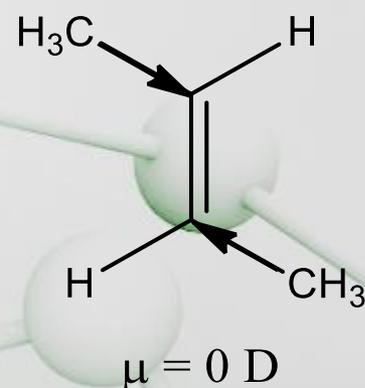
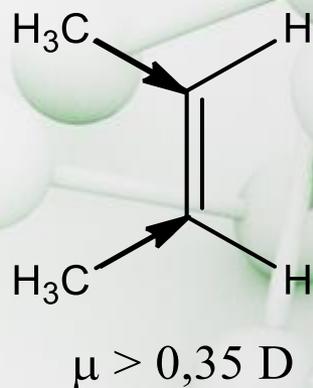
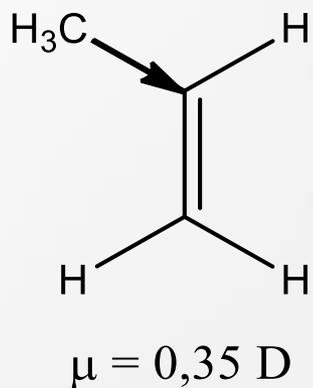
- Quando os átomos ligados aos carbonos da ligação dupla forem iguais, os números e massas atômicas dos elementos ligados a esses átomos são utilizados para realizar o desempate.



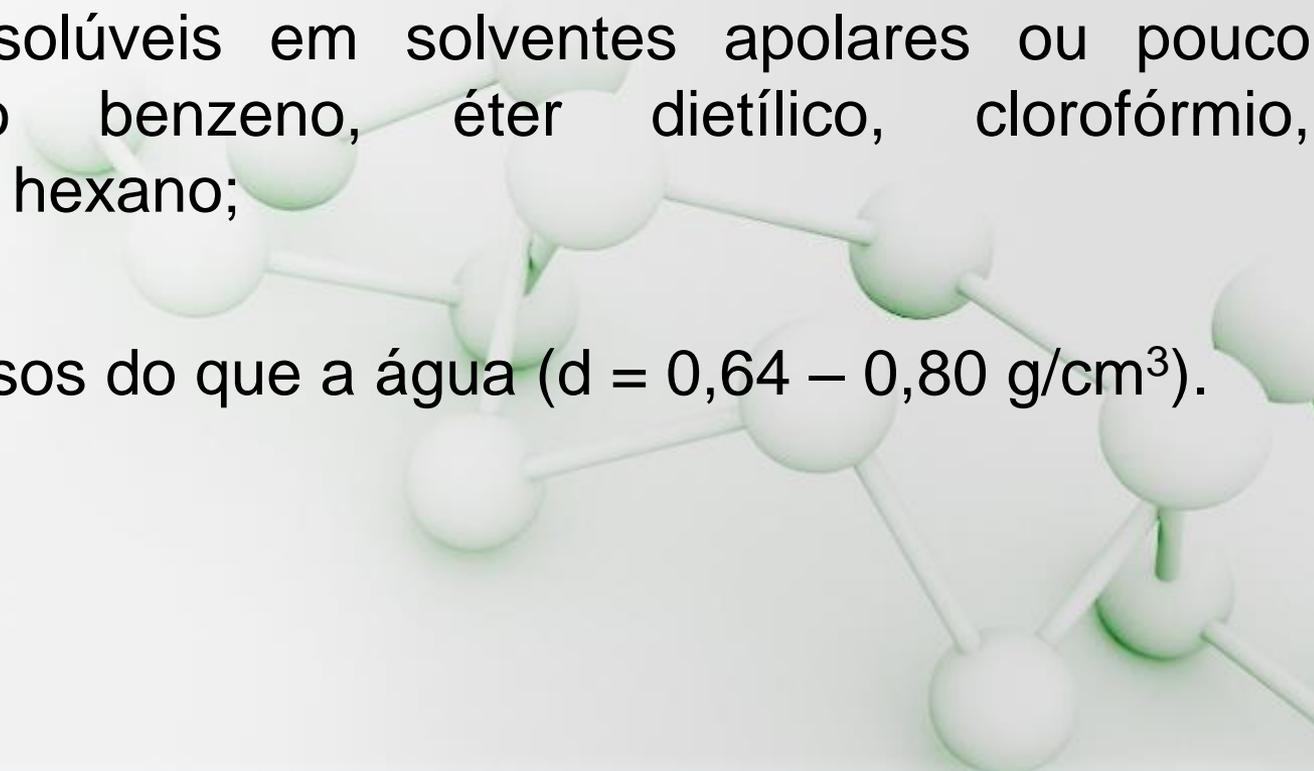
**(E)-3-metil-2-penteno**

### 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  $sp^2$ .

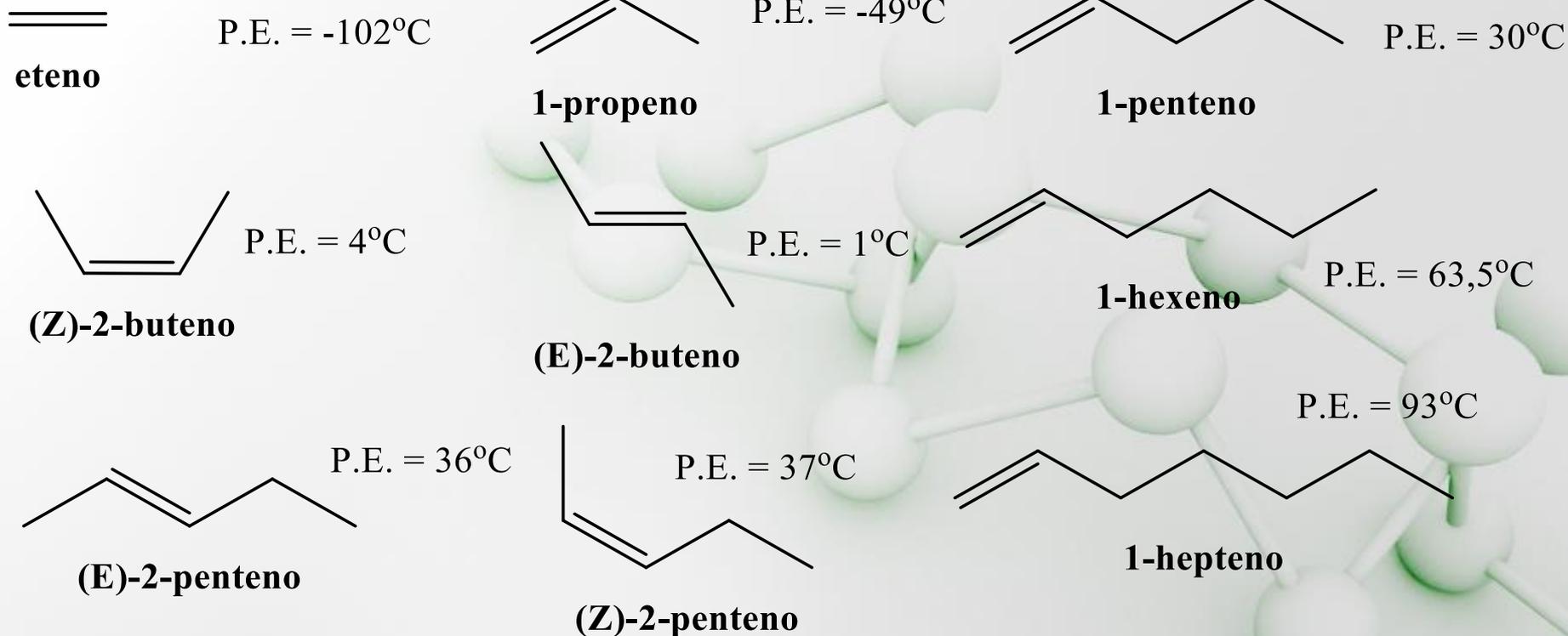


## 3.1. Solubilidade

- 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 ( $d = 0,64 - 0,80 \text{ g/cm}^3$ ).
- 

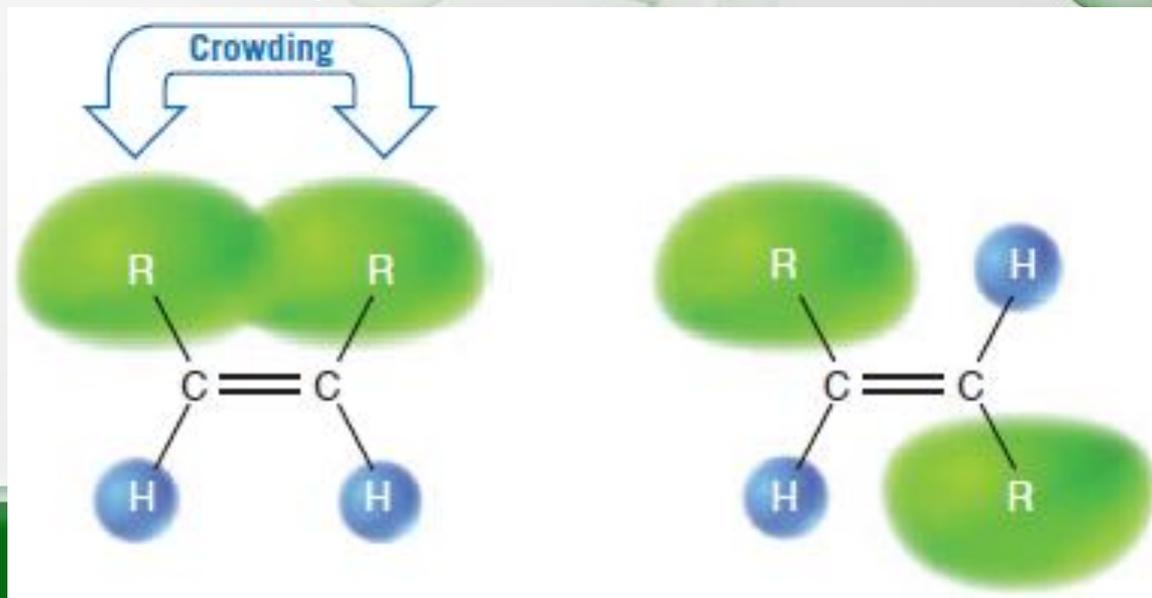
## 3.2. Temperatura de ebulição e densidade

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



## 4. Estabilidade relativa dos alcenos

- Os isômeros *cis* e *trans* dos alcenos não tem a mesma estabilidade;
- A tensão causada aglomeração dos dois grupos alquila no mesmo lado de uma ligação dupla torna os isômeros *cis* geralmente menos estáveis do que os isômeros *trans*.
- Este efeito pode ser quantitativamente pela comparação de dados termodinâmicos envolvendo alcenos com estruturas relacionadas, como pode ser visto abaixo:



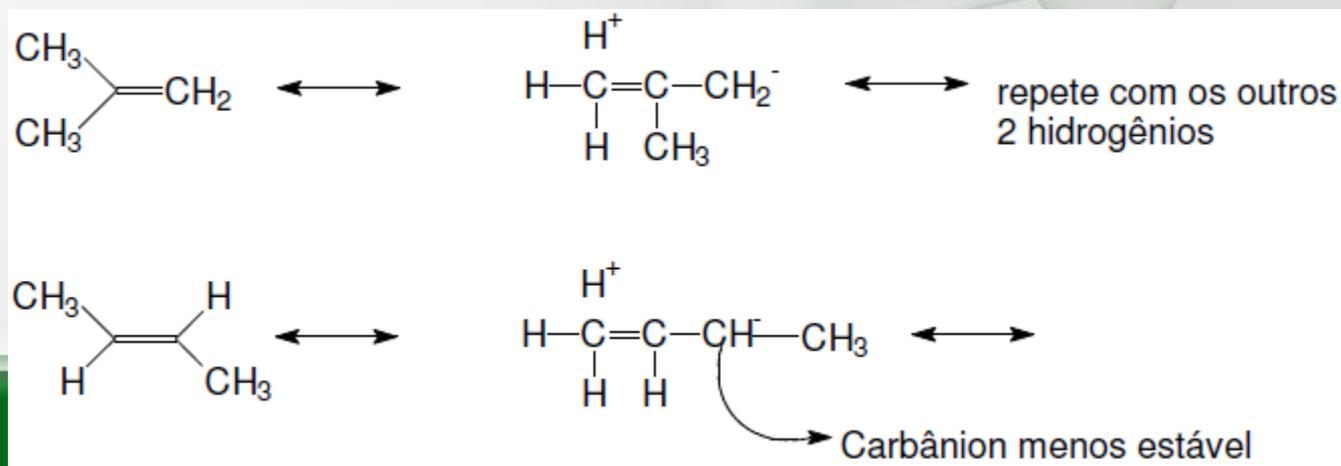
## 4. Estabilidade relativa dos alcenos

- O grande número de grupos alquila ligado, isto é, quanto mais substituídos os átomos de carbono da dupla ligação, maior é a estabilidade dos alcenos;
- Esta ordem de estabilidade pode ser dada em termos gerais como segue:

### Relative Stabilities of Alkenes

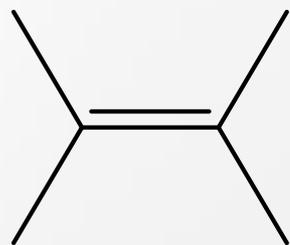


- Hiperconjugação por sacrifício:



## 5. Reações de adição aos alcenos

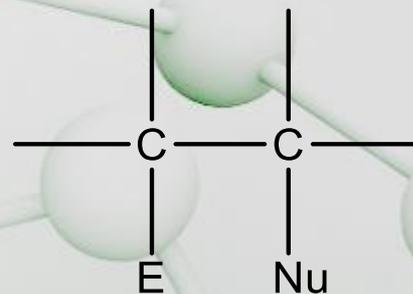
- A quantidade de energia necessária para quebrar uma ligação  $\pi$  C-C é da ordem de 260 kJ/mol. Como está é bem menor do que a quantidade de energia necessária para quebrar uma ligação  $\sigma$  C-C, 350 kJ/mol, nos alcenos normalmente ocorrem reações de adição:



+

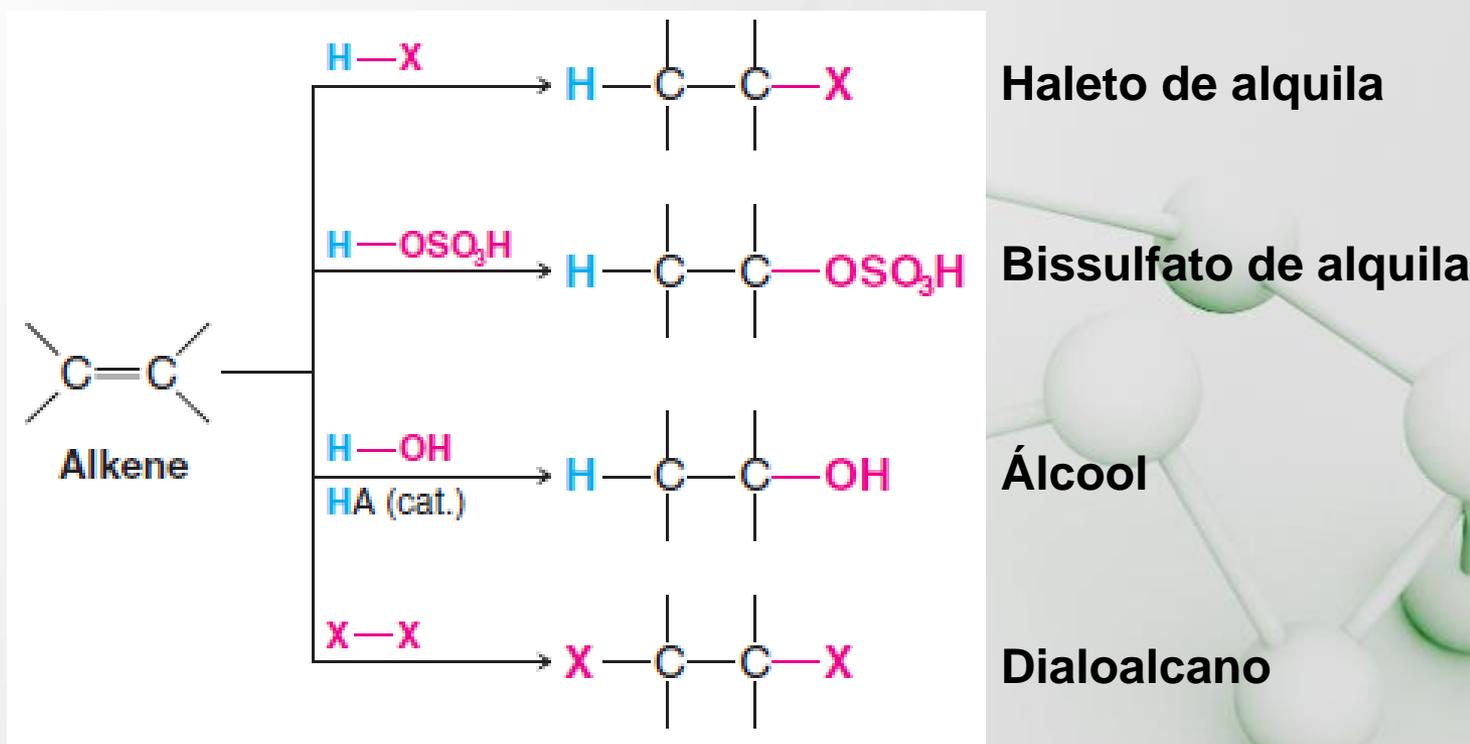


adição



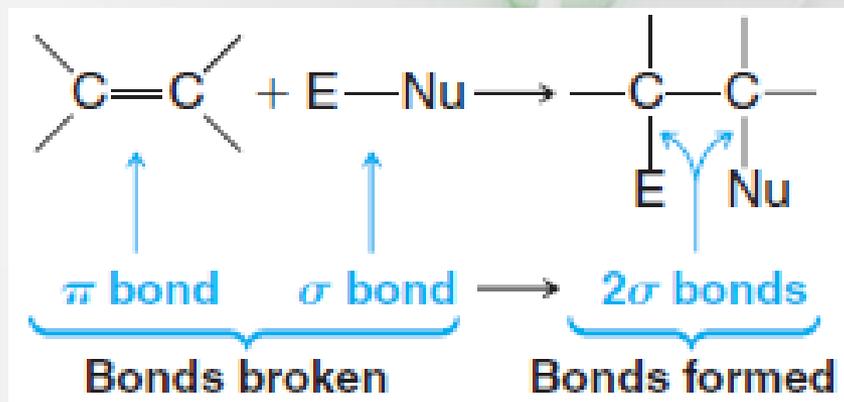
## 5. Reações de adição aos alcenos

- Algumas reações específicas deste tipo incluem a adição de haletos de hidrogênio (H-X), ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), água (H<sub>2</sub>O) (na presença de um catalisador ácido), e halogênios (X<sub>2</sub>).



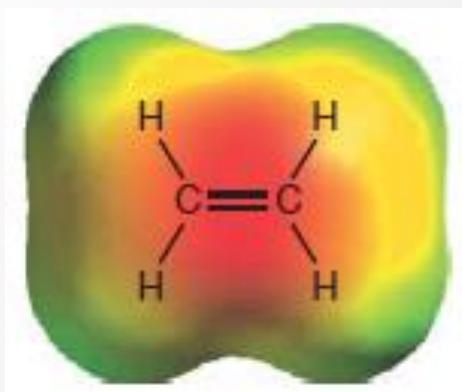
## 5. Reações de adição aos alcenos

- 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  $\pi$  em uma ligação  $\sigma$ ; O resultado desta mudança é energeticamente favorável. A energia liberada na quebra de 2 ligações  $\pi$  excede aquela necessária na quebra de uma ligação  $\sigma$  e uma  $\pi$  (porque as ligações  $\pi$  são mais fracas), e portanto, as reações de adição são exotérmicas:

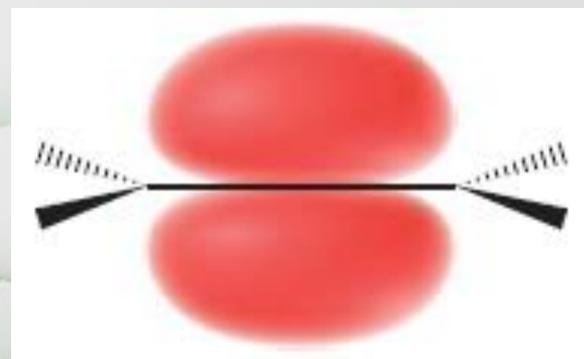


## 5. Reações de adição aos alcenos

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



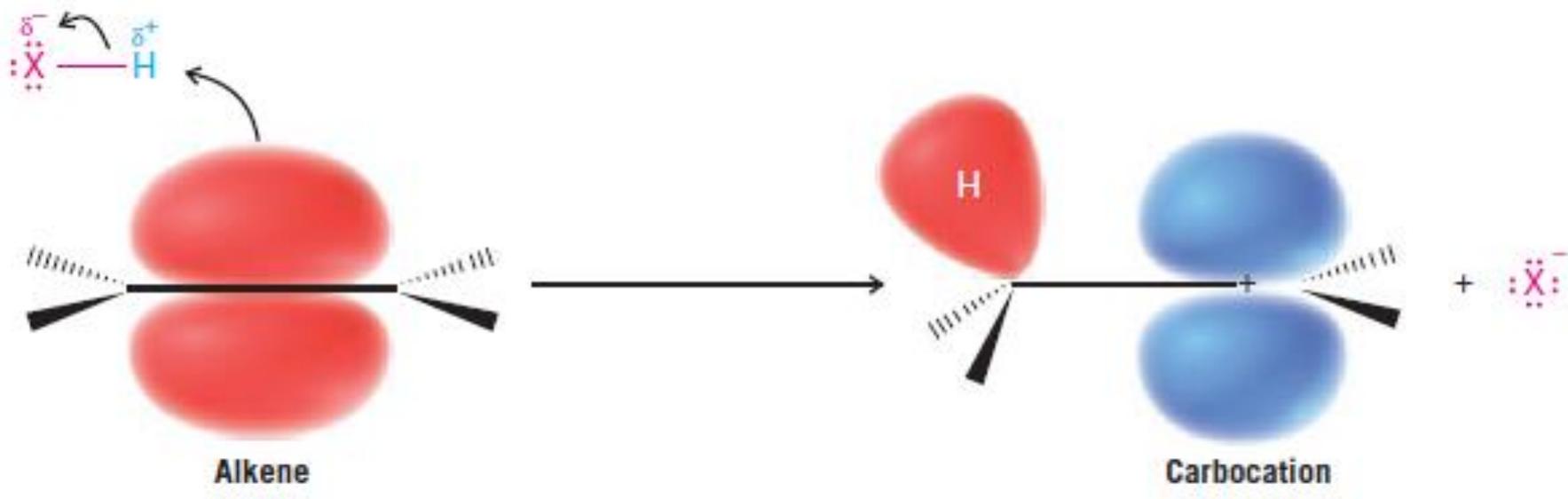
Uma mapa de potencial eletrostático para o eteno mostra a maior densidade de carga negativa na região da ligação  $\pi$ .



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

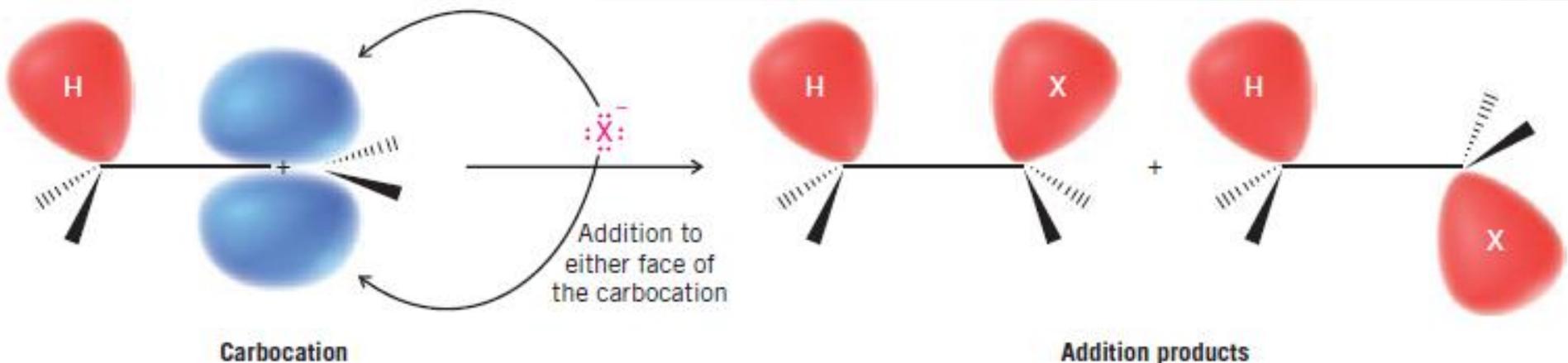
## 5. Reações de adição aos alcenos

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

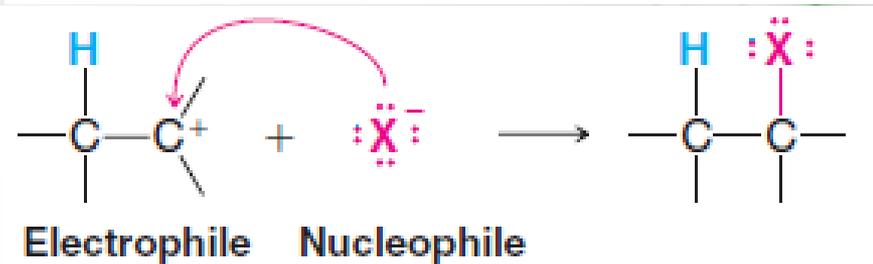
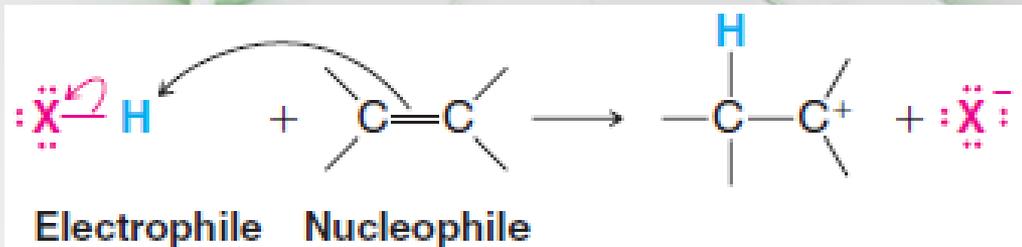


## 5. Reações de adição aos alcenos

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

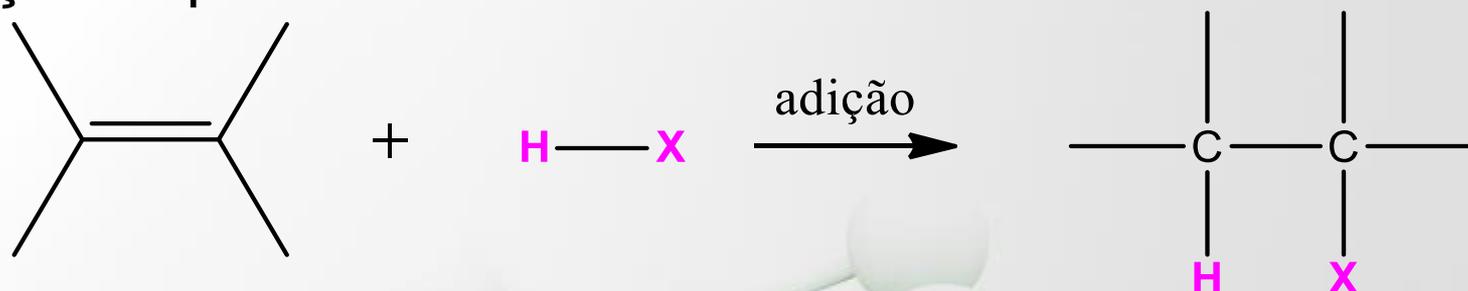


- Eletrófilos são ácidos de Lewis.
- Etapa 1: lenta (formação do carbocátion):
- Etapa 2: rápida

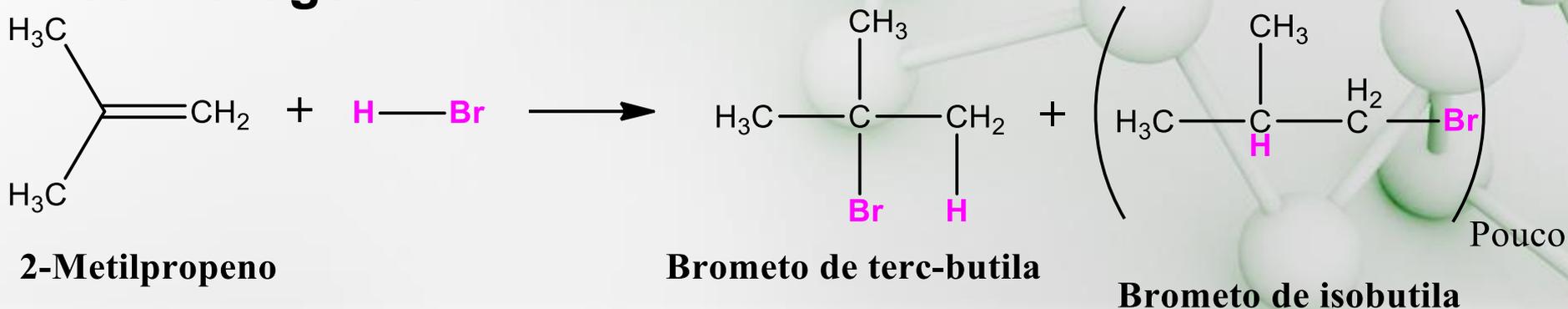


## 5.1. A Regra de Markovnikov

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

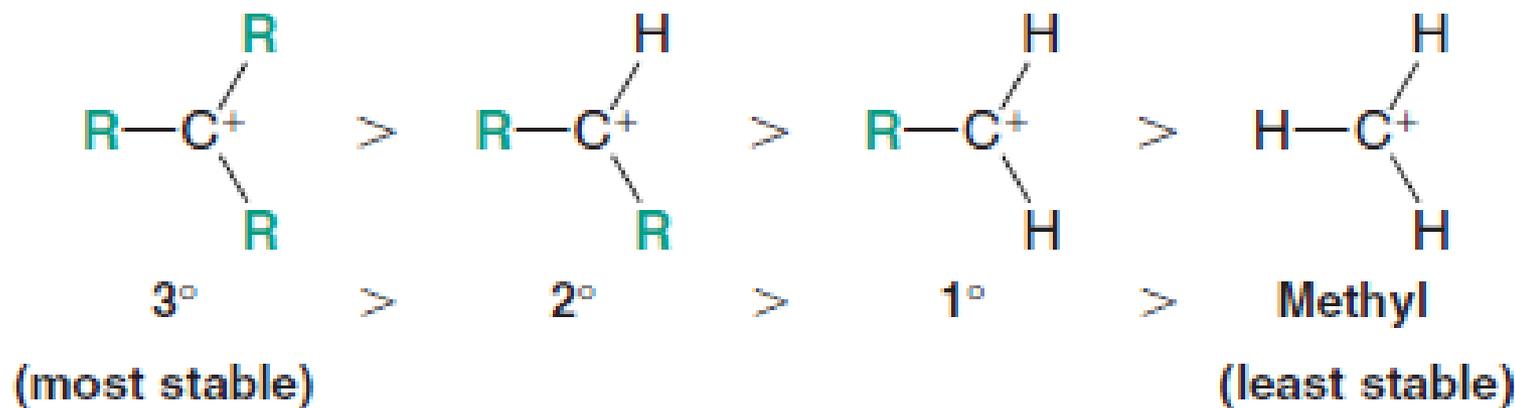


- Regra de Markovnikov:** na adição de H-X a um alceno, o **átomo de hidrogênio** vai para o átomo de **carbono da ligação dupla que já possui o maior número de átomos de hidrogênio**.



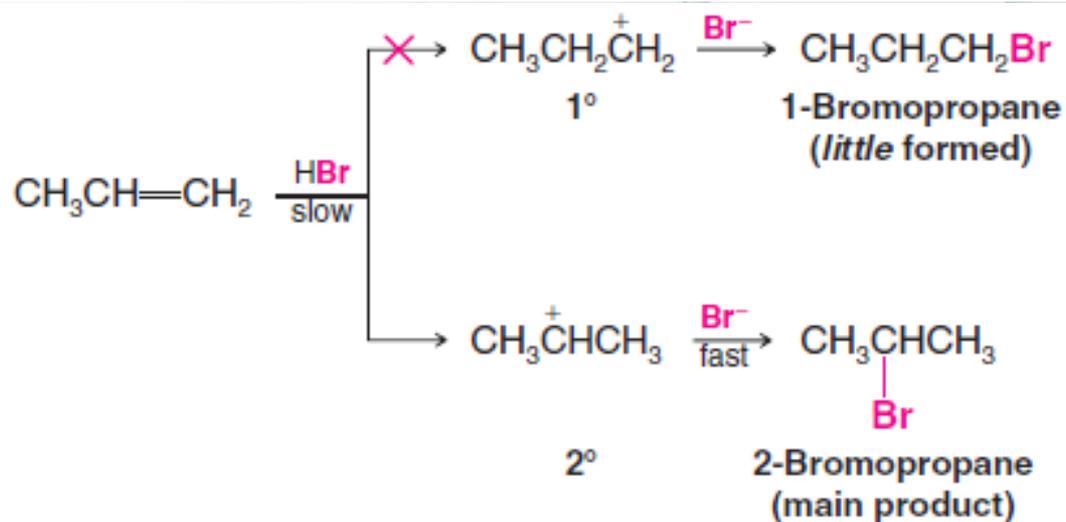
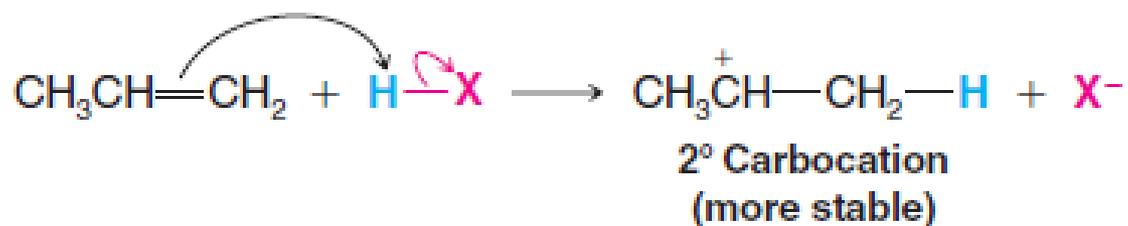
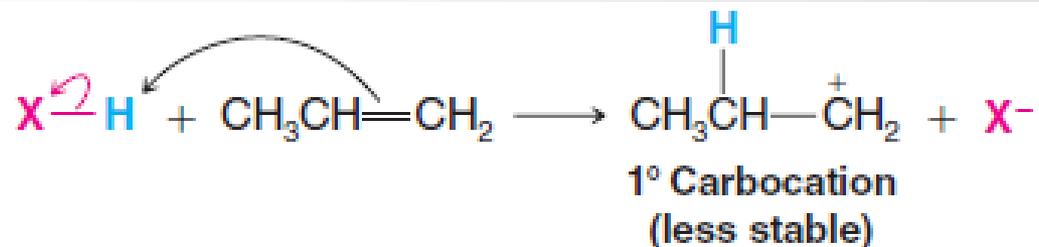
## 5.1. A Regra de Markovnikov – Estabilidade do carbocátion

- 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

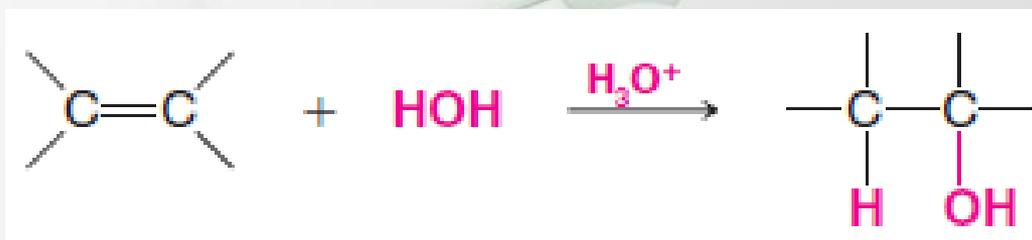
- Formação do **carbocátion** mais estável:



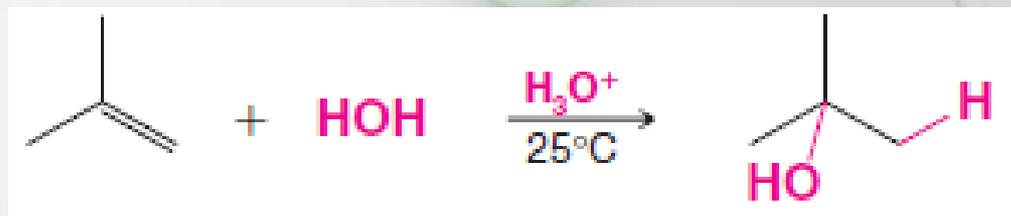
Step 1 | Step 2

## 5.4. 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;

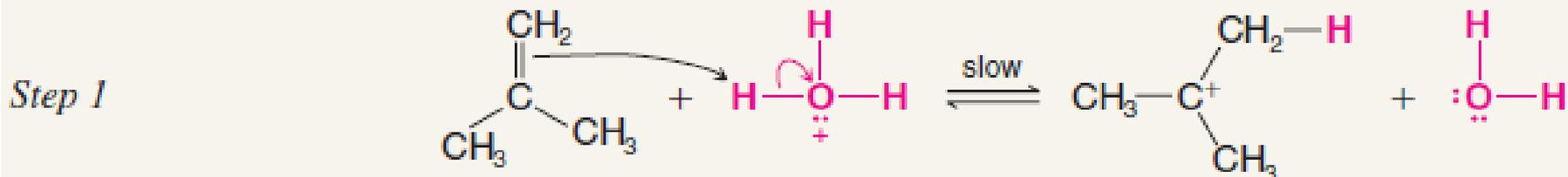


- Um exemplo é a hidratação do 2-Metilpropeno para obter o 2-Metil-2-propanol:

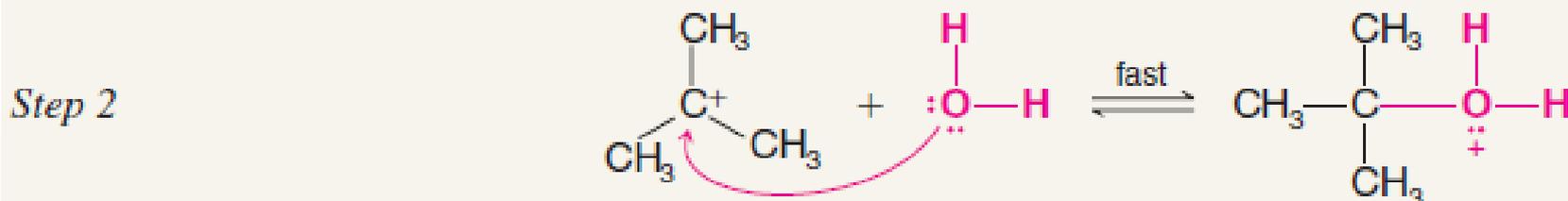


## 5.4. Adição de água aos alcenos - Mecanismo

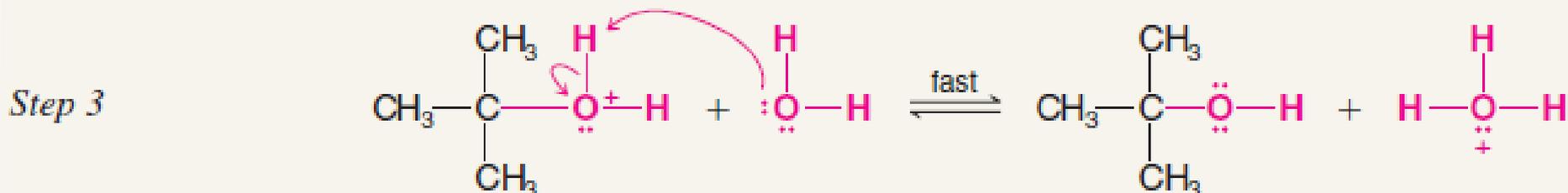
- Hidratação ácido-catalisada de um alceno:



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



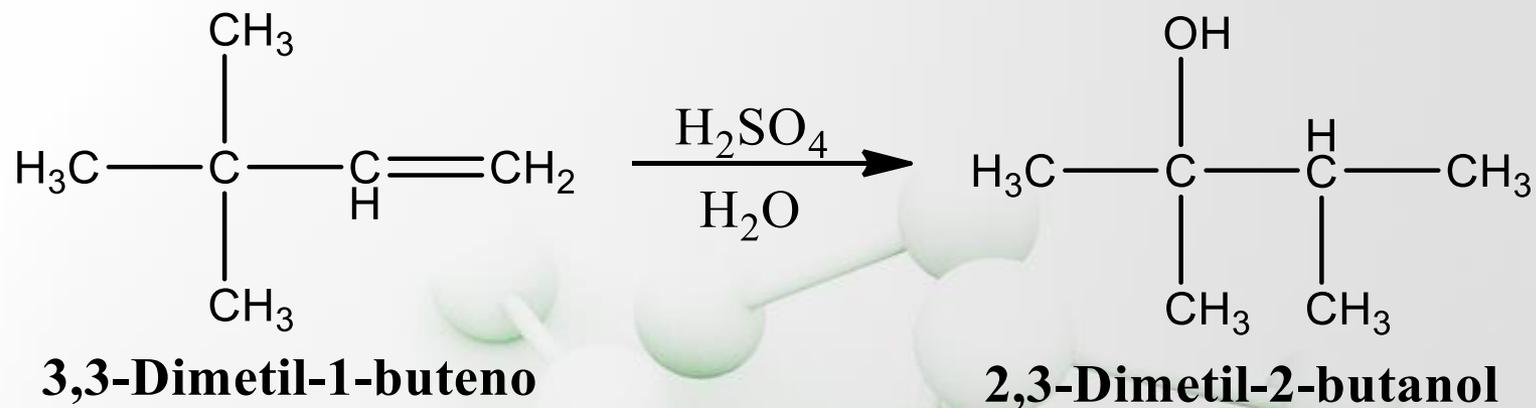
The carbocation reacts with a molecule of water to form a protonated alcohol.



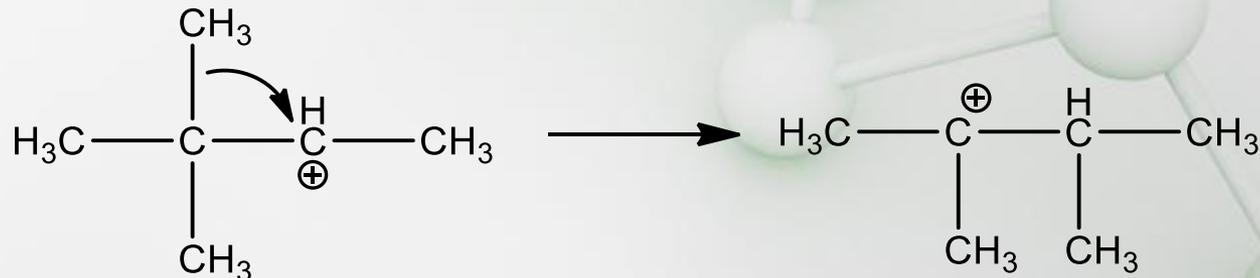
A transfer of a proton to a molecule of water leads to the product.

## 5.5. Ocorrência de rearranjos

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



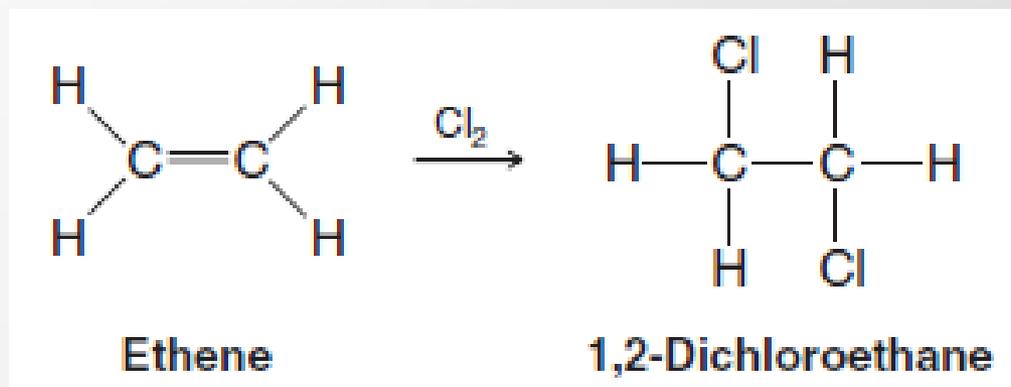
- Rearranjo para formar o carbocátion mais estável:



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

## 5.6. Adição Eletrofílica de Br<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub> aos alcenos

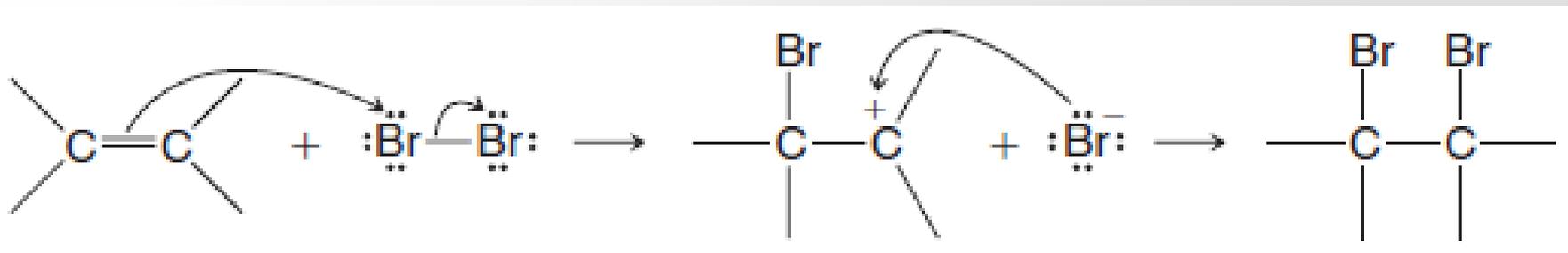
- Os alcenos reagem rapidamente com bromo e cloro em solventes não nucleofílicos para formar dialetos vicinais;
- Um exemplo é a adição de cloro ao eteno:



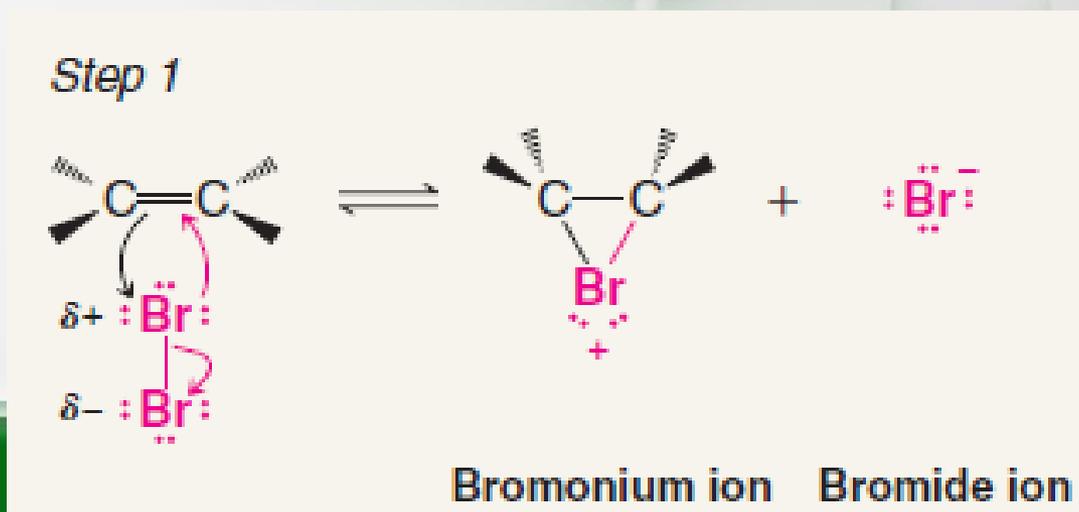
- Quando Br<sub>2</sub> é usado para esta reação, ela pode servir como um teste para a presença de ligações múltiplas C-C.

## 5.6. Adição Eletrofílica de Br<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub> aos alcenos

- Um possível mecanismo para a adição de Br<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub> 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 Br<sub>2</sub> e Cl<sub>2</sub> aos alcenos

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

