

# Química Orgânica Ambiental

## Aula 7

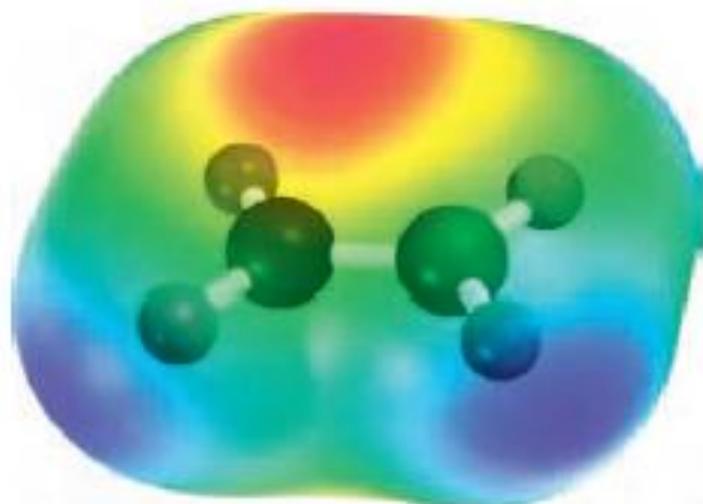
---

### Alcinos – propriedades e síntese

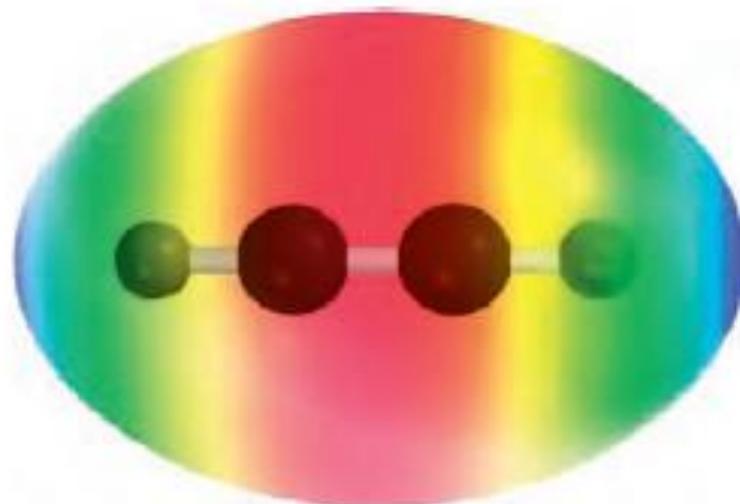
## 1. Introdução

- Os alcinos são hidrocarbonetos que apresentam pelo menos uma ligação tripla entre dois átomos de carbono;
- O menor representante dessa classe de compostos é o etino, que possui fórmula molecular  $C_2H_2$ ;
- Esta classe de compostos possui poucos representantes **naturais**, e até o final da década de 80 estimava-se que aproximadamente 1.000 estruturas eram conhecidas;
- É importante ressaltar que os alcinos naturais isolados, via de regra, também possuem outras funções orgânicas nas suas estruturas;
- Muitos dos alcinos isolados apresentam atividade biológica como **fungicida, nematicida, larvicida**, e etc.

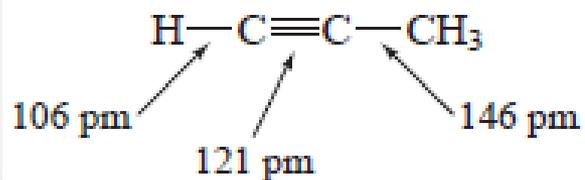
# 1. Introdução: Comparação Alcenos e alcinos



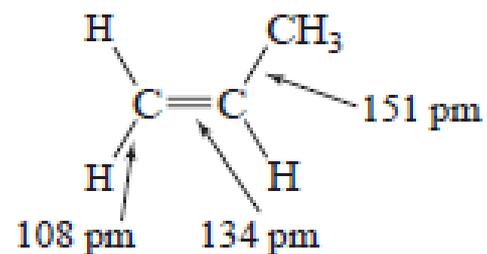
Ethylene



Acetylene



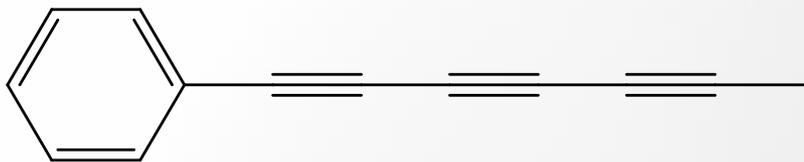
Propyne



Propene

# 1. Introdução - Exemplos

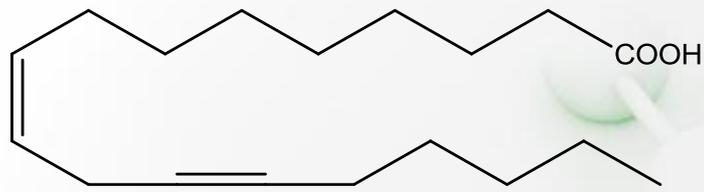
- Exemplos:



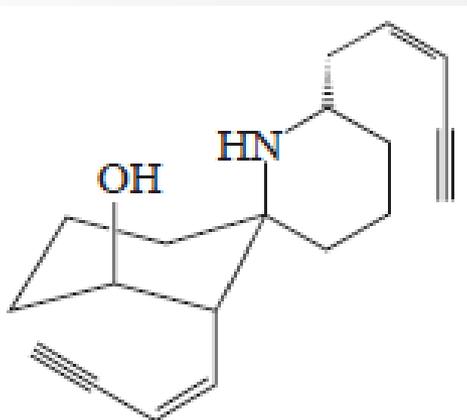
1-fenil-1,3,5-heptatriino: antibiótico isolado das folhas do picão



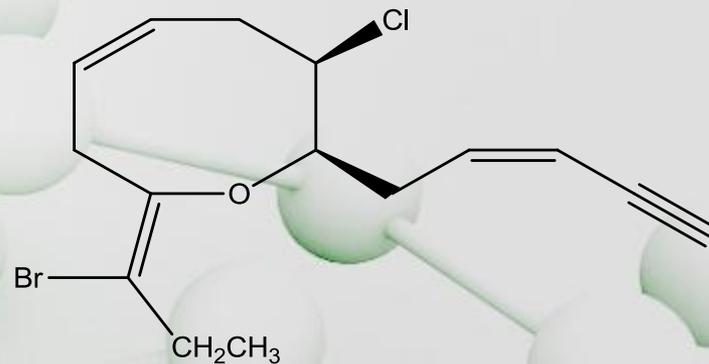
Éster desidromatricária: isolada de sementes de dália



Ácido crepenínico: isolado das de dália



Histrionicotxin



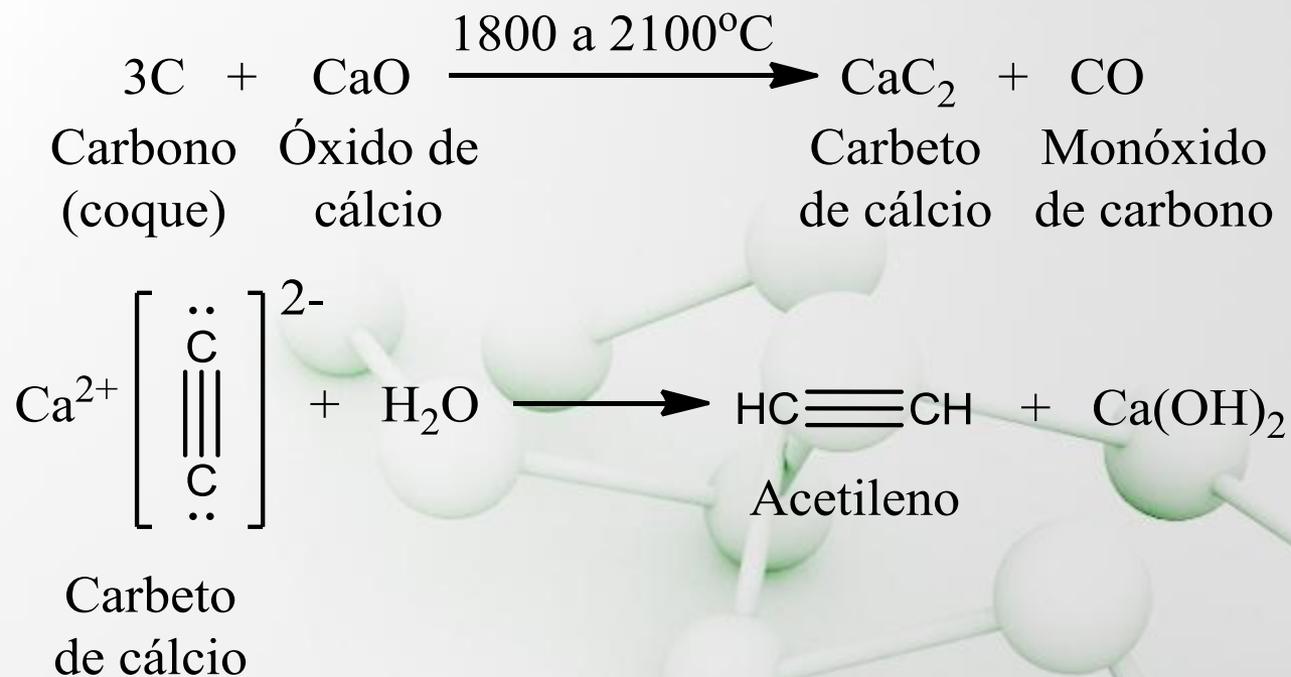
Chondriol: antiviral isolado de alga marinha

## 2. Acetileno

- O acetileno, nome usual do etino, é uma molécula linear devido a presença de somente dois carbonos com hibridização ***sp***;
- A tripla ligação é constituída de duas ligações  $\pi$  e uma  $\sigma$ ;
- A energia total da ligação é de **882 kJ/mol**;
- Comparativamente às ligações do **eteno (682 kJ/mol)** e **etano (368 kJ/mol)**, podemos afirmar que a ligação do **etino** é mais forte, e por consequência, mais curta quando comparada a do **alceno** e **alceno** correspondente.
- O etino é um composto de grande importância econômica, e industrialmente é produzido por dois métodos:

## 2. Acetileno

- (a) Adição de água ao carbeto de sódio:



- (b) Pirólise do metano:



## 2. Etino - Aplicação

- O etino é muito utilizado em processos de soldagem, pois na sua combustão ocorre uma grande liberação de energia, e na indústria é um material de partida para a preparação de plásticos e borracha sintética;



### 3. Nomenclatura

- O nome do **alcino** linear deriva do **alcano** correspondente, onde a terminação **ano** é substituída pela terminação **ino**. O número de ligações **triplas** presentes é indicado pelo prefixo numeral, **diino**, **triino**, e etc.

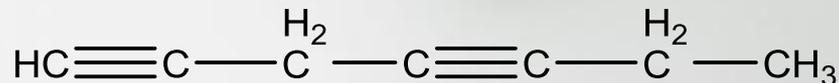


**Etino**



**2-butino**

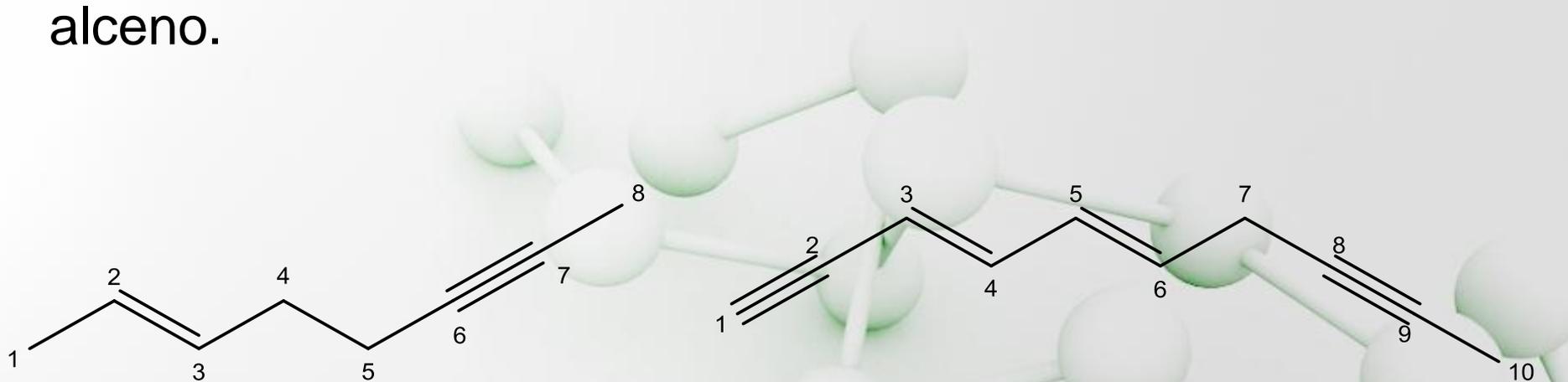
- A posição da tripla na cadeia é feita de forma análoga aos alcenos, isto é, a cadeia é numerada, priorizando o menor número para o carbono da função. A numeração também segue este critério para cadeias ramificadas, de forma análoga aos alcenos.



**1,4-heptadiino**

### 3. Nomenclatura

- É comum alguns compostos apresentarem ligações dupla e tripla. Nestes casos, a terminação **eno** do **alceno** precede a terminação **ino** do **alcino**. Na numeração, quando for o caso, a prioridade do menor número também é dada à função do alceno.

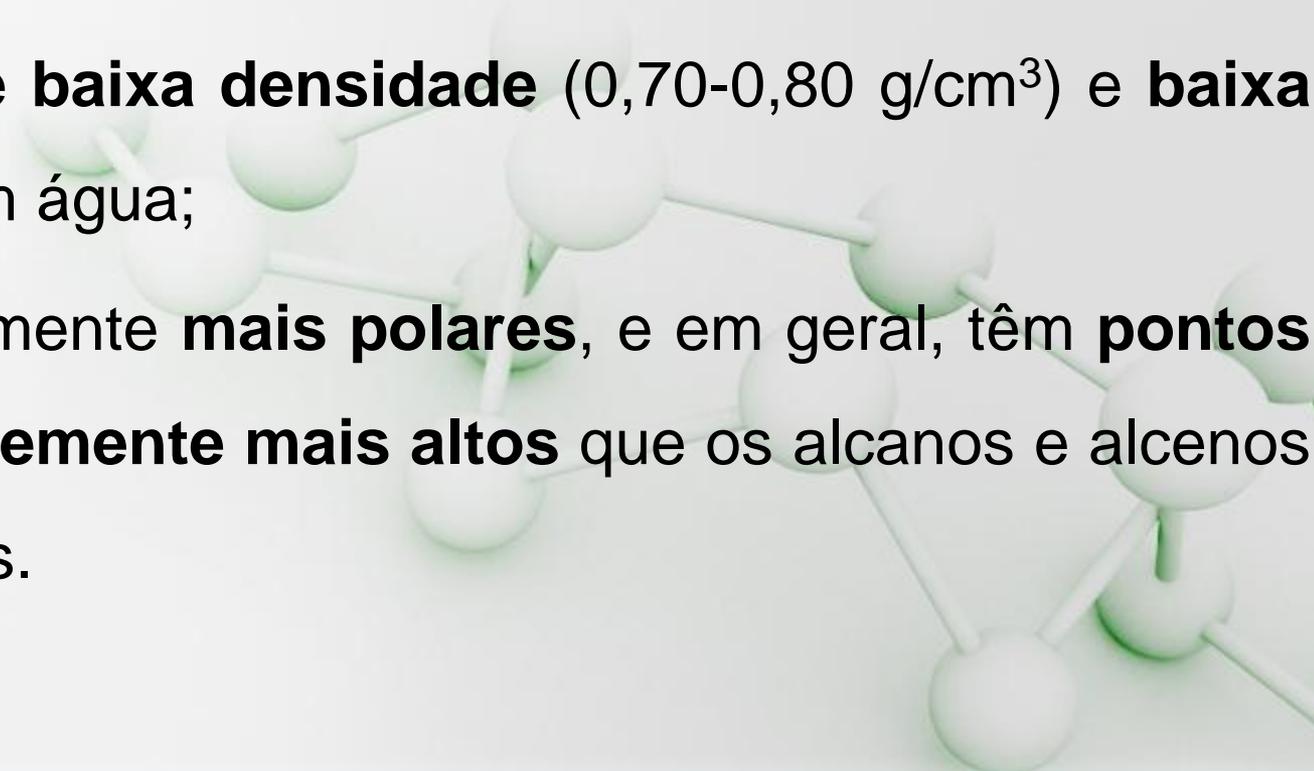


*(E)*-oct-2-en-6-ino (correto)

*(E)*-oct-6-en-2-ino (incorreto)

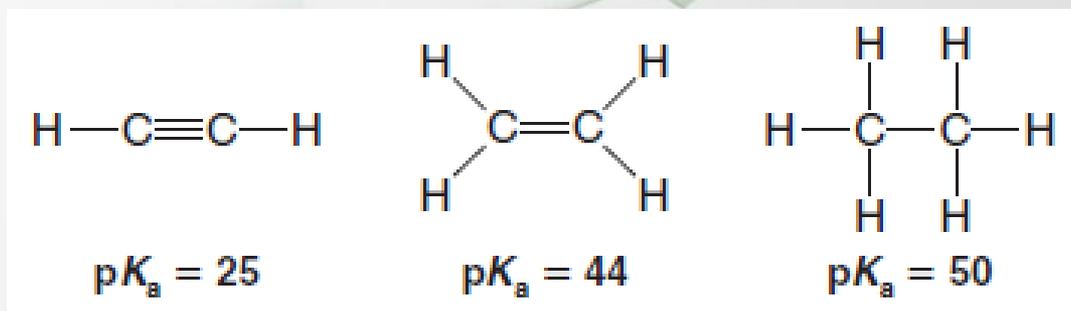
*(3E,5E)*-deca-3,5-dien-1,8-diino

## 4. Propriedades Físicas

- Os **alcinos** são semelhantes aos **alcanos** e aos **alcenos** nas propriedades físicas;
  - Eles compartilham com esses outros hidrocarbonetos as propriedades de **baixa densidade** ( $0,70-0,80 \text{ g/cm}^3$ ) e **baixa solubilidade** em água;
  - Eles são ligeiramente **mais polares**, e em geral, têm **pontos de ebulição levemente mais altos** que os alcanos e alcenos correspondentes.
- 

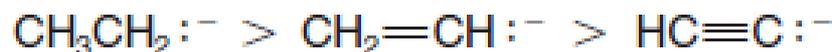
## 5. A acidez dos alcinos terminais

- O hidrogênio ligado ao carbono de um alcino terminal, chamado hidrogênio acetilênico, é consideravelmente mais ácido do que aqueles ligados aos carbonos de um alceno ou alceno;
- Os valores de  $pK_a$  do etino, eteno e etano ilustram este ponto



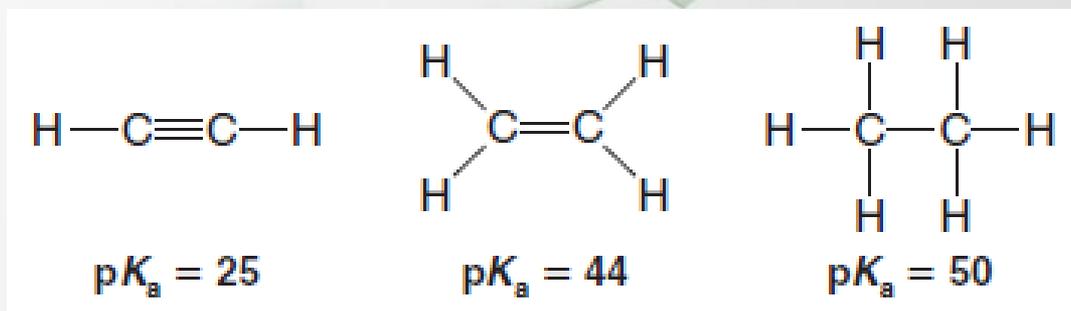
- A ordem de basicidade dos seus ânions é oposta aquela de sua acidez.

*Relative Basicity*



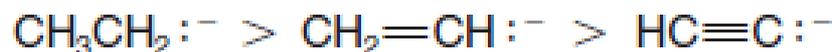
## 5. A acidez dos alcinos terminais

- O hidrogênio ligado ao carbono de um alcino terminal, chamado hidrogênio acetilênico, é consideravelmente mais ácido do que aqueles ligados aos carbonos de um alceno ou alceno;
- Os valores de  $pK_a$  do etino, eteno e etano ilustram este ponto



- A ordem de basicidade dos seus ânions é oposta aquela de sua acidez.

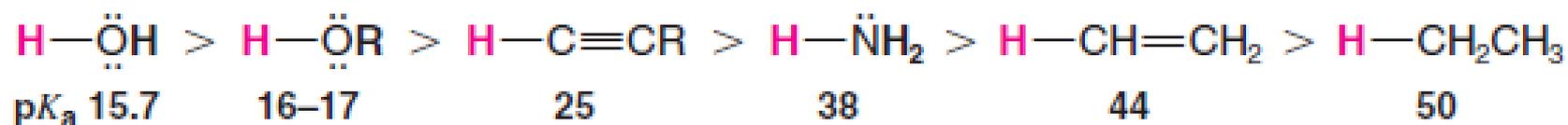
*Relative Basicity*



## 5. A acidez dos alcinos terminais

- Se incluirmos em nossa comparação os compostos de hidrogênio de outros elementos da primeira linha da tabela periódica, podemos escrever as seguintes ordens de acidez e basicidade relativas:

### *Relative Acidity*



### *Relative Basicity*

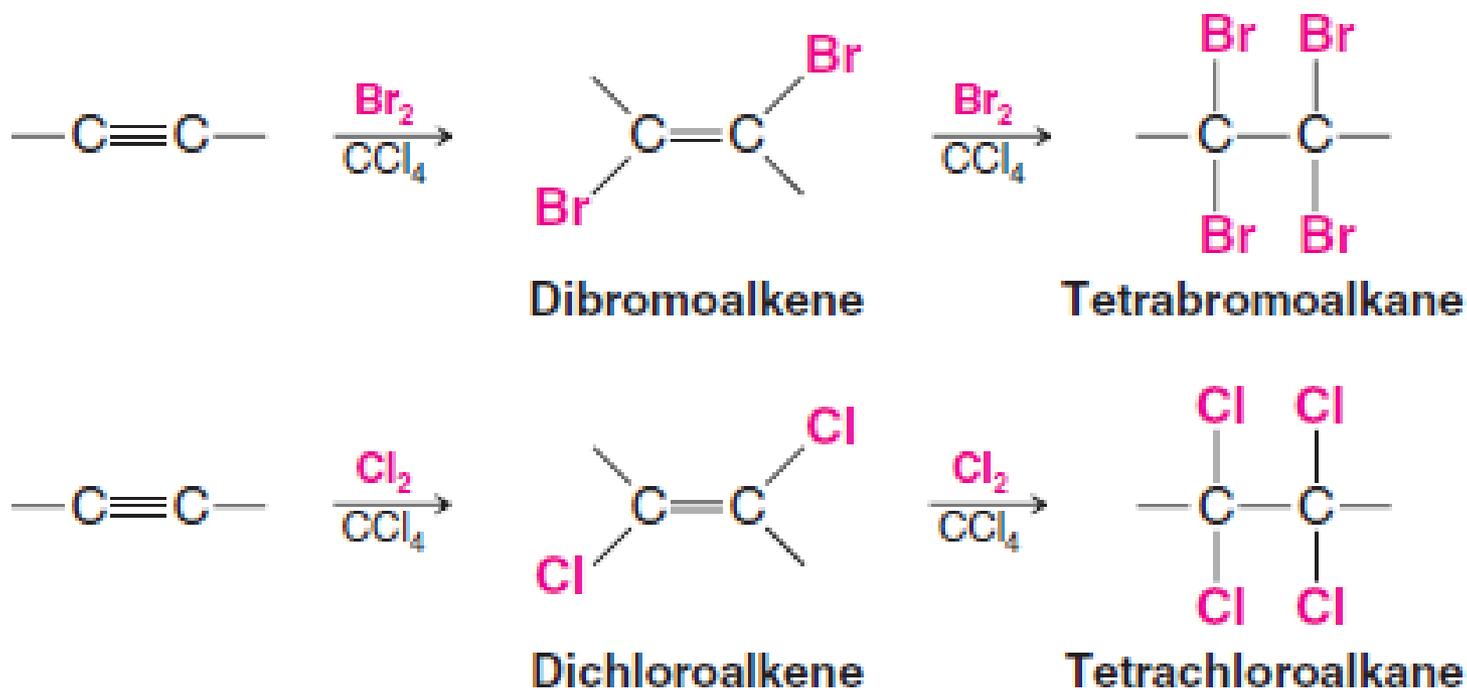


## 6. Reações

- Devido à presença da tripla ligação, os principais tipos de reações que ocorrem com esses compostos são semelhantes aos alcanos e alcenos;
- Apesar da tripla ligação apresentar uma maior densidade eletrônica, em relação a dupla ligação, ela é menos **reativa**;
- **6.1. Adição Eletrofílica de Bromo e Cloro aos Alcinos**
- Alcinos reagem da mesma forma frente a reações de adição de cloro e bromo que os alcenos;
- Com alcinos a adição ***pode ocorrer uma ou duas vezes***, dependendo do número de equivalentes de  $X_2$  empregados;

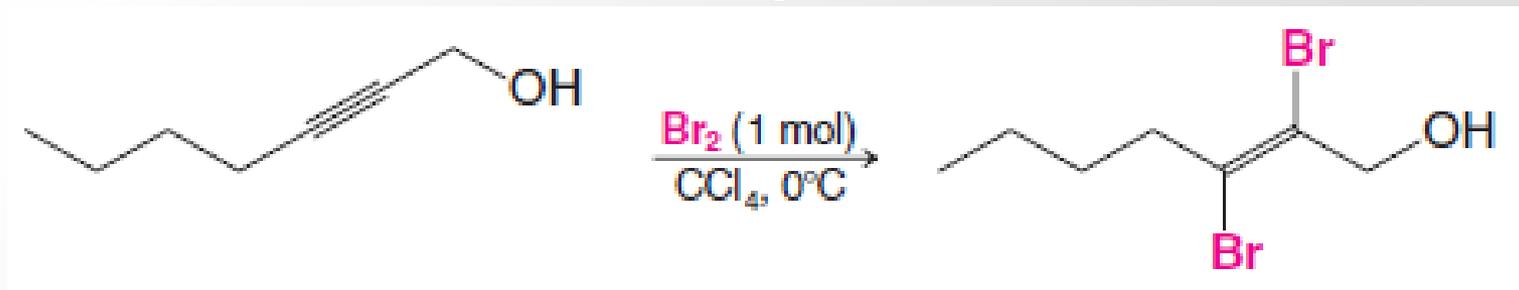
## 6. Reações

- Exemplos:

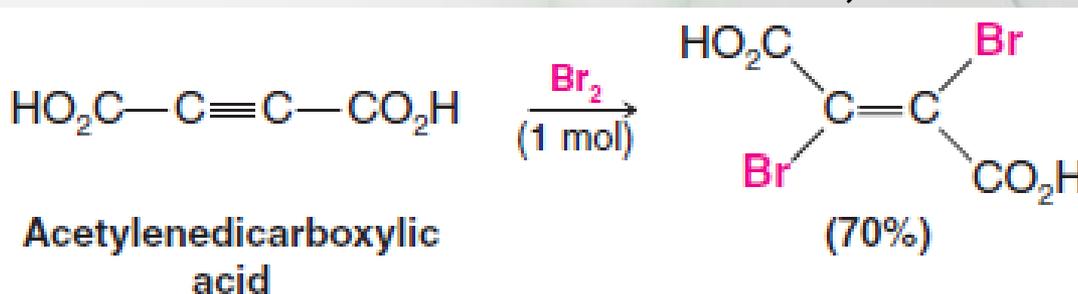


## 6. Reações

- É possível preparar um di-haloalceno pela simples adição de um equivalente molar de halogênio:

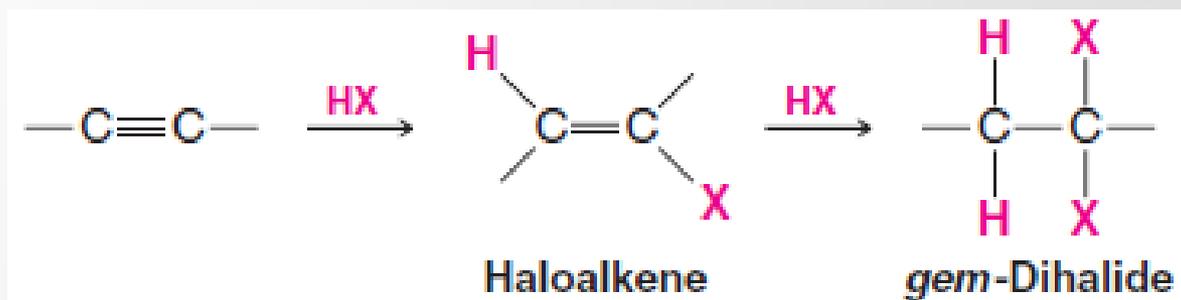


- A adição de um equivalente molar de cloro ou bromo a um alcino geralmente resulta em uma adição **anti** e rende um *trans*-di-haloalceno;
- Exemplo: adição de bromo ao ácido acetilenodicarboxílico, dá o isômero *trans* com rendimento de 70%;

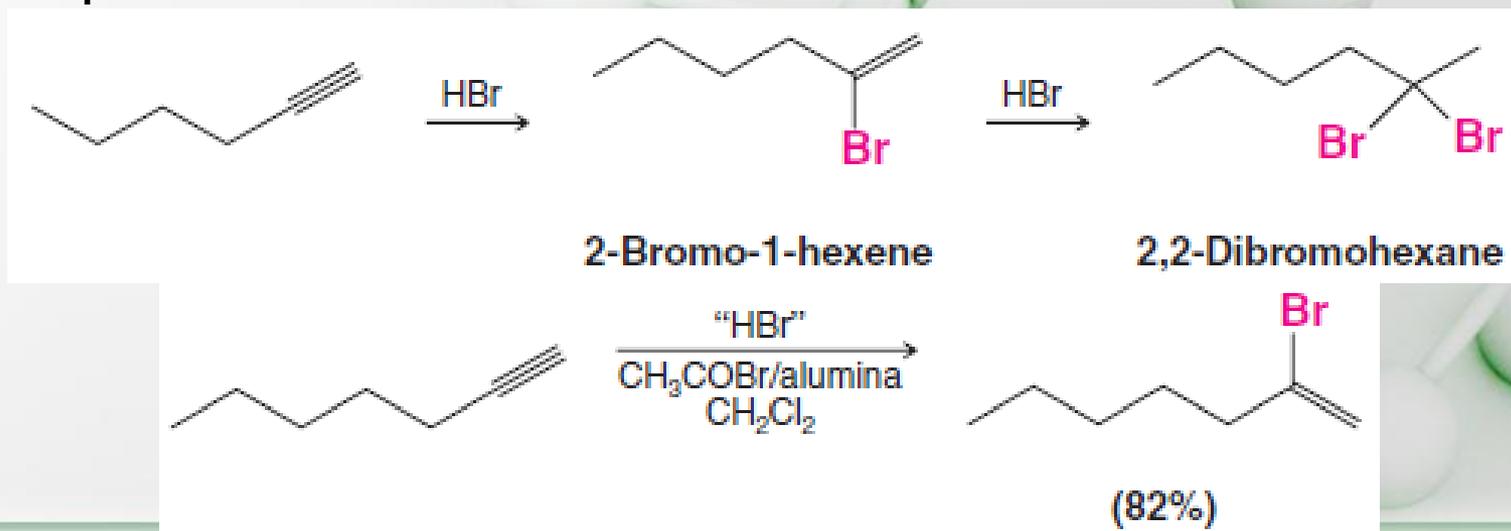


## 6.2. Adição de haletos de hidrogênio a alcinos

- Alcinos reagem com dois equivalentes molares para formar di-haletos geminais;
- Ambas as adições seguem a regra de Markovnikov:

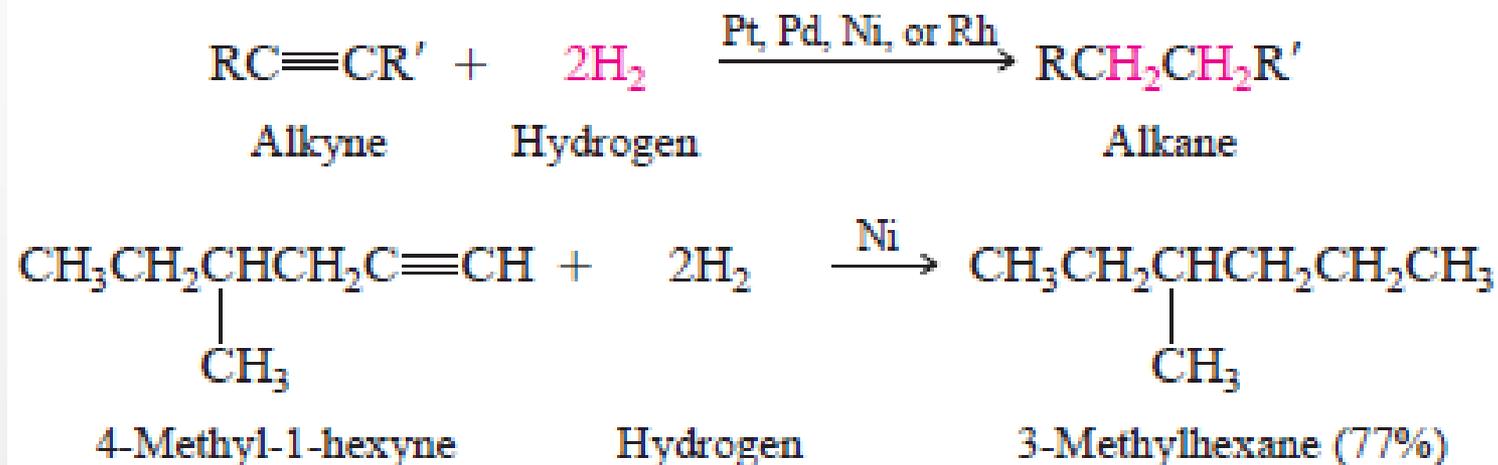


- Exemplos:



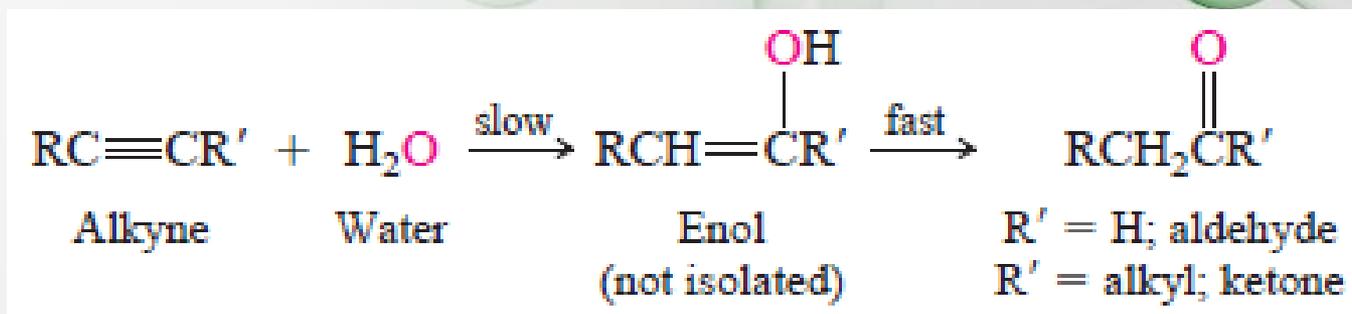
## 6.3. Hidrogenação de alcinos

- As condições de hidrogenação de alcinos são semelhantes às utilizadas para alcenos;
- Na presença de Ródio (Rh), Níquel (Ni), Paládio (Pd) e Platina (Pt) finamente divididos, dois equivalentes molares de hidrogênio são adicionados à tripla ligação de um alcino para produzir um alcano.

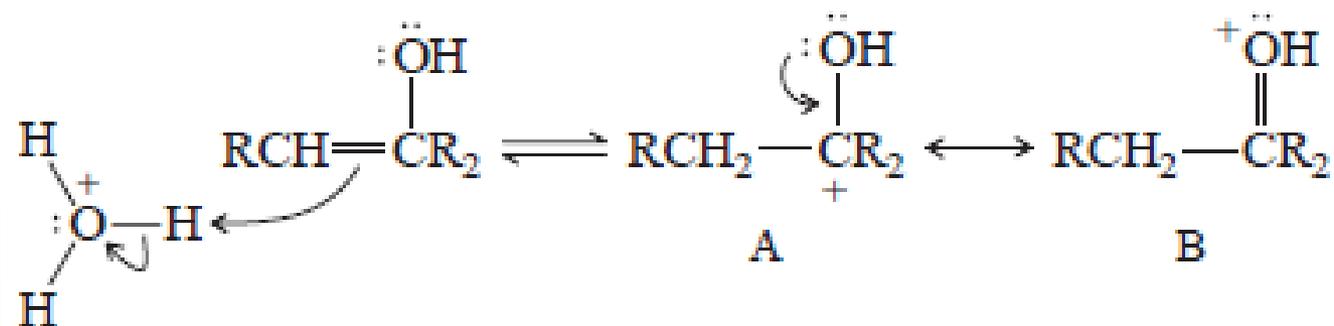


## 6.4. Hidratação de alcinos

- Na hidratação de alcinos, obtêm-se um tipo especial de álcool, no qual o grupo hidroxila é um substituinte em uma ligação dupla carbono-carbono;
- Este tipo de álcool é chamado de **enol**;
- Uma propriedade importante dos **enóis** é sua rápida isomerização à aldeídos ou cetonas nas condições da sua formação:



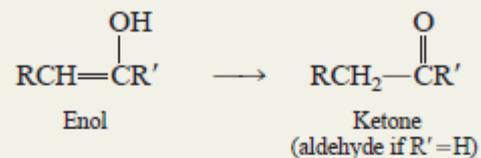
## 6.4.1. Equilíbrio ceto-enólico



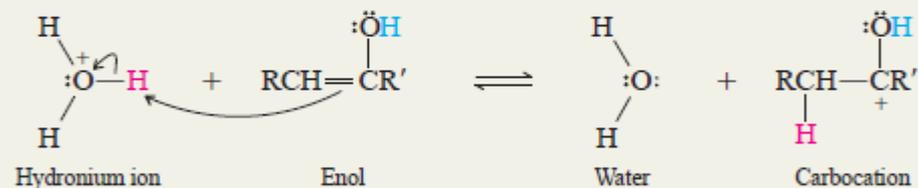
- Mecanismo:

### Conversion of an Enol to a Ketone

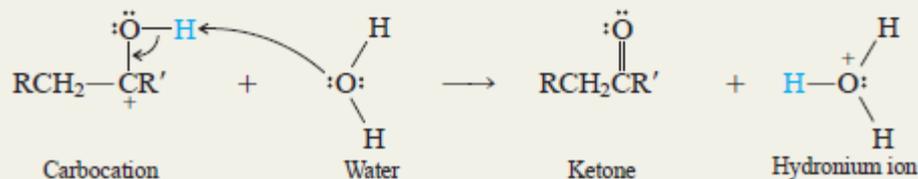
Overall Reaction:



**STEP 1:** The enol is formed in aqueous acidic solution. The first step of its transformation to a ketone is proton transfer to the carbon-carbon double bond.

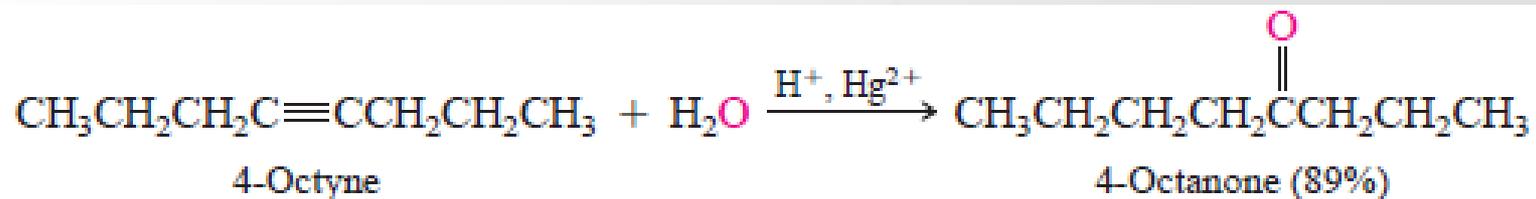


**STEP 2:** The carbocation transfers a proton from oxygen to a water molecule, yielding a ketone.



## 6.4.2. Exemplos:

- Em geral, as cetonas são mais estáveis que seus enóis precursores e são os produtos realmente isolados quando os alcinos sofrem hidratação catalisada por ácido (sulfato de mercúrio como catalisador ( $\text{HgSO}_4$ )):



- A hidratação de alcinos segue a regra de Markovnikov; os alcinos terminais produzem metilcetonas:

