

DIENOS E ALCINOS

META

Apresentar as principais reações dos dienos e seus mecanismos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:

estudar as reações dos dienos;

entender os mecanismos das reações de adição eletrofílica a dupla ligação conjugada;

entender a estereoquímica dos produtos das reações; e

resolver problemas relacionados ao assunto apresentado.

PRÉ-REQUISITOS

Ter conhecimento de estereoquímica, análise conformacional e reações de adição eletrofílica.

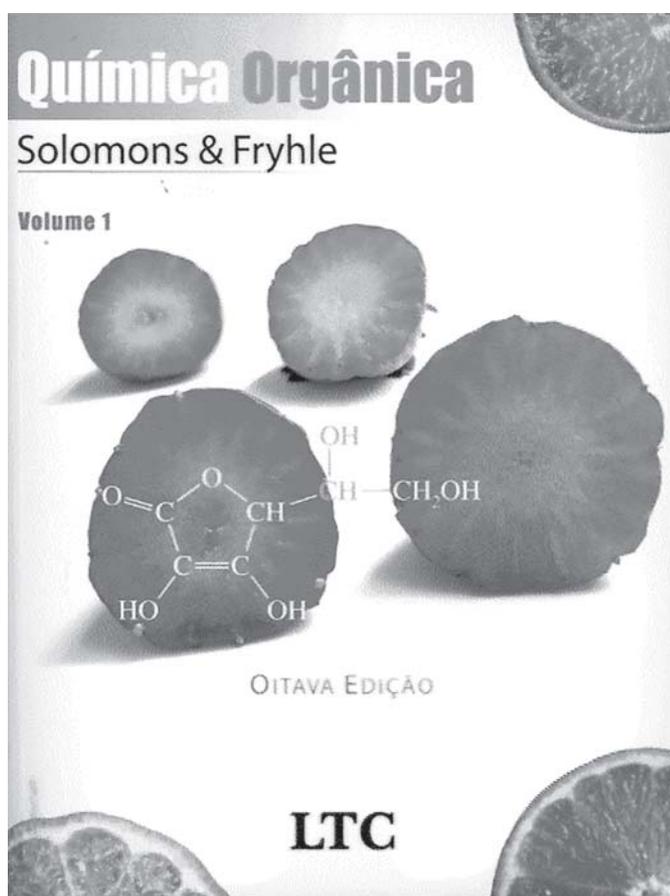


Vitamina C produzida em laboratório (Fonte: <http://www.mundoeducacao.com.br>).

INTRODUÇÃO

Vimos na aula anterior compostos que contêm ligações δ carbono-carbono que resultam da superposição de dois orbitais p adjacentes e paralelos. Vimos também que as reações de adição desses sistemas quimicamente versáteis levam a produtos relativamente simples, de uso em sínteses, e a produtos mais complexos, que incluem os polímeros, substâncias que afetam muito a vida na sociedade moderna. Nesta aula estudaremos um pouco mais estes temas nos concentrando nos compostos em que três ou mais orbitais p paralelos participam da superposição do tipo δ . Os elétrons desses orbitais são, portanto, compartilhados por três ou mais átomos, isto é, estão deslocalizados.

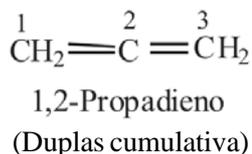
A alternância de ligações duplas e simples dá origem a dienos, trienos e polienos conjugados, em que os elétrons δ estão mais deslocalizados. Estas substâncias têm reatividade especial, que inclui processos térmicos e fotoquímicos, os quais envolvem cicloadições e o fechamento de anéis, que são métodos poderosos em síntese de compostos cíclicos, como esteróides para fins farmacêuticos. Esses processos são exemplos de uma nova classe de mecanismos, as reações *pericíclicas*, as quais vocês verão um pouco mais adiante.



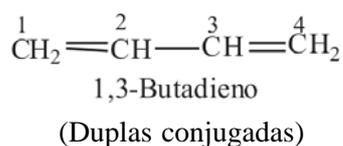
Capa do livro Química Orgânica, 8ª ed. (Fonte: <http://200.170.150.155>).

Os *dienos* correspondem aos hidrocarbonetos poliinsaturados que contêm duas ligações duplas. Essas ligações duplas de compostos poliinsaturados são classificadas como:

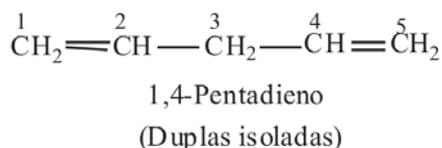
- Cumulativas: um carbono central participa das duas ligações, como no caso do aleno:



- Conjugadas: as ligações duplas se alternam ao longo da cadeia, como ocorre no 1,3-butadieno:



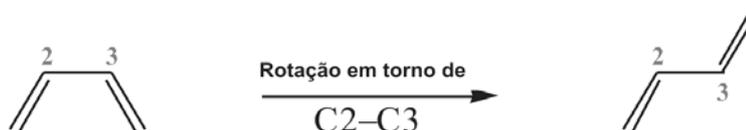
- Isoladas: quando um ou mais átomos de carbono saturados intervêm entre as ligações duplas, a exemplo do 1,4-pentadieno:



Dentre estes tipos de dienos, os conjugados apresentam algumas particularidades tais como:

I. Comprimento da ligação: as ligações duplas possuem o mesmo comprimento da dupla carbono-carbono do eteno e a central é mais curta que o etano, uma vez que todos os átomos têm hibridização do tipo sp^2 , que se sobrepõem resultando no encurtamento da ligação central.

II. Conformações planares: *s-cis* e *s-trans* que se interconvertem pela rotação sobre uma ligação simples (o prefixo *s* indica que não são formas *cis* e *trans* verdadeiras).



s-cis Conformation of 1,3-butadiene s-trans Conformation of 1,3-butadiene

Conformação *s-cis*
do 1,3-butadieno

Conformação *s-trans*
do 1,3-butadieno

III. Orbitais moleculares: como os átomos do carbono central do 1,3-butadieno, por exemplo, são bastante próximos, há sobreposição dos orbitais p do C2 e C3, fornecendo ao carbono central um caráter de uma ligação dupla parcial e permitindo que os 4 elétrons π do 1,3-butadieno sejam deslocados sobre todos os quatro átomos, Figura 1.

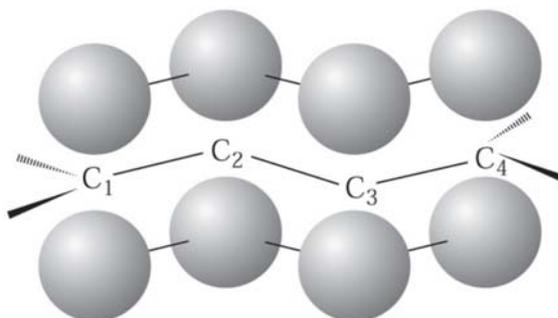


Figura 1: Os orbitais p (representados por esferas) do 1,3-butadieno estabilizados por ressonância.

IV. Estabilidade: os dienos conjugados são termodinamicamente mais estáveis do que os isolados, o que pode ser visto analisando os calores de hidrogenação dados abaixo, Tabela 1 e Figura 2:

Tabela 1. Calor de hidrogenação de 2 mol de 1-buteno e 1 mol de 1,3-butadieno.

	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)
$2\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 1-buteno	- 254
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 1,3-butadieno	- 239
Diferença	15 KJ.mol⁻¹

A hidrogenação do 1,3-butadieno libera 15 kJ mol⁻¹ a menos que o 1-buteno em virtude da estabilidade extra dada pelo sistema de conjugação π .

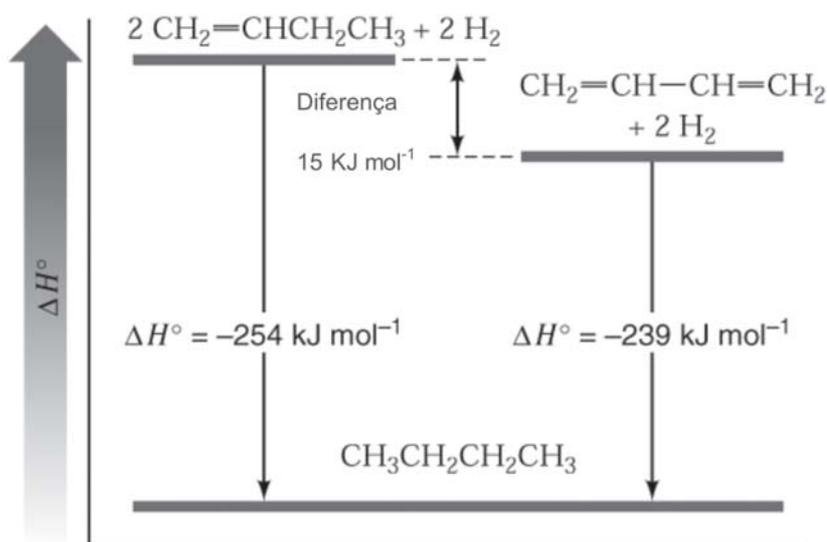


Figure 2: Calor de hidrogenação de 2 mol de 1-buteno e 1 mol de 1,3-butadieno.

Dienos não conjugados possuem normalmente absorção máxima abaixo de 200 nm. Já quando as ligações duplas são conjugadas estas moléculas apresentam comprimentos de onda maiores que 200 nm. Por exemplo, o 1,4-pentadieno fornece absorção máxima de 178 nm, e

NOMENCLATURA

Os dienos são nomeados de acordo com as regras dos alcenos comuns. Devemos proceder da seguinte forma:

1º Passo: inicialmente identificar pelo nome de seu alceno a cadeia contínua mais longa que contenha ambas as ligações duplas, e depois trocar a terminação “eno” pela terminação “adieno”. A cadeia deve ser numerada na direção que fornece à ligação dupla os menores números possíveis. Os números que indicam a localização das ligações duplas são citados antes do nome da substância ou precedem o sufixo. Os substituintes são citados em ordem alfabética. O propadieno, o menor dos membros da classe de substâncias como alcenos, é frequentemente chamado aleno, Figura 3.

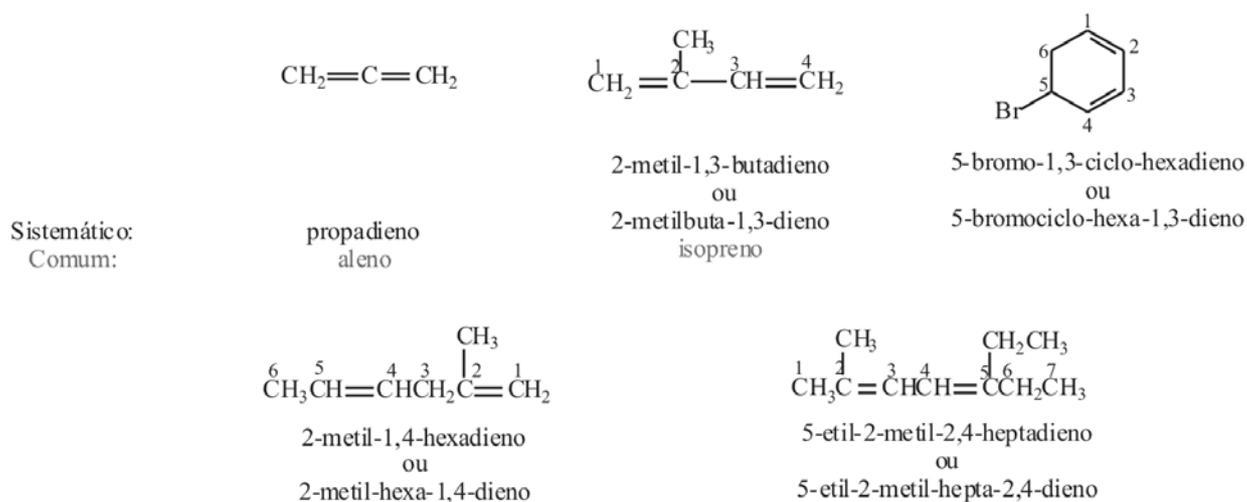


Figura 3. Nomenclatura de alguns dienos.

2º passo: para nomear um alceno no qual o segundo grupamento funcional não é outra ligação dupla e é nomeado com um sufixo de grupamento funcional, escolha a cadeia contínua mais longa que contenha ambos os grupos funcionais e cite ambas as designações no final do nome. A terminação “eno” é citada primeira com a terminação “o” omitida para evitar duas vogais adjacentes. A localização do primeiro grupamento funcional citado é sempre dada antes do nome da cadeia. A localização do segundo grupamento funcional é citada imediatamente antes de seu sufixo.

3º passo: Se os grupamentos funcionais são uma ligação dupla e uma ligação tripla, a cadeia é numerada na direção que fornece o número mais baixo ao nome da substância. Assim, o número mais baixo é dado pelo sufixo do alceno na substância à esquerda e ao sufixo do alcino na substância à direita.

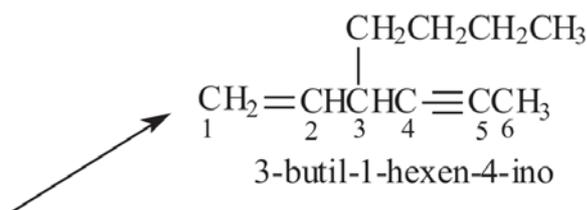
4º passo: quando os grupos funcionais são uma ligação dupla e uma ligação tripla, a cadeia é numerada de modo a fornecer o menor número possível ao nome da substância, independentemente de qual grupamento funcional adquire o menor número.



5-hepten-1-ino
e não 2-hepten-6-ino
porque 1 é menor que 2

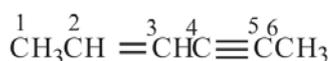


1-hepten-5-ino
e não 6-hepten-2-ino
porque 1 é menor que 2



A cadeia contínua mais longa possui oito carbonos, porém esta cadeia não contém ambos os grupos funcionais; portanto, a substância é nomeada como um hexenino porque a cadeia contínua mais longa que contém ambos os grupos funcionais possui seis carbonos.

5º passo: se o mesmo número for obtido em ambas as direções, a cadeia é numerada na direção que fornece à ligação dupla o menor número.



2-hexen-4-ino
não 4-hexen-2-ino



1-hexen-5-ino
não 5-hexen-1-ino

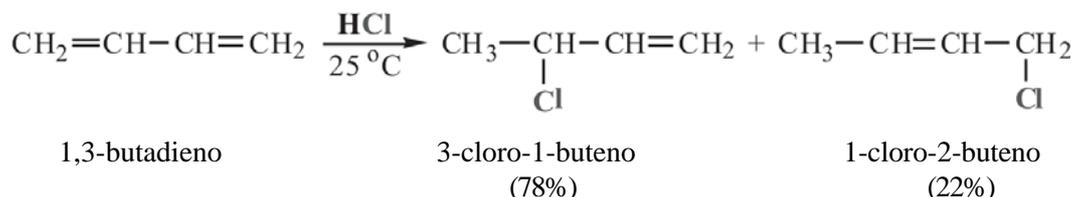
Se ocorrer empate entre uma ligação dupla e uma ligação tripla, a ligação dupla adquire o menor número.

REAÇÕES DOS DIENOS

ATAQUE ELETROFÍLICO SOBRE DIENOS CONJUGADOS

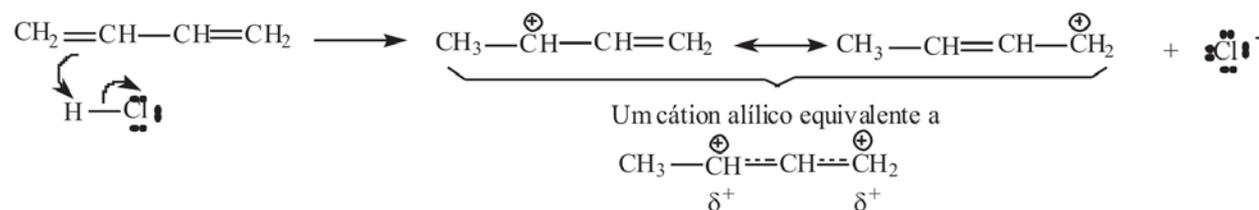
Os dienos conjugados, além de serem mais estáveis, são capazes de reagir com reagentes eletrofílicos. O 1,3-butadieno, por exemplo, reage com um equivalente

molar do cloreto de hidrogênio, formando dois produtos: o 3-cloro-1-buteno e o 1-cloro-2-buteno. O produto principal resulta da adição 1,2 do cloreto de hidrogênio em uma das ligações duplas. Já o segundo é formado pela adição 1,4, que ocorre em virtude da estabilidade e da natureza deslocalizada de um cátion alílico.

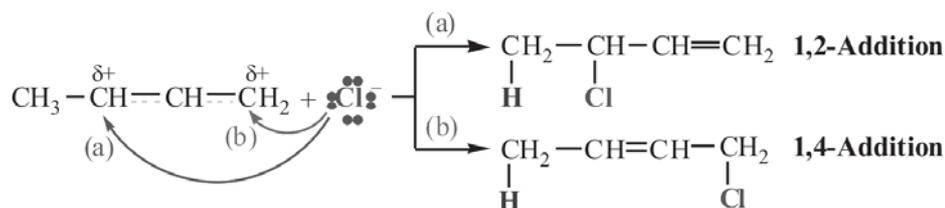


Mecanismo da reação:

Etapa 1. Adição de um próton ao dieno e geração de um cátion alílico.



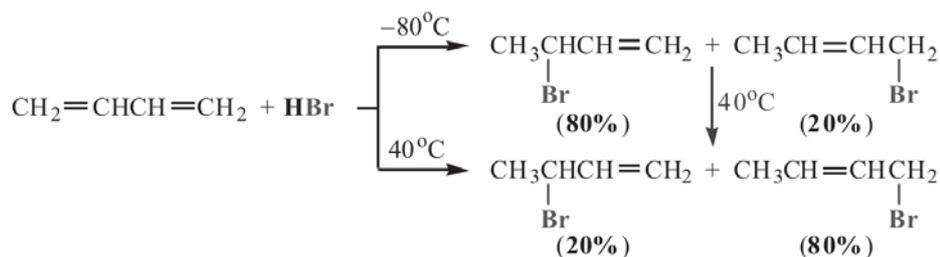
Etapa 2. Ataque do íon haleto ao cátion alílico.



Vejam os que acontece de fato:

- Na etapa 1, um próton se adiciona a um dos átomos de carbonos terminais do 1,3-butadieno, formando um carbocátion mais estável, que corresponde ao cátion alílico estabilizado por ressonância.
- Na etapa 2, um íon cloreto forma uma ligação com um dos átomos de carbono do cátion alílico que possui uma carga positiva parcial.

As quantidades relativas dos produtos das adições 1,2 e 1,4 dependem da temperatura do meio reacional. Quando a reação ocorre a baixas temperaturas (-80°C) na ausência dos peróxidos, a reação principal é a adição 1,2, com cerca de 80% do produto da adição 1,2 e apenas cerca de 20% do produto da adição 1,4. À temperaturas elevadas (40°C) o resultado é inverso.



- É possível mostrar também que à temperatura mais elevada e na presença do brometo de hidrogênio, o produto da adição 1,2 se rearranja para o produto 1,4 e há um equilíbrio entre eles, Figura 4.

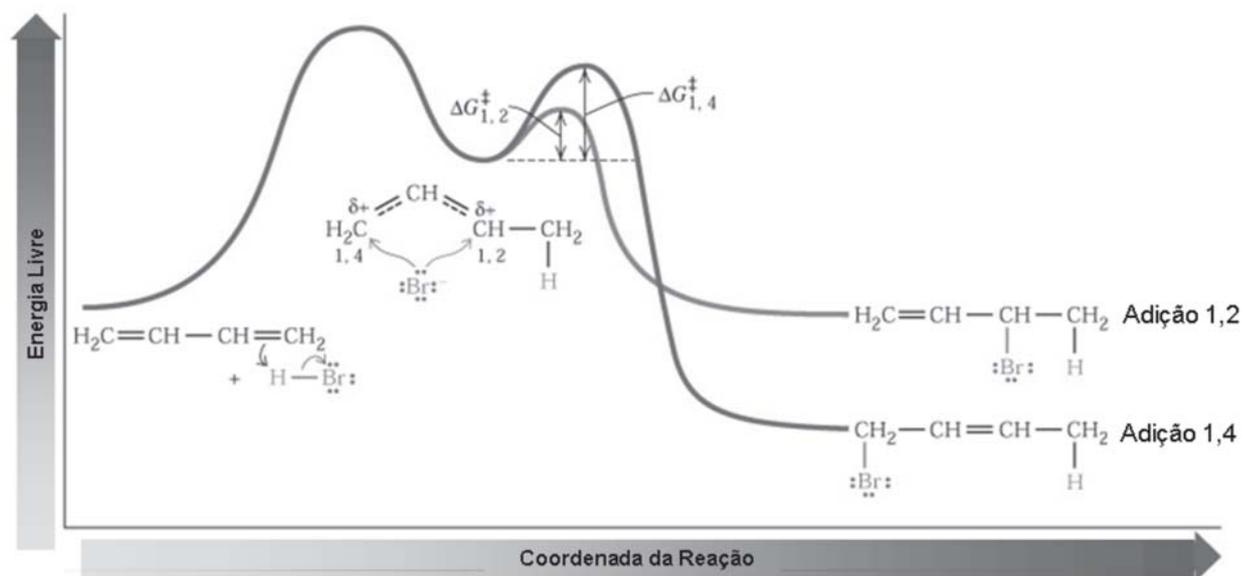
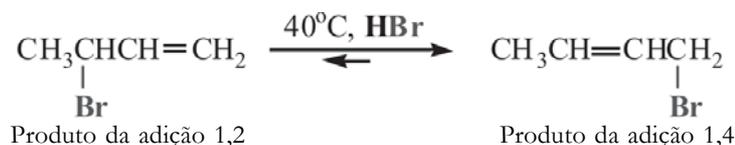


Figura 4: Diagrama esquemático de energia livre versus coordenada da reação para as adições 1,2 e 1,4 do HBr para o 1,3-butadieno. A barreira de energia para o ataque dos brometos sobre o cátion alílico para formar o produto da adição 1,2 é menor que a necessária para formar o produto da adição 1,4. O produto da adição é favorecido cineticamente. O produto da adição 1,4 é mais estável e portanto é o produto favorecido termodinamicamente.

Podemos observar que na segunda etapa, determinante para o resultado global da reação, a energia livre de ativação que leva ao produto da adição 1,2 é menor do que a energia livre de ativação que leva ao produto da adição 1,4, mesmo se o produto 1,4 for mais estável. A temperaturas mais baixas, uma fração maior de colisões entre os íons intermediários possui energia suficiente para ultrapassar a barreira mais baixa, levando a formação do produto de adição 1,2 e apenas uma fração muito pequena de colisões possui energia suficiente para ultrapassar a barreira mais elevada, originando o produto da adição 1,4. Como a adição 1,2 ocorre mais rapidamente, o produto 1,2 predomina e considera-se que a reação está sob controle cinético ou controle de velocidade.

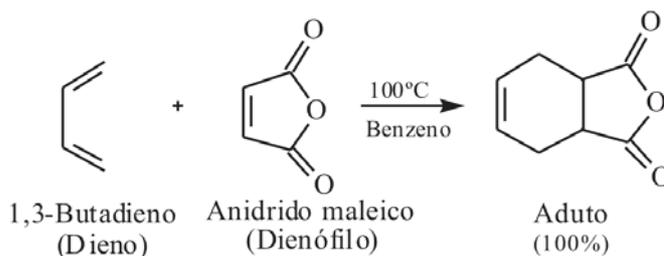
A temperaturas mais elevadas, os íons intermediários possuem energia suficiente para ultrapassar ambas as barreiras com relativa facilidade. O produto da adição 1,2 continua sendo formado mais rapidamente, mas sendo menos estável do que o produto da adição 1,4 ele também se reverte ao cátion alílico mais rapidamente. Como o produto da adição 1,4 é

mais estável ele se forma à custa do produto da adição 1,2, pois a mudança global do produto da adição 1,2 para o produto da adição 1,4 é favorecida energeticamente.

REAÇÃO DE DIELS-ALDER: REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO

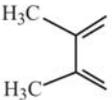
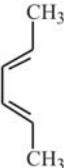
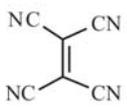
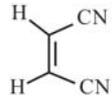
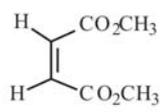
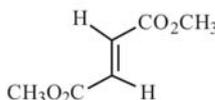
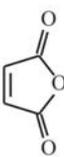
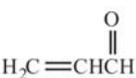
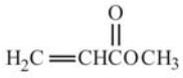
Em termos gerais, a reação ocorre entre um dieno conjugado (sistema de elétrons 4δ) e um composto contendo uma ligação dupla (sistema de elétrons 2δ) conhecido como dienófilo (dieno + *philein*, do grego: amar). O produto deste tipo de reação é chamado freqüentemente de *aduto*, onde as duas novas ligações σ são formadas a custa de uma ligação δ do dieno e uma do dienófilo. O *aduto* contém um anel de seis membros com uma ligação dupla, sendo a sua formação reversível na maioria das vezes e favorecida energeticamente, uma vez que as ligações σ são normalmente mais fortes que as ligações δ .

Um exemplo da reação de Diels-Alder é a que ocorre quando o 1,3-butadieno e o anidrido maléico são aquecidos juntos, a 100°C .



A reação de Diels-Alder é favorecida pela presença de grupos retiradores de elétrons no dienófilo e pelos grupos que doam elétrons no dieno. O anidrido maléico, um dienófilo muito potente, possui dois grupos carbonila retirantes de elétrons nos átomos de carbono adjacentes à ligação dupla. A Tabela 1 mostra alguns dienos e dienófilos típicos de reações de Diels-Alder.

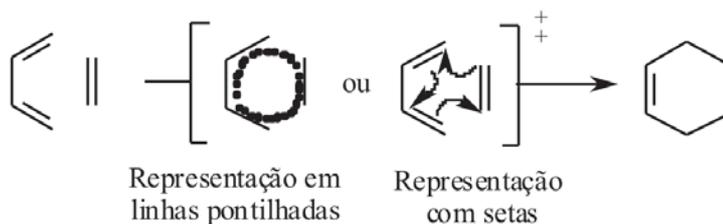
Tabela 1. Dienos e dienófilos típicos de reações de Diels-Alder.

Dienos				
				
1,3-butadieno	2,3-dimetil-1,3-butadieno	trans,trans-2,4-hexadieno	1,3-ciclo-pentadieno	1,3-ciclo-hexadieno
Dienófilos				
				
tetraciano-eteno	cis-1,2-diciano-eteno	cis-2-butenodioato de dimetila (maleato de dimetila)	trans-2-butenodioato de dimetil (fumarato de dimetila)	
				
anidrido 2-butenodíico (anidrido maleico)	butinodioato de dimetila (acetilenodicarboxilato de dimetila)	propenal (acroleína)	propenoato de metila (acrilato de metila)	

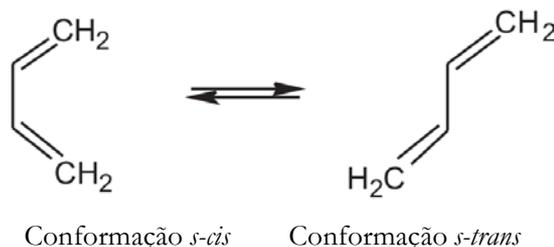
A localização dos grupos retirantes de elétrons e que liberam elétrons no dienófilo e no dieno podem ser invertidas sem reduzir o rendimento dos adutos. Os dienos com grupos retiradores de elétrons reagem rapidamente com dienófilos que contêm grupos que liberam elétrons.

A reação de Diels-Alder é altamente estereoespecífica, se tratando de uma adição com retenção da configuração do dienófilo no produto. Ela ocorre em uma etapa, uma vez que a quebra e a formação das ligações são simultâneas e por esta razão esta reação é dita para ser concertada.

ESTADO DE TRANSIÇÃO DA REAÇÃO DIELS-ALDER

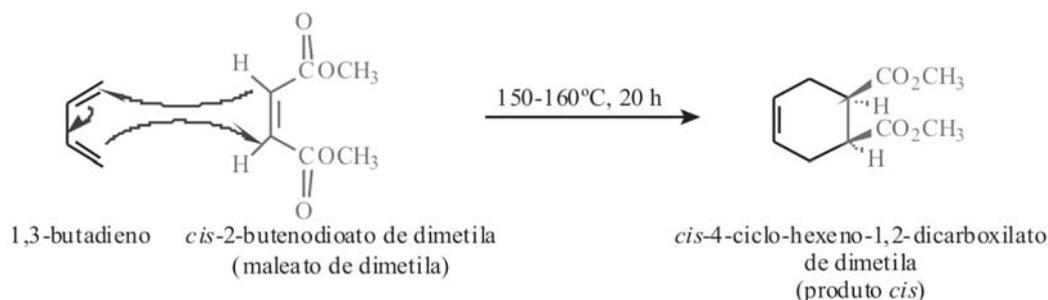


Os dienos reagem na configuração *s-cis* mais do que na *s-trans*.



Se a reação ocorresse na conformação *s-trans* iria produzir um anel de 6 membros com uma ligação dupla *trans* altamente tensionada.

Na reação de Diels-Alder, a estereoquímica do dienófilo se conserva.



A reação de Diels-Alder ocorre principalmente de um modo *endo* em vez de um *exo*, quando a reação é controlada cineticamente. *Endo* e *exo* são termos usados para designar a estereoquímica de anéis com ponte tal como biciclo [2.2.1] heptano, Figura 5. O ponto de referência é a ponte mais comprida. Um grupo que é *anti* para a ponte mais comprida (a ponte de 2 carbonos) é considerada *exo*; se estiver do mesmo lado é um *endo*. Para um melhor entendimento faça um estudo complementar¹.

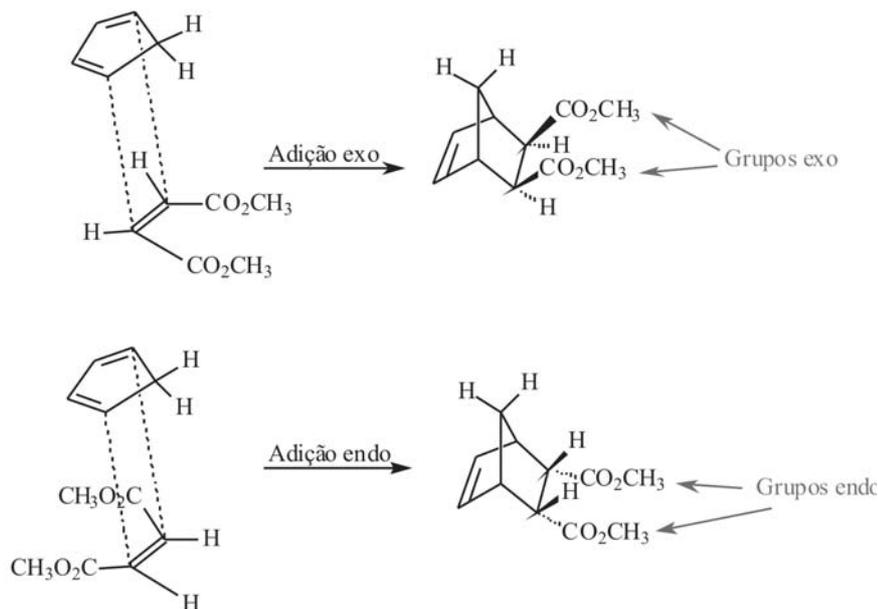
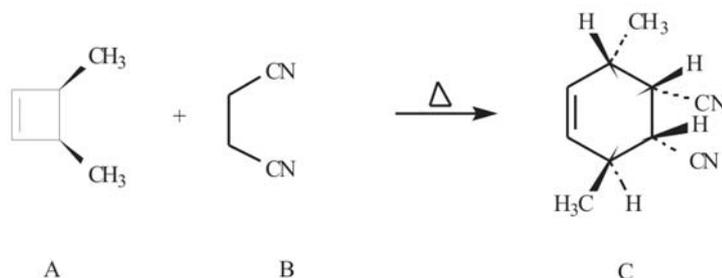


Figura 5. Formação de dois produtos, um em que os dois ésteres substituintes da estrutura bicíclica estão do mesmo lado (*cis*) da ponte de metileno e o outro em que eles estão do lado oposto da ponte. O primeiro é chamado de **aduto endo** e o segundo, de **aduto exo** (*exo*, para fora, *endo*, para dentro, ambos do grego).

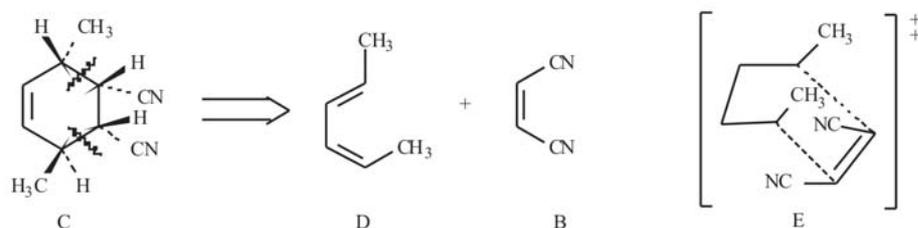


ATIVIDADES

1. Na presença do dienófilo B, o *cis*-3,4 dimetil-ciclo-buteno dá exclusivamente o diastereoisômero C por aquecimento. Explique usando mecanismos.



Aplicação dos conceitos: Parece que temos uma cicloadição. Podemos confirmar esta suspeita verificando a estequiometria dos átomos: C_6H_{10} (A) + $C_4H_2N_2$ (B) = $C_{10}H_{12}N_2$ (C). Trabalhando de trás pra frente pode-se ver que o ciclo-hexeno, C, se assemelha a um produto da adição de Diels-Alder de B a um isômero do 2,4-hexadieno. Como os dois grupos metila de C estão na relação *trans*, o dieno não pode ser simétrico, e a única escolha possível é o *cis, trans*-2,4-hexadieno, D:



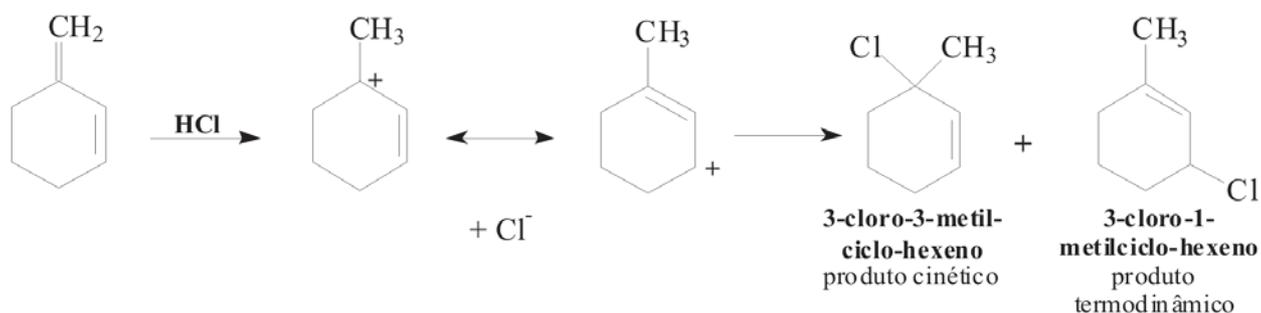
D deve resultar do isômero A pela abertura eletrocíclica do anel, térmica e conrotatória. A estereoquímica da cicloadição de B e D é *exo* ou *endo*? A investigação da posição relativa dos substituintes nos quatro centros relevantes mostra que ela é *endo*, como em E.

2. Para a seguinte reação. (1) forneça os principais produtos de adição 1,2 e 1,4 e (2) indique qual é o produto cinético e qual é o produto termodinâmico:

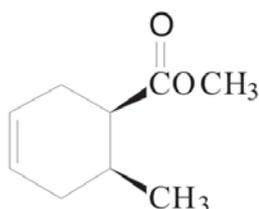


RESOLUÇÃO: Primeiro precisamos determinar qual dos carbonos terminais hibridizados em sp^2 do sistema conjugado será o carbono C-1. O próton estará mais apto a se adicionar ao carbono hibridizado em sp^2 indicado porque o carbocátion que é formado compartilha sua carga positiva com um carbono

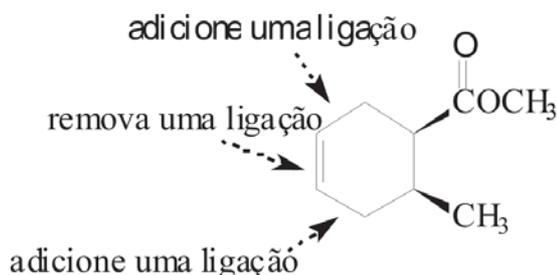
alílico terciário e com um carbono alílico secundário. Se o próton fosse adicionado ao carbono hibridizado em sp^2 no outro terminal do sistema conjugado, o carbocátion formado seria menos estável porque sua carga positiva seria compartilhada por um carbono alílico primário e outro carbono alílico secundário. Portanto, o 3-cloro-3-metilciclo-hexeno é o produto de adição 1,2 e o 3-cloro-1-metilciclo-hexeno é o produto da adição 1,4. O 3-cloro-3-metilciclo-hexeno é o produto cinético por causa da proximidade do íon cloreto ao carbono C-2, e o 3-cloro-1-metilciclo-hexeno é o produto termodinâmico porque sua ligação dupla mais substituída o torna mais estável.



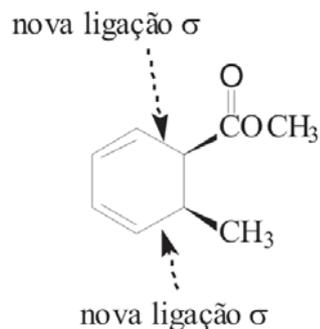
3. Qual dieno e qual dienófilo foram usados para sintetizar a seguinte substância?



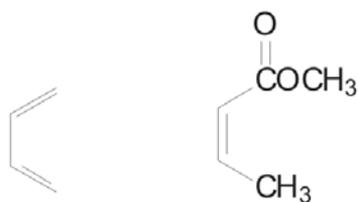
O dieno que foi usado para formar o produto cíclico possuía ligações duplas em ambos os lados da ligação dupla do produto. Sendo assim, acrescente as ligações δ , depois remova a ligação δ entre elas.



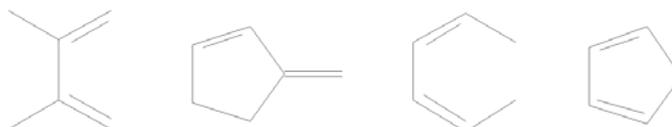
As novas ligações σ estão agora em ambos os lados das ligações duplas.



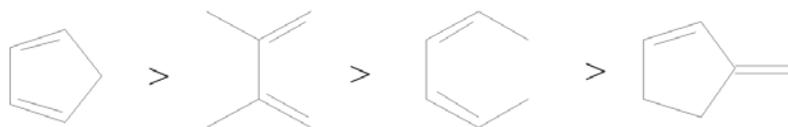
Apagar essas ligações σ e pôr uma ligação π entre os dois carbonos que estavam ligados pelas ligações σ leva à formação do dieno e do dienófilo.



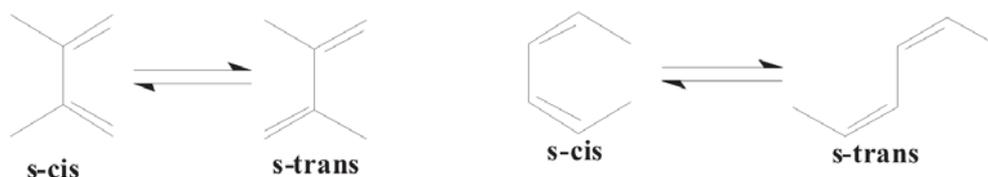
4. Liste os seguintes dienos em ordem decrescente de reatividade em uma reação de Diels-Alder:



Resolução: O dieno mais reativo possui a ligação dupla fechada em uma conformação *s-cis*, enquanto o dieno menos reativo não pode adquirir a conformação *s-cis* requerida porque está fechado em uma conformação *s-trans*.



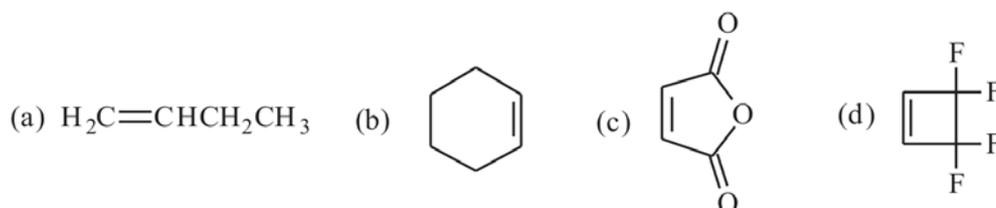
O 2,3-dimetil-1,3-butadieno e o 2,4-hexadieno possuem reatividade intermediária porque podem existir tanto na conformação *s-cis* quanto na conformação *s-trans*. O 2,4-hexadieno é menos apto a se apresentar na conformação *s-cis* requerida devido à interferência estérica entre os grupos metila terminais. Conseqüentemente, o 2,4-hexadieno é menos reativo que o 2,3-dimetil-1,3-butadieno.



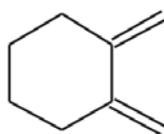
AUTO-AVALIAÇÃO



- O tratamento do 1,3,5-hexatrieno com dois equivalentes de bromo leva a quantidades moderadas do 1,2,5,6-tetrabromo-3-hexeno. Escreva um mecanismo para a formação deste produto.
- Classifique os seguintes alquenos como deficientes ou ricos em elétrons, em relação ao eteno. Explique suas respostas.

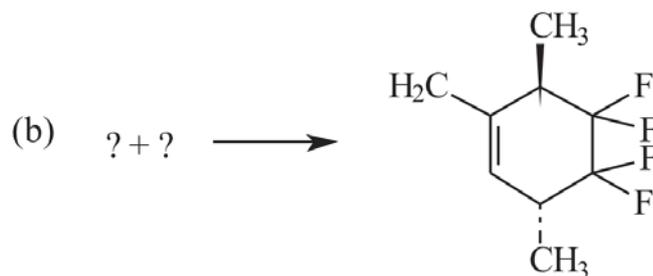
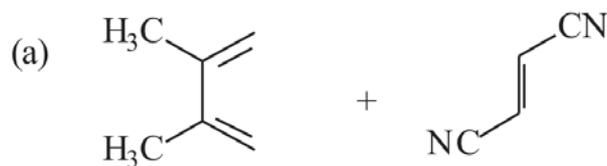


- A ligação do nitro-eteno, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHNO}_2$, é deficiente em elétrons e a do metóxi-eteno $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}_3$, rica em elétrons. Explique, usando estruturas de ressonância.
- Dê os produtos da cicloadição [4+2] do tetraciano-eteno com (a) 1,3-butadieno, (b) ciclo-pentadieno, (c) 1,2-dimetileno-ciclo-hexano. Observe:

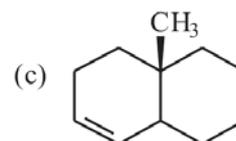
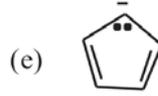
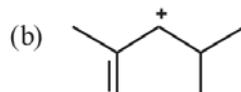
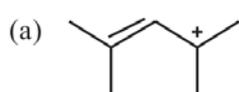


1,2-dimetileno-ciclo-hexano

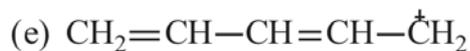
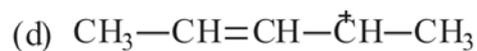
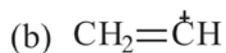
5. Dê as estruturas que faltam nos seguintes esquemas.



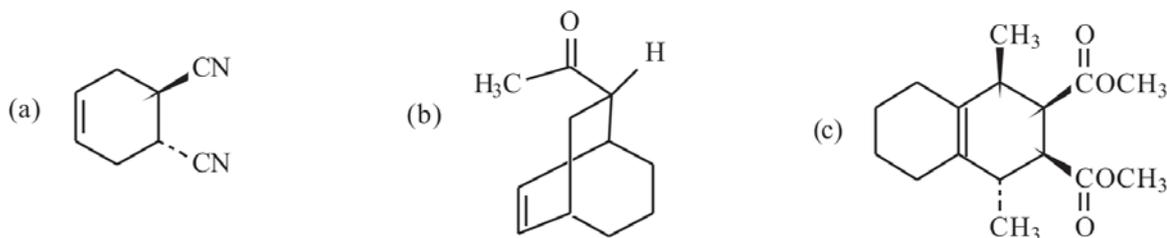
6. Desenhe todas as formas de ressonância e a representação do híbrido de ressonância apropriado das seguintes espécies.



7. Arranje os seguintes carbocátions na ordem decrescente de estabilidade. Desenhe todas as formas de ressonância possíveis de cada um.



8. Proponha sínteses para as seguintes moléculas usando reações de Diels-Alder.



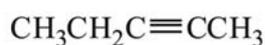
ALCINOS

Você viu na aula 7 da Unidade 5 a química dos alcenos, compostos contendo ligação dupla. Nesta aula você verá a química dos alcinos que são hidrocarbonetos cujas moléculas contem uma ligação tripla C-C. O acetileno o alcino mais simples, era muito empregado na indústria como matéria prima para a preparação de acetaldeído, ácido acético, cloreto de vinila e outros produtos químicos de importância, mas hoje, rotas mais eficientes dessas substâncias utilizam o etileno como matéria prima disponível. Embora alcinos não sejam tão abundantes na natureza quanto alcenos, na década de 1980 o interesse sobre esta classe foi retomado devido a descoberta de agentes antitumorais como a calicheamicina, um composto altamente reativo que causa danos ao DNA e impede a proliferação de células cancerígenas.

Alcinos são hidrocarbonetos alifáticos que apresentam uma ou mais ligações triplas $C\equiv C$ em suas estruturas. O alcino de estrutura mais simples é o acetileno formado por dois átomos de carbono. Os átomos de carbono da tripla ligação apresentam uma hibridização do tipo sp . No acetileno, cada um dos carbonos encontra-se ligado a um átomo de hidrogênio através da sobreposição dos orbitais sp com os orbitais s do hidrogênio. A ligação tripla é formada pela sobreposição dos orbitais sp de cada carbono para formar a ligação sigma (σ). Cada carbono tem dois orbitais p , os quais interagem para formar duas ligações pi (π).

A presença da tripla ligação nos alcinos confere uma estrutura linear a molécula, com ângulo de ligação de 180° . O comprimento da ligação $C\equiv C$ ($1,20 \text{ \AA}$) é menor que o da ligação $C=C$ e $C-C$, uma vez que a presença de três ligações (uma σ e duas π) entre os carbonos colocando-os mais próximos. A ligação $C_{sp}-H$ de alcinos terminais também é mais curta que a ligação $C_{sp^2}-H$ e $C_{sp^3}-H$, uma vez que o aumento do caráter σ do carbono sp torna-o mais eletronegativo. A mesma

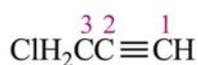
justificativa se aplica para a diferença de comprimento das ligações $C_{sp} - C_{sp^3} < C_{sp^2} - C_{sp^3}$.



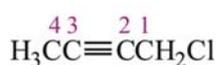
2-Pentino



1-Penten-4-ino



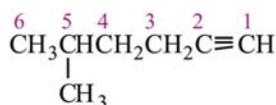
3-Cloropropino



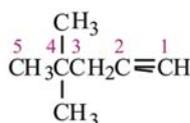
1-Cloro-2-butino



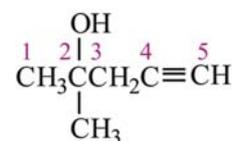
3-Butyn-1-ol



5-Metil-1-hexino

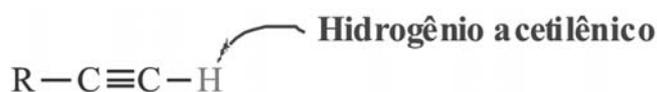


4,4-Dimetil-1-pentino



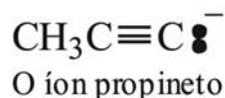
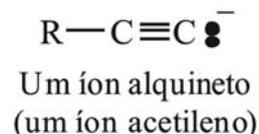
2-Metil-4-pentin-2-ol

Os acetilenos monossustituídos ou 1-alcinos são chamados de alcinos terminais. O hidrogênio ligado ao carbono da ligação tripla é chamado de hidrogênio acetilênico:



Um alcino terminal

O ânion obtido quando o hidrogênio acetilênico é removido é conhecido como íon alquineto ou íon acetileno muito útil em síntese.



PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

As propriedades dos alcinos são muito semelhantes as dos alcanos e alcenos. São solúveis em solventes orgânicos de baixa polaridade (hidrocarbonetos, CCl_4 , etc). Alcinos tem pontos de ebulição ligeiramente superiores aos dos alcanos e alcenos.

O hidrogênio ligado ao carbono de um alcino terminal é consideravelmente mais ácido do que aqueles ligados aos carbonos de um

alceno ou alceno devido a maior eletronegatividade do átomo de carbono *sp* do alcino.

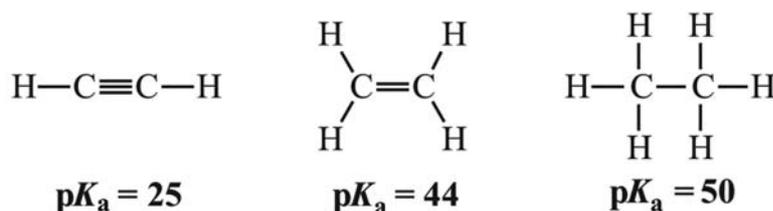


Figura 1: Valores de pK_a para o etino, o eteno e o etano

Os ânions formados pela desprotonação são importantes nucleófilos em síntese orgânica e apresentam os valores de basicidade oposto da acidez relativa de cada hidrocarboneto. Enquanto os alcinos terminais são mais ácidos do que a amônia, eles são menos ácidos do que os álcoois e menos ácidos do que a água.

Acidez Relativa



Basicidade Relativa



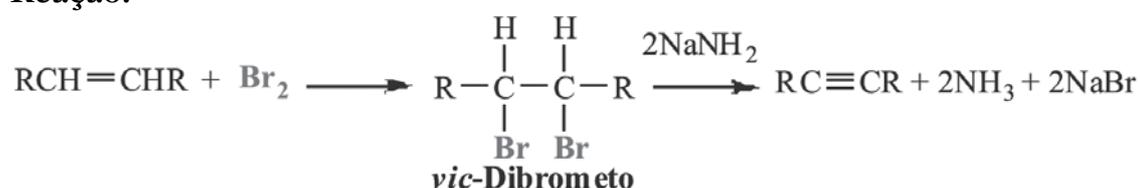
PREPARAÇÃO DE ALCINOS

Os dois métodos de preparação de alcinos são a reação de dupla eliminação de dialoalcenos e a reação de alquilação de alcinos terminais.

a) Dupla eliminação de dialoalcenos

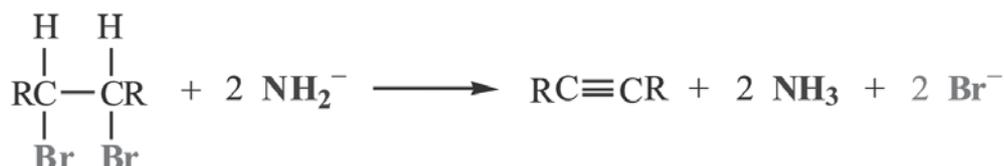
Os alcinos podem ser sintetizados via compostos denominados dialetos vicinais. Um dialeto vicinal é um composto contendo os halogênios em carbonos adjacentes. O dibrometo vicinal, por exemplo, pode ser sintetizado pela adição de bromo ao alceno. O *vic*-dibrometo pode, então, ser submetido a uma reação de desidralogenação dupla com base forte para produzir um alcino.

Reação:

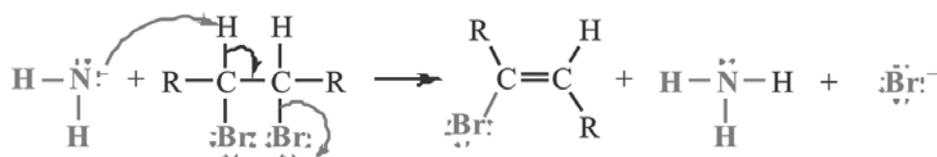


Mecanismo:

Etapa 1



Etapa 2



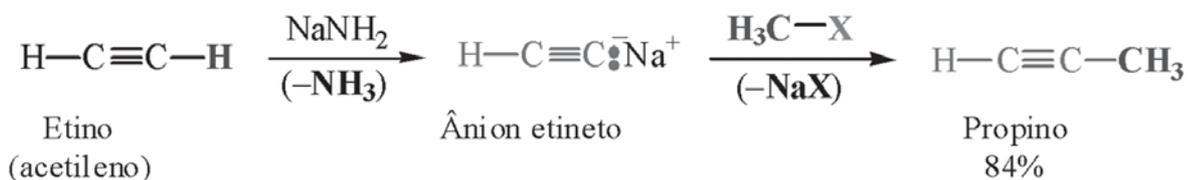
Íon amideto vic-Dibrometo Bromoalceno Amonia Íon brometo

O íon amideto fortemente básico provoca uma E2

Quando o produto final é um alcino terminal, deve-se empregar três equivalentes da base, uma vez que o hidrogênio do alcino terminal é suficientemente ácido e irá consumir a base na medida em que está sendo formado. Haloalquenos são intermediários da reação, formados durante a primeira etapa de eliminação.

b) Alquilação de alcinos terminais

Alcinos mais complexos podem ser preparados a partir de alcinos terminais. A desprotonação de alcinos terminais através de um tratamento com base forte (alquilítios) gera um ânion alquinil. O tratamento deste íon com um haleto de alquila primário fornece o produto de alquilação. O caráter básico do ânion alquinil promove a eliminação de haleto de alquila secundário e terciário.



Por exemplo em uma reação via mecanismo S_N2:

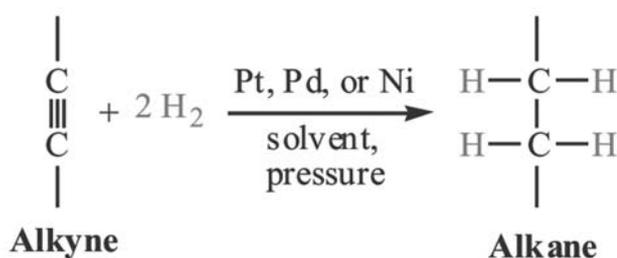


REAÇÕES DE ALCINOS

Da mesma forma que nos alcenos, a ligação π dos alcinos é rica em elétrons e sofre facilmente reação de adição eletrofílica. Como os alcinos possuem duas ligações π , dependendo do reagente e das condições, pode haver adição de duas moléculas do eletrófilo:

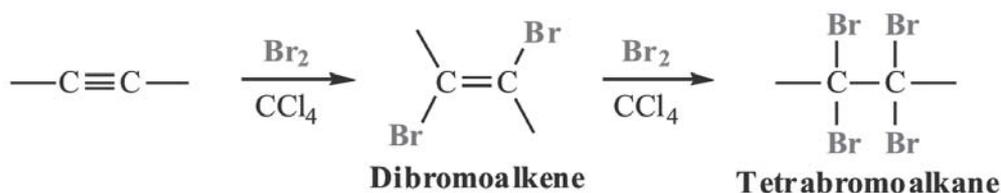
a) Adição de H_2

Na presença de catalisador (Pt, Pd ou Ni), a hidrogenação de alcinos leva à formação direta de alcanos. É quase impossível parar a redução no alceno.

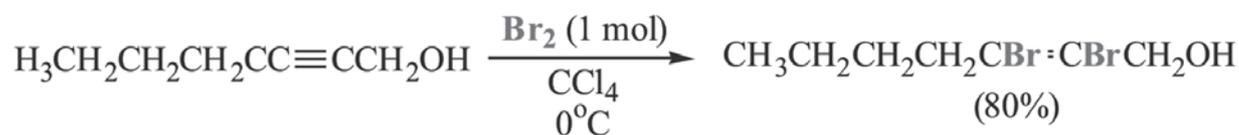
b) Adição de X_2

Cloro e bromo são adicionados a alcinos da mesma forma que se adicionam a alcenos. A adição de um equivalente de X_2 leva à formação de uma mistura de estereoisômeros de dialoalcenos.

O produto de adição é formado pela adição de dois equivalentes de X_2 . O mecanismo da reação é o mesmo apresentado para a adição de X_2 a alcenos.



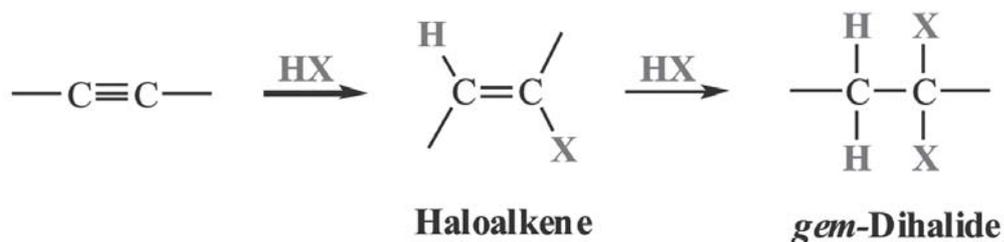
Exemplo:



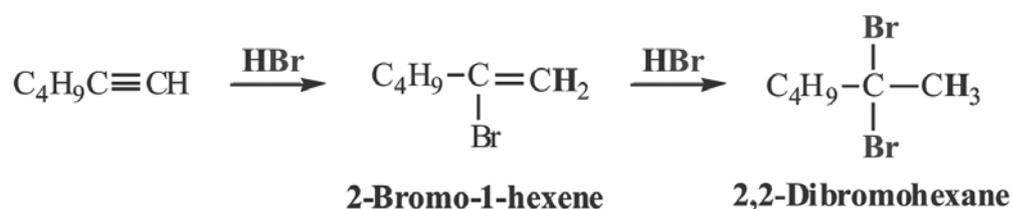
c) adição de H-X

A adição de HX a alcinos também obedece à regra de Markovnikov. O produto da adição de um equivalente de HX é um haleto vinílico, ao passo que um dialoalceno geminal é formado pela adição de dois equivalentes de HX.

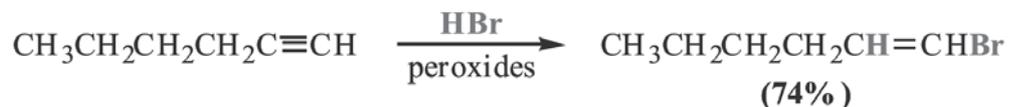
Quando alcinos não terminais estão envolvidos na reação, o produto é uma mistura de isômeros. O mecanismo da reação é semelhante ao apresentado anteriormente para os alcenos.



Exemplo:

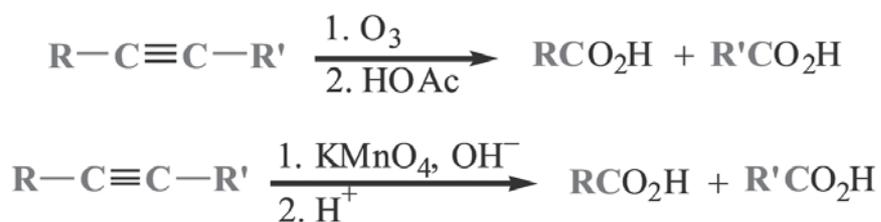


Uma adição anti-Markovnikov é obtida na presença de peróxidos.



g) Ozonólise de alcinos

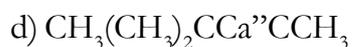
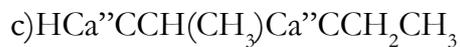
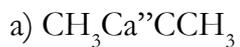
A ozonólise de alcinos, seguida de hidrólise, gera os mesmos produtos da clivagem com KMnO_4 sob condições drásticas.



ATIVIDADES

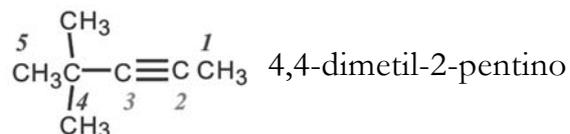
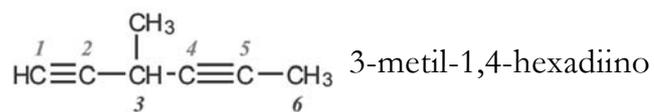
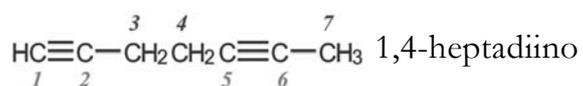
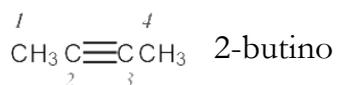


1) Qual a nomenclatura IUPAC dos alcinos a seguir:



Resposta:

A cadeia principal deve ser numerada pela extremidade mais próxima da ligação tripla.

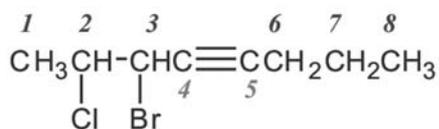


2) Desenhe a estrutura dos seguintes compostos:

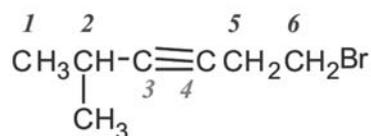
a) 3-bromo-2-cloro-4-octino

b) 1-bromo-5-metil-3-hexino

Resposta: Quando não há diferença na posição da tripla ligação, a cadeia deve ser numerada de modo que o substituinte receba a menor numeração.

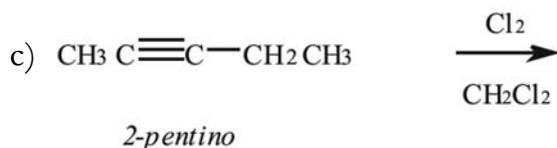
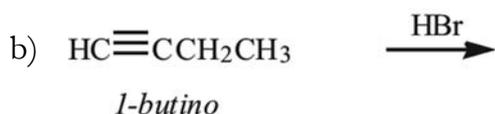
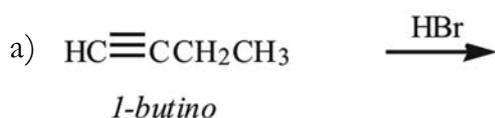


3-bromo-2-cloro-4-octino
(e não 6-bromo-7-cloro-4-octino)

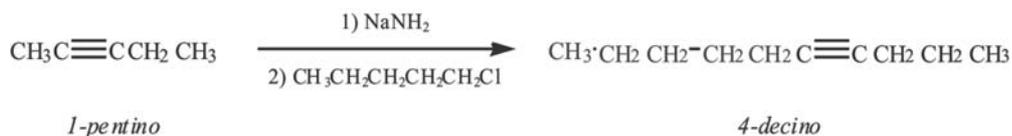
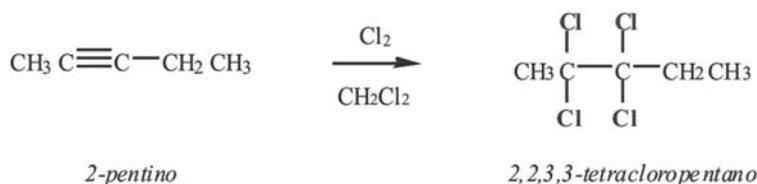


1-bromo-5-metil-3-hexino
(e não 6-bromo-2-metil-3-hexino)

3) Dê os produtos das reações abaixo:



Respostas:



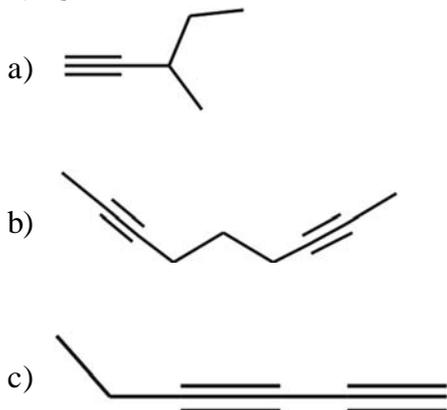
AUTO-AVALIAÇÃO



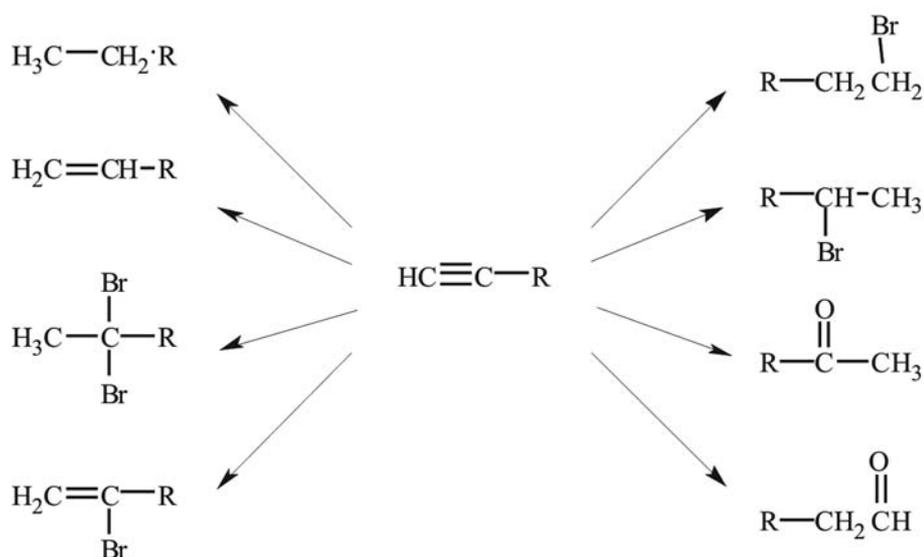
1) Escreva fórmulas estruturais para os seguintes alcenos e alcinos:

- a) 4-metil-2-pentino d) 4,5-dimetil-2-decino
 b) 3-etil-3-metil-1-pentino e) 3-sec-butil-1-octino
 c) 3-etil-1-heptino f) 1,3-hexadiino

2) Quais os nomes IUPAC dos compostos a seguir:

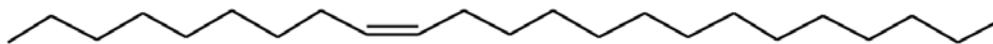


3) Quais os reagentes você usaria nas seguintes reações:

**Vicinal**

Palavra que deriva do latim *vicinus*, significa adjacente.

4) A muscalura é um feromônio produzido por fêmeas da mosca doméstica (*Musca domestica*) e tem sido utilizada em iscas para atrair e matar moscas em ambientes domésticos.



muscalura

Partindo do acetileno, 1-bromooctano e 1-bromotridecano, proponha uma síntese para esta substância. Utilize qualquer outro reagente que julgar necessário.

CONCLUSÃO

Nesta aula tivemos oportunidade de avaliar as reações dos dienos. Neste contexto, avaliamos as reações de dienos conjugados, compostos que possuem um sistema de três orbitais p paralelos, formando um sistema π deslocalizado. Avaliamos também os mecanismos de reação envolvidos e, por fim, resolvemos exercícios com o intuito de fixar os conceitos abordados.

Nesta unidade você estudou os **alcinos**, que são hidrocarbonetos insaturados, assim como os alcenos. Os alcinos ou hidrocarbonetos acetilênicos possuem pelo menos uma ligação tripla entre átomos de carbono e, os alquinos terminais (aqueles onde a ligação tripla encontra-se na extremidade da cadeia carbônica) possuem considerável acidez para um hidrocarboneto. No mais, outras propriedades químicas são semelhantes a alcanos e alcenos.

Você pode perceber, que de modo similar aos alcenos, as reações de adição são características dos alcinos. Outros alcinos podem ser obtidos a partir de reações de substituição.

Alguns compostos dessa classe possuem importância em síntese e outros, isolados de fontes naturais, são moléculas bioativas.

RESUMO

Nesta aula estudaremos um pouco mais os compostos em que três ou mais orbitais p paralelos participam da superposição do tipo π . Neste tipo de reação, os elétrons nos orbitais são compartilhados por três ou mais átomos sendo, portanto, deslocalizados e possível apenas para dienos conjugados. O sistema mais simples com este comportamento é o sistema 2-propenila, também chamada alila ou alílico. Neste sistema os três carbonos têm hibridização sp^2 , com os orbitais p perpendiculares ao plano



da molécula. Os **dienos** correspondem aos hidrocarbonetos poliinsaturados que contêm duas ligações duplas, as quais são classificadas como: **Cumulativas**: um carbono central participa das duas ligações, como no caso do aleno; **Conjugadas**: as ligações duplas se alternam ao longo da cadeia, como ocorre no 1,3-butadieno; **Isoladas**: quando um ou mais átomos de carbono saturados intervêm entre as ligações duplas, a exemplo do 1,4-pentadieno. Os dienos conjugados são mais estáveis do que os não conjugados. A reação de Diels-Alder é uma cicloadição concertada entre 1,3-dienos ricos em elétrons e dienófilos deficientes em elétrons, que leva a cicloexenos. Esta reação é estereoespecífica com relação à estereoquímica das ligações duplas e ao arranjo dos substituintes no dieno e no dienófilo. Ele segue a regra endo.

Um alcino é um hidrocarboneto que contém uma ligação tripla C-C. Os átomos de carbono do alcino possuem hibridização sp , e a ligação tripla consiste em uma ligação sigma $sp-sp$ e duas ligações pi $p-p$. Existem poucos métodos gerais de síntese de alcinos. Os dois melhores são a alquilação de um ânion acetileno com um haleto de alquila primário e a dupla eliminação de HX a partir de um dialeto vicinal.

A química de alcinos é denominada pelas reações de adição eletrofílica similar aquelas dos alcenos. Os alcinos reagem com HBr e HCl para produzir haletos de vinila e com Br_2 e Cl_2 para produzir 1,2-dialetos vicinais.

Os alcinos podem ser reduzidos para produzir alcinos e alcanos. A redução completa da ligação tripla sobre o catalisador de hidrogenação de paládio produz um alceno; a redução parcial pela hidrogenação catalítica sobre o catalisador de *Lindlar* rende um alceno *cis*.

Os alcinos terminais são fracamente ácidos. O hidrogênio do alcino pode ser removido por base forte como o íon amideto $^-NH_2$ para produzir um ânion acetileno. Um ânion acetileno age como um nucleófilo e pode deslocar um íon haleto a partir de um haleto de alquila primário na reação de alquilação.

PRÓXIMA AULA

Na próxima unidade será estudada a química dos compostos aromáticos. O principal representante desta classe é o benzeno, um composto cíclico que possui como principal característica a deslocalização de seus pares de elétrons.



REFERÊNCIA

BRUICE, P.Y. **Química Orgânica**. v. 1. 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

MC MURRY, John. **Química Orgânica**. v. 1. 6 ed. São Paulo: Thomson, 2005.

SOLOMOS, T.W.G.; CRAIG, B. F. **Química Orgânica**. v. 1. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

VOLLHARDT, K. P. C; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: Estrutura e Função**. 4 ed. Porto Alegre: Bookman, 2004.