

Alcinos

Gabriel Braun



4E.1 Os alcinos

4E.1 Os alcinos

Os alcinos são hidrocarbonetos que apresentam uma ou mais ligações triplas carbono-carbono. Em cadeias abertas com apenas uma ligação tripla, a fórmula geral é C_nH_{2n-2} , o que mostra que esses compostos possuem ainda menos hidrogênios do que os alcenos e os alcanos correspondentes. Em muitos textos, os alcinos também são chamados de **acetilenos**, em referência ao etino, C_2H_2 , conhecido tradicionalmente como acetileno.

Os alcinos estão menos difundidos na natureza do que os alcenos, mas também têm grande importância prática. O etino, por exemplo, já foi amplamente utilizado como combustível em maçaricos devido à elevada temperatura de sua chama quando queimado em oxigênio. Além disso, a presença da ligação tripla $C\equiv C$ confere a esses compostos comportamento químico característico e grande utilidade como intermediários em síntese orgânica, permitindo a obtenção de uma ampla variedade de outras substâncias orgânicas.

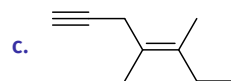
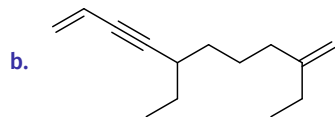
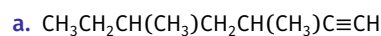
Nível 1

4E.01

Represente as fórmulas estruturais e os nomes para todos os alcinos que apresentam a fórmula C_5H_8 .

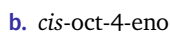
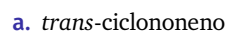
4E.02

Nomeie sistematicamente os alcinos:



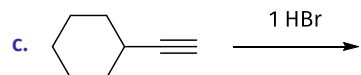
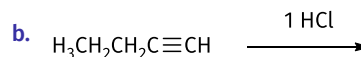
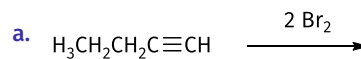
4E.03

Proponha uma síntese para os alcenos a partir de alcinos:



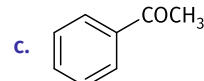
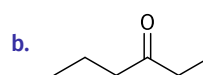
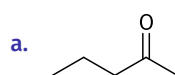
4E.04

Represente os produtos principais formados a partir das reações:



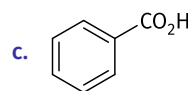
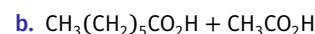
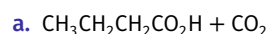
4E.05

Represente os alcinos precursores dos seguintes compostos carbonílicos por hidratação:



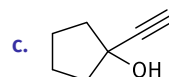
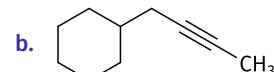
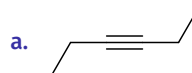
4E.06

Represente os alcinos que são transformados nos seguintes compostos por meio de clivagem oxidativa com permanganato de potássio:



4E.07

Proponha uma síntese para conversão de um alcino terminal nos compostos apresentados a seguir. Caso haja a possibilidade de obtenção dos produtos por mais de uma rota sintética, apresente as alternativas.

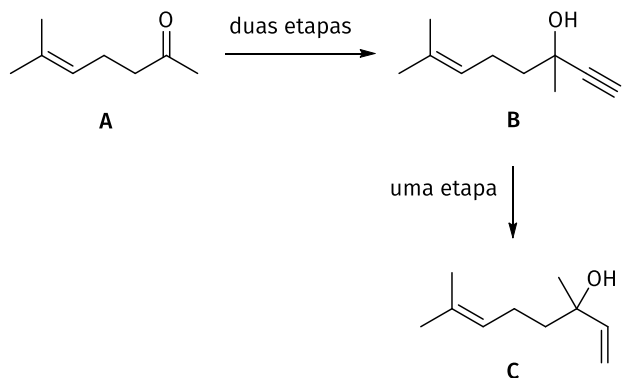


4E.08

Proponha uma síntese para a preparação do *cis*-pent-2-eno a partir de propino

4E.16

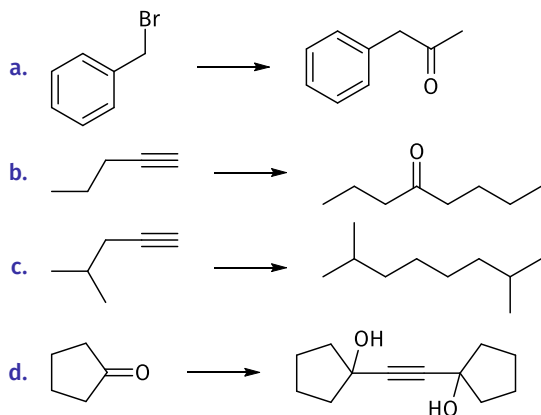
O álcool **B** é um importante intermediário na síntese industrial do linalol **C**, um monoterpene utilizado como fragrância em muitos produtos, como sabonetes e artigos de limpeza.



- Indique os reagentes necessários para converter **A** em **B**.
- Indique os reagentes necessários para converter **B** em **C**.
- Represente a estrutura do produto esperado do tratamento do composto **B** com hidrogênio na presença de 5% Pd/C.

4E.17

Proponha rotas de síntese para as seguintes transformações:

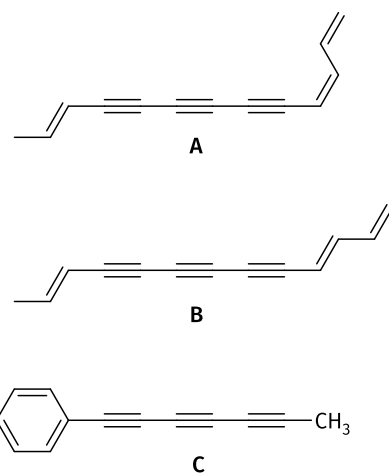


4E.18

Proponha uma rota de síntese para o ciclodecino a partir de acetileno e quaisquer outros reagentes que julgar necessários.

4E.19

Os compostos **A** e **B** foram isolados das flores de açafrão (*Carthamus tinctorius*), e o composto **C**, das folhas e flores do picão (*Bidens pilosa*). Todos eles apresentam atividade nematocida.



- Nomeie esses alcinos sistematicamente.
- Nomeie os produtos obtidos pela hidrogenação catalítica de cada composto na presença de excesso Pt/H₂ em condições em que não há redução do anel aromático.
- Nomeie o produto da hidrogenação do composto **A** na presença de Pd–CaCO₃?

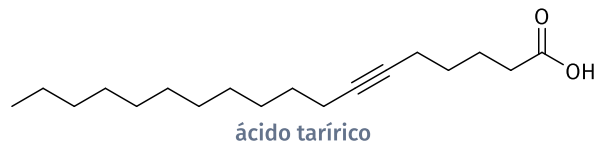
4E.20

Represente o produto esperado do tratamento do pent-1-ino com os seguintes reagentes:

- Br₂ em excesso
- Na em amônia líquida
- H₂ na presença de Pd/C
- HCl em excesso
- Metanol na presença de Hg(OAc)₂ e H₂SO₄

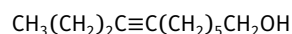
4E.21

Represente as fórmulas estruturais dos produtos obtidos da ozonólise do ácido tarírico.



4E.22

Alguns feromônios, substâncias químicas utilizadas na comunicação entre indivíduos de uma mesma espécie, são constituídos por uma mistura de alcenos *E* e *Z*. O alcino representado a seguir é obtido durante a síntese do feromônio sexual de *Grapholita molesta*, uma mariposa que é uma das principais pragas das plantações de pêssego.



Represente as estruturas dos produtos resultantes da reação desse alcino com os seguintes reagentes:

- H₂(1 mol)/Pd–BaSO₄
- Na em amônia líquida

4E.23

Considerando que o but-1-ino e o but-2-ino apresentam temperaturas de ebulição iguais a 81°C e 26°C, respectivamente, resolva o que se pede:

- a. **Compare** os momentos de dipolo dessas moléculas.
- b. **Explique** por que o but-2-ino possui maior temperatura de ebulição que seu isômero.

Gabarito: Nível 2

Gabarito: Nível 1

- 4E.01** pent-1-ino – $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 pent-2-ino – $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$
 3-metilbut-1-ino – $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$
- 4E.02** a. 3,5-dimetilhept-1-ino
 b. 5,8-dietilnona-1,8-dien-3-ino
 c. (E)-3,5-dimetilhept-4-en-1-ino
- 4E.03** a. Reagente – ciclononino. Reações – $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{l})$. Produto – trans-ciclononeno.
 b. Reagente – oct-4-ino. Reações – $\text{H}_2/\text{Lindlar}$. Produto – cis-oct-4-eno.
 c. Reagente – 1,4-dicicloexilbut-2-ino. Reações – $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{l})$. Produto – (E)-1,4-dicicloexilbut-2-eno.
- 4E.04** a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CBr}_2\text{CHBr}_2$
 b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}_2$
 c. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}(\text{Br})=\text{CH}_2$
- 4E.05** a. pent-1-ino – $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 b. hex-3-ino – $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$
 c. feniletino – $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$
- 4E.06** a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
 b. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CCH}_3$
 c. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$
- 4E.07** a. Produto – hex-3-ino. Rota 1 – reagente but-1-ino. Reações – (i) NaNH_2 (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$. Rota 2 – reagente acetileno. Reações – (i) NaNH_2 (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (iii) NaNH_2 (iv) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$.
 b. Produto – $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$. Reagente – propino. Reações – (i) NaNH_2 (ii) $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$.
 c. Produto – 1-etinilciclopentanol. Reagente – acetileno. Reações – (i) NaNH_2 (ii) ciclopentanona (iii) H_3O^+ .
- 4E.08** Reagente – propino. Reações – (i) NaNH_2 (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (iii) $\text{H}_2/\text{Lindlar}$. Produto – cis-pent-2-eno.

- 4E.09** a. $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
 b. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$
 c. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 d. $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$
 e. $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$
 f. $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CCH}=\text{CH}_2$
 g. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 h. $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$
 i. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 j. $\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 k. $\text{c-C}_5\text{H}_9\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$
 l. $\text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$
- 4E.10** a. hexa-1,3-diino
 b. 3,4-dimetiloct-3-en-5-ino
 c. etinilciclopropano
 d. 4,4-diclorobut-1-ino
 e. 5-butil-2-metilocta-1,3-dien-7-ino
 f. 2,5-dimetilhex-1-en-3-ino
 g. hepta-1,5-diino
 h. 1-metil-1-(prop-2-in-1-il)ciclopenta-1,3-dieno
- 4E.11** a. Reagente – acetileno. Reações – (i) NaNH_2 (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (iii) $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Produto – butan-2-ona.
 b. Reagente – acetileno. Reações – (i) NaNH_2 (ii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (iii) NaNH_2 (iv) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. Produto – hept-3-ino.
 c. Reagente – acetileno. Reações – (i) NaNH_2 (ii) CH_3I (iii) NaNH_2 (iv) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ (v) H_3O^+ . Produto – $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- 4E.12** Reagente – acetileno. Reações – (i) NaNH_2 (ii) $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (iii) $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Produto – heptan-2-ona.
- 4E.13** a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}^-$
 b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}^- > \text{CF}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}^- > \text{CH}_3\text{CF}_2\text{C}\equiv\text{C}^-$
 c. $\text{NH}_2^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^- > \text{CF}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$
- 4E.14** a. (Z)-tricos-9-eno
 b. tricos-9-ino – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$
 c. Reagente – acetileno. Reações – (i) NaNH_2 (ii) 1-bromooctano (iii) NaNH_2 (iv) 1-bromotridecano (v) $\text{H}_2/\text{Lindlar}$. Produto – muscalura.
 d. Reagente – tricos-9-ino. Reações – $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{l})$. Produto – (E)-tricos-9-eno.
- 4E.15** a. Reagente – penta-1,4-diino. Reações – (i) NaNH_2 (ii) etanal (iii) H_3O^+ . Produto – álcool A.
 b. $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{CH}_3$
 c. São necessários 2 equivalentes de EtMgBr porque um equivalente desprotona o grupo $-\text{OH}$ e o outro desprotona o alcino terminal.
- 4E.16** a. Reações – (i) $\text{HC}\equiv\text{CMgBr}$ (ii) H_3O^+
 b. Reações – $\text{H}_2/\text{Lindlar}$
 c. 3,7-dimetiloctan-3-ol
- 4E.17** a. Reagente – $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. Reações – (i) $\text{NaC}\equiv\text{CH}$ (ii) $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Produto – $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$.
 b. Reagente – pent-1-ino. Reações – (i) NaNH_2 (ii) 1-bromopropano (iii) $\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$. Produto – octan-4-ona.
 c. Reagente – 3-metilbut-1-ino. Reações – (i) NaNH_2 (ii) 1-bromo-2-metilpropano (iii) H_2/Pd . Produto – 2,7-dimetiloctano.
 d. Reagente – acetileno. Reações – (i) 2 equivalentes de NaNH_2 (ii) 2 equivalentes de ciclopentanona (iii) H_3O^+ . Produto – diol acetilênico do enunciado.

4E.18 Reagente – acetileno. Reações – (i) 2 equivalentes de NaNH_2
(ii) $\text{Br}(\text{CH}_2)_8\text{Br}$ em alta diluição. Produto – ciclodecino.

- 4E.19** a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CBr}_2\text{CHBr}_2$
b. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$
e. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$

- 4E.20** a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CBr}_2\text{CHBr}_2$
b. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_3$
e. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3$

4E.21 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
 $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$

- 4E.22** a. $(Z)\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$
b. $(E)\text{-CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$

- 4E.23** a. O but-1-ino tem momento de dipolo maior. O but-2-ino tem momento de dipolo muito menor, praticamente nulo.
b. O but-2-ino tem maior temperatura de ebulição porque é mais simétrico e apresenta melhor empacotamento molecular, intensificando as forças de dispersão.