Química Orgânica I

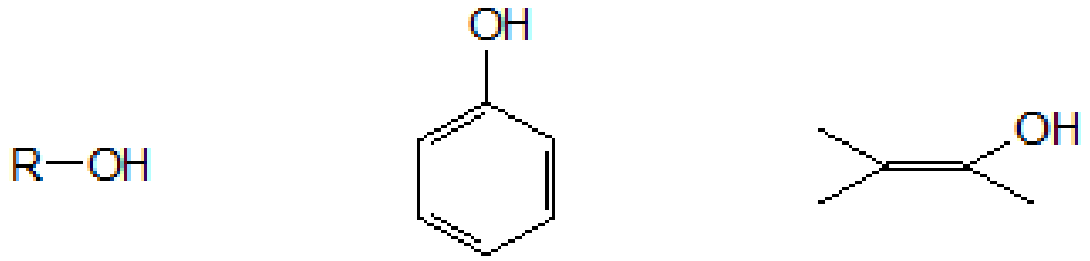
Profa. Dra. Alceni Augusta Werle
Profa. Dra. Tania Márcia do Sacramento Melo

Álcoois, Éteres e Haletos de Alquila

Aula 8

1- Álcoois:

- Álcoois são compostos que possuem um ou mais grupos hidroxila ligados a carbono sp^3. Quando a hidroxila está ligada a um carbono sp^2 de sistema aromático, o composto é denominado de fenol e quando estiver ligado a um carbono sp^2 de dupla ligação normal o composto é denominado de enol.

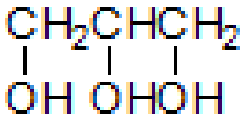


Álcool Fenol Enol

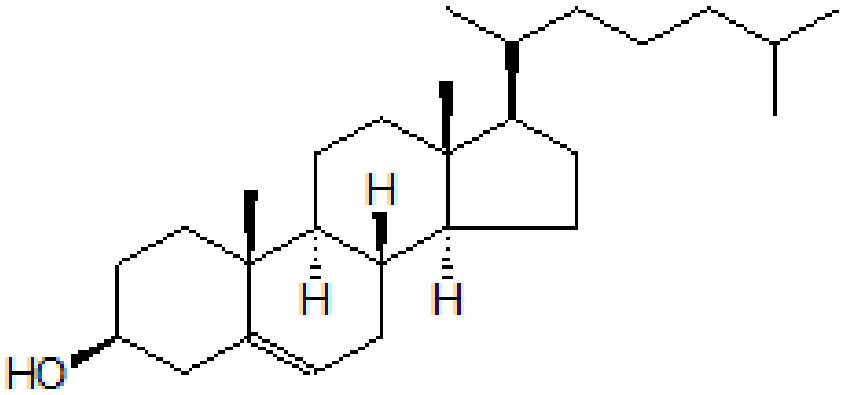
Os álcoois são substâncias de grande importância industrial, farmacológica e biológica. Alguns exemplos são apresentados a seguir:

Etanol

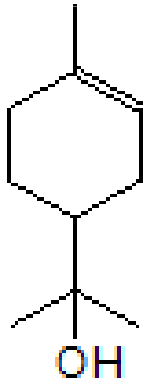
Etilenoglicol



Glicerol



Colesterol

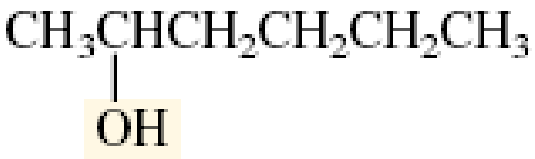


α-terpinol

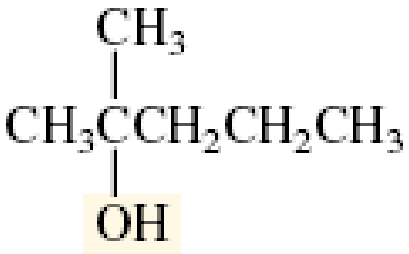
Nomenclatura

- Nomenclatura sistemática: A nomenclatura dos álcoois deriva dos hidrocarbonetos correspondentes, substituindo-se a última vogal pelo sufixo ol, e o nome é precedido de um número indicativo da posição da hidroxila. A numeração da cadeia é feita de modo que a hidroxila receba a menor numeração possível.

Etanol

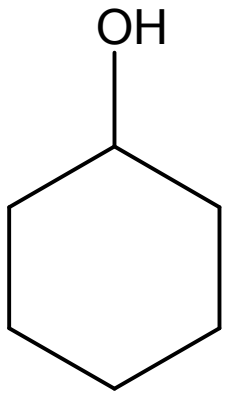


2-Hexanol

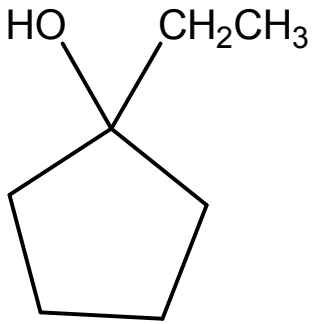


2-Metil-2-pentanol

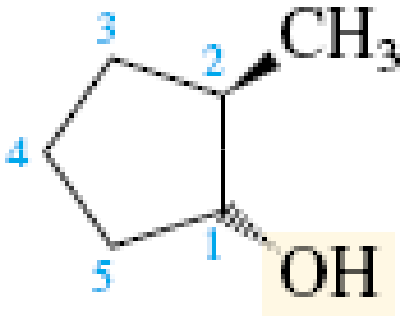
Os álcoois cíclicos são chamados de ciclo-alcanóis



Cicloexanol



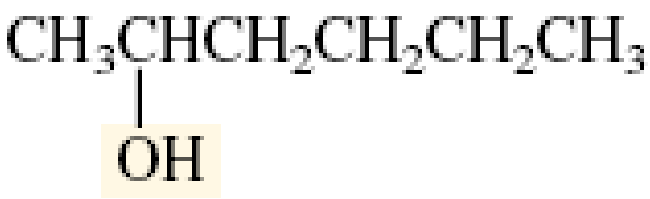
1- Etilciclopentanol



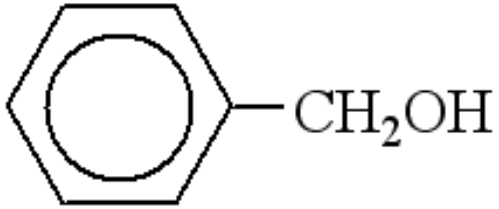
Trans-2-metilciclopentanol

- Nomenclatura comum:

Outra forma de identificar os álcoois é colocar o nome álcool seguido da indicação do grupo alquila, como: álcool metílico , álcool etílico, álcool isopropílico, e outros.



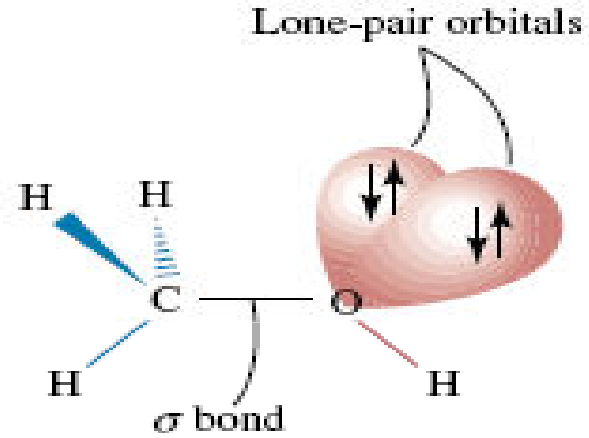
Álcool 1-metilpentílico



Álcool benzílico

Propriedades Estruturais e Físicas dos Álcoois

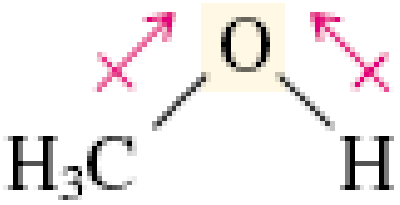
O átomo de oxigênio tem hibridização sp3



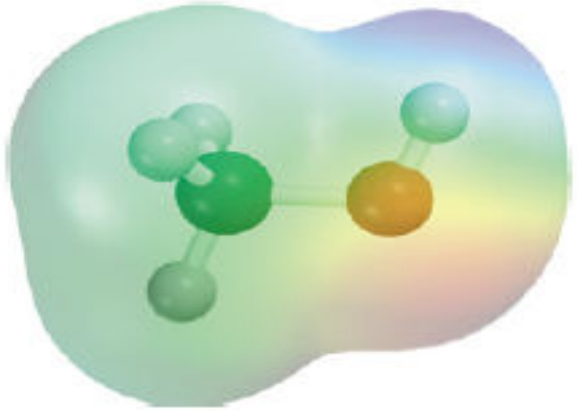
C—O—H angle = 108.5°
C—O bond distance = 142 pm

- A ligação covalente O-H é menor e mais forte do que a ligação C-H.

•Devido a eletronegatividade do oxigênio, os álcoois, têm polaridade considerável .



Methanol
($\mu = 1.7$ D)



Methanol (CH_3OH)

- O hidrogênio da hidroxila é capaz de fazer ligações de hidrogênio com outras moléculas de álcool. Portanto, apresentam temperaturas de ebulição mais elevadas quando comparadas às dos hidrocarbonetos correspondentes.

$CH_3CH_2CH_3$	CH_3CH_2OH
Propane ($\mu = 0$ D)	Ethanol ($\mu = 1.7$ D)
bp: $-42°C$	bp: $78°C$

Tabela 1- Propriedades Físicas dos Álcoois

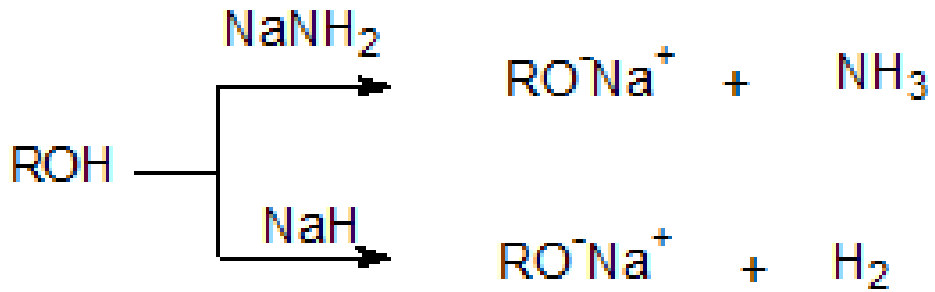
Nome	p.e. (°C)	Solubilidade em água (g/100g de H_2O)
Metanol	64,5	∞
Etanol	78,3	∞
1-Propanol	97,0	∞
1-Butanol	118,0	7,9
1-Pentanol	138	2,3
terc-butanol	108	10,0

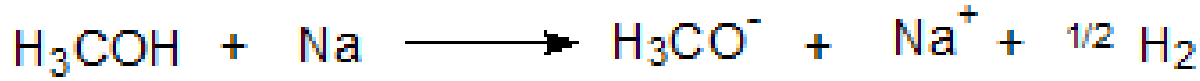
•Quanto a solubilidade, os álcoois até 3 carbonos são solúveis em água, em qualquer proporção, porém, com o aumento da cadeia lipofílica, a solubilidade diminui.

•Metanol e etanol são excelentes solventes para compostos polares e até mesmo sais, devido a semelhança estrutural com a água.

Acidez e basicidade dos álcoois

- Como a água, os álcoois são fracamente ácidos e básicos.
- Metanol: pKa= 15,54 Etanol: pKa= 16,0
- Os álcoois reagem com os metais alcalinos e com as bases fortes, como o hidreto de sódio (NaH) e o amideto de sódio ($NaNH_2$), gerando íons alcóxido.





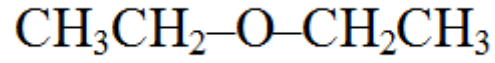
Os alcóxidos, formados a partir dos álcoois são bases mais fortes do que os hidróxidos. Estas bases são muito utilizadas em síntese orgânica por serem mais solúveis em solventes orgânicos, comparativamente ao hidróxido de sódio e de potássio.

2- Éteres

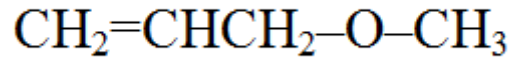
Os éteres são compostos que possuem um átomo de oxigênio ligado a dois átomos de carbonos, independentemente da hibridação.

A fórmula geral dos éteres pode ser representada da seguinte maneira:

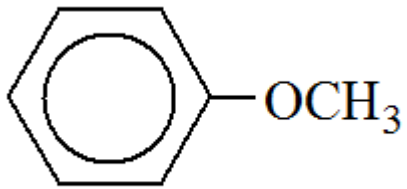
R_1 –O- R_1 – éter simétrico



R_1 –O- R_2 – éter assimétrico

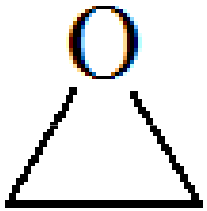


R –O- Ar – éter assimétrico

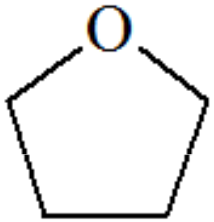


Ar –O- Ar – éter simétrico

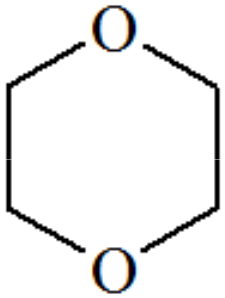
Os éteres cíclicos:



Óxido de etileno



THF

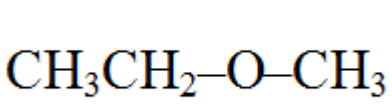


Dioxano

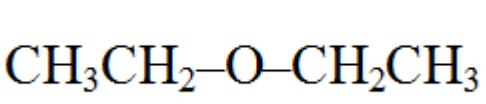
Os éteres cíclicos que têm anel de três membros são denominados de oxiranos, e o principal representante é o óxido de etileno.

Nomenclatura

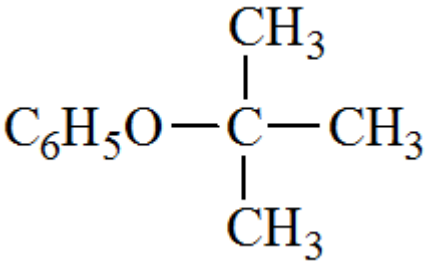
- Nomenclatura comum: os nomes dos substituintes orgânicos em ordem alfabética, são seguidos pela palavra éter.



Etil metil éter



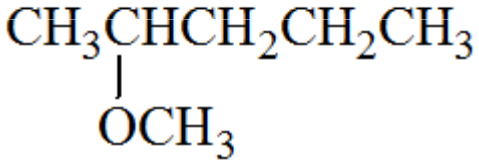
Dietil éter



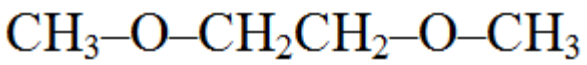
t-butil fenil éter

Nomenclatura sistemática: O RO é considerado um substituinte alcóxido.

- A cadeia alquila menor faz parte do grupo alcóxi e a maior define o alcano.



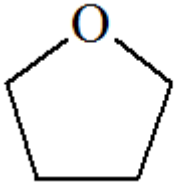
2-Metóxipentano



1,2-Dimetóxietano

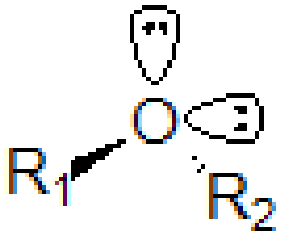
- Éteres cíclicos

Oxaciclopropano ou oxirano
(óxido de etileno)



Oxaciclopentano
Tetrahidrofurano

Propriedades Estruturais e Físicas dos Éteres



O átomo de oxigênio tem hibridização sp^3 . A ligação desse átomo com os grupos substituintes não é linear, formando um ângulo próximo a 110°. Por isso, o momento dos dipolos das ligações C-O se somam, e as moléculas dos éteres são fracamente polares.

A fraca polaridade dos éteres determina que esses apresentem temperatura de ebulição ligeiramente superior aos alcanos correspondentes, porém muito inferiores aos álcoois de massa molar similar.

Tabela 2- Temperatura de ebulição dos éteres

ETER	Temperatura de ebulição (°C)
Dimetil éter	-24
Etil metil éter	10,8
Etil propil éter	63,6
Dibutil éter	142,0
tetraidrofurano	66

Muitos éteres são imiscíveis em água, outros como o éter etílico dissolve 1, 5 % em água e a água dissolve 7,5 % em éter. Já os éteres como o tetrahidrofurano (THF) e o dioxano são solúveis em água em qualquer proporção. Entretanto, para éteres de cadeias lineares, de forma similar às demais funções, a solubilidade em água diminui com o aumento do tamanho da cadeia carbônica.

3- Haletos de Alquila

Os haletos de alquila são compostos que possuem um halogênio ligado a um grupo alquila.

$CHCl_3$ CCl_4 CH_3CH_2F

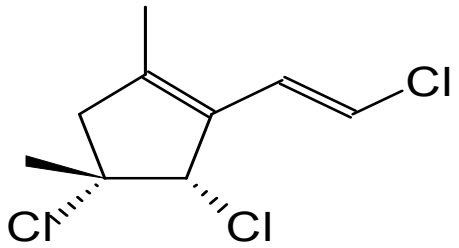
Além da importância em síntese orgânica, os haletos de alquila também têm grande importância industrial e no cotidiano

O tetracloreto de carbono e triclorometano são empregados como solventes industriais.

O número de haletos de alquila naturais conhecidos ainda é pequeno (cerca de 2.600 compostos) e a maioria deles isolados de organismos marinhos.

Alguns desses compostos são muito tóxicos. Também foram identificados haletos de alquila naturais com atividade biológica.

Exemplo: Plocameno B, isolado da alga vermelha (*Plocamiun violaceum*), possui atividade inseticida contra larvas de mosquito, semelhante ao DDT.

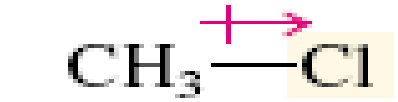


Plocameno B

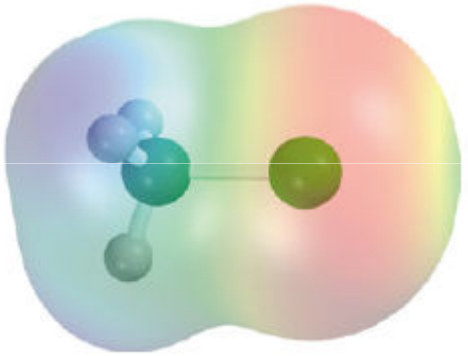
Propriedades Estruturais e Físicas dos Haletos de Alquila

- Nos haletos de alquila a ligação carbono-halogênio é feita pelo entrosamento de orbital híbrido do carbono sp^3 com um orbital 2p, 3p, 4p e 5p, respectivamente, do flúor, cloro, bromo e iodo. O comprimento da ligação aumenta à medida que aumenta o tamanho do átomo de halogênio, assim a ligação C–F tem um comprimento de 1,39 Aº, ao passo que a ligação C–I tem um comprimento de 2,14 Aº.

Como os halogênios são mais eletronegativos que o carbono a ligação C–X é polarizada (C=2,5; F=4,0; Cl=3,5; Br=2,8; I=2,5).

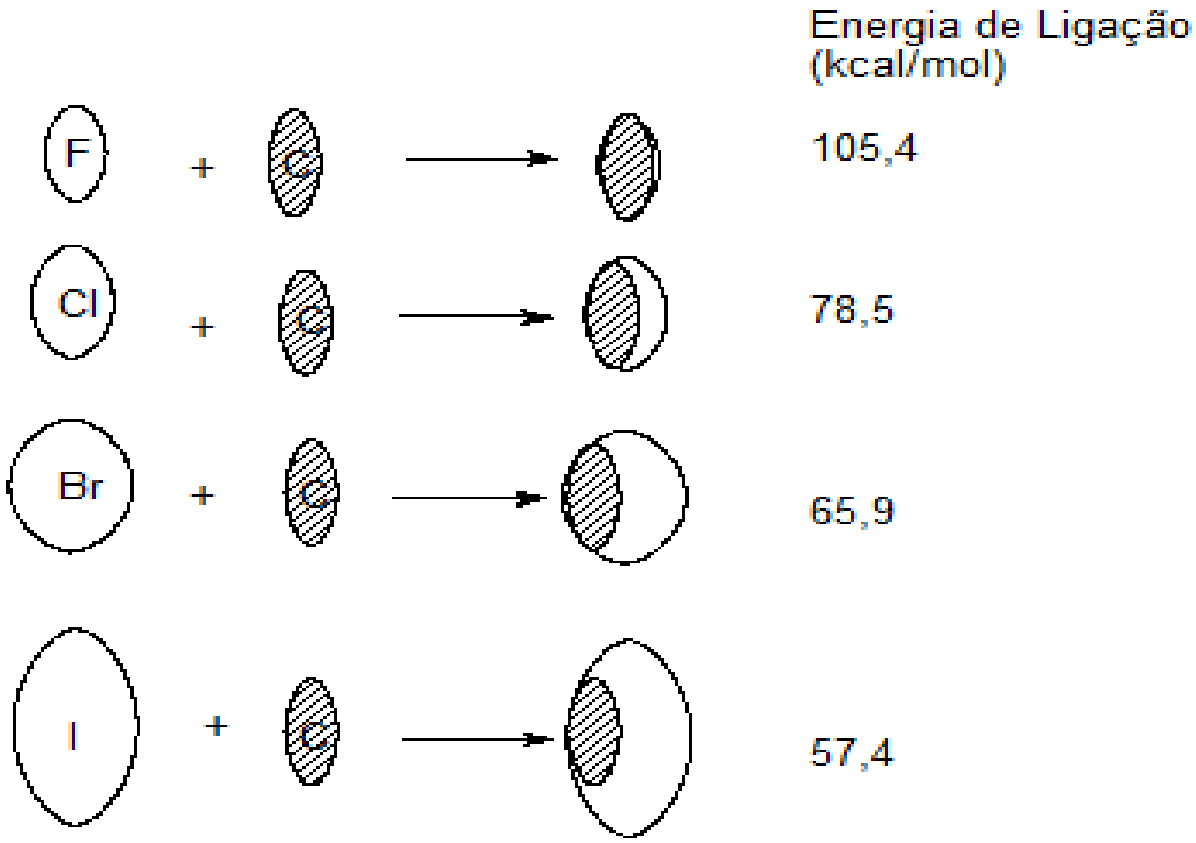


Chloromethane
(μ = 1.9 D)



A energia de ligação entre o átomo de carbono e halogênio, depende do entrosamento entre os orbitais atômicos e influencia na reatividade dos haletos de alquila.

Entrosamento entre o orbital do carbono e os dos halogênios



Devido ao ótimo entrosamento entre o orbital do carbono e do flúor os fluoretos de alquila são pouco reativos frente a reações iônicas.

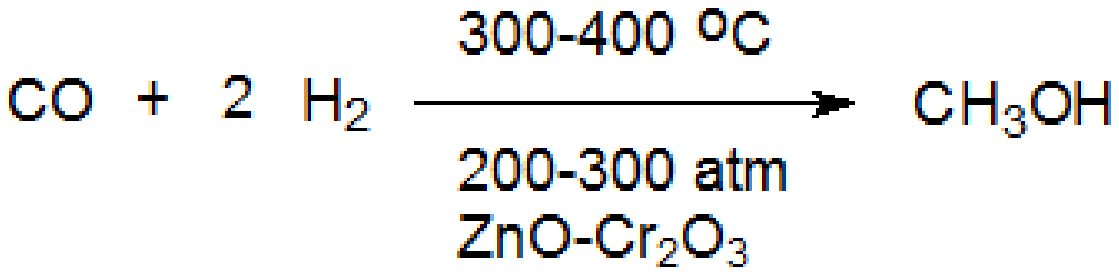
Tabela 3- Temperatura de ebulição dos haletos de alquila

HALETO	Temperatura de ebulição (ºC)
Fluoreto de metila	-79
Cloreto de metila	-23,7
Brometo de metila	4,6
Iodeto de metila	42,3
Cloreto de etila	13,1
Brometo de etila	38,4
Brometo de butila	101,6
Brometo de isobutila	91,3
Brometo de s-butila	68

Em virtude da maior massa molar, devido ao halogênio, os haletos de alquila apresentam ponto de ebulição mais elevados, comparados aos alcanos de mesmo número de carbonos. No caso dos haletos de alquila com o mesmo número de carbonos, a temperatura de ebulição aumenta com o aumento da massa molar do halogênio. Mesmo sendo moléculas polarizadas, os haletos de alquila apresentam baixa solubilidade em água.

Alguns álcoois e éteres importantes

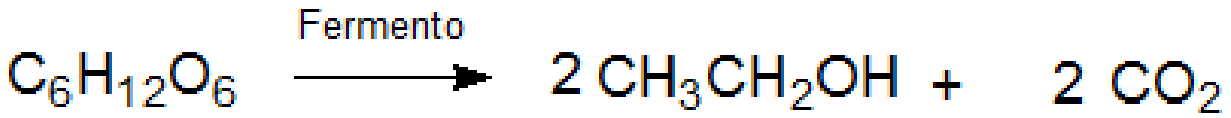
- Metanol: Antigamente grande parte do metanol era obtida por destilação a seco da madeira. Este método tornou-se proibitivo, pois era mais uma forma de destruição das matas. Atualmente a grande parte do metanol é produzido pela hidrogenação catalítica do CO, método ambientalmente correto.



O metanol é altamente tóxico, e se ingerido, mesmo em pequenas porções pode causar cegueira, em porções maiores pode levar a morte.

Etanol:Produto Químico, Droga e Veneno

- A produção do etanol é feita, em ampla maioria, a partir da fermentação de açucares e é o álcool presente em todas as bebidas alcoólicas.



Teor alcoólico: entre 12-15%

Uma mistura de 95% de etanol e 5% de água, possui uma temperatura de ebulição de 78,15ºC. A temperatura de ebulição do etanol puro é 78,3ºC e da água 100ºC, portanto a mistura anterior caracteriza um azeótropo. O etanol puro é chamado de etanol absoluto (obtido através da destilação com benzeno).

- O etanol é hipnótico e diminui a atividade da parte superior do cérebro, embora aparentemente dá a impressão de ser um estimulante. O etanol também é tóxico, e a dose letal para ratos é 13,7 g/kg do peso corporal.

- **Etilenoglicol**

$$(HOCH_2CH_2OH)$$

Baixo peso molecular, alto ponto de ebulição, solúvel em água e anticongelante. Frequentemente usado em motores de carros, como líquido refrigerante.

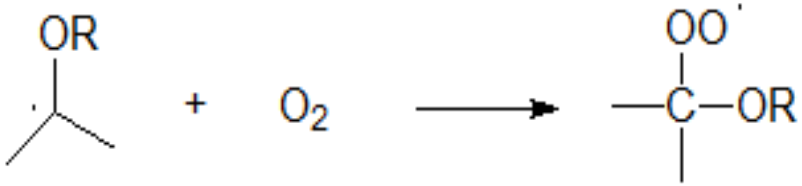
Éter etílico

- O éter etílico é um líquido de baixo ponto de ebulição e muito inflamável. A centelha de um interruptor de luz pode ser suficiente para provar combustão explosiva das misturas de éter dietílico e ar.

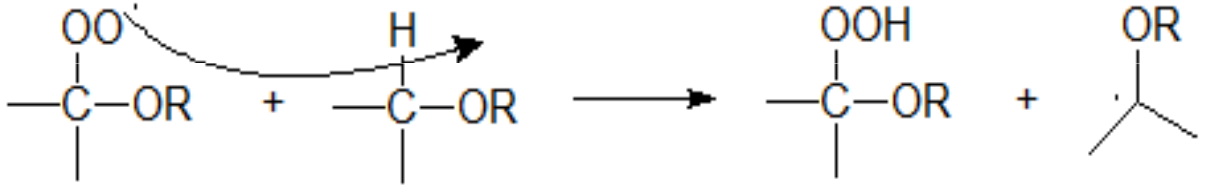
- A maioria dos éteres reage lentamente com o oxigênio do ar por um processo radicalar chamado de autoxidação. Nesta reação são formados hidroperóxidos e peróxidos, como mostrado a seguir:

Etapa 1

Etapa 2



Etapa 3a



Hidroperóxido

ou

Etapa 3b

Peróxido

- Óxido de etileno

Esse composto tem grande importância industrial, pois é utilizado na produção de fibras sintética, resina, tintas, filmes, cosméticos, detergentes, etc.

- *t*-butil metil éter: conhecido como MTBE, é um aditivo utilizado na gasolina para aumentar a octanagem (melhor eficiência da combustão), o que leva a uma diminuição da produção de CO pelos automóveis