

Química Orgânica Aplicada a Biologia

Aula 10

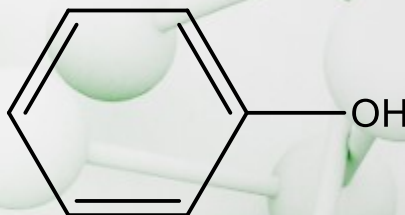
Estudo dos alcoóis

1. Introdução

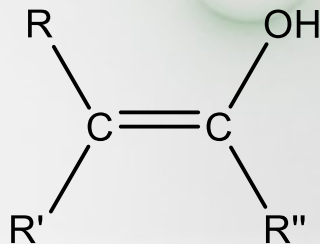
- Os alcoóis são compostos que possuem um ou mais grupos hidroxila ligados a carbono sp^3 :



- Quando a hidroxila está ligada a um carbono sp^2 de sistema aromático, o composto é denominado de fenol:

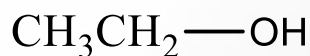


- Quando estiver ligado a um carbono sp^2 de sistema não aromático, o composto é denominado de enol:

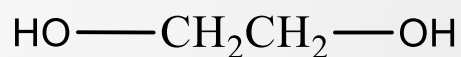


1. Introdução

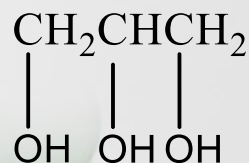
- Os alcoóis são substâncias de **grande importância industrial, farmacológica e biológica**. Alguns exemplos são apresentados a seguir:



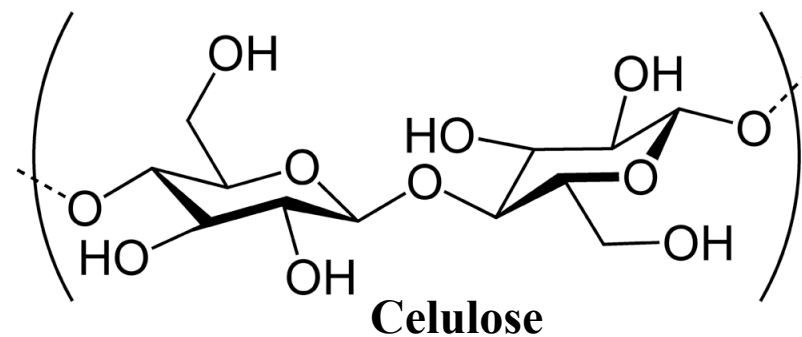
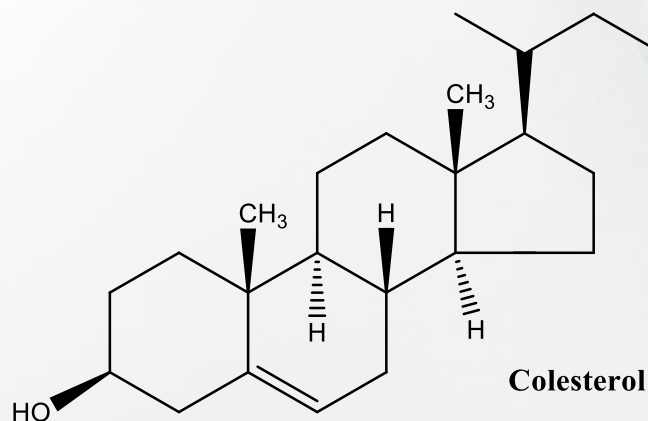
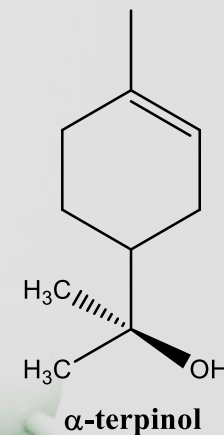
Etanol



Etilenoglicol



Glicerol



2. Nomenclatura

- A nomenclatura dos alcoóis é derivada dos hidrocarbonetos correspondentes, substituindo-se a última vogal pelo sufixo **ol**, e o nome é precedido de um número indicativo da posição do grupo hidroxila;
- A numeração da cadeia é feita de modo que a hidroxila receba a menor numeração possível;
- Outra forma de identificar os alcoóis é colocar o nome **álcool** seguindo da identificação do **grupo alquila**;



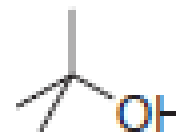
Metanol
(Álcool Metílico)



Etanol
(Álcool etílico),
um álcool 1°



2-propanol
(Álcool
isopropílico),
um álcool 2°



2-Metil-2-propanol
(Álcool *terc*-butílico),
um álcool 3°

2. Nomenclatura

- Outros alcoóis:



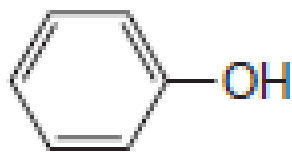
2-Propenol
(Álcool alílico)



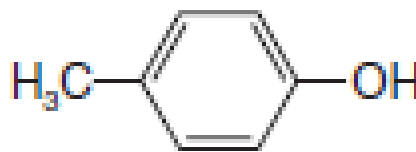
2-Propinol
(Álcool propargílico)



Álcool benzílico



Fenol



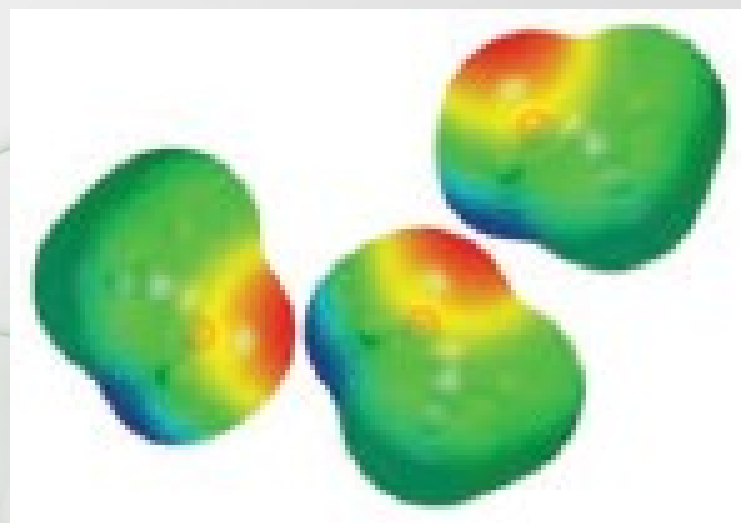
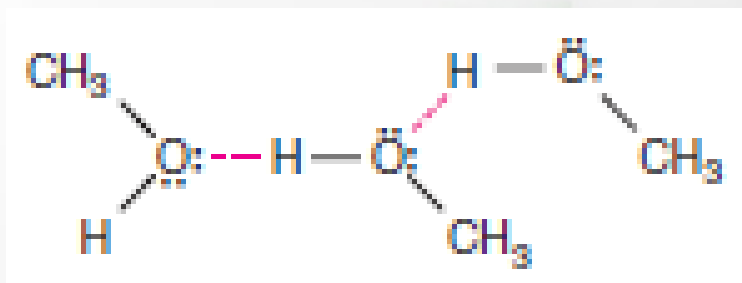
p-metilfenol
(um fenol substituído)

3. Propriedades Físicas

- Como em qualquer série de compostos orgânicos, nos alcoóis as temperaturas de ebulição aumentam proporcionalmente ao aumento da massa molar;
- É importante observar que nos alcoóis as temperaturas de ebulição são mais elevadas quando comparadas às dos alcanos correspondentes devido a formação de **ligações de hidrogênio intermoleculares**;
- Quanto a solubilidade, os alcoóis de até **3 átomos de carbono** na cadeia **são muito solúveis em água**, em qualquer proporção, porém, com o aumento da cadeia carbônica (**hidrofóbica**), **a solubilidade diminui**;

3. Propriedades Físicas

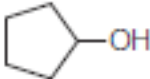
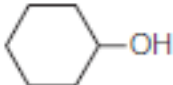
- As ligações de hidrogênio intermoleculares entre moléculas de metanol são mostradas à esquerda e o mapa de potencial eletrostático ilustrando essas interações à direita:



3. Propriedades Físicas

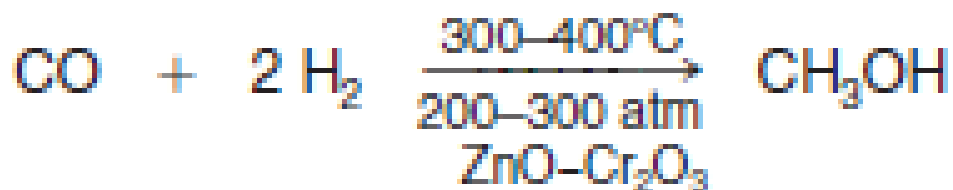
- A tabela a seguir mostra os pontos de fusão e ebulição de vários alcoóis e também a solubilidade deles em água:

TABLE 11.1 Physical Properties of Alcohols

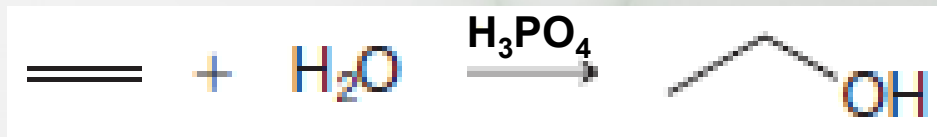
Name	Formula	mp (°C)	bp (°C) (1 atm)	Water Solubility (g/100 mL H ₂ O)
Monohydroxy Alcohols				
Methanol	CH ₃ OH	-97	64.7	∞
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	-117	78.3	∞
Propyl alcohol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	-126	97.2	∞
Isopropyl alcohol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	-88	82.3	∞
Butyl alcohol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-90	117.7	8.3
Isobutyl alcohol	CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ OH	-108	108.0	10.0
sec-Butyl alcohol	CH ₃ CH ₂ CH(OH)CH ₃	-114	99.5	26.0
tert-Butyl alcohol	(CH ₃) ₃ COH	25	82.5	∞
Pentyl alcohol	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ OH	-78.5	138.0	2.4
Hexyl alcohol	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₂ OH	-52	156.5	0.6
Heptyl alcohol	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ OH	-34	176	0.2
Octyl alcohol	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₂ OH	-15	195	0.05
Cyclopentanol		-19	140	
Cyclohexanol		24	161.5	3.6
Benzyl alcohol	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	-15	205	4
Diols and Triols				
Ethylene glycol	CH ₂ OHCH ₂ OH	-12.6	197	∞
Propylene glycol	CH ₃ CHOHCH ₂ OH	-59	187	∞
Trimethylene glycol	CH ₂ OHCH ₂ CH ₂ OH	-30	215	∞
Glycerol	CH ₂ OHCHOHCH ₂ OH	18	290	∞

4. Alcoóis importantes

- O metanol e o etanol são os dois alcoóis mais utilizados industrialmente (indústria química e farmacêutica), portanto são preparados em grande escala;
- O metanol é preparado industrialmente por meio da redução catalítica do monóxido de carbono:

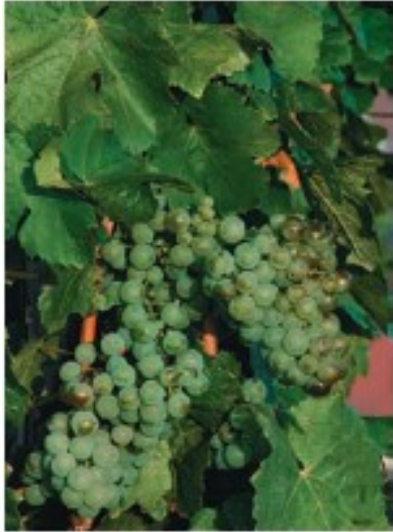


- Já o etanol é produzido industrialmente por hidratação do eteno:



4. Alcoóis importantes

- E por processos fermentativos a partir de carboidratos:

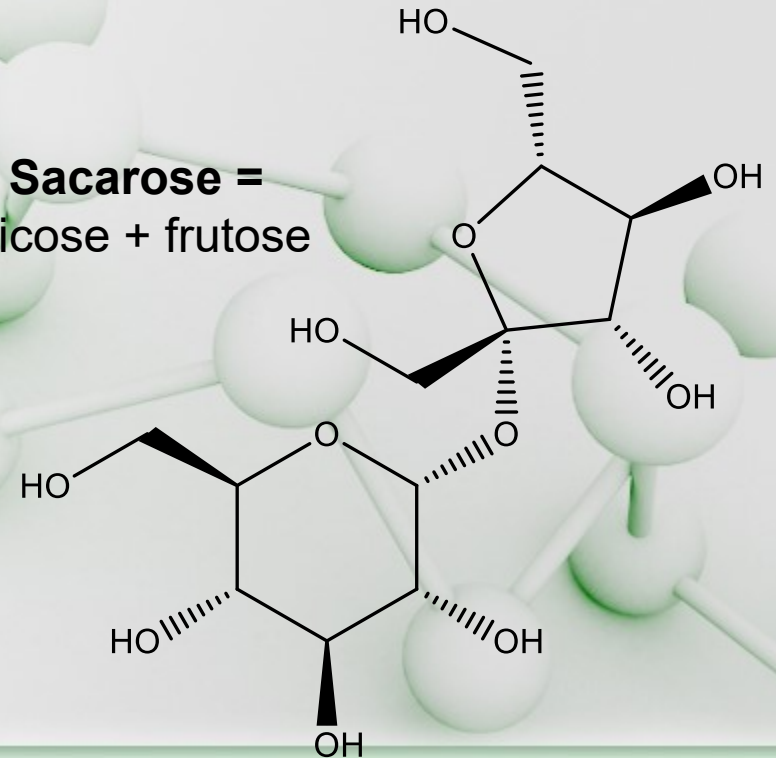


~95% de rendimento

- Etanol como biocombustível:



Sacarose =
glicose + frutose



6. Reações de alcoóis

- As reações dos alcoóis tem haver principalmente com:
 - O átomo de oxigênio do grupo hidroxila ser nucleofílico e uma base fraca;
 - O átomo de hidrogênio do grupo hidroxila ser fracamente ácido;
 - O grupo hidroxila pode ser convertido em um bom grupo abandonador permitindo então reações de substituição ou eliminação;

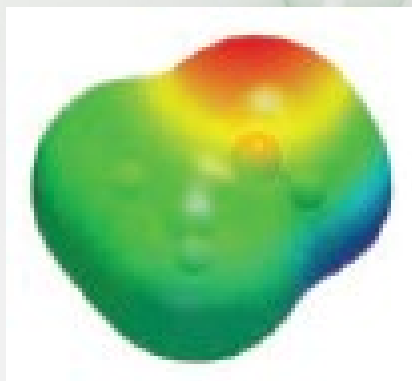
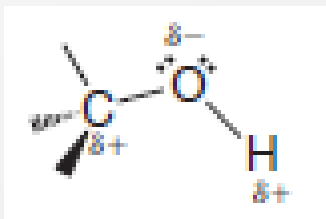
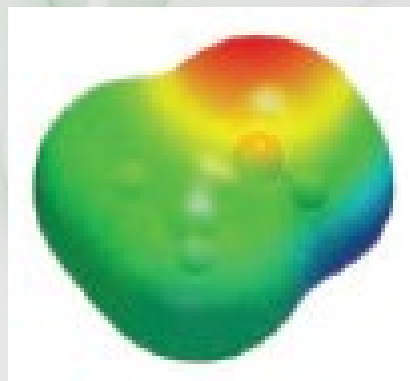
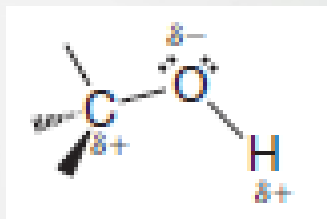


TABLE 11.3 pK_a Values for Some Weak Acids

Acid	pK_a
CH_3OH	15.5
H_2O	15.74
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18.0

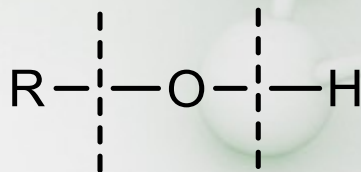
6. Reações de alcoóis

- A polarização da ligação O-H torna o hidrogênio parcialmente positivo e explica porque os alcoóis são ácidos fracos;
- A polarização da ligação C-O torna o carbono um átomo parcialmente positivo, e se não fosse pelo fato que OH⁻ ser uma base forte, e portanto, um péssimo grupo abandonador, este carbono poderia ser susceptível a um ataque nucleofílico;



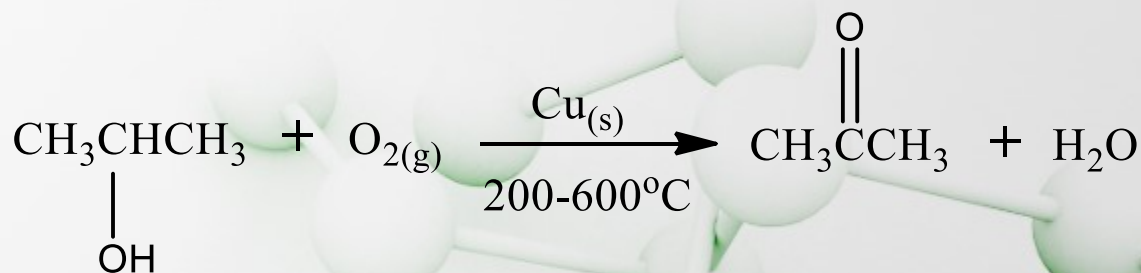
6. Reações de alcoóis

- As reações dos alcoóis podem ser divididas em dois grupos:
 - i) Reações que envolvem a quebra da ligação entre o hidrogênio e o oxigênio do grupo funcional;
 - ii) Reações que envolvem a quebra da ligação carbono-oxigênio do grupo hidroxila;

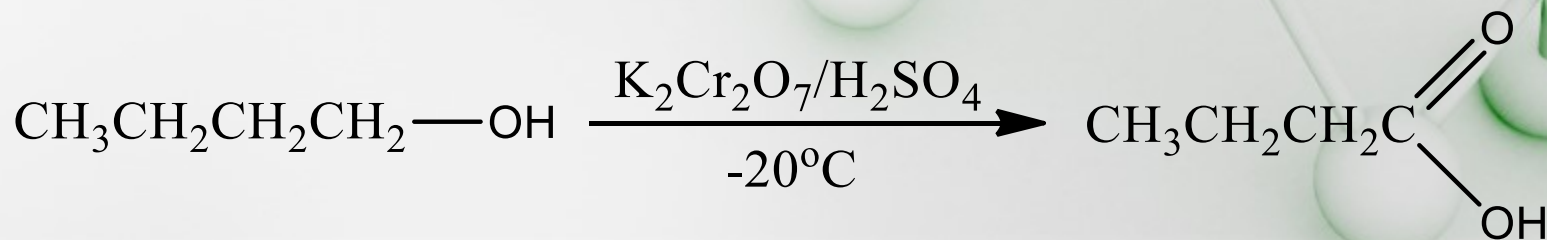


6.1. Reações que envolvem a quebra da ligação O-H

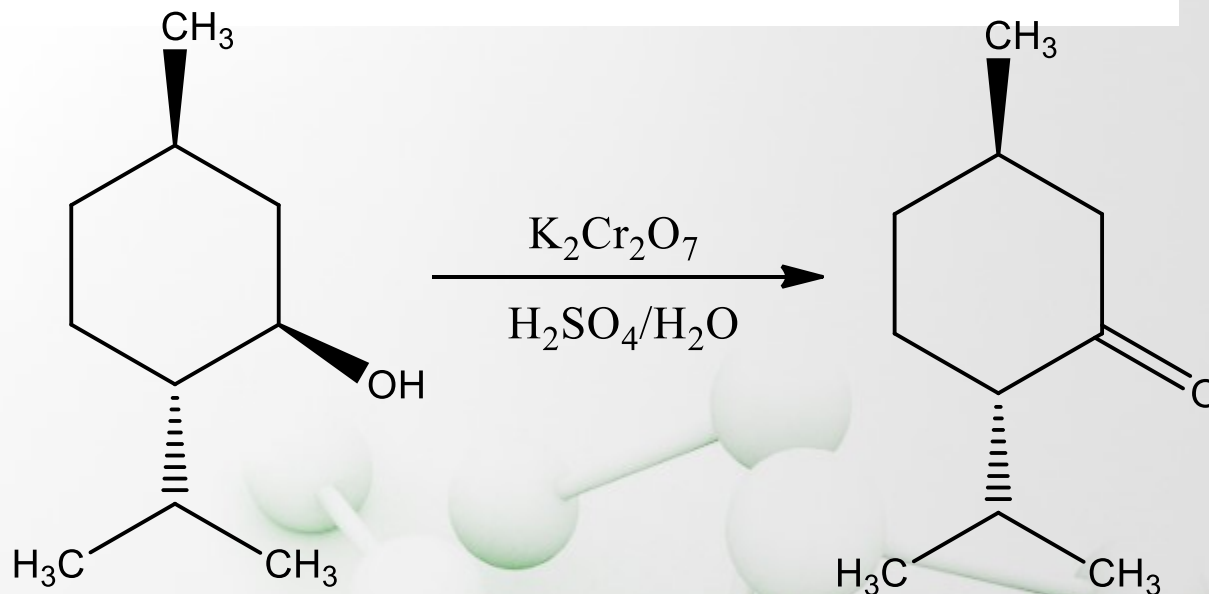
- Outro tipo de reações de alcoóis que leva a quebra da ligação oxigênio-hidrogênio do grupo funcional são as reações de oxidação;
- Oxidação de alcoóis a cetonas usando cobre metálico e calor:



- Oxidação de alcoóis a ácidos carboxílicos com dicromato de potássio em ácido sulfúrico:



6.1. Reações que envolvem a quebra da ligação O-H



- Os alcoóis primários são oxidados diretamente a ácidos carboxílicos, sendo difícil isolar o aldeído. O isolamento do aldeído só é possível caso este seja removido do meio reacional;
- As reações de oxidação, nas mesmas condições, ocorrem com alcoóis secundários, porém estas são mais lentas e levam a formação de cetonas;
- Os alcoóis terciários não sofrem oxidação;