

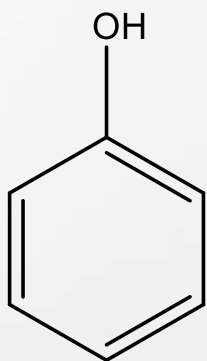
Química Orgânica Ambiental

Aula 11

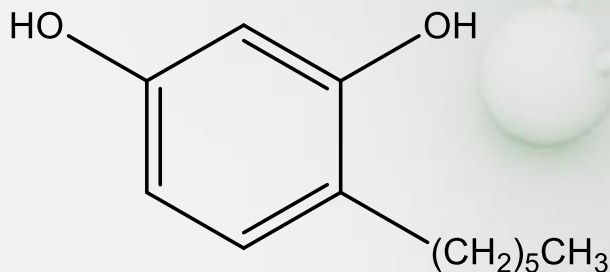
Estudo dos fenóis

1. Introdução

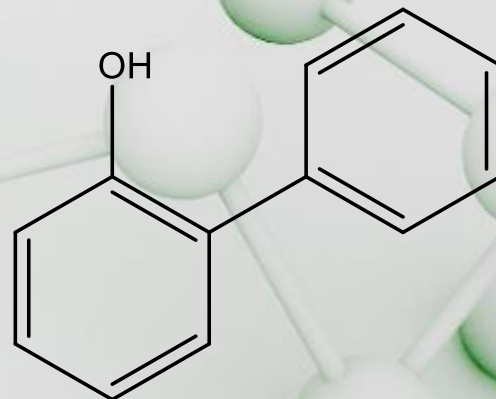
- Os fenóis são compostos que apresentam pelo menos um **grupo hidroxila (-OH)** ligado a um **anel aromático (benzenóide)**;
- O **fenol**, representante mais simples desta classe de compostos apresenta **atividade antisséptica**, que também é observado para uma série de outros derivados;
- Nos compostos a seguir também é observado **atividade anestésica e desinfetante**:



Fenol
(antisséptico)



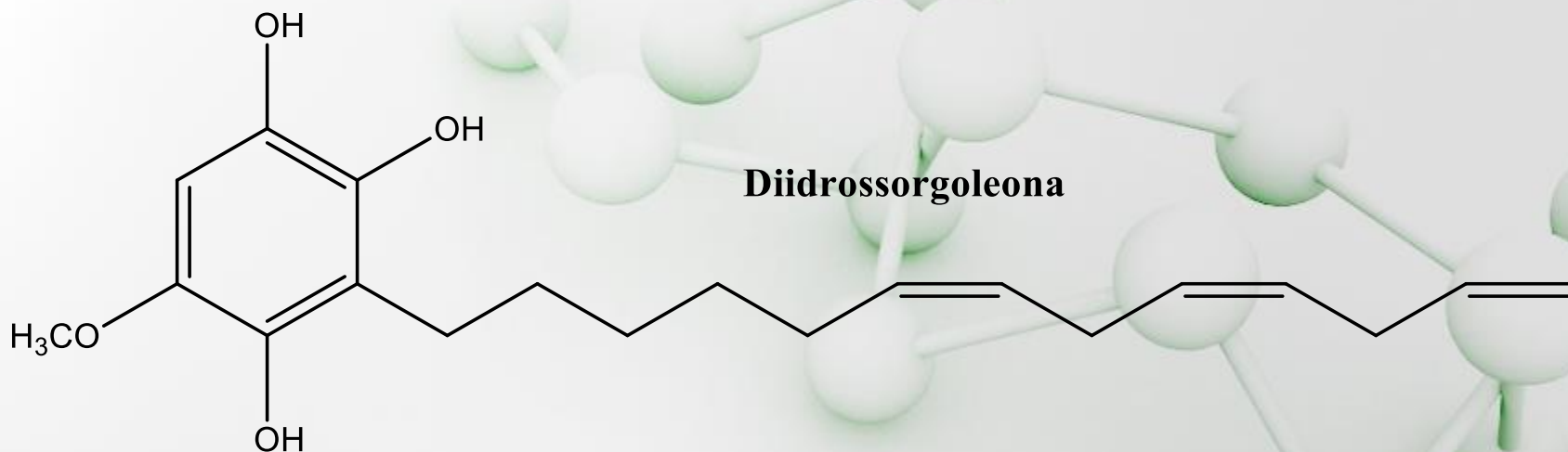
4-hexilresorcinol
(Pastilha para a garganta)



2-fenilfenol
(Desinfetante bucal e caseiro)

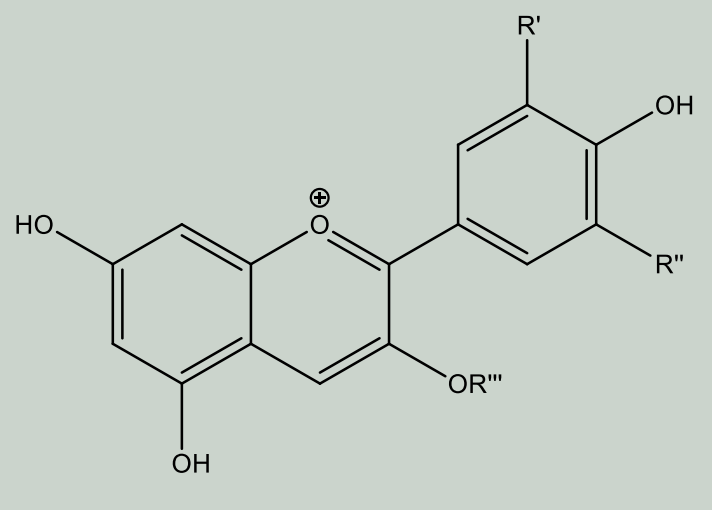
1. Introdução

- Esta classe de compostos tem grande ocorrência natural. Por exemplo, **a diidrossorgoleona**, substância exsudada pela raiz do sorgo, apresenta efeito **alelopático** (interfere no desenvolvimento de outras plantas);



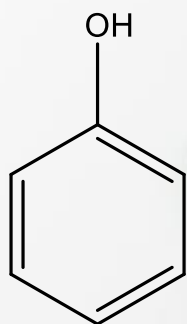
1. Introdução

- A coloração rosa, vermelha, azul, violeta de várias flores, frutos e tecido vegetal ocorre devido às antocianinas, substâncias fenólicas pertencentes à classe dos flavonoides;

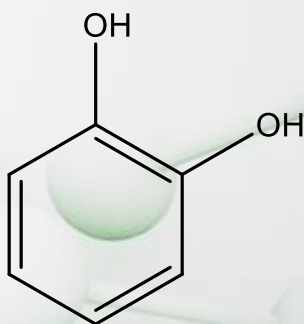
| Estrutura geral | Antocianidrina | R' | R'' | R''' | Efeito |
|---|----------------|------------------|------------------|---------|----------------------------|
|  | Pelargonidina | H | H | Glicose | Vermelho |
| | Cianidina | OH | H | Glicose | Vermelho/Uva |
| | Peonidina | OCH ₃ | H | H | Uva |
| | Delfinidina | OH | OH | H | Uva |
| | Petunidina | OCH ₃ | OH | H | Vermelho das petúncias/Uva |
| | Malvinidina | OCH ₃ | OCH ₃ | H | Uva |

2. Nomenclatura

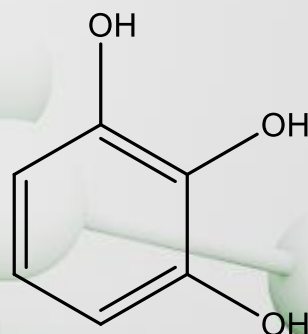
- Os nomes dos fenóis são dados precedendo-se ao nome do núcleo aromático, a identificação dos grupos correspondentes;
- Vários fenóis também possuem nomenclatura usual, como mostrado nos exemplos a seguir:



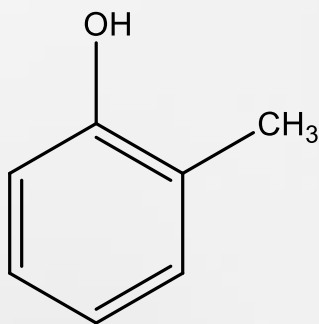
**Hidroxibenzeno
(Fenol)**



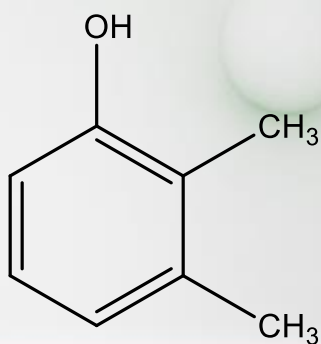
**1,2-diidroxibenzeno
(Pirocatecol)**



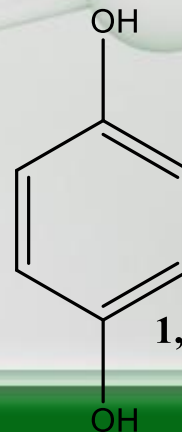
**1,2,3-triidroxibenzeno
(Pirogalol)**



**1-hidroxi-2-metilbenzeno
(*o*-cresol)**



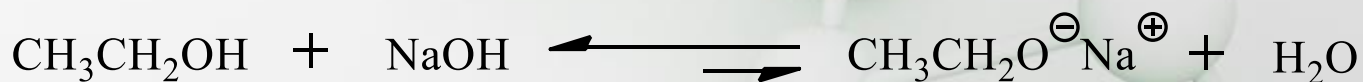
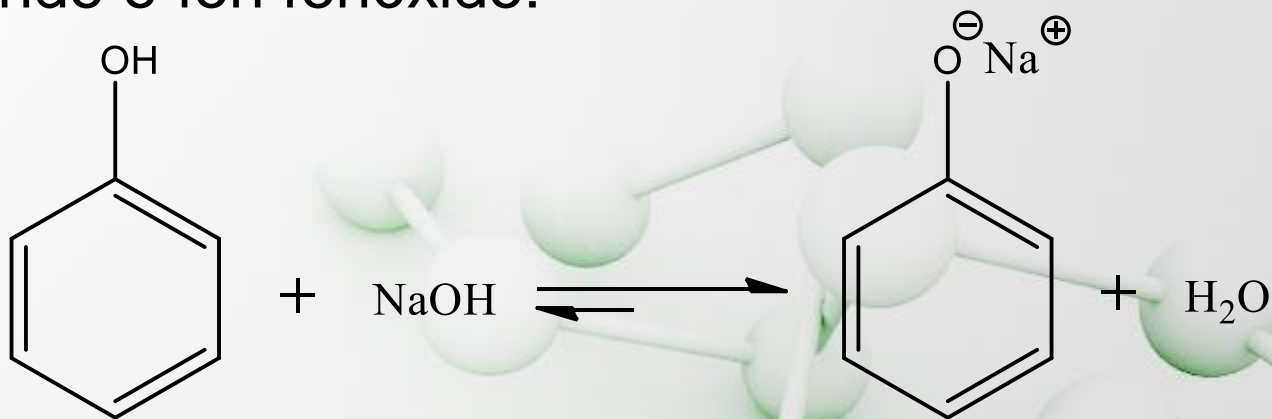
**1-hidroxi-2,3-dimetilbenzeno
(2,3-xilenol)**



**1,4-diidroxibenzeno
(Hidroquinona)**

3. Acidez dos fenóis

- Os fenóis são mais ácidos quando comparados aos alcoóis, podendo se ionizar parcialmente em solução aquosa, e também reagem com solução diluída de hidróxido de sódio, formando o íon fenóxido:

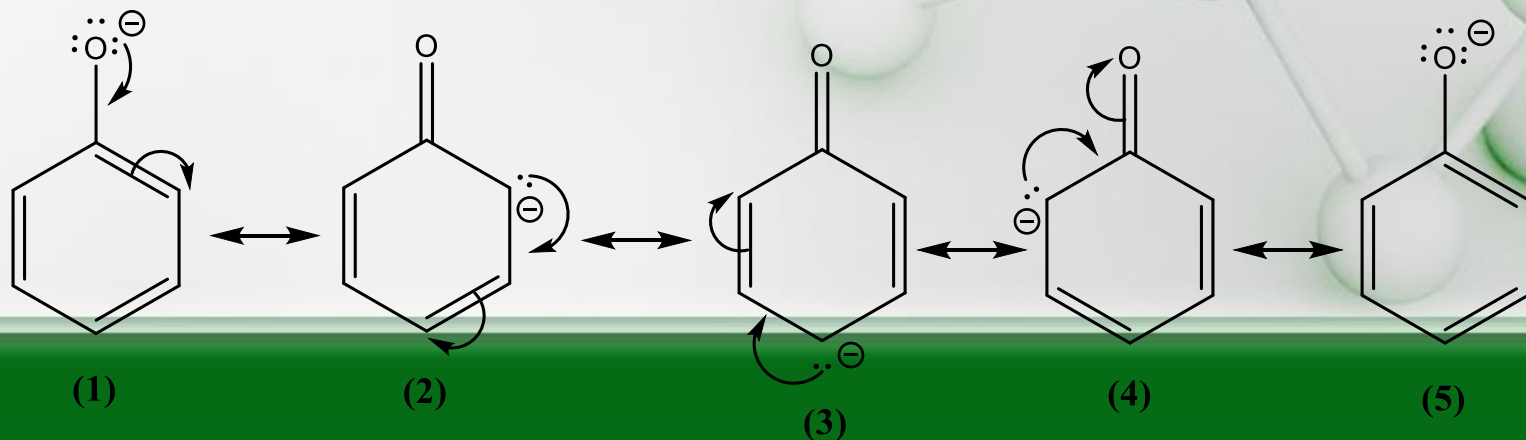


- A acidez de um composto é medida pelo K_a (ou $\text{p}K_a = -\log K_a$), que é sua constante de ionização, dada pela expressão:

$$K_a = \frac{[H^+][ArO^-]}{ArOH}$$

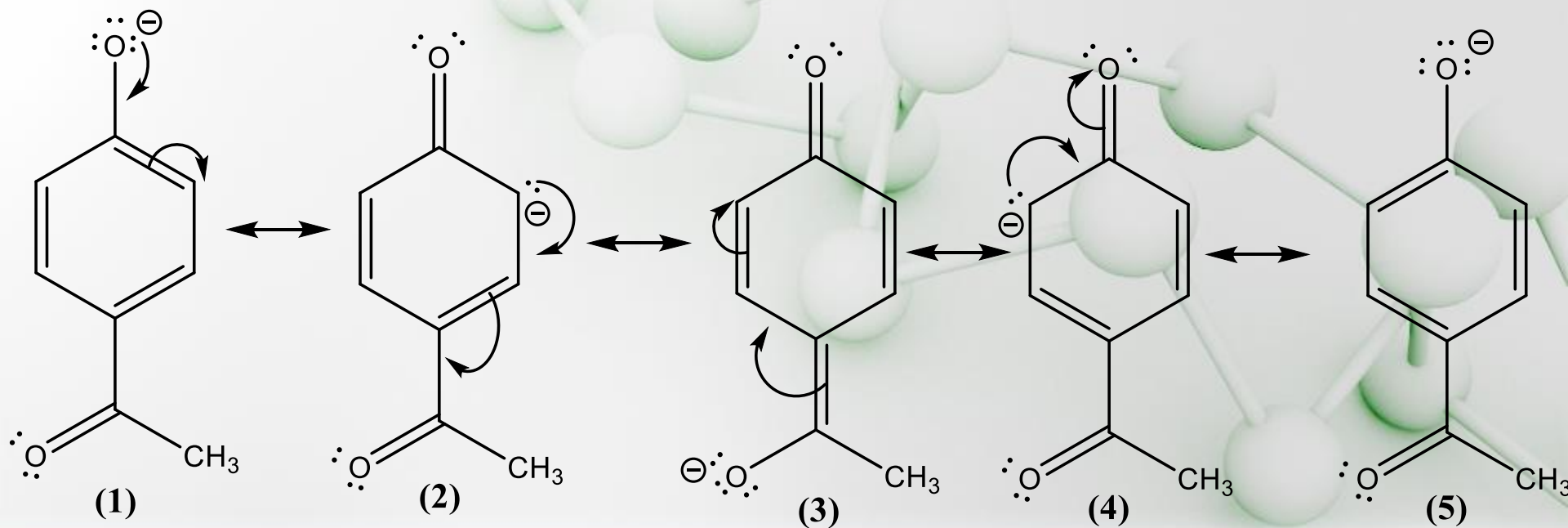
3. Acidez dos fenóis

- Quanto **maior o K_a (menor pK_a)**, mais ácido será o composto, isto é, mais ionizado o composto se encontrará na solução;
- A intensidade da ionização está intimamente relacionada com a estabilidade da base conjugada;
- No caso dos alcoóis, a ionização leva a formação do íon alcóxido, uma base forte com a carga localizada no átomo de oxigênio;
- No caso dos fenóis, a base formada é um íon fenóxido, cuja carga é estabilizada por ressonância no anel aromático:



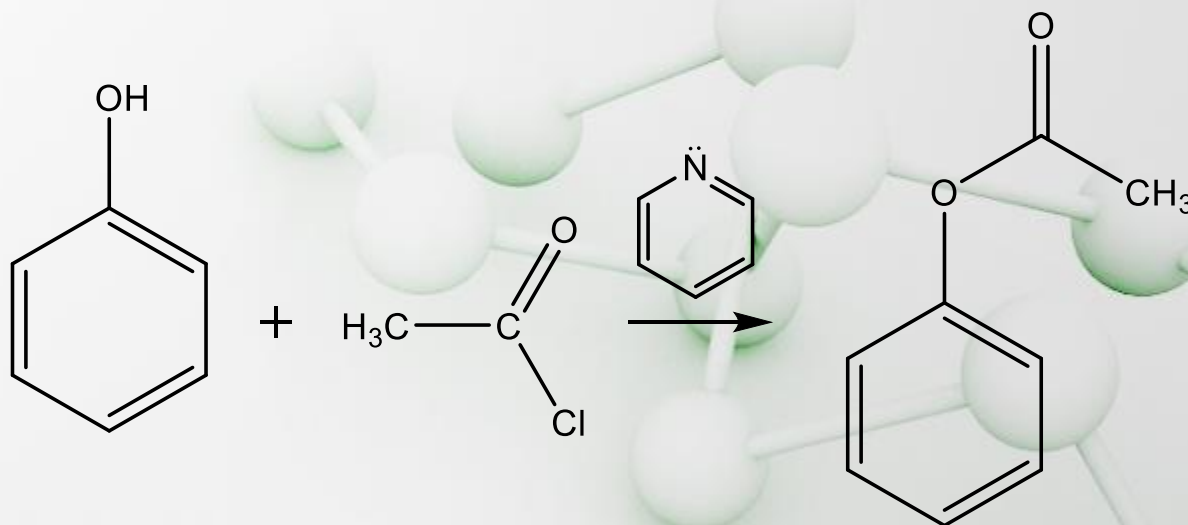
3. Acidez dos fenóis

- Os grupos ligados ao anel aromático causam efeito sobre a estabilidade da base conjugada;
- Os grupos que **aumentam a densidade eletrônica do anel** aromático, **instabilizam a base**, enquanto os grupos que **diminuem a densidade eletrônica do anel**, **aumentam a estabilidade da base conjugada**;



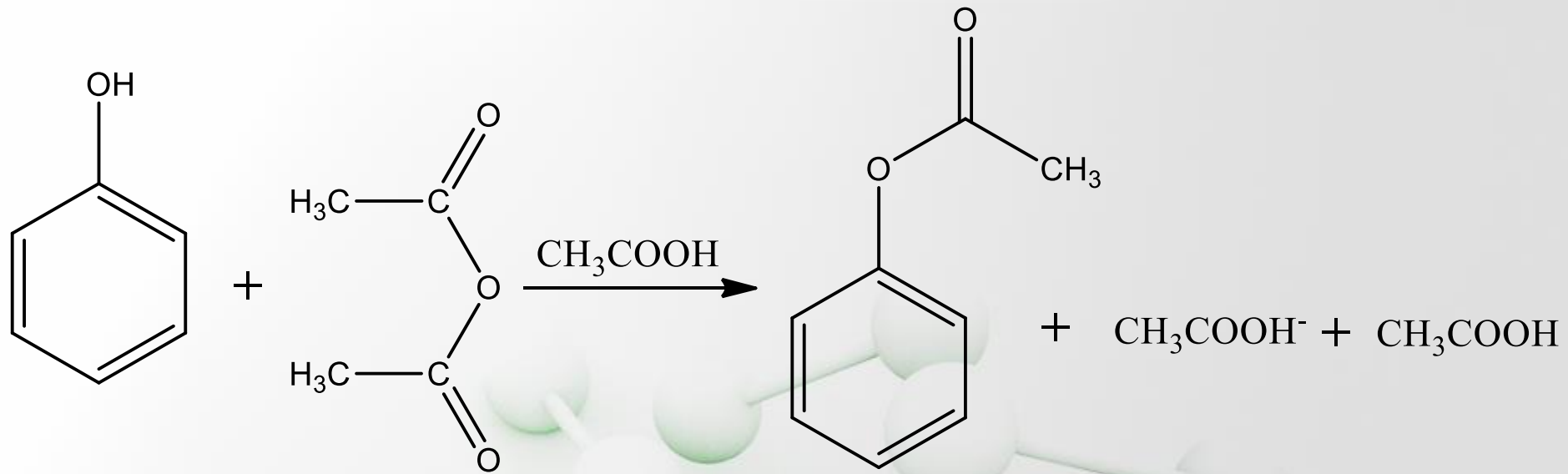
4. Reações

- Da mesma forma que os alcoóis, os fenóis podem participar de reações como nucleófilos;
- Eles podem ser convertidos a ésteres quando reagem com cloreto de ácido ou anidridos de ácidos carboxílicos:



- Mecanismo:

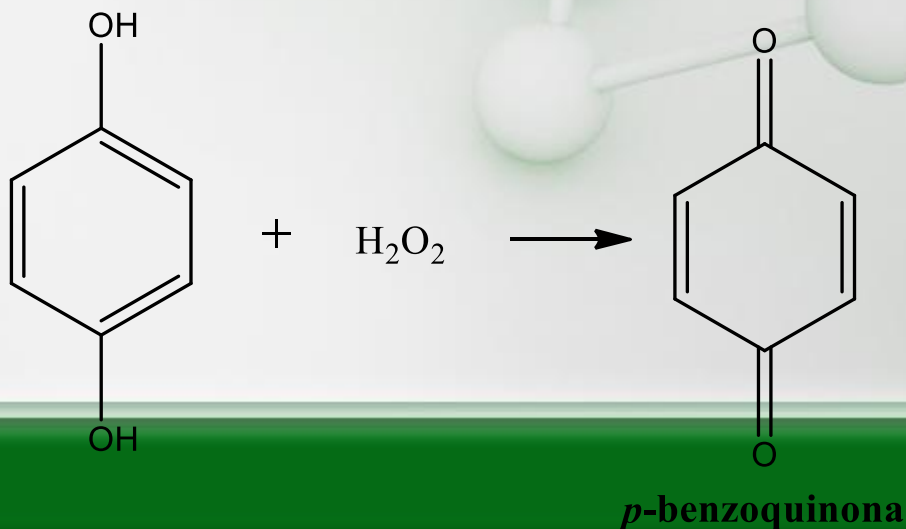
4. Reações



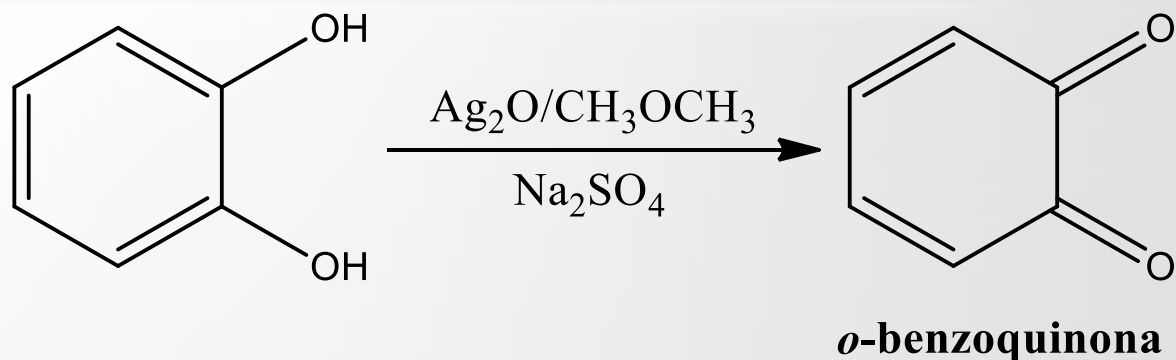
- Mecanismo:

4. Reações

- Nos fenóis também ocorrem as reações de adição eletrofílica aromática, lembrando que a hidroxila fenólica orienta as reações de adição preferencialmente nas posições *orto* e *para*;
- Outra reação importante que ocorre nos fenóis é a oxidação da hidroxila na presença de oxidantes como AgBr, Ag₂O, H₂O₂;
- Esta reação apresenta maior rendimento para os 1,2- e 1,4-diidroxibenzeno, como a hidroquinona e o pirocatecol;



4. Reações



- Um exemplo da aplicação da reação de oxidação que ocorre na natureza é encontrado em certos insetos. Por exemplo besouros do gênero ***Brachinus***, quando ameaçados emitem um jato de água quente juntamente com compostos tóxicos. Foi identificado que os compostos tóxicos (quinonas);
- Estudos demonstraram que estes insetos possuem em seu abdômen, um reservatório contendo H_2O_2 na concentração de 25% e **hidroquinonas** na concentração de 10%.
- Sistema de enzimas peroxidase e catalase.